СОДЕРЖАНИЕ

Особенности коррозионного поведения алюминий-графеновых и алюминий-графитовых композиционных материалов в 3% водном растворе хлорида натрия	
Л. А. Елшина, Р. В. Мурадымов, Н. Г. Молчанова	553
Получение покрытия Ni–Pr методом наложения ЭДС в эквимольном расплаве NaCl–KCl	
О.В.Чернова, С.В.Жуковин	565
Равновесные потенциалы алюминия в расплавленной смеси хлоридов алюминия и калия в зависимости от температуры и концентрации	
Е. С. Филатов, В. Я. Кудяков, К. Р. Каримов, Е. В. Никитина	575
Электролизное борирование коррозионностойкого чугуна "нирезист" в расплавленных солях	
К. Р. Каримов, Е. С. Филатов, Н. И. Шуров	582
Селективное анодное растворение сплава Ag _{0.58} Au _{0.37} Pd _{0.05} в расплавах хлоридов щелочных металлов в широком температурном интервале	
Л. В. Ситников, Н. П. Кулик, Н. И. Маркелова, Н. К. Ткачев, А. А. Панкратов, Н. И. Москаленко, Б. Д. Антонов	592
Термодинамические свойства растворов серебра в калии	
В. М. Ивенко, В. Ю. Шишкин	601
Циклическая вольтамперометрия на платине в расплавах LiCl–KCl и LiCl–KCl–Li ₂ O	
А. Р. Муллабаев, В. А. Ковров, Н. Г. Молчанова, Ю. П. Зайков	605
Кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидных расплавах	
Д. А. Ветрова, С. А. Кузнецов	618
Способ измерения электропроводности оксидно-фторидных систем в коаксиальной ячейке	
А. В. Руденко, А. П. Аписаров, О. Ю. Ткачева	627
Исследование взаимодействия ионов галлия и кислорода в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl	
В. В. Смоленский, А. В. Новоселова, А. Л. Бове	638
Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида вольфрама(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока	
О. В. Волкова, В. В. Захаров, С. В. Першина, Б. Д. Антонов, А. Е. Вахромеева	647
К 100-летию Озеряной И.Н.	656
Юбилей Елшиной Людмилы Августовны	658
Памяти Ватолина Николая Анатольевича	660

CONTENTS

Peculiarities of aluminum-graphene and aluminum-graphite composite materials' corrosion behavior in 3% NaCl aqueous solution	
L. A. Yolshina, R. V. Muradymov, N. G. Molchanova	553
Obtaining Ni–Pr coating by EMF supplementation in equimolous NaCl–KCl melt O. V. Chernova, S. V. Zhykovin	565
Equilibrium potentials of aluminum in a melted mixture of aluminum and potassium chlorides and conversion on conversion	
E. S. Filatov, V. Ya. Kudyakov, K. R. Karimov, E. V. Nikitina	575
Electrolytic boronizing of corrosion-resistant cast iron "niresist" in molten salts <i>K. R. Karimov, Ye. S. Filatov, N. I. Shurov</i>	582
Selective anodic dissolution of $Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}$ alloy in alkali metal chloride melts in a wide temperature range	
L. V. Sitnikov, N. P. Kulik, N. I. Markelova, N. K. Tkachev, A. A. Pankratov, N. I. Moskalenko, B. D. Antonov	592
Thermodynamic properties of solutions of silver in potassium V. M. Ivenko, V. Yu. Shishkin	601
Cyclic voltamperometry on platinum in LiCl–KCl and LiCl–KCl–Li ₂ O melts A. R. Mullabaev, V. A. Kovrov, N. G. Molchanova, Yu. P. Zaikov	605
Charge transfer kinetics of the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in chloride-fluoride melts D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov	618
Method for measuring the electric conductivity of oxide-fluoride systems in a coaxial cell	
A. V. Rudenko, A. P. Apisarov, O. Yu. Tkacheva	627
Study of the interaction of gallium and oxygen ions in molten NaCl–2CsCl eutectic V. V. Smolenski, A. V. Novoselova, A. L. Bovet	638
Electroreduction of nickel(II) chloride and tungsten(VI) oxide mixtures in a heat activated battery	
O. V. Volkova, V. V. Zakharov, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. E. Vakhromeeva	647
To the 100-th anniversary of Ozeryanaya I.N.	656
Anniversary of L.A. Yolshina	658
In memory of N.A. Vatolin	660

УДК 620.193.43

ОСОБЕННОСТИ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ АЛЮМИНИЙ-ГРАФЕНОВЫХ И АЛЮМИНИЙ-ГРАФИТОВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В 3% ВОДНОМ РАСТВОРЕ ХЛОРИДА НАТРИЯ

© 2021 г. Л. А. Елшина^{*a*, *}, Р. В. Мурадымов^{*a*}, Н. Г. Молчанова^{*a*}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 08.06.2021 г. После доработки 29.06.2021 г. Принята к публикации 06.07.2021 г.

Исследована коррозионная стойкость алюминий-графеновых и алюминий-графитовых композитных материалов в 3% растворе хлорида натрия при комнатной температуре. Образование равномерно распределенных в объеме алюминиевой матрицы графеновых пленок и кристаллов графита без формирования карбида алюминия подтверждено методом Рамановской спектроскопии. Скорость коррозии обоих композитов выше скорости коррозии исходного алюминия, закономерно увеличиваясь с повышением содержания углерода в них. Класс коррозионной стойкости алюминия – 3 (стойкий), а алюминиевых композитов – 4 (весьма стойкие) в растворе хлорида натрия. Скорости коррозии алюминий-графитового композита примерно в 3 раза выше, чем у алюминий-графенового композита при равном содержании углерода.

Ключевые слова: алюминий, графен, графит, Рамановская спектроскопия, металломатричный композит, синтез, коррозия, питтинг

DOI: 10.31857/S0235010621060037

ВВЕДЕНИЕ

Металлическим материалам на основе алюминия и его сплавов можно придавать абсолютно новые функциональные характеристики путем введения в них микро- и наноразмерных порошков оксидов, нитридов, карбидов металлов и неметаллов, а также новых углеродных материалов. Такие композиционные материалы отличаются по своим характеристикам от обычных алюминиевых сплавов большей надежностью при критических нагрузках и длительностью сроков эксплуатации. В композитах с металлической матрицей сочетаются достоинства конструкционных металлических материалов с уникальными свойствами углеродного наполнителя (графена, графита, углеродных нанотрубок).

Первые попытки использовать легкие алюминий-графитовые композитные материалы для создания корпусов подводных лодок были предприняты учеными в 1970– 1980 гг. в США [1–3]. Волокнистые алюминий-графитовые металлические композитные материалы с улучшенными механическими свойствами рассматривали также для создания компонентов самолетов и вертолетов, а также в тех применениях, где невероятно важны уменьшенный вес и увеличенная прочность. Оказалось, что алюминийграфитовые композиционные материалы в морской воде подвержены гальванической коррозии [4, 5], что затруднило их коммерческое применение. Ухудшение коррозионных свойств композитов по сравнению с алюминием происходит вследствие синергетического коррозионного эффекта вследствие гальванического электрического контакта на границе волокнистый графит-алюминий в композите.

Металлокомпозитный алюминий-углеродный материал, как правило, производят прессованием, точнее "вдавливанием" алюминия в волокнистые углеродные матрицы [4], или пропиткой углеродных волокон жидким металлом [5], причем, для улучшения смачиваемости углеродных волокон и частиц в расплавленной алюминиевой матрице их покрывают тонкими слоями меди, никеля, серебра толщиной 0.4–1 мкм [6], "смешением в расплаве" частиц, усов или коротких волокон углерода (до 50 мас. %) с расплавом алюминия с последующим формованием деталей по стандартной технологии литья [7].

В качестве альтернативных высокоэнергетических методов создания алюминий-углеродных композитных материалов необходимо назвать имплантацию ионов углерода в алюминиевую мишень [8, 9], при которой на глубину порядка 150 нм внедряется углерод с образованием карбида алюминия, а также тщательное перемешивание (ballmilling) наночастиц углерода, а также углеродных нанотрубок с наночастицами алюминия с образованием алюминий-углеродного композита, содержащего до 50% углерода [10, 11], либо сочетание вышеприведенных приемов синтеза [12].

Известен способ синтеза алюминиевых углеродсодержащих композитов, позволяющий добиться однородности полученного композитного материала, не имеющего анизотропии механических свойств вдоль и поперек волокон, обладающего низкой пористостью и хорошей спекаемостью [13]. В последние несколько лет опубликовано значительное количество работ по синтезу и механическим свойствам алюминий-графенового композита [14–17]. В основном, так же как и в случае использования в качестве упрочняющей добавки углеродных нанотрубок, процессы синтеза сводятся к перемолу и последующему отжигу предварительно синтезированного графена или оксида графена с алюминиевым порошком. Упрочняющее влияние графена на алюминиевый композит практически все исследователи связывают с образованием рентгенографически подтвержденной фазы — карбида алюминия. Однако, даже малые добавки карбида алюминия разрушительно действуют на алюминиево-графеновый композит в агрессивных средах и даже в условиях атмосферной коррозии, вызывая неоднородную питтинговую коррозию, исключая, таким образом, практическое использование полученных таким образом алюминий-графеновых композитов.

Очевидно, что традиционными методами синтеза невозможно получить алюминий-углеродные композитные материалы с высоким содержанием и равномерным распределением углерода в виде графита или графена в алюминиевой матрице, при которых в качестве побочного продукта не образовывался бы карбид алюминия, который даже в примесных количествах крайне негативно сказывается на коррозионных свойствах получаемого металлического материала.

Нами был предложен инновационный метод синтеза алюминий-графеновых и алюминий-графитовых металлических материалов, позволяющий синтезировать алюминиевые композитные материалы, обладающий уникальным сочетанием механических свойств — одновременным повышением пластичности и твердости [18, 19]. Однако, для практического применения этих уникальных материалов необходима оценка их коррозионных свойств в одном из стандартных водных электролитов по ГОСТ 9.913-90.

Целью данного исследования является изучение коррозионно-электрохимического поведения алюминий-графенового и алюминий-графитового композитного материала в 3% водном растворе хлорида натрия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие расплавленного алюминия с углеродсодержащим прекурсором проводили в корундовом тигле, на дно которого помещали смесь хлоридов щелочных металлов с навеской углеродсодержащей добавки. В качестве углеродсодержащей добавки использовали порошок карбида бора. Технический алюминий марки АД0 загружали в тигель в виде диска диаметром 5 см, точно соответствующего внутреннему диаметру тигля. Сверху на алюминий засыпали такую же смесь хлоридов шелочных металлов с карбидом бора. Основные эксперименты были выполнены при температурах от 700 до 800°С в атмосфере воздуха над солевым расплавом. Продолжительность выдержки составляла от 1 до 5 ч. После высокотемпературной выдержки расплавленного алюминия в солевом расплаве, содержащем от 0.1 до 2 мас. % карбида бора, соль вместе с жидким корольком алюминия выливали в холодный корундовый тигель. После застывания солевой смеси ее растворяли, алюминиевый королек отмывали от солей. Затем алюминий распиливали примерно пополам, половину от общего количества заливали в токопроводящую смолу и полировали на полировальном станке фирмы "Struers" (Австрия).

Коррозию алюминий-графеновых и алюминий-графитовых металлических материалов с различным содержанием углерода в 3% растворе NaCl с естественной аэрацией определяли гравиметрическим и химико-аналитическими методами в ходе длительных 14 недельных коррозионных испытаний при комнатной температуре. Концентрацию ионов алюминия после коррозионного теста определяли при помощи оптического эмиссионного спектроскопа с индуктивно связанной плазмой iCAP6300Duo (USA).

Поперечный шлиф исходного алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов, а также продукты их коррозии в 3% растворе NaCl исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL 5900LV и TESCAN MIRA 3, Рамановской спектроскопии на Рамановском спектрометре-микроскопе "Renishaw-1000", а также анализировали на рентгенофазовой установке "RIGAKU" DNAX 2200PC.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Замешивание нано- и микропорошков углерода в расплавленный алюминий нецелесообразно из-за крайне плохой смачиваемости углерода расплавленным алюминием, вследствие чего образующиеся композиты очень пористы, имеют неоднородный состав. Проблема смачиваемости углеродных частиц расплавленным алюминием легко может быть решена путем использования в качестве реакционных сред для синтеза расплавленных галогенидов (хлоридов и фторидов) шелочных и шелочноземельных металлов. Коэффициенты диффузии ионов углерода в расплавленных галогенидах сопоставимы по величине с коэффициентами диффузии в расплавленном алюминии, что позволяет проводить реакции химического взаимодействия углеродсодержащих добавок с расплавленным алюминием при сравнительно низких температурах (973– 1073 К) с высоким выходом алюминиевых сплавов и композитов, содержащих углерод.

Синтез частиц углерода внутри алюминиевой матрицы происходит путем одностадийной реакции компонентов, расплавленной галогенидной смеси с расплавленным алюминием, вследствие чего образованные внутри расплавленной алюминиевой матрицы листы графена, так же как и микрокристаллы графита, прекрасно смачиваются алюминием [18, 19]. Суммарная реакция окисления карбид-иона кислородом воздуха внутри расплавленной алюминиевой матрицы под слоем расплавленных галогенидов может быть описана следующим уравнением (1)

$$4AI + B_4C + 6O_2 = 2AI_2O_3 + C + 2B_2O_3$$
(1)

 $\Delta G_{700^{\circ}C} = -4373$ кДж/моль; $\Delta G_{750^{\circ}C} = -4623$ кДж/моль; $\Delta G_{800^{\circ}C} = -4678$ кДж/моль.



Рис. 1. Оптическое изображение алюминий-графеновых композитных материалов.

При взаимодействии расплавленного алюминия с карбидом бора под слоем расплавленных галогенидов в атмосфере воздуха оксид алюминия образуется в виде нанопорошка в объеме расплавленного электролита, а углерод внедряется в алюминий в больших количествах и образуется в виде нано-тонких слоев графена на поверхности расплавленного электролита. Легколетучий хлорид бора, образующийся при взаимодействии оксида бора с хлоридами, возгоняется в ходе взаимодействия и не обнаруживается в продуктах взаимодействия — ни в металле, ни в солевом электролите.

Были синтезированы алюминий-графеновые и алюминий-графитовые металлические композиты с различным содержанием графена и графита в них. Полученные таким образом алюминий-графеновые металлические материалы беспористы, имеют характерный металлический блеск (рис. 1), высокую электропроводность и прекрасно механически обрабатываются, содержание углерода остается постоянным от поверхности алюминиевой капли к ее центру.

Тонкие прозрачные графеновые пленки обнаружены на поверхности металлического королька, а также по всему объему металла. В том же содержании они остаются на срезе шлифа после резки и полировки алюминий-графенового композита, а также после его прокатки (рис. 2).

Фазовую чистоту углеродных включений исследовали при помощи спектроскопии комбинационного рассеяния из-за высокой чувствительности метода ко всему ряду структурных состояний углерода — от алмаза до графена, позволяющих идентифицировать углерод в sp^2 и sp^3 гибридизациях.

Приведенный на рис. З Рамановский спектр углеродного включения представляет собой типичный спектр графена. Спектр характеризуется наличием всех основных линий, характерных для графена: линия D – на 1342.64 см⁻¹, G – на 1571.38 см⁻¹, 2D – на 2687.2 см⁻¹. Соотношение интенсивностей пиков I_{2D}/I_G равно 0.47, что соответствует трехслойному графену. Низкая интенсивность пика D, обычно приписываемого дефектам графенового слоя, говорит об образовании совершенного, бездефектного графена в алюминиевой матрице [20].

В объеме алюминий-графитового композита содержится большое количество хорошо ограненных кристаллов чистого углерода, которые прекрасно смачиваются жидким алюминием при синтезе и не выкрашиваются при механической обработке. Ра-



Рис. 2. Изображение в обратно отраженных электронах (*a*) и вторичных электронах (*б*) поперечного шлифа алюминий-графенового композита.



Рис. 3. Рамановский спектр углеродного включения в композите Al-графен.

мановский спектр этого углеродного включения в точности соответствует графиту пиролитического качества (рис. 4) с единственной экстремально интенсивной линией на 1585 см^{-1} , соответствующей *G*-связи, и асимметричным узким пиком на 2717 см⁻¹.

Согласно литературным данным, карбиду алюминия Al_4C_3 соответствует пик 850 см⁻¹ на спектре комбинационного рассеяния [21]. Этот пик никогда не наблюдался на спектрах как алюминий-графеновых, так и алюминий-графитовых композитных материалов.

Рентгеновский спектр алюминий-графенового композита не содержит пиков углерода, так же, как и пиков карбида алюминия. Кристаллическая решетка алюминий-



Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение (*a*) поперечного шлифа алюминий-графитового композита и Рамановский спектр графитового включения в нем (*б*).

графенового композита с содержанием графена до 2 мас. % точно соответствует гранецентрированной кубической решетке с симметрией *Fm*-3*m*. Причиной отсутствия углеродных пиков на рентгеновском спектре, несмотря на довольно большое содержание углерода, достаточное для его определения, может являться тот факт, что толщины графеновых пленок в композите не более 2 нм, а рентгеновское определение объектов размером менее 20 нм невозможно.

На рентгеновских спектрах алюминий-графитовых композитов фиксируются три углеродных пика, а пики, характерные для карбида алюминия, отсутствуют.

Таким образом, можно заключить, что образованные предложенным методом алюминий-графеновые и алюминий-грфитовые композиты не содержат включений карбида алюминия, что может положительно сказаться на их коррозионных свойствах.

Длительные коррозионные испытания являются простым и надежным методом определения коррозии металлов и сплавов.

Коррозионные испытания проводили в 3% растворе хлорида натрия в течение 16 недель. Известно, что этот раствор является стандартным для определения склонности алюминия и его сплавов к питтингообразованию (локальной коррозии) вследствие образования трихлорида алюминия при взаимодействии алюминия с хлоридным раствором.

Хлорид алюминия (AlCl₃) обычно присутствует в растворе внутри питтинга (язвы) и его концентрация увеличивается при развитии коррозии или при снижении влажности окружающего воздуха. Насыщенный раствор хлорида алюминия имеет величину рН около 3.5, поэтому на дне коррозионных язв коррозия продолжается до тех пор, пока туда еще могут мигрировать кислород и корродирующий электролит.

Т.к. питтинги могут достигать значительной глубины и приводить к сквозной коррозии, очевидно, что необходимо знать склонность новых алюминиевых материалов к питтинговой коррозии прежде, чем рекомендовать их промышленное внедрение.

Для проведения коррозионных испытаний из объема металлического композита с разным содержанием графена и графита вырезали по три образца, которые затем полировали на шлифовальных бумагах. Затем поверхности образцов обезжиривали этиловым спиртом и высушивали. Отношение объема электролита к площади образцов было постоянным и составляло 150 мл/см².

Образцы алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов свободно подвешивали в открытом стакане. Взвешивания проводили 1 раз в неделю: образцы



Рис. 5. Кинетические кривые изменения масс алюминия, алюминий-графеновых и алюминий-графитовых композитов в 3% растворе NaCl.

отмывали дистиллированной водой от соли и продуктов коррозии, которые имели плохую адгезию к металлической основе, высушивали, взвешивали, обезжиривали и снова помещали в раствор. В стаканы доливали раствор хлорида натрия, т.к. часть раствора испарялась из открытых стаканов.

Скорость коррозии алюминиевых композитов определяли по формуле:

$$V = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \left(\Gamma / c M^2 \cdot \Psi \right), \tag{2}$$

где $\Delta m = m_1 - m_2$, разность между начальной и конечной массой, г; *S* – площадь образцов, см²; τ – продолжительность выдержки, ч.

На рис. 5 представлены кинетические кривые бестокового растворения алюминия, алюминий-графенового и алюминий-графитового композитов с различным содержанием углерода в них. Скорости коррозии алюминия и алюминиевых композитов, определенные гравиметрически по формуле (2), представлены в табл. 1. Скорости коррозии обоих композитов закономерно увеличиваются с повышением концентрации углерода в них. Абсолютные величины скоростей коррозии очень малы, класс коррозионной стойкости алюминия – 3 (стойкий), а алюминиевых композитов – 4 (весьма стойкие).

Можно заметить, что скорости коррозии алюминий-графитового композита примерно в 3 раза выше, чем у алюминий-графенового композита при равном содержании углерода в них, причем скорости коррозии алюминий-графеновых композитов, определенные гравиметрическим и химико-аналитическим методом, совпадают, в то время как скорость коррозии алюминий-графитового композита, определенная гравиметрическим методом, всегда выше скорости коррозии, определенной химико-аналитическим методом. Этот факт можно объяснить сравнением микрофотографий алюминия, алюминий-графенового и алюминий графитового композитных материа-



Рис. 6. Электронные изображения поверхности образцов после 4 мес. выдержки в 3% растворе NaCl: a – алюминий, δ – алюминий-графитовый композит, δ – алюминий-графеновый композит.

лов после их 4-месячной выдержки в растворе хлорида натрия, сделанные при одина-ковом увеличении (рис. 6).

На поверхности алюминия после выдержки в растворе хлорида натрия наблюдаются многочисленные неглубокие питтинги и растравы, поверхность алюминий-графитового композита имеет многочисленные глубокие питтинги и растравы, в то время как поверхность алюминий-графенового композита равномерно корродирует, а пленки графена остаются на поверхности композитного материала даже после длительного

	<i>V</i> · 10 ⁷ , г/см ² · ч (гравиметрия)	<i>V</i> · 10 ⁷ , г/см ² · ч (химический анализ)
Al исходный	1.71	2.31
А1-0.05% графен	4.2	5.20
А1-0.1% графен	5.22	5.87
Al-0.2% графен	6.24	6.75
Al-0.01% графит	10.3	5.92
Al-0.05% графит	11.3	8.52
Al—0.1% графит	15.6	9.30

Таблица 1. Значения скоростей коррозии алюминия, алюминий-графеновых и алюминий-графитовых композитов в 3% растворе NaCl



Рис. 7. Электронные изображения питтингов вокруг кристаллов графита на поверхности алюминий-графитового образца после выдержки 4 мес. (*a*) и изображение пленки графена на продкутах коррозии алюминий-графенового композита (*б*).



Рис. 8. Рентгенограмма алюминий-графенового образца после 4 мес. выдержки в 3% растворе хлорида натрия. * Отмечены пики, соответствующие оксиду алюминия AlO.

коррозионного теста. Наличие графена на поверхности алюминий-графеновых композитных образцов после коррозионного теста было подтверждено Рамановской спектроскопией.

При рассмотрении увеличенного электронного изображения очевидно, что глубокие питтинги образуются вокруг кристаллов графита, что и становится причиной повышения скорости коррозии алюминий-графитового композита по сравнению с исходным алюминием в 10 раз. Коррозия алюминий-графитового композита носит неравномерный характер из-за большой разницы в стандартных потенциалах углерода и алюминия: графит становится катодом, провоцируя растворение алюминия. Глубина питтингов может достигать десятков микрон, площадь корродирующего вещества невозможно правильно оценить, поэтому расчет скорости коррозии такого материала из формулы (2) может быть только оценочным. Определение скорости коррозии по выходу ионов алюминия в раствор представляется более точным.

Вокруг графеновых пленок не наблюдается образование трещин из-за ничтожной толщины графеновых включений, поэтому коррозия алюминий-графенового композита носит равномерный характер.

выводы

При химическом взаимодействии солевого расплава, содержащего карбид бора, с расплавленным алюминием в атмосфере воздуха синтезированы металлические композитные материалы Al—графен и алюминий—графит с равномерно распределенными по объему металла полностью смачиваемыми алюминием пленками графена размером до 100 мкм или кристаллами графита. Исследована коррозионная стойкость алюминий-графеновых и алюминий-графитовых композитных материалов в 3% растворе хлорида натрия при комнатной температуре. Скорость коррозии композитов выше скорости коррозии исходного алюминия, закономерно увеличиваясь с повышением содержания углерода в них. Отсутствие образования потенциально вредной примеси карбида алюминия подтверждено как методом Рамановской спектроскопии, так и коррозионными испытаниями. Показано, что коррозия алюминий-графитового композита носит неравномерный характер, вокруг кристаллов графита образуются питтинги из-за большой разницы стандартных потенциалов углерода и алюминия. Коррозия алюминий-графенового композита носит равномерный характер.

Работа выполнена в ИВТЭ УрО РАН по бюджетному плану № темы АААА-А19-119020190042-7 с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Состав вещества".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Amateau M.F. Progress in the Development of Graphite Aluminum Composite Using Liquid Infiltration Technology // J. Composite Materials. 1976. 1. P. 1281–1289.
- Meyers M.A., Chawla K.K. Mechanical Metallurgy Principles and Applications // Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc. 1984. P. 438–466.
- Mortensen A., Cornie J.A., Flemings M.C. Solidification Processing of Metal–Matrix Composites // J. Metals (F). 1988. P. 12–19.
- Yanmei L., Ziyang X., Gaohui W., Longtao J. Microstructure Evolution of Ti–Al–C System Composite // Rare Metal Materials and Engineering. 2010. 39. P. 1152–1156.
- 5. Naplocha K., Granat K. Dry sliding wear of Al/Saffil/C hybrid metal matrix composites // Wear. 2008. 265. P. 1734–1740.
- 6. Zabolotskiy A.A., Salibekov S.E. The creation of Al–C composite materials // Metallurgy and heat treatment of metals. 1978. **10**. P. 49–52.
- 7. Корягин С.И., Пименов И.В., Худяков В.К. Способы обработки материалов: Уч. пособие. Калининград: Калининградский ун-т, 2000.
- Uglov V.V., Cherenda N.N., Danilyuk A.L. Structural and phase composition changes in aluminium induced by carbon implantation // Surface and Coatings Technology. 2000. 128–129. P. 358– 363.
- Szcancoski J.C., Richter E., Foerster C.E., Serbena F.C. Mechanical and tribological properties of carbon and nitrogen consecutive ion implantation into aluminium // Surface and Coatings Technology. 2006. 201. P. 1488–1494.
- Baba K., Hatada R., Flege S., Kraft G., Ensinger W. Plasma-based carbon ion implantation of aluminium at differ-ent process times in a pulse-ignited methane plasma // Surface and Coatings Technology. 2009. 203. P. 2617–2619.
- So K.P., Kim E.S., Biswas Ch., Jeong H.Y. Low-temperature solid-state dissolution of carbon atoms into aluminum nanoparticles // Scripta Materialia. 2012. 66. P. 21–24.
- Pérez-Bustamante R., Pérez-Bustamante F., Estrada-Guel I. Characterization of Al2024-CNTs composites produced by mechanical alloying // Powder Technology. 2011. 212. P. 390–396.
- Morsi K., Esawi A.M.K., P. Borah. Properties of single and dual matrix aluminum-carbon nanotube composites processed via spark plasma extrusion (SPE) // Materials Science and Engineering 2010. 527. P. 5686–5690.

- Birol Y. In situ synthesis of Al–TiCp composites by reacting K₂TiF₆ and particulate graphite in molten aluminium // Journal of Alloys and Compounds. 2008. 454. P. 110–117.
- 15. Wang J., Li Z., Fan G., Pang H., Chen Z., Zhang D. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites // Scripta Materialia. 2012. № 66. P. 594–597.
- Bastwros M., Kim G., Zhu Cn. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering // Composites: Part B. 2014. 60. P. 111–118.
- 17. Rashad M., Pan F., Tang A., Asif M. Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method // Progress in Natural Science: Materials International. 2014. **24**. P. 101–108.
- Yolshina L.A., Muradymov R.V., Korsun I.V., Yakovlev G.A., Smirnov S.V. Novel aluminumgraphene and aluminum-graphite metallic composite materials: Synthesis and properties // Journal of Alloys and Compounds. 2016. 663. P. 449–459.
- Yolshina L.A., Muradymov R.V., Vichuzhanin D.I., Smirnova E.O. // AIP Conf. Proc. 2016. 1785. № 1. 040093. https://doi.org/10.1063/1.4967150
- 20. Yolshina L.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I. // J. Raman Spectrosc., 2020. **51**. № 2. P. 221–231. https://doi.org/10.1002/jrs.5771
- Zameshin A., Popov M., Medvedev V., Perfilov S., Lomakin R., Buga S. Electrical conductivity of nanostructured and C60-modified aluminum // Appl. Phys. A. 2012. 107. P. 863–869.

PECULIARITIES OF ALUMINUM-GRAPHENE AND ALUMINUM-GRAPHITE COMPOSITE MATERIALS' CORROSION BEHAVIOR IN 3% NaCl AQUEOUS SOLUTION

L. A. Yolshina¹, R. V. Muradymov¹, N. G. Molchanova¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

Corrosion resistance of aluminum-graphene and aluminum-graphite composites, which were synthesized by chemical interaction of fused aluminum with boron carbide under molten alkali and alkali-earth halogenides layer under air at 700-800°C, in 3% NaCl aqueous solution at room temperature. Aluminum-carbon composites produced by the proposed method are compact and non-porous, with a characteristic metallic shine and good electrical conductivity. The carbon content of the composites is consistent from the surface of the aluminum drop to its center. No aluminum carbide forms at synthesis of aluminum-carbon composites. Even small amounts of aluminum carbide in aluminum materials dramatically deteriorate corrosion resistance. The formation of uniformly distributed graphene films and graphite crystals in aluminum matrix confirmed by Raman spectroscopy. Corrosion rate of both composites is more that initial aluminum one increasing with the increasing of carbon content in them. Class corrosion resistance of aluminum-3 (resistant) and aluminum composites-4 (rather persistent) in NaCl solution. The corrosion rate of the aluminum-graphite composite is approximately 3 times higher than that of the aluminum-graphene composite with an equal carbon content. It is shown that the corrosion of the aluminum-graphite composite is non-uniform, pitting is formed around the graphite crystals because of the big difference in the standard potentials of carbon and aluminum. The corrosion of the aluminum-graphene composite is uniform; the layer of aluminum monoxide forms, which confirmed by XRD.

Keywords: aluminum, graphene, graphite, Raman spectroscopy, metal-matrix composite, synthesis, corrosion, pitting, aluminum monoxide

REFERENCES

- 1. Amateau M.F. Progress in the Development of Graphite Aluminum Composite Using Liquid Infiltration Technology // J. Composite Materials. 1976. 1. P. 1281–1289.
- 2. Meyers M.A., Chawla K.K. Mechanical Metallurgy Principles and Applications // Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, Inc. 1984. P. 438–466.
- Mortensen A., Cornie J.A., Flemings M.C. Solidification Processing of Metal–Matrix Composites // J. Metals (F). 1988. P. 12–19.

- 4. Yanmei L., Ziyang X., Gaohui W., Longtao J. Microstructure Evolution of Ti-Al-C System Composite // Rare Metal Materials and Engineering. 2010. 39. P. 1152-1156.
- 5. Naplocha K., Granat K.Dry sliding wear of Al/Saffil/C hybrid metal matrix composites // Wear. 2008. 265. P. 1734-1740.
- 6. Zabolotskiy A.A., Salibekov S.E. The creation of Al-C composite materials // Metallurgy and heat treatment of metals. 1978. 10. P. 49-52.
- 7. Корягин С.И., Пименов И.В., Худяков В.К. Способы обработки материалов: Уч. пособие. Калининград: Калининградский ун-т, 2000.
- 8. Uglov V.V., Cherenda N.N., Danilyuk A.L. Structural and phase composition changes in aluminium induced by carbon implantation // Surface and Coatings Technology. 2000. 128–129. P. 358– 363.
- 9. Szcancoski J.C., Richter E., Foerster C.E., Serbena F.C. Mechanical and tribological properties of carbon and nitrogen consecutive ion implantation into aluminium // Surface and Coatings Technology. 2006. 201. P. 1488–1494.
- 10. Baba K., Hatada R., Flege S., Kraft G., Ensinger W. Plasma-based carbon ion implantation of aluminium at differ-ent process times in a pulse-ignited methane plasma // Surface and Coatings Technology. 2009. **203**. P. 2617–2619. 11. So K.P., Kim E.S., Biswas Ch., Jeong H.Y. Low-temperature solid-state dissolution of carbon at-
- oms into aluminum nanoparticles // Scripta Materialia. 2012. 66. P. 21-24.
- 12. Pérez-Bustamante R., Pérez-Bustamante F., Estrada-Guel I. Characterization of Al2024-CNTs composites produced by mechanical alloying // Powder Technology. 2011. 212. P. 390-396.
- 13. Morsi K., Esawi A.M.K., P. Borah. Properties of single and dual matrix aluminum-carbon nanotube composites processed via spark plasma extrusion (SPE) // Materials Science and Engineering 2010. 527. P. 5686-5690.
- 14. Birol Y. In situ synthesis of Al-TiCp composites by reacting K₂TiF₆ and particulate graphite in molten aluminium // J. Alloys and Compounds. 2008. 454. P. 110-117.
- 15. Wang J., Li Z., Fan G., Pang H., Chen Z., Zhang D. Reinforcement with graphene nanosheets in aluminum matrix composites // Scripta Materialia. 2012. № 66. P. 594-597.
- 16. Bastwros M., Kim G., Zhu Cn. Effect of ball milling on graphene reinforced Al6061 composite fabricated by semi-solid sintering // Composites: Part B. 2014. 60. P. 111-118.
- 17. Rashad M., Pan F., Tang A., Asif M. Effect of Graphene Nanoplatelets addition on mechanical properties of pure aluminum using a semi-powder method // Progress in Natural Science: Materials International. 2014. 24. P. 101-108.
- 18. Yolshina L.A., Muradymov R.V., Korsun I.V., Yakovlev G.A., Smirnov S.V. Novel aluminumgraphene and aluminum-graphite metallic composite materials: Synthesis and properties // J. Alloys and Compounds. 2016. 663. P. 449-459.
- 19. Yolshina L.A., Muradymov R.V., Vichuzhanin D.I., Smirnova E.O. // AIP Conf. Proc. 2016. 1785. № 1. 040093.
 - http://dx.doi.org/10.1063/1.4967150
- 20. Yolshina L.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I. // J. Raman Spectrosc., 2020. 51. № 2. P. 221-231. http://doi.org/10.1002/jrs.5771
- 21. Zameshin A., Popov M., Medvedev V., Perfilov S., Lomakin R., Buga S. Electrical conductivity of nanostructured and C60-modified aluminum // Appl. Phys. A. 2012. 107. P. 863–869.

УДК 544.6

ПОЛУЧЕНИЕ ПОКРЫТИЯ Ni-Pr МЕТОДОМ НАЛОЖЕНИЯ ЭДС В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl-KCl

© 2021 г. О. В. Чернова^{*a*, *}, С. В. Жуковин^{*a*}

^аВятский государственный университет, Киров, Россия *e-mail: olgavc_kirov@mail.ru

> Поступила в редакцию 14.06.2021 г. После доработки 03.07.2021 г. Принята к публикации 11.07.2021 г.

Высокотехнологичные промышленные отрасли нуждаются в материалах, обладающих уникальными физико-химическими свойствами, а также низкой стоимостью самого материала. Как показывают исследования, использование редкоземельных металлов (РЗМ) в качестве легирующих добавок к ряду металлов позволяют получать сплавы, необходимые современной технике. Следует отметить перспективность использования РЗМ в качестве компонентов покрытий. В данной работе приведены результаты исследований процесса нанесения покрытия празеодимом на металлический никель методом наложения ЭДС. Для этого был реализован короткозамкнутый гальванический элемент с растворимым анодом из сплава свинца с натрием. Натрий в сплав вводили посредством электролиза до определенного содержания (10.5 Кл). При нанесении покрытий электролитом служила эквимольная смесь хлоридов натрия и калия с добавлением трихлорида празеодима 0.5-7 мас. %. Получение интерметаллических соединений проводилось в температурном интервале 1073-1173 К. Насыщение никеля празеодимом проводили в течение 30 минут. Гравиметрическим методом получены зависимости удельного привеса никелевых образцов от температуры и концентрации хлорида празеодима в расплаве. Показано, что графические зависимости величин привеса образцов от концентрации PrCl₃ в электролите – криволинейны, а при концентрации хлорида празеодима 3-4 мас. % выходят на горизонтальный линейный участок. Это позволяет предположить, что при концентрации 3 мас. % и более, скорость диффузионного массопереноса остается практически неизменной. С ростом температуры удельный привес образцов увеличивается. Наличие прямолинейной зависимости удельного привеса от температуры дает основание предполагать, что лимитирующей стадией процесса насыщения является доставка ионов празеодима к поверхности электрода. В результате проведенных исследований предложен механизм и технологические рекомендации получения покрытия на никеле из эквимольного расплава NaCl-KCl с добавлением трихлорида празеодима способом наложения ЭДС. Для определения фазового состава полученные образцы анализировались с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-7000S (Япония). Результаты анализа показали наличие интерметаллического соединения состава NiPr.

Ключевые слова: расплавы хлоридов, празеодим, никель, метод наложения ЭДС, интерметаллическое соединение

DOI: 10.31857/S0235010621060025

введение

Сплавы и соединения редкоземельных металлов (P3M), в том числе празеодима, обладают физико-химическими свойствами, которые позволяют их эффективно использовать в металлургии, машиностроении, радиоэлектронике, химической и стекольной промышленности. P3M используют и при обработке отходов ядерного топлива. Их присутствие в защитном слое повышает жаропрочность, жаростойкость, коррозионную устойчивость, а также придает металлам высокие каталитические и сорбционные свойства [1–5]. Например, сплав Ni–Pr используют при изготовлении оборудования для добычи газа и нефти [6].

Существует множество методов получения интерметаллических соединений (ИМС) на поверхности металла, таких как плазменная и вакуумная электродуговая обработка, электролиз в расплаве соли [7–10]. Наибольший интерес вызывает способ бестокового насыщения редкоземельными металлами за счет их самопроизвольного переноса на металл с более электроположительным потенциалом [11–13]. К недостаткам таких методов можно отнести использование чистых металлических РЗМ, которые удорожают и осложняют процесс. Учитывая перспективу использования сплава Ni–Pr, актуальной задачей является дальнейшее совершенствование методов получения ИМС никель–РЗМ.

Целью данного исследования явилось получение покрытия никель-празеодим из эквимольного расплав NaCl-KCl с использованием трихлорида празеодима методом короткозамкнутого гальванического элемента с растворимым анодом из сплава свинца с натрием.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования использовали методику [14]. Суть метода заключается в получении диффузионных покрытий редкоземельными металлами на никеле с использованием "жертвенного" анода в виде Na–Pb сплава. Для получения Pb, насыщенного Na, проводили электролиз расплава NaCl–KCl со свинцовым катодом. Растворимость натрия в жидком свинце (в диапазоне температур 423–673 K) составляет от 0.47 до 2.38 мас. % [15]. После получения сплава Na–Pb в эквимольный расплав NaCl–KCl добавляли хлорид празеодима и опускали никелевый электрод. Таким образом, после подключения электродов, в гальваническом элементе анодом служил сплав Na–Pb, катодом – никелевый образец.

Для приготовления эквимоля хлориды натрия и калия квалификации "х. ч." предварительно сушили под вакуумом, смешивали и переплавляли в кварцевой ячейке. Хлорид празеодима обезвоживали в парах тетрохлорида углерода согласно методике, описанной в работе [16]. После опыта концентрацию трихлорида празеодима в расплаве определяли комплексонометрическим методом с использованием индикатора арсеназо I [17]. Разница между содержанием PrCl₃ перед опытом и в застывшем расплаве составляла около 2%, что значительно меньше погрешностей других измерений.

Для изучения фазового состава покрытий никель-празеодим использовали рентгенофазовый анализ с применением порошкового рентгеновского дифрактометра XRD-7000S.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Получение сплава никеля с празеодимом проводили в два этапа в ячейке из оптического кварца (рис. 1*a*).

Вначале проводили насыщение свинца натрием гальваностатическим методом, с помощью потенциостата-гальваностата P-150I. В этом случае использовалась трехэлектродная ячейка, где рабочим электродом был свинец, находящийся в алундовом тигле, вспомогательным — стеклоуглерод (СУ-2000), электродом сравнения — свинцовый электрод: молибденовый токоподвод погружали в Pb/NaCl–KCl (эквимоль) + 2.56 мол. % PbCl₂ [18]. Температурная зависимость потенциала (*E*) свинцового электрода относительно хлорного электрода описывается [18]:

$$E = 1.768 \cdot 9.3 \cdot 10^{-4} \cdot T. \tag{1}$$



Рис. 1. (*a*) Схема подключения электродов в процессе получения интерметаллических покрытий методом короткозамкнутого элемента. *1* – пробирка из оптического кварца; *2* – экраны молибденовые; *3* – держатели молибденовые; *4* – термопара (хромель-алюмель); *5* – токоподводы молибденовые; *6* – пробка из вакуумной резины; *7* – кварцевые трубки; *8* – электрод сравнения свинцовый; *9* – вспомогательный электрод (стеклоуглерод); *10* – рабочий электрод (никель); *11* – тигель из стеклоуглерода; *12* – расплав; *13* – устройство для загрузки соли РЗМ; *14* – молибденовый токоподвод; *15* – тигель с расплавленным свинцом. (*б*) Шлюзовое устройство для загрузки PrCl₃.



Рис. 1. Продолжение.

Рабочая плотность тока составила 5.5–6 мА/см². Электролиз проводили до выхода потенциала свинцового электрода на постоянное значение. Количество пропущенно-го электричества равнялось 9.7 Кл/см³.

После насыщения свинца натрием в расплав опускали никелевый образец, добавляли хлорид празеодима и подключали электроды согласно схеме на рис. 1*а*. Таким образом, в гальваническом элементе никелевый электрод являлся катодом, анодом выступал расплавленный свинец, насыщенный натрием.

Для предотвращения разгерметизации системы при добавлении хлорида празеодима использовалось шлюзовое устройство (рис. 16), которое подключается к загрузочному устройству (поз. 13 рис. 1а) и приводится в вертикальное положение. Загрузка РЗМ производится при избыточном давлении аргона.

Собранную ячейку перед экспериментом вакуумировали и заполняли очищенным аргоном. Очистка инертного газа осуществлялась прокачиванием его через геттер с циркониевой стружкой, нагретой до 1073 К, что обеспечивало минимальное присутствие кислорода в ячейке. Для нагрева ячейки использовали печь СШОЛ с автоматическим регулированием температуры. Опыты проводили в диапазоне значений температур 1073–1173 К в течение 30 мин. Температуру расплава измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары (ХА), опущенной в расплав в защитном чехле из кварца.

Диапазон значений концентраций хлорида празеодима, мас. %: 0.5; 1; 3; 5 и 7. Для исключения образования оксихлоридов навеску хлоридов редкоземельных металлов взвешивали в закрытой пробирке. Хлорид празеодима в расплав вводили после заполнения аргоном и нагрева ячейки до температуры опыта.

После опыта никелевые образцы извлекали из ячейки, промывали, сушили и взвешивали. Определяли удельный привес образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость потенциала никелевого образца относительно свинцового электрода сравнения в процессе насыщения его празеодимом в исследуемом расплаве представлена на рис. 2. Видно, что потенциал никелевого электрода в первые 1–2 минуты насыщения празеодимом резко смещается в отрицательную область. При дальнейшем увеличении времени насыщения значение потенциала практически не изменяется. Наличие горизонтальной площадки на графике (рис. 2) свидетельствует о постоянстве концентрации празеодима в поверхностном слое никеля и позволяет предположить, что при диффузионном насыщении никеля празеодимом на поверхности образца образуется однофазное покрытие.

Зависимости потенциала никелевого электрода от концентрации хлорида празеодима в расплаве и температуры при времени насыщения 30 минут представлены на рис. 3 и 4, соответственно.



Рис. 2. Изменение потенциала никелевого электрода от времени при температуре T = 1123 К и концентрации хлорида празеодима C = 3 мас. %.



Рис. 3. Зависимость потенциала никелевого электрода от концентрации хлорида празеодима при температуре *T* = 1123 K.



Рис. 4. Изменение потенциала никелевого электрода от температуры при концентрации хлорида празеодима *C* = 3 мас. %.



Рис. 5. Зависимость удельного привеса никелевого образца от концентрации хлорида празеодима при температуре T = 1123 K.



Рис. 6. Зависимость удельного привеса никелевого образца от температуры при концентрации хлорида празеодима C = 3 мас. %.

Смещение потенциала в отрицательную область при увеличении концентрации трихлорида празеодима можно объяснить повышением вязкости расплава (рис. 3), что приводит к уменьшению коэффициента диффузии. И наоборот, увеличение температуры снижает вязкость расплава, приводящее к уменьшению потенциала (рис. 4).

Получена зависимость удельного привеса никелевых образцов от концентрации хлорида празеодима в расплаве (рис. 5) и температуры (рис. 6).

Графическая зависимость величин привеса образцов от концентрации PrCl₃ в электролите – криволинейна с выходом на горизонтальный участок при 4–5 мас. % PrCl₃. При концентрации хлорида празеодима 4 мас. % и выше, скорость диффузионного массопереноса остается практически неизменной. Наиболее вероятно наблюдаемый эффект связан с уменьшением разности потенциалов между сплавом свинца с натрием и покрываемым P3M никелевым образцом.

С ростом температуры на 100 градусов удельный привес никелевых образцов увеличивается в два раза. Наличие прямолинейной зависимости удельного привеса от температуры говорит о том, что лимитирующей стадией при получении покрытия Ni–P3M является стадия доставки ионов празеодима к поверхности электрода [19].

Результаты зависимости изменения удельного привеса образцов из никеля от времени (τ) в исследуемом диапазоне температур приведены на рис. 7.

Сопоставимые значения удельного привеса были получены при диффузионном насыщении никеля в хлоридных расплавах, содержащих РЗМ [20].



Рис. 7. Зависимость удельного привеса никелевых образцов в зависимости от времени насыщения и температуры: I - 1073; 2 - 1098; 3 - 1123; 4 - 1148; 5 - 1173 K.



Рис. 8. Рентгенограмма покрытия Ni–Pr, полученного методом короткозамкнутого элемента, $\tau = 30$ мин, T = 1173 K.

Результаты эксперимента зависимости удельного привеса от концентрации и температуры аппроксимировали уравнениями вида:

. 10

$$m/S = a \cdot e^{b/C},\tag{2}$$

$$m/S = c + d \cdot T. \tag{3}$$

Значения коэффициентов уравнений (2) и (3) представлены в табл. 1.

Состав полученных покрытий определялся методом рентгенофазового анализа. Расшифровка линий РФА (рис. 8) свидетельствует о наличии в диффузионных покрытиях соединений типа PrNi.

Сплавообразование никеля с празеодимом происходит по следующей реакции [21]:

$$Pr^{3+} + 3Na^{0}(Pb) + yNi \rightleftharpoons PrNi_{v} + 3Na^{+}(Pb)$$

в режиме короткозамкнутого гальванического элемента, в котором катодной реакцией является восстановление празеодима на никеле, а анодной — ионизация натрия.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнений (2)	И	(3))
---	----	---	-----	---

PrCl ₆ ^{3–}	$a \cdot 10^{-3}$	b	$-c \cdot 10^{3}$	$d \cdot 10^6$
	1.3	-0.87	6.1	6.4

Щелочной металл, растворенный в свинце, корродирует в расплав, а восстановленный лантаноид на катоде образует интерметаллическое соединение. Процесс протекает до тех пор, пока потенциал никелевого образца не сравняется с потенциалом свинцового анода.

Однако, не исключено, что процесс насыщения никеля происходит с участием ионов РЗМ низшей степени окисления [19] по следующей схеме:

$$Pr^{3+} + Na^{0} \rightarrow Pr^{2+} + Na^{+},$$

$$Pr^{2+} + 2Na^{0} + yNi \rightarrow PrNi_{y} + 2Na^{+}$$

выводы

В результате проведенных исследований, разработан способ нанесения покрытий электроотрицательных металлов на электроположительные с использованием в качестве растворимого анода сплава свинца с натрием. Такой способ позволяет за относительно короткий отрезок времени (30 мин) получать покрытия Ni—Pr методом наложения ЭДС.

На основании анализа полученных данных установлено, что лимитирующей стадией насыщения никеля празеодимом в расплаве NaCl–KCl–PrCl₃ является стадия доставки ионов празеодима к поверхности электрода.

По результатам рентгенофазового анализа установлено, что образующееся покрытие состоит из одной структурной фазы — PrNi.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гилярова А.А. Редкоземельные металлы: применение в Hi-Tech и потенциал Кольского полуострова // Экономика и бизнес: теория и практика. 2018. № 3. С. 40–45.
- Петров И.М., Наумов А.В. Современное состояние мирового рынка редкоземельных металлов и российские перспективы на этом рынке // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2012. № 2. С. 61–71.
- 3. Lewin R.G., Harrison M.T. // Cambridg: Woodhead Publishing. 2015. P. 373–414. https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-212-9.00015-0
- 4. Кузнецов С.А. Электрохимия редкоземельных, редких металлов в солевых расплавах и синтез новых соединений и материалов функционального назначения на их основе // Тез. докл. XIV Всеросс. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. М.: Екатеринбург ИВЭ УрО РАН. 2007. 1. С. 110.
- 5. Ажажа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.В., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. 2008. № 1. С. 195–201.
- 6. Ломберг Б.С., Овсепян С.В., Бакрадзе М.М., Мазалов И.С. Высокотемпературные жаропрочные никелевые сплавы для деталей газотурбинных двигателей // Авиационные материалы и технологии. 2012. № 5. С. 52–57.
- 7. Mattox D.M. Commercial applications of overlay coating techniques. // Thin Solid Films, 1981. **84**. № 4. P. 361–365.
- 8. Bunshah R.F. Overview of coating techniques for scale metallurgical, optical and electronic applications // J. Vac. Sci. and Techol. 1984. 2. № 4. P. 789–799.
- 9. Мовчан Б.А., Малашенко И.С. Жаростойкие покрытия, осаждаемые в вакууме. Киев.: Наукова думка, 1983.
- 10. Андреев Ю.Я., Кобзева Н.П., Исаев Н.И. Повышение жаростойкости никеля и его сплавов гальванодиффузионным насыщением лантаном и неодимом из солевого расплава // Защита металлов. 1984. **20**. № 6. С. 957–959.
- 11. Mei Li, Ting-ting Sun, Wei Han, Shan-Shan Wang, Milin Zhang, Yongde Yan, Zhang Meng. Electrochemical preparation of Ho–Ni intermetallic compounds in LiCl–KCl eutectic melts // Cninese journal of inorganic chemistry. 2015. **31**. № 1. P. 177–182.

- Han W., Sheng Q., Zhang M., Li M., Sun T., Liu Y., Ye K., Yan Y., Wang Y. The electrochemical formation of Ni–Tb intermetallic compaunds on a nickel electrode in the LiCl–KCl eutectic melts // Metallurgical and Materials Transactions. 2014. 45. P. 929–935.
- Yamamoto H., Kuroda K., Ichino R., Okido M. Potential response during the formation of the La–Ni alloy after molten salt electrolysis // Electrochemistry. 2000. 68. № 7. P. 591–595.
- 14. Жуковин С.В., Бушуев А.Н., Чернова О.В. Способ получения диффузионного бестокового покрытия на основе редкоземельного металла на детали из никеля или никелевого сплава. Патент РФ, № 2547585, 2015.
- 15. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. М.: Металлургия. 1962. II.
- Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. Методы получения химических реактивов и препаратов: сборник. М.: ИРЕА. 1967. 16. С. 124–129.
- 17. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука, 1966.
- 18. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
- Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Р.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука. 1991.
- 20. Толстобров И.В., Елькин О.В., Бушуев А.Н., Кондратьев Д.А., Козвонин В.А. Получение интерметаллических соединений иттрия на поверхности медных образцов в расплаве NaCl-KCl // Расплавы. 2018. № 4. С. 452–462.
- 21. Ковалевский А.В., Сорока В.В. Реакционная емкость галогенидных расплавов, выдержанных в контакте с металлами // Расплавы. 1988. **2**. № 6. С. 28–32.

OBTAINING Ni-Pr COATING BY EMF SUPPLEMENTATION IN EQUIMOLOUS NaCl-KCI MELT

O. V. Chernova¹, S. V. Zhykovin¹

¹Vyatka State University, Kirov, Russia

High-tech industrial sectors need materials with unique physical and chemical properties, as well as a low cost of the material itself. As studies show, the use of rare earth metals (REM) as alloying additions to a number of metals makes it possible to obtain alloys required by modern technology. It should be noted that the use of rare earth metals is promising as components of coatings. This paper presents the results of studies of the process of coating with praseodymium on metallic nickel by the method of applying EMF. For this, a short-circuited galvanic cell with a soluble lead-sodium alloy anode was implemented. Sodium was introduced into the alloy by electrolysis to a certain content (10.5 C). During the deposition of coatings, the electrolyte was an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides with the addition of praseodymium trichloride 0.5-7 wt % The preparation of intermetallic compounds was carried out in the temperature range 1073–1173 K. The saturation of nickel with praseodymium was carried out for 30 minutes. The dependences of the specific weight gain of nickel samples on the temperature and concentration of praseodymium chloride in the melt were obtained by the gravimetric method. It is shown that the graphical dependences of the sample weight gain on the PrCl₃ concentration in the electrolyte are curvilinear, and at a praseodymium chloride concentration of 3–4 wt % go to a horizontal linear section This allows us to assume that at a concentration of 3 wt % and more, the rate of diffusion mass transfer remains practically unchanged. With increasing temperature, the specific weight gain of the samples increases. The presence of a linear dependence of the specific weight gain on temperature suggests that the limiting stage of the saturation process is the delivery of praseodymium ions to the electrode surface. As a result of the studies, a mechanism and technological recommendations for obtaining a coating on nickel from an equimolar NaCl-KCl melt with the addition of praseodymium trichloride by applying an EMF were proposed. To determine the phase composition, the obtained samples were analyzed using an XRD-7000S X-ray powder diffractometer (Japan). The results of the analysis showed the presence of an intermetallic compound of the composition NiPr.

Keywords: chlorides metals, praseodymium, nickel, EMF superposition method, intermetallic compound

REFERENCES

- 1. Giliarova A.A. Redkozemel'nye metally: primenenie v Hi-Tech i potentsial Kol'skogo poluostrova [Rare earth metals: application of Hi-Tech and potential of Kola peninsula] // Ekonomika i biznes: teoriya i praktika. 2018. № 3. P. 40–45. [In Russian].
- 2. Petrov I.M., Naumov A.V. Sovremennoe sostoianie mirovogo rynka redkozemel'nykh metallov i rossiiskie perspektivy na etom rynke [The current state of the global market for rare earth metals and Russian prospects in this market] // Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya. 2012. № 2. P. 61–71. [In Russian].
- 3. Lewin R.G., Harrison M.T. // Cambridg: Woodhead Publishing. 2015. P. 373-414.
- http://dx.doi.org/10.1016/B978-1-78242-212-9.00015-0 4. Kuznetsov S.A. Elektrokhimiia redkozemel'nykh, redkikh metallov v solevykh rasplavakh i sintez
- novykh soedinenii i materialov funktsional'nogo naznacheniia na ikh osnove [Electrochemistry of rare-earth, rare metals in salt melts and the synthesis of new compounds and functional materials based on them] // Tez. dokl. KHIV Vseross. konf. po fizicheskoy khimii i elektrokhimii ionnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov. M.: Yekaterinburg IVE UB RAS. 2007. 1. P. 110. [In Russian].
- 5. Azhazh V.M., Borts B.V., Vanzha A.V., Rybalchenko N. D., Shevyakova E.P. Vozmozhnosti primeneniia redkozemel'nykh elementov pri sozdanii konstruktsionnykh materialov dlia atomnoi promyshlennosti Ukrainy [Possibilities of the use of rare-earth elements in the creation of structural materials for the atomic industry of Ukraine] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Vakuum, chistyye materialy, sverkhprovodniki. 2008. № 1. P. 195–201. [In Russian].
- 6. Lomberg B.S., Ovsepian S.V., Bakradze M.M., Mazalov I.S. Vysokotemperaturnye zharoprochnye nikelevye splavy dlia detalei gazoturbinnykh dvigatelei [High-temperature heat-resistant nickel alloys for gas turbine engine parts]. Aviation materials and Technologies. 2012. № 5. P. 52–57. [In Russian].
- 7. Mattox D.M. Commercial applications of overlay coating techniques. // Thin Solid Films, 1981. 84. № 4. P. 361–365.
- Bunshah R.F. Overview of coating techniques for scale metallurgical, optical and electronic applications // J. Vac. Sci. and Techol. 1984. 2. № 4. P. 789–799.
- 9. Movchan B.A., Malashenko I.S. Zharostoikie pokrytiia osazhdaemye v vakuume [Heat-resistant coatings deposited in vacuum]. Kiev.: Naukova dumka, 1983. [In Russian].
- 10. Andreev Iu.Ia., Kobzeva N.P., Isaev N.I. Povyshenie zharostoikosti nikelia i ego splavov gal'vanodiffuzionnym nasyshcheniem lantanom i neodimom iz solevogo rasplava [Improving the heat resistance of nickel and its alloys by galvanodiffusion saturation with lanthanum and neodymium from a salt melt] // Zashchita metallov. 1984. **20**. № 6. P. 957–959. [In Russian].
- 11. Mei Li, Ting-ting Sun, Wei Han, Shan-Shan Wang, Milin Zhang, Yongde Yan, Zhang Meng. Electrochemical preparation of Ho–Ni intermetallic compounds in LiCl–KCl eutectic melts // Cninese journal of inorganic chemistry. 2015. **31**. № 1. P. 177–182.
- Han W., Sheng Q., Zhang M., Li M., Sun T., Liu Y., Ye K., Yan Y., Wang Y. The electrochemical formation of Ni–Tb intermetallic compaunds on a nickel electrode in the LiCl–KCl eutectic melts // Metallurgical and Materials Transactions. 2014. 45. P. 929–935.
- Yamamoto H., Kuroda K., Ichino R., Okido M. Potential response during the formation of the La– Ni alloy after molten salt electrolysis // Electrochemistry. 2000. 68. № 7. P. 591–595.
- 14. Zhukovin S.V., Bushuev A.N., Chernova O.V. Sposob polucheniia diffuzionnogo bestokovogo pokrytiia na osnove redkozemel'nogo metalla na detali iz nikelia ili nikelevogo splava [A method for producing a diffusive clueless coating based on a rare earth metal on a nickel or nickel alloy part]. Patent RF, № 2547585, 2015. [In Russian].
- 15. Khansen M., Anderko K. Struktura dvoinykh splavov [The structure of double alloys]. M.: Metallurgy. 1962. II. [In Russian].
- Revzin G.Ye. Bezvodnye khloridy redkozemel'nykh elementov i skandiia. Metody polucheniia khimicheskikh reaktivov i preparatov: sbornik [Anhydrous chlorides of rare-earth elements and scandium. Methods of obtaining chemical reagents and preparations: a collection]. M.: IREA. 1967. 16. P. 124–129. [In Russian].
- Riabchikov D.I., Riabukhin V.A. Analiticheskaia khimiia redkozemel'nykh elementov i ittriia [Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium]. M.: Nauka, 1966. [In Russian].
- Smirnov M.V. Elektrodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. Moscow: Nauka Publ. 1973. [In Russian].
- 19. Iliushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov R.I. Vzaimodeistvie metallov v ionnykh rasplavakh [Interaction of metals in ionic melts.]. M.: Nauka. 1991. [In Russian].
- 20. Tolstobrov I.V., El`kin O.V., Bushuev A.N., Kondrat`ev D.A., Kozvonin V.A. Poluchenie intermetallicheskix soedinenij ittriya na poverxnosti medny`x obrazczov v rasplave NaCl–KCl // Rasplavy. 2018. № 4. P. 452–462. [In Russian].
- 21. Kovalevskii A.V., Soroka V.V. Reaktsionnaia emkosť galogenidnykh rasplavov, vyderzhannykh v kontakte s metallami [Reaction capacity of halide melts kept in contact with metals]. Rasplavy. 1988. **2**. № 6. P. 28–32. [In Russian].

УДК 620.143

РАВНОВЕСНЫЕ ПОТЕНЦИАЛЫ АЛЮМИНИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ АЛЮМИНИЯ И КАЛИЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ

© 2021 г. Е. С. Филатов^{а, b}, В. Я. Кудяков^а, К. Р. Каримов^а, Е. В. Никитина^{а, b, *}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^b Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: neekeetina@mail.ru

> Поступила в редакцию 19.05.2020 г. После доработки 25.08.2020 г. Принята к публикации 10.05.2021 г.

Измерены равновесные электродные потенциалы алюминия в расплавленной смеси хлоридов алюминия и калия в зависимости от температуры в системе KCl–AlCl₃–ZrCl₄, что дает возможность рекомендовать металлический алюминий в качестве эффективного протектора защиты материалов оборудования установки разделения хлоридов циркония и гафния (УРХЦГ) от фронтальной коррозии [1–5].

Ключевые слова: расплавленные хлориды калия и алюминия, алюминий, потенциал, протекторная защита от коррозии **DOI:** 10.31857/S0235010621060049

ВВЕДЕНИЕ

Чтобы обеспечить защиту всего оборудования установки разделения хлоридов циркония и гафния УРХЦГ (аппаратов, насосов, трубопроводов и других устройств) от сплошной фронтальной коррозии, возможно использовать металлический алюминий в качестве протектора. В этом случае следует выполнить определенные расчеты эффективности защиты, в расчетных формулах которых должна фигурировать разность потенциалов между металлическим алюминием и защищаемым конструкционным материалом (никель-молибденовым сплавом).

Закономерности изменения равновесных потенциалов алюминия от температуры и концентрации могут быть применены для оценки коррозионной способности системы "солевой расплав хлоралюмината калия—газ (аргон)" путем измерения окислительновосстановительного потенциала указанной среды в зависимости от состава газовой атмосферы над ней, т.е. от примесей паров воды, соляной кислоты, кислорода и других, например, углеродсодержащих газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процедура проведения измерений

Количество загружаемого хлоралюмината калия составляло 40 г. Загрузку соли и сборку ячейки (рис. 1) осуществляли в сухом боксе в атмосфере аргона. В собранном виде ячейку вынимали из бокса и вставляли в термостатированную печь с задаваемой программой нагрева. Ячейку в холодном состоянии вакуумировали, затем запускали аргон и вновь вакуумировали. Эту процедуру повторяли дважды, чтобы по возможности полностью удалить адсорбированные кислород и влагу с поверхностей ячейки и ее



Рис. 1. Электрохимическая ячейка для измерения равновесных потенциалов в расплавленных солях. *1* – ячейка кварцевая; *2* – пробки резиновые; *3* – расплав; *4* – алюминиевый электрод; *5* – свинцовый электрод сравнения; *6* – защитные экраны; *7* – подвеска тигля; *8* – чехол для термопары; *9* – тигель из оксида алюминия (алундовый); *10* – электрод из алюминия; *11* – асбестовая диафрагма в чехле электрода сравнения; *12* – ампулы с навесками тетрахлорида циркония; *13* – шлюзы: три перекрываемые, один не перекрываемый.

деталей. "Промытую" ячейку заполняли аргоном и начинали нагревать печь до заданной температуры. При достижении постоянного ее значения начинали измерения. За достоверные значения потенциалов принимали такие, которые оставались постоянными длительное время (от одного до двух и более часов) в пределах ±0.002 В.

В качестве алюминиевого электрода использовали проволоку чистотой 99.9 мас. %, в качестве электрода сравнения использовали свинцовый электрод.

Измеренные значения равновесных, E_1 , потенциалов алюминия относительно свинцового электрода сравнения затем пересчитывали на хлорный электрод сравнения, E, по выражению:

$$E = E_1 + E_2 + \Delta \varphi, \tag{1}$$



Рис. 2. Зависимость равновесных потенциалов алюминия от температуры и содержания хлорида алюминия в хлоралюминате калия: графические знаки *I*–*6* представляют серию отдельных самостоятельных опытов, в которых концентрация хлорида алюминия в хлоралюминате калия была равна ~0.4574 мол. % AlCl₃, а графический знак 7– серия самостоятельных опытов, в которых концентрация хлорида алюминия в хлоралюминате была равна ~50 мол. % AlCl₃.

где E_2 — равновесный потенциал свинца относительно хлорного электрода сравнения; E — равновесный потенциал алюминия относительно хлорного электрода сравнения; $\Delta \phi$ — величина диффузионного потенциала, возникающего между электролитами, разделенными асбестовой диафрагмой, LiCl—KCl и KAlCl₄. Его значение для электролитов с высокой электропроводностью очень мало и не превышает 5—10 мВ [6]. Оно практически не зависит от температуры, остается постоянным для всех измерений и его значением можно пренебречь.

В литературе имеется достаточное количество работ, в которых надежными и достоверными методами измерены значения равновесных потенциалов свинца относительно хлорного электрода сравнения [7], например, для низкоплавких хлоридных систем LiCl–KCl.

Так, в работе [7] приводятся экспериментальные данные, в том числе, эмпирические уравнения зависимости равновесных потенциалов свинца от температуры и концентрации его хлорида. Для концентрации хлорида свинца 1 мол. % в расплаве LiCl– KCl температурная зависимость имеет вид

$$E_2 = -1.846 + 4.8 \cdot 10^{-4} \cdot T, \text{ B}$$
⁽²⁾

относительно хлорного электрода сравнения.

Таким образом, экспериментально измерены равновесные потенциалы алюминия по отношению к свинцовому электроду сравнения в зависимости от температуры (в интервале 623–703 К) и концентрации его ионов в кварцевой электрохимической ячейке [6, 8], а затем их значения пересчитаны по отношению к хлорному электроду сравнения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты измерений равновесных потенциалов алюминия относительно свинцового электрода сравнения приведены на рис. 2 и в табл. 1. Среднеквадратичные отклонения измерений не превышали ±3 мВ.

N⁰	Температура, К	Величина потенциала <i>E</i> ₁ , В	Величина потенциала <i>E</i> ₂ , В	Величина потенциала <i>E</i> , В
1	623.0	0.7175	1.4940	2.2115
2	632.0	0.5787	1.4915	2.0702
3	633.4	0.5484	1.4910	2.0394
4	642.3	0.5244	1.4886	2.0130
5	643.0	0.5697	1.4885	2.0582
6	648.0	0.5133	1.4870	2.0003
7	653.6	0.5100	1.4855	1.9955
8	661.0	0.7070	1.4835	2.1905
9	663.0	0.5640	1.4830	2.0470
10	666.0	0.7060	1.4820	2.1880
11	673.6	0.5097	1.4800	1.9897
12	679.6	0.7071	1.4780	2.1851
13	683.0	0.5658	1.4772	2.0430
14	701.0	0.6900	1.4720	2.1620
15	703.3	0.5480	1.4715	2.0195
16	705.5	0.5644	1.4770	2.0414
	•			

Таблица 1. Зависимость равновесных потенциалов алюминия от температуры

Обработка экспериментальных данных изменения равновесных потенциалов алюминия от температуры методом наименьших квадратов для двух значений концентраций хлорида алюминия ~0.4574 и ~0.5000 мол. % AlCl₃ дает следующие эмпирические уравнения их температурной зависимости относительно свинцового электрода сравнения соответственно:

 $E'_1 = -0.8285 + 0.0003 \cdot T$, B, $E'_2 = -0.8023 + 0.0004 \cdot T$, B.

Однако высокой воспроизводимости результатов измерений равновесных электродных потенциалов алюминия (любого металла) можно добиться только в том случае, если отношение мольнодолевых концентраций хлоридов алюминия и калия для разных партий хлоралюмината калия будет практически одинаковым, т.е., постоянным. Особенно строго постоянство этого отношения должно соблюдаться при измерениях потенциалов металлов в области составов, когда оно, [KCl]/[AlCl₃], равно 1 или близко к нему. В этом случае мольнодолевые концентрации хлоридов калия и алюминия равны 0.5 и их отношение соответственно равно единице. Отклонение от постоянного значения указанного отношения при измерении температурной зависимости равновесного электродного потенциала алюминия для солевой смеси одного состава (т.е., уменьшение или увеличение концентрации любого компонента, например, потенциалопределяющего в нашем случае, хлорида алюминия, приводящего даже к незначительному изменению отношения [KCl]/[AlCl₃]), приведет к значительным ошибкам. Они будут связаны в большей степени не с изменением концентрации хлорида алюминия, а с резким, скачкообразным изменением его коэффициента активности. И эти ошибки будут тем больше, чем ближе состав солевого расплава к эквимольному, т.е., когда $[KCI]/[AlCl_3] = 1$. В этом случае отклонение от единицы даже в пределах сотых долей в любую сторону, действительно приводит к значительно большей реальной разности потенциалов $\Delta \phi$, чем можно было бы ожидать по нижеприводимому уравнению Нернста (3), которое справедливо для области составов, где коэффициенты активности ионов алюминия постоянны, т.е., в области его малых концентраций в хлориде калия, не превышающих ~3–5 мол. % AlCl₃. Такое отклонение равновесного электродного потенциала алюминия, не связанное с изменением величины его коэффициента активности, легко вычисляется по выражению:

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{\left[\text{AlCl}_3\right]_1}{\left[\text{AlCl}_3\right]_2}.$$
(3)

В этом выражении R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль · K); T – абсолютная температура, K; z – заряд ионов алюминия, +3; F – константа Фарадея, 9.649 · 10⁻⁴ Кл/моль; [AlCl₃]₁ и [AlCl₃]₂ – числа молей хлорида алюминия в различных по составу хлоралюминатах калия.

Такие расчеты были выполнены и получены следующие разности потенциалов алюминия для его концентраций 0.5 и 0.4574 мольных долей. Рассчитанные значения $\Delta \varphi$, по выражению (1) дают величины, например, для температуры 623 и 703 К 0.0016 и 0.0018 В соответственно.

$$\Delta \varphi = \frac{RT}{zF} \cdot \ln \frac{\left[\text{AlCl}_3\right]_1}{\left[\text{AlCl}_3\right]_2} = \frac{8.314 \cdot 623}{3 \cdot 9.649 \cdot 10^{-4}} \cdot \ln \frac{0.5}{0.4576} = 0.0016 \text{ B}.$$

На самом деле, измеряемая экспериментально разность потенциалов, как можно видеть на рис. 1, равна около 70 и 90 мВ при 623 и 703 К соответственно.

В табл. 1 E_1 , E_2 и E – величины равновесных потенциалов алюминия по отношению к свинцовому электроду сравнения, равновесных потенциалов свинца по отношению к хлорному электроду сравнения и наконец, равновесных потенциалов алюминия по отношению к хлорному электроду сравнения соответственно.

Такое существенное отличие реально измеренных экспериментальных значений потенциалов, от рассчитанных по выражению (3), связано с тем, что в области концентраций хлорида алюминия в расплавленном хлориде калия близкой к 50 мол. % AlCl₃ очень резко изменяются его коэффициенты активности при незначительном отклонении концентрации трихлорида алюминия от эквимольного состава, KAlCl₄.

Определенные величины равновесных потенциалов алюминия по отношению к хлорному электроду сравнения неплохо согласуются с результатами, полученными в работе [9, 10].

После измерений равновесных электродных потенциалов были отобраны навески образцов солевых расплавов из тиглей и сборы закристаллизовавшихся конденсатов электролитов с чехлов электродов сравнения и стенок кварцевой ячейки в разных опытах. Одни и те же отобранные пробы поделили на две параллельные партии, и они были проанализированы независимо, чтобы убедиться в надежности и достоверности результатов анализа. Вскрытие проб осуществляли в водных растворах кислот, а сам анализ выполняли эмиссионным спектральным методом с индуктивно-связанной плазмой на оптическом эмиссионном спектрометре "iCAP 6300 Duo" фирмы "Thermo scientific" США.

Анализ собранных конденсатов с чехла электрода сравнения позволяет сделать какие-то разумные выводы, но достаточно осторожные. Вследствие различной летучести компонентов расплава и сложного молекулярного состава паровой фазы, отдельные ее составляющие конденсируются в различных частях измерительной системы и поэтому, собирая возгоны только с какой-то доли поверхности экспериментальной ячейки, точно свести материальный баланс для всей системы в целом, т.е. паровой и жидкой фаз, не представляется возможным. Поэтому более правильным было бы собирать возгоны со всей внутренней поверхности не простой по конструкции ячейки. Однако это сделать достаточно сложно, поскольку частично возгоны могут конденсироваться в несъемных газовых линиях и деталях аппаратурной схемы измерительной установки.

Имеет определенный смысл сопоставить экспериментально определенные значения содержания хлора в отобранных пробах исследованных солевых систем и рассчитанные по данным определения концентраций катионов металлов (Al^{3+} , K^+ и Zr^{4+}) основных компонентов смесей, полагая, что они представляют соединения $AlCl_3$, KClи $ZrCl_4$.

выводы

Анализ результатов измерений равновесных потенциалов алюминия в зависимости от концентрации и температуры позволяет сделать важный вывод о принципиальной возможности реализации создания датчика контроля и регулирования состава хлоралюмината калия по резкому скачку э. д. с. в области составов 50 мол. % каждого компонента между электродами алюминиевым и, например, свинцовым (электрод сравнения).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Овсянникова А.Н., Останина Т.Н., Рудой В.М. Коррозионное и анодное растворение сплавов магния в присутствии ингибитора // Защита металлов. 2009. **45**. № 1. С. 103–108.
- Ostanina T.N., Ovsyannikova A.N., Rudoi V.M., Zaikov Y.P. The influence of inhibitors on magnesium anodes efficiency // Proceeding of the 5th International conference on mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2008. 2008. P. 2-85–2-92.
- Овсянникова А.Н., Матерн А.И., Останина Т.Н., Рудой В.М. Влияние некоторых ингибиторов на коррозионную стойкость сплава магния МП-2 // Химия и химическая технология. 2006. С. 293–298.
- Овсянникова А.Н., Дайбова О.И., Останина Т.Н., Рудой В.М. Коррозионное поведение сплавов магния при анодной поляризации // Сб. статей молодых ученых: "Актуальные проблемы электрохимической технологии". 2005. С. 101–105.
- 5. Останина Т.Н., Рудой В.М., Овсянникова А.Н., Малков В.Б. Особенности саморастворения сплавов магния при внешней анодной поляризации в присутствии ингибиторов // Электрохимия. 2010. **46**. № 6. С. 753–760.
- 6. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
- Takahashi M. Thermodynamic Properties of Fused System of PbC1₂ (LiCl–KCl) and the Single Electrode Potential of Pb(s)/PbCl₂(1) Electrode at 400–600°C // Denki Kagaku. 1957. 25. P. 481.
- Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Коррозия и защита от коррозии. 1973. 2. С. 171–208.
- 9. Ikeuchi H., Krohn C. // Acta Chemica Scandinavica. 1974. A 28. № 1. P. 48–54. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.28a-0048
- Tremillon B., Letisse G. // J. Electroanal. Chem. 1968. 17. P. 371–386. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(68)80217-7
- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. Complexing in molten mixtures of thorium and alkali halides // Electrochimica Acta. 1983. 28. № 10. P. 1349–1359.
- 12. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The satuation vapour pressure and decomposition potential of ThCl₄ solutions in molten alkali chlorides // Electrochimica Acta. 1983. **29**. № 1. P. 63–68.
- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B. Thermodynamic properties and deconposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixture // Electrochimica Acta. 1983.
 29. № 8. P.1087-1100.
- 14. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука. 1991.
- 15. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия. 1976.
- 16. Мигай Л.Л., Тарицына Т.А. Коррозионная стойкость материалов в хлоре и его соединениях. Справочник. М.: Металлургия. 1976.
- Антропов Л.И., Погребова И.С. Связь между адсорбцией органических соединений и их влиянием на коррозию металлов в кислых средах // Коррозия и защита от коррозии. 1973.
 С. 27–112.

EOUILIBRIUM POTENTIALS OF ALUMINUM IN A MELTED MIXTURE OF ALUMINUM AND POTASSIUM CHLORIDES AND CONVERSION **ON CONVERSION**

E. S. Filatov^{1, 2}, V. Ya. Kudvakov¹, K. R. Karimov¹, E. V. Nikitina^{1, 2}

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The equilibrium electrode potentials of aluminum in a molten mixture of aluminum and potassium chlorides have been measured as a function of temperature in the KCl-AlCl₃-ZrCl₄ system, which makes it possible to recommend metallic aluminum as an effective protector for the protection of equipment materials of a zirconium and hafnium chloride separation unit (URHTSG) from frontal corrosion.

Keywords: molten potassium and aluminum chlorides, aluminum, potential, protective corrosion protection

REFERENCES

- 1. Ovsyannikova A.N., Ostanina T.N., Rudoy V.M. Korrozionnoye i anodnoye rastvoreniye splavov magniya v prisutstvii ingibitora [Corrosion and anodic dissolution of magnesium alloys in the presence of an inhibitor] // Zashchita metallov. 2009. 45. № 1. P. 103–108. [In Russian].
- 2. Ostanina T.N., Ovsyannikova A.N., Rudoi V.M., Zaikov Y.P. The influence of inhibitors on magnesium anodes efficiency // Proceeding of the 5th International conference on mathematical Modeling and Computer Simulation of Material Technologies MMT-2008. 2008. P. 2-85–2-92.
- Ovsyannikova A.N., Matern A.I., Ostanina T.N., Rudoy V.M. Vliyaniye nekotorykh ingibitorov na kor-rozionnuyu stoykost' splava magniya MP-2 [Influence of some inhibitors on the corrosion resistance of the MP-2 magnesium alloy] // Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya. 2006. P. 293–298. [In Russian].
- 4. Ovsyannikova A.N., Daibova O.I., Ostanina T.N., Rudoy V.M. Korrozionnoye povedeniye splavov magniya pri anodnov polyarizatsii [Corrosion behavior of magnesium alloys at anodic polarization] // Sb. statev molodykh uchenykh: "Aktual'nyye problemy elektrokhimicheskoy tekhnologii". 2005. P. 101–105. [In Russian].
- Ostanina T.N., Rudoy V.M., Ovsyannikova A.N., Malkov V.B. Osobennosti samorastvoreniya spla-vov magniya pri vneshney anodnoy polyarizatsii v prisutstvii ingibitorov [Features of self-dissolution of magnesium alloys with external anodic polarization in the presence of inhibitors] // Elektrokhimiya. 2010. 46. № 6. P. 753–760. [In Russian].
- 6. Smirnov M.V. Elektrodnyye potentsially v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. [In Russian].
 7. Takahashi M. Thermodynamic Properties of Fused System of PbCl₂ (LiCl-KCl) and the Single
- Electrode Potential of Pb(s)/PbCl₂(1) Electrode at 400–600°C // Denki Kagaku. 1957. 25. P. 481.
- Smirnov M.V., Ozeryanaya I.N. Korroziya metallov v rasplavlennykh solevykh sredakh i zashchita ot korrozii // Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion of metals in molten salt environments and protection against corrosion] 1973. 2. P. 171–208. [In Russian].
- 9. Ikeuchi H., Krohn C. // Acta Chemica Scandinavica. 1974. A 28. № 1. P. 48–54. https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.28a-0048
- Tremillon B., Letisse G. // J. Electroanal. Chem. 1968. 17. P. 371–386. https://doi.org/10.1016/S0022-0728(68)80217-7
- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. Complexing in molten mixtures of thorium and alkali halides // Electro-chimica Acta. 1983. 28. № 10. P. 1349–1359.
- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The satuation vapour pressure and decomposition potential of ThCl₄ solutions in molten alkali chlorides // Electrochimica Acta. 1983. 29. № 1. P. 63–68.
- 8. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B. Thermodynamic properties and deconposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixture // Electrochimica Acta. 1983. 29. № 8. P.1087-1100.
- 9. Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. Vzaimodeystviye metallov v ionnykh rasplavakh [Interaction of metals in ionic melts]. M.: Nauka. 1991. [In Russian].
- Zhuk N.P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov [The course of the theory of corrosion and pro-tection of metals]. M.: Metallurgiya. 1976. [In Russian].
- 11. Migai L.L., Taritsyna T.A. Korrozionnaya stoykost' materialov v khlore i yego soyedineniyakh. Uhlig G., Revi R. Korroziya i borba s ney. Vvedeniye v korrozionnuyu nuku i tekhniku [Corrosion and the fight against it. Introduction to Corrosion Science and Engineering]. L.: Khimiya. 1989.
- 12. Antropov L.I., Pogrebova I.S. Svyaz' mezhdu adsorbtsiyey organicheskikh soyedineniy i ikh vliyaniyem na korroziyu metallov v kislykh sredakh [The relationship between the adsorption of organic compounds and their effect on the corrosion of metals in acidic environments] // Korroziya i zashchita ot korrozii. 1973. 2. P. 27-112. [In Russian].

УДК 621.793.6

ЭЛЕКТРОЛИЗНОЕ БОРИРОВАНИЕ КОРРОЗИОННОСТОЙКОГО ЧУГУНА "НИРЕЗИСТ" В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

© 2021 г. К. Р. Каримов^а, Е. С. Филатов^{а, b}, Н. И. Шуров^{а, *}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: n.shurov@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Исследован процесс термодиффузионного электролизного борирования поверхности образцов высокопрочного коррозионностойкого чугуна "Ni-Resist", допированного никелем и медью, в боратном расплаве. Установлена зависимость толщины боридного покрытия от температуры, плотности катодного тока и времени обработки. Боридное покрытие нанесено на детали нефтяного насоса из чугуна "Ni-Resist" согласно установленному оптимальному режиму. Эти детали испытаны на устойчивость к абразивному износу и к коррозии в условиях практической работы насоса. Их износостойкость увеличилась в 5–6 раза.

Ключевые слова: высокопрочный чугун (Ni-resist), термодиффузионное боридное покрытие, технология нанесения, фазовый состав, опытные образцы, износостойкость

DOI: 10.31857/S0235010621060062

введение

Легированный никелем и медью жаропрочный аустенитный чугун "нирезист" (Ni-Resist) разработан в средине 20 века, и в настоящее время известны более 30 марок этого вида чугуна [1]. Его главные качества — износостойкость, формоустойчивость при повышенных температурах, коррозионно- и хладостойкость. С равным основанием "нирезист" иногда называют специальным сплавом. В частности, из этого чугуна производят крыльчатки насосов для откачки агрессивных жидкостей и суспензий из нефтяных скважин, поэтому основной причиной выхода из строя этих деталей (ресурс работы 10–15 дней) является абразивный износ.

Несмотря на заявляемую износостойкость этого чугуна, ее можно значительно увеличить различными видами обработки поверхности, например, лазерным оплавлением с аморфизацией или нанесением тонкого покрытия из нитрида титана. Конкурирующим методом поверхностного упрочнения деталей машин, работающих при повышенных статических и динамических нагрузках, является термодиффузионное борирование, значительно увеличивающее износостойкость, поверхностную твердость и усталостную прочность деталей. Разработке различных вариантов технологии борирования посвящены работы [2–8], исследованию химических и электрохимических процессов борирования – [8, 9], исследованию функциональных свойств и износостойкости боридных покрытий посвящены работы [10–15].



Рис. 1. Фото участка микрошлифа исходного образца чугуна "нирезист".

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Было проведено исследование борирования чугуна "нирезист" с содержанием легирующих компонентов (мас. %), установленным химическим анализом: С – 3.0; Ni – 15.2; Cu – 7.6; Si – 2.0; Cr – 1.0; Mn – 1.0. Микрофотография шлифа образца этого чугуна представлена на рис. 1.

Графит в этом чугуне находится в микропластинчатой форме хаотичной ориентации, никель — в твердом растворе с железом, весь хром находится в мелкодисперсных включениях легированного цементита $[Fe(Cr)]_3C$.

Целями настоящей работы являются:

 – определение оптимальных режимов процесса электролизного борирования чугуна "нирезист", обеспечивающих получение наиболее качественного неотслаивающегося покрытия;

- исследование структуры, микротвердости и фазового состава боридного слоя;

– борирование крыльчатки нефтяного насоса по оптимальному режиму.

Работа состояла из следующих этапов:

1. Изучение кинетики электролизного насыщения поверхности бором при 800, 850, 900°С и временах выдержки 2 и 3 часа.

2. Металлографические исследования: измерение толщины, структуры и микротвердости покрытия.

3. Микрорентгеноспектральный анализ покрытия для определения распределения легирующих элементов в покрытии и прилегающем к нему объеме.

4. Борирование крыльчатки нефтяного насоса по оптимальному режиму.

Техника экспериментов

Ранее в монографии [8] систематизированы мировые данные по разработке различных вариантов технологии термодиффузионного борирования сталей и сплавов до 2000 г., в том числе результаты авторов монографии. В данной работе использована



Рис. 2. Зависимость толщины боридного слоя (*l*) на чугуне "нирезист" от температуры и времени: *l* – 2 часа; *2* – 3 часа.

усовершенствованная технология термодиффузионного электролизного борирования в расплаве $CaCl_2 + 3$ мас. % B_2O_3 , описанная в работах [16, 17]. Лабораторная установка состояла из шахтной печи с терморегулятором, в которой по центру помещен корундовый тигель на 400 см³ расплава. В тигель наплавляли хлоридно-оксидный расплав вышеуказанного состава, погружали в него графитовый анод в трубчатом корундовом чехле с открытым нижним торцом и по два взвешенных образца чугуна на катодной подвеске из нихромовой проволоки, затем включали постоянный ток. Все эксперименты вели в открытой ванне на воздухе. Температуру процесса контролировали Ni–NiCr термопарой. После борирования образцы вынимали из расплава на воздух и после охлаждения отмывали в кипящей воде. Поверхность деталей после отмывки была ровной, светло-серой и матовой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В начале работы была изучена зависимость толщины боридного слоя (l, мкм) на чугуне "нирезист" от температуры, времени выдержки 2 и 3 ч при плотности тока 40 мА/см². Эти результаты представлены в графической форме на рис. 2.

Из этих экспериментальных данных и микроскопического осмотра поверхности борированных образцов мы установили, что наилучшие результаты по качеству покрытия обеспечивает оптимальный режим борирования при температуре 850°С, плотности тока 40 мА/см², режимы реверсирования — катодный импульс 1.5 с, анодный 0.4 с, время электролиза — 2 ч, что подтверждает результаты работ [16, 17]. При 800°С толщина покрытия слишком мала, а при 900°С покрытие слишком толстое и отслаивается от основы, что также согласуется с данными работ [16, 17] по другим маркам сталей.

Методы анализа борированных образцов

Для проведения металлографического анализа борированные образцы запрессовывали в пластмассу по технологии фирмы "Struers" на термопрессе "LaboPress-1", отрезали на алмазном станке "Minosecar2", шлифы полировали по технологии фирмы



Рис. 3. Структура боридного покрытия на чугуне "Ni-Resist": микротвердость H_{V50}, ГПа: внешний слой – 16.2; промежуточный слой – 12.4; основа – 2.2.

"Struers" на станке "LaboPol-4", травление полированных образцов проводили в 5– 8% растворе азотной кислоты в спирте. Шлифы исследовали на металлографическом микроскопе "Reichert", микротвердость (H_V) измерялась на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 50 г.

Рентгеноструктурный анализ покрытий производился на рентгеновском дифрактометре Rigaku DMAX-D1200. Микрорентгеноспектральный анализ покрытий производился на рентгеновском микроанализаторе Jeol.

Результаты металлографического исследования борированных образцов

На рис. 3 представлена фотография поперечного шлифа образца чугуна "нирезист", борированного при 850°С, 2 ч. Покрытие толщиной 60 ± 5 мкм сплошное, микротвердость внешнего слоя 16.2 ГПа, что меньше справочной величины для борида FeB (19.2 \pm 0.5). Микротвердость промежуточного слоя 12.4 ГПа, что также меньше справочной величины для борида Fe₂B (17.0 \pm 0.5) [7, 9]. Микротвердость основы 2.2 ГПа. Из представленных данных металлографического анализа невозможно уверенно идентифицировать фазовый состав боридного покрытия, поэтому мы продолжили исследовать покрытия другими методами.

Рентгенофазовый (XRD) анализ

Дифрактограмма образца боридного покрытия на чугуне "нирезист" приведена на рис. 4.

Из анализа дифрактограммы следует, что внешний слой покрытия состоит из фазы FeB, с мелкими включениями меди, углерода и карбида Fe₃C. Состав фаз промежуточного слоя остается неопределенным.

Поэтому мы предприняли дальнейшее исследование структуры боридного покрытия более информативным методом сканирующего микрорентгеновского анализа (SEM).

На рис. 5 представлены SEM-карты распределения элементов по площади шлифа.

Из анализа карт распределения элементов можно утверждать:

a) темные совпадающие пятна на картах распределения хрома, железа и марганца в объеме чугуна можно идентифицировать как включения феррохрома с примесью марганца, не полностью растворившегося в объеме чугуна во время его плавления;



Рис. 4. Дифрактограмма боридного покрытия на чугуне "нирезист".

 б) хром и марганец в боридном покрытии присутствуют как малые примеси в составе боридных фаз;

в) в процессе диффузии бор оттесняет кремний, никель и медь перед собой вглубь основы, в результате чего они локализованы в промежуточном слое покрытия.

На рис. 6 представлены точки в области внешнего слоя покрытия, среднего слоя и включений, в которых выполнен количественный анализ концентраций наиболее значимых компонентов чугуна.

В таблице 1 представлены концентрации элементов (мас. %) в точках, обозначенных на рис. 6.

По совокупности результатов исследований структуры и состава боридного покрытия на чугуне "нирезист" можно сделать следующие выводы:

а) оптимальная толщина покрытия во избежание сколов не должна превышать 65 \pm 5 мкм;

б) покрытие состоит из двух фазовых слоев столбчатой структуры, что типично для боридных покрытий на сталях [6, 8, 16, 17];

в) пониженная микротвердость фазовых слоев FeB и Fe₂B, указанная в подписи к рис. 3 и тексте комментария, связана с легированием этих боридов никелем;

г) редкие включения графита микронных размеров распределяются в наружном фазовом слое FeB покрытия между клиньями боридов, соответственно не происходит концентрирование углерода между покрытием и основой в виде отдельного фазового слоя, что является причиной сколов покрытия при механических нагрузках борированной детали в процессе эксплуатации [6, 8];

д) светлые включения в промежуточном слое между основой и покрытием вероятно являются легированными силицидами $[Ni(Fe,Cu)]_xSi_y$ и твердым раствором кремния в сплаве CuNi (точка *14* на рис. 6). Эти включения не ухудшают качество сцепления по-крытия с основой.


Рис. 5. Карты распределения элементов по поверхности шлифа борированного образца из чугуна "нирезист".

Борирование опытных деталей

Детали нефтяного насоса из нирезистного чугуна борировали по установленному оптимальному режиму при температуре 850°C в течение 2 ч. Фотография образцов представлена на рис. 7. Получено равномерное покрытие без сколов.

Поскольку состав и вязкость суспензии, вызывающей абразивный износ, переменны и неизвестны точно, было невозможно моделировать условия работы деталей, со-



Рис. 6. Карты распределения элементов по поверхности шлифа борированного образца. Номера указывают места точечного элементного анализа.



Рис. 7. Детали нефтяного насоса, борированные при 850°С в течение 2 часов.

ответственно мы не могли исследовать износостойкость покрытий в лабораторных условиях. Поэтому испытания борированных деталей нефтяного насоса были проведены в реальных условиях эксплуатации в серийной нефтяной скважине. К сожалению, испытания были прерваны после 4 суток работы из-за аварии на скважине, поэтому мы не смогли извлечь опытные детали и изучить состояние покрытий и степень их износа. Однако известно, что по величине микротвердости покрытия можно в первом приближении судить о его износостойкости [6, 9, 11–15]. Поскольку микротвердость боридного покрытия на чугуне "нирезист" почти в 8 раз выше, чем микротвердость его основы, можно предполагать повышение абразивной стойкости детали как минимум в 5–6 раз.

Основа											
№ точки	В	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	С	Σ проч. примеси	фаза	<i>х</i> в Me _x El
1	0.00	1.87	1.17	1.16	68.58	17.09	8.12	1.55	0.46	Основа	_
2	0.00	1.99	1.60	1.24	71.22	15.51	6.59	1.38	0.51	Основа	_
3	0.00	1.90	21.38	2.75	65.08	1.52	0.17	6.70	0.50	[Fe(Cr,Mn)] ₃ C	2.9
Внешний слой											
4	16.2	0.09	1.56	1.14	74.37	5.95	0.19	0.00	0.50	[Fe(Ni)]B	0.99
5	16.5	0.11	1.60	1.10	73.95	6.02	0.20	0.00	0.49	[Fe(Ni)]B	0.97
6	16.3	0.08	1.55	1.09	74.15	6.10	0.21	0.00	0.52	[Fe(Ni)]B	0.98
Промежуточный слой											
7	8.84	0.09	1.80	1.35	80.62	6.27	0.45	0.00	0.58	[Fe(Ni)] ₂ B	1.97
8	9.01	0.13	1.82	1.40	80.03	6.51	0.50	0.00	0.60	[Fe(Ni)] ₂ B	1.93
9	8.85	0.10	1.78	1.34	80.86	6.06	0.42	0.00	0.59	[Fe(Ni)] ₂ B	1.97
Включения в промежуточный слой											
10	0.00	12.48	0.24	0.61	15.20	58.29	12.63	0.00	0.55	$[Ni(Fe)]_xSi_y$	_
11	0.00	12.69	0.25	0.71	16.50	57.90	11.36	0.00	0.59	$[Ni(Fe)]_xSi_y$	—
12	0.00	12.55	0.22	0.68	16.38	58.61	10.96	0.00	0.60	$[Ni(Fe)]_xSi_y$	—
13	0.00	13.37	0.25	0.36	14.95	60.04	10.45	0.00	0.58	$[Ni(Fe)]_xSi_y$	—
14	0.00	2.68	0.25	0.23	6.20	14.18	75.86	0.00	0.60	Cu(Ni)	—

Таблица 1. Результаты качественного анализа шлифа борированного образца из высоконикелевого чугуна, (мас. %)

~

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика формирования электролизных боридных покрытий на чугуне "нирезист" состава (С – 3.0; Ni – 15.2; Cu – 7.6; Si – 2.0; Cr – 1.0; Mn – 1.0) в расплаве CaCl₂ + 3 мас. % B₂O₃, при температурах 800, 850 и 900°С и времени выдержки 2 и 3 часа. Установлено, что оптимальная толщина покрытия 65 ± 5 мкм (без сколов) получается при 850°С, плотности тока 40 мА/см² и времени экспозиции 2 часа.

Проведены металлографические, рентгенофазовые (XRD), микрорентгено-спектральные (SEM) исследования полученных покрытий. Определены их микротвердость, фазовый состав и оптимальная толщина. Установлено, что микротвердость поверхностного боридного слоя в 6 раз выше, чем у основы.

По установленному оптимальному режиму (850°С, 2 ч) выполнено борирование реальных деталей нефтяного насоса из чугуна "нирезист". Их испытания в реальных условиях эксплуатации показали, что стойкость к абразивному износу увеличилась, а коррозионная стойкость нет. Коррозионную стойкость боридного покрытия можно улучшить при помощи физических методов аморфизации поверхности.

Исследование выполнено с использованием приборных возможностей ЦКП "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН. Авторы благодарны Б.Д. Антонову за рентгенофазовый анализ покрытий, и А.А. Панкратову за проведение микрорентгеноспектрального (SEM) анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Covert R., Morrison J., Roehrig K. Properties and Applications of Ni-Resist and Ductile Ni-Resist Alloys. Nickel Development Institute, Reference Book, Series № 11018; 1998.
- 2. Hill V.L., Stapleton T.F. Method of Boronizing. United States patent US 3201286 CI. 148-6.11. Appl. 15.03.62; Publ.17.08.65.
- 3. Илющенко Н.Г., Плотникова А.Ф., Анфиногенов А.И., Беляева Г.И., Кожевников Г.Н., Ефремкин В.В., Плышевский Ю.С., Халиков Р.С., Кнышев Е.А. Расплав для борирования. Авторское свидетельство 533671 (СССР).
- Tohri A., Masayoshi M., Noboru K. Diffusion Layers of Steel Surfaces Immersed in Fused Borax Baths Containing Various Kinds of Additives // J. Japan Inst. Metals. 1975. 39. P. 247–255.
- 5. Fichtl W. Boronizing and its Practical Applications // Materials in Engineering. 1981. 2. P. 276–286.
- Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. Справочное пособие. Минск, 1981.
- Matiasovsky K., Chrenkova-Paneirova M., Fellner P. Electrochemical and Thermochemical Boriding in Molten Salts // Surface and Coatings Technology 1988. 35. P. 133–149.
- 8. Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Борирование сталей в ионных расплавах, Екатеринбург, 2001.
- Shurov N.I., Anfinogenov A.I., Chebykin V.V. et al. Transport Reactions in Salt Melts and their Applied Aspects // High Temperature Material Processes: An International Journal. 2002. 6. P. 101–108.
- Dearnley P.A., Bell T. Engineering the Surface with Boron based Materials // Surface Engineering. 1985. 3. P. 203–217.
- Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. М.: Физматлит, 2010.
- 12. Litoria A.K., Joshi A.A., Joshi M.D. Wearbehaviour of boronized and duplex-treated AISI 4140 steel against DLC-coated boronized AISI 4140 disc // Surface Engineering. 2019. **35**. № 4. P. 370–377.
- Hunger H.J., Trute G. Boronizing to Produce Wear-Resistant Surface Layers // Heat Treatment of Metals. 1994. 21. P. 31–39.
- Gaona-Martínez M.J., Alonso-Saavedra O.F., Ramírez-Ramírez J.H. Mechanical stability of boron-based coatings grown on Incoloy 909 superalloy by thermochemical diffusion // Surface Engineering. 2018. 34. № 7. P. 527–535.
- 15. Chernega S., Poliakov I., Krasovsky M. Wear Resistant Coatings On Based Boride Phases Formed In The Magnetic Field On Alloys // Machines. Technologies. Materials. 2017.11. № 2. P. 91–94.
- 16. Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Каримов К.Р. Термодиффузионное борирование в расплаве на основе хлорида кальция с добавкой оксида бора с применением реверсированного тока // Расплавы. 2016. № 4. С. 307–315.
- 17. Филатов Е.С., Шуров Н.И., Каримов К.Р., Никитина Е.В., Чухванцев Д.О. Исследование продуктов электролизного борирования поверхности инструментальных сталей с реверсированием тока в борсодержащем оксихлоридном расплаве на основе CaCl₂ // Расплавы. 2021. № 4. С. 338–353.

ELECTROLYTIC BORONIZING OF CORROSION-RESISTANT CAST IRON "NI-RESIST" IN MOLTEN SALTS

K.R. Karimov¹, Ye. S. Filatov^{1, 2}, N. I. Shurov¹

¹Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The process of thermodiffusion boronizing of the surfaces of the samples made of high strength corrosion-resistant nickel and copper-doped "Ni-Resist" cast iron in the borate melt was studied. The dependence of boride coating thickness on temperature and exposure time was determined. The boride coating was applied on the sample parts of oil pump made of "Ni-Resist" cast iron using the determined optimal boronizing regime. The samples corrosion resistance and wear- resistance to the abrasive wear under real pump operation conditions was experimentally tested. The wear-resistance increased by 5–6 times.

Keywords: high strength "Ni-Resist" cast iron, diffusion boronizing, application process, phase composition, sample parts, wear-resistance

REFERENCES

- 1. Covert R., Morrison J., Roehrig K. Properties and Applications of Ni-Resist and Ductile Ni-Resist Alloys. Nickel Development Institute, Reference Book, Series № 11018; 1998.
- 2. Hill V.L., Stapleton T.F. Method of Boronizing. United States patent US 3201286 CI. 148-6.11. Appl. 15.03.62; Publ.17.08.65.
- Ilushenko N.G., Plotnikova A.F., Anfinogenov A.I., Belyaeva G.I., Kozhevnikov G.N., Efremkin V.V., Plyshevskiy Yu.S., Khalikov R.S., Knyshev E.A. Rasplav dly borirovaniya [Boronizing melt], Patent 533671 (USSR), 1974. [In Russian].
- Tohri A., Masayoshi M., Noboru K. Diffusion Layers of Steel Surfaces Immersed in Fused Borax Baths Containing Various Kinds of Additives // J. Japan Inst. Metals. 1975. 39. P. 247–255.
- Fichtl W. Boronizing and its Practical Applications // Materials in Engineering. 1981. 2. P. 276– 286.
- 6. Voroshnin L.G. Borirovaniye promyshlennyk staley y chugunov [Boronizing of industrial steels and cast irons]: Ref. Manual. Minsk, Belarus, 1981. [In Russian].
- Matiasovsky K., Chrenkova-Paneirova M., Fellner P. Electrochemical and Thermochemical Boriding in Molten Salts // Surface and Coatings Technology 1988. 35. P. 133–149.
- Chernov Ya.B., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. Borirovaniye staley v ionnykh rasplavakh [Boronizing of steels in ionic melts]. Yekaterinburg, 2001. [In Russian].
- Shurov N.I., Anfinogenov A.I., Chebykin V.V. et al. Transport Reactions in Salt Melts and their Applied Aspects // High Temperature Material Processes: An International J. 2002. 6. P. 101–108.
- Dearnley P.A., Bell T. Engineering the Surface with Boron based Materials // Surface Engineering. 1985. 3. P. 203–217.
- Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Plastichnost borironannykh sloyev [Plasticity of boronized layers]. M.: Fizmatlit, 2010. [In Russian].
- 12. Litoria A.K., Joshi A.A., Joshi M.D. Wearbehaviour of boronized and duplex-treated AISI 4140 steel against DLC-coated boronized AISI 4140 disc // Surface Engineering. 2019. **35**. № 4. P. 370–377.
- Hunger H.J., Trute G. Boronizing to Produce Wear-Resistant Surface Layers // Heat Treatment of Metals. 1994. 21. P. 31–39.
- Gaona-Martínez M.J., Alonso-Saavedra O.F., Ramírez-Ramírez J.H. Mechanical stability of boron-based coatings grown on Incoloy 909 superalloy by thermochemical diffusion // Surface Engineering. 2018. 34. № 7. P. 527–535.
- 15. Chernega S., Poliakov I., Krasovsky M. Wear Resistant Coatings On Based Boride Phases Formed In The Magnetic Field On Alloys // Machines. Technologies. Materials. 2017.11. № 2. P. 91–94.
- 16. Termodiffuzionnoye borirovaniye v rasplave na osnove khlorida kal'tsiya s dobavkoy oksida bora s primeneniyem reversirovannogo toka [Thermo-diffusion bonding in melt based on potassium chloride containing boron oxide by applying reverse current] // Rasplavy. 2016. № 4. P. 307–315. [In Russian].
- 17. Filatov Ye.S., Shurov N.I., Karimov K.R., Nikitina Ye.V., Chukhvantsev D.O. Issledovaniye productov electrolyznogo borirovaniya poverkhnosti instrumentalnykh staley s reversirovaniyem toka v borosoderzhashem oksikhloridnom rasplave na osnove CaCl₂ [Study on the products of the electrolytic boronizing of surface instrumental steels using current reversion in the boron-containing oxide-chloride melt based on CaCl₂] // Rasplavy. 2021. № 4. P. 338–353. [In Russian].

УДК 544.653.22:669.215:544.227

СЕЛЕКТИВНОЕ АНОДНОЕ РАСТВОРЕНИЕ СПЛАВА Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05} В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ

© 2021 г. Л. В. Ситников^{*a*}, Н. П. Кулик^{*a*}, *, Н. И. Маркелова^{*b*}, Н. К. Ткачев^{*a*}, А. А. Панкратов^{*a*}, Н. И. Москаленко^{*a*}, Б. Д. Антонов^{*a*}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: n.p.kulik@gmail.com

> Поступила в редакцию 15.06.2021 г. После доработки 02.07.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Исследовано возникновение микропористых металлических структур при электрохимическом деаллоинге однофазного сплава $Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}$ в среде солевых расплавов: в эвтектике LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} при температуре 306°С, в CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30} + + 3 мол. % AgCl – при 510, 600, 700 и 815°С. На основании потенциодинамических кривых выбраны потенциалы для проведения электролиза. В результате селективного анодного растворения в потенциостатическом режиме получены типичные взаимно непрерывные структуры с размерами пор и лигаментов от 0.5 до 10 мкм. Возникновение пор можно проследить вплоть до 815° С, однако их удельная плотность на поверхности значительно уменьшается. Повышение температуры процесса вызывает огрубление или рекристаллизацию пористой структуры, размеры пор увеличиваются, селективность растворения серебра уменьшается. Практически полное его удаление из сплава достигнуто при наименьшей температуре 306°С в результате анодного растворения при потенциале 0.6 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ag/LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} + 3 мол. % AgCl).

Ключевые слова: селективное анодное растворение, сплавы золота, расплавленные соли, пористая структура

DOI: 10.31857/S0235010621060098

введение

С конца восьмидесятых годов прошлого столетия, когда все более широкое распространение стала получать сканирующая электронная микроскопия в материаловедении, продукты процесса коррозии сплавов оказались в центре внимания исследователей. Анодное селективное растворение, или электрохимический деаллоинг, проведенный в перколяционном режиме, как оказалось, приводит к формированию нанопористых металлов, которые за счет огромной удельной поверхности востребованы в различных областях современной технологии (катализе, энергетике, биомедицине, химическом анализе) [1, 2]. В этом отношении коррозионностойкое и обладающее высокой электропроводностью золото стало одним из самых интересных объектов для изучения [3, 4].

К настоящему времени накоплен большой экспериментальный материал по получению золота с взаимно непрерывной (bi-continious) структурой пор и лигаментов в водных растворах с помощью селективного анодного растворения из его сплавов с электрохимически более активными металлами [5–15]. Установлено, что тонкие поры (меньше 10 нм) удается сформировать, понижая температуру процесса (вплоть до –20°С) [11—15]. Увеличение температуры вызывает вызывает укрупнение лигаментов и пор, но сокращает время деаллоинга. С помощью термообработки образцов после деаллоинга (отжига при 300—800°С) возможно регулирование их морфологии и получение структур требуемого масштаба пористости [15—18]. Проведение селективного анодного растворения сплавов в среде высокотемпературных солевых расплавов позволяет избежать этой стадии и дает возможность изучить влияние температуры на его протекание и характеристики конечного продукта в широком температурном интервале, недоступном в водной среде и низкотемпературных ионных жидкостях. Однако посвященных этому публикаций чрезвычайно мало [19].

Цель настоящей работы — установить возможность селективного анодного растворения сплава $Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}$ в расплавах хлоридов щелочных металлов при повышении температуры от 306 до 815°С и определить влияние температурного режима на морфологию получаемых структур. Компоненты исследуемого сплава неограниченно растворяются друг в друге в твердом и жидком состоянии [20]. Добавка тугоплавкого палладия призвана затруднить поверхностную диффузию золота, которая приводит к укрупнению пор и лигаментов [21–24]. Разности электродных потенциалов металлов в расплавах собственных хлоридов достаточны, чтобы обеспечить селективный характер растворения серебра в расплавленных солях: эти величины равны 1.0 В для серебра и золота, 0.4 В — для серебра и палладия при 300°С и увеличиваются с температурой, составляя при 800°С — 1.2 и 0.6 В соответственно [25].

В качестве электролитов использовали эвтектики $CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30}$ и LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}, температура плавления которых составляет 480 и 260°C соответственно [26].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав Ag—Au—Pd получали сплавлением компонентов в лабораторной дуговой печи Centorr 5SA при температуре 3500°C в атмосфере аргона. Из отливки методом холодной прокатки изготавливали пластины толщиной 0.8 мм, из которых вырезали образцы (2×15 мм). Для аттестации сплава снимали дифрактограммы на рентгеновском аппарате Rigaku D/MAX-2200 VL/PC.

Эксперименты проводили в атмосфере аргона в трехэлектродной ячейке с платиновым противоэлектродом и хлоридсеребряным электродом сравнения в пористом алундовом чехле (Ag/эвтектический расплав + 3 мол. % AgCl). В рабочем отделении ячейки электролитами служили LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} при 306°C, CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30} + + 3 мол. % AgCl – при более высоких температурах. Хлорид серебра добавляли, чтобы избежать перенапряжения в первый момент электролиза. В расплаве, содержащем LiCl, при 306°C от этой добавки в рабочее отделение ячейки отказались, поскольку она могла приводить к солевой пассивации поверхности образующихся пор. Для приготовления электролита использовали переплавленные на воздухе хлориды калия, натрия и цезия марки "х. ч.". AgCl марки "ч. д. а." сушили при вакуумировании, постепенно повышая температуру до 350°C. LiCl был безводный квалификации "ч.". Рабочий электрод находился в полупогруженном состоянии.

С помощью комплекса Autolab 302N (Metrohm, Швейцария) снимали анодные потенциодинамические кривые сплава в расплаве $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ при 306°С и в расплаве $CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30} + 3$ мол. % AgCl при 510, 600, 700 и 815°С. После этого проводили электролиз в потенциостатическом режиме.

По окончании эксперимента электрод отмывали от солей дистиллированной водой, гидроксидом аммония и этанолом. Микрорентгеновский анализ поверхности электрода до и после экспериментов проводили на электронном микроскопе JSM-5900LV (Jeol, Япония).



Рис. 1. Анодные потенциодинамические кривые (*a*) и хроноамперограммы при потенциале 500 мВ (*б*) сплава Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05} в расплаве CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30} + 3 мол. % AgCl при температуре 510 (*I*), 600 (*2*), 700 (*3*), 815°C (*4*).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным диффракционного анализа исходный сплав был однофазным, состав его поверхности, определенный с помощью микрорентгеновского анализа, отвечал формуле Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}.

Потенциодинамические кривые сплава, снятые при различных температурах со скоростью развертки 10 мВ/с в расплаве эвтектики CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30} + 3 мол. % AgCl, показаны на рис. 1*а*. Эти кривые имеют гладкую форму, и лишь при 510°C обнаружилась волна, соответствующая анодному растворению серебра. Плотность тока на ней достигала максимума порядка 50 мА/см² вблизи потенциала 0.5 В. Этот потенциал и был выбран для деаллоинга в потенциостатическом режиме. На хроноамперограммах, полученных при потенциале 0.5 В, наблюдался мгновенный рост плотности тока (рис. 1 δ). Чем выше была температура эксперимента, тем большей величины достигала первоначальная плотность тока. Затем ее значение от 50-850 мA/см² уменьшалось резко в первые 30-100 секунд электролиза вследствие быстрого увеличения площади поверхности из-за образования микропор, после чего ход кривых становился более плавным. При 510 и 600°С на токовых кривых имеются пологие максимумы. Их появление, вероятно, связано с частичной блокировкой поверхности электрода хлоридом серебра, накапливающимся здесь при селективном растворении сплава. Наличие этого соединения на поверхности электрода после эксперимента и отмывания в воде (но не в NH₄OH) было подтверждено данными рентгенофазового анализа. При более высоких температурах затруднения в диффузии катионов серебра исчезают, плотность тока на хроноамперограммах монотонно убывает. Эта величина через 30-50 мин во всех случаях достигала постоянного значения (20–35 мА/см²).

В результате потенциостатического деаллоинга на поверхности образцов образовались поры микронного размера (рис. 2). Самые тонкие поры (1–5 мкм) сформировались при 510 и 600°С. С ростом температуры наблюдается закономерное укрупнение пор и лигаментов. Можно предположить, что при достаточно больших временах электрохимический процесс становится квазистационарным, включая стадии диффузии серебра из глубины сплава на поверхность, анодную реакцию с переносом его ионов в



Рис. 2. Поверхность сплава $Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}$ после деаллоинга в расплаве $CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30}$ + + 3 мол. % AgCl при потенциале 500 мВ. Температура: a - 510, $\delta - 600$, e - 700, $e - 815^{\circ}C$.

электролит, восходящую диффузию атомов золота с образованием лигаментов и параллельную рекристаллизацию металлической фазы.

В составе поверхностного слоя при температуре 510 и 600°С осталось около 10 мол. % серебра. Содержание Au и Pd варьировалось в пределах 60—80 и 7—18 мол. % соответственно. После деаллоинга при 700°С поверхностный слой содержал (в мол. %) около 72 Au, 16 Pd и до 12 Ag. В результате анодного растворения при 815°С образец изменил геометрическую форму: у параллелипипеда появилось узкое "горлышко" на трехфазной границе, а на поверхности, контактировавшей с расплавом, образовались трещины. Содержание остаточного серебра составило от 15 до 26 мол. %.

На рис. За приведена потенциодинамическая кривая сплава в расплаве LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} при 306°С. Растворение серебра из сплава начинается вблизи потенциала 0.46 В, максимум приходится на 0.75 В. Пик при 0.85 В, по-видимому, соответствует растворению палладия, при потенциале 1.14 В в расплав начинают переходить катионы золота.



Рис. 3. Анодная потенциодинамическая кривая (*a*) и хроноамперограмма при потенциале 600 мВ (*б*) сплава $Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}$ в расплаве $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ при 306°C.

Для потенциостатического деаллоинга выбрали потенциал 0.6 В. Хроноамперограмма представлена на рис. 36. Высокая первоначальная плотность тока к концу первого часа упала до 25 мА/см², а затем вышла постоянную величину "10 мА/см². За 6600 секунд на поверхности металла сформировались поры (рис. 4*a* и 46) размером 0.5–3 мкм. Внутри образца, на его сколе, обнаружены поры немного большего размера (рис. 4*e* и 4*e*). Серебра в образце практически не осталось, ни на поверхности, ни внутри; содержание Au составило (в мол. %) 88 на поверхности, 94 в глубине, Pd – 12 и 6 соответственно.

Условия деаллоинга и характеристики полученных продуктов приведены в табл. 1. Наиболее тонкая структура образована при самой низкой температуре, но и в этом случае для нее характерен микронный масштаб. Это вполне согласуется с закономерностью, установленной в работе [27] при отжиге нанопористого палладия. Если приведенная температура термической обработки ($T/T_{nл Pd}$) увеличивалась от 0.3 от до 0.5, размер пор возрастал от 30 до 1300 нм. В наших экспериментах температура деаллоинга варьировалась в пределах 0.4–0.8 $T/T_{nл Au}$. Содержание палладия в исходном сплаве, по-видимому, было недостаточным, чтобы заметно уменьшить размер пор и лигаментов. Интересный факт обогащения поверхности палладием по сравнению с объемом образца, подвергнутого деаллоингу при 306°С, требует дальнейшего изучения.

Электролит	t,°C	Время, с	Сост и скола	ав поверхн а* сплава,	Размер, мкм		
			Ag	Au	Pd	пор	связок
	306	6600	≈0	88	12	0.5-3	1-3
$LiCi_{0.57}CSCi_{0.26}KCi_{0.17}$			≈0*	94*	6*	1-5*	2-5*
	510	1800	7-12	60-73	15-18	1-5	2-10
CsCl _{0.455} KCl _{0.245} NaCl _{0.30} +	600	3000	10-13	71-80	7-16	1-5	0.5 - 5
+ 3 мол. % AgCl	700	1800	9-12	71-75	14-18	2-8	1-8
	815	2400	15-26	22-64	6-15	2-10	2-20

Таблица 1. Условия и результаты потенциостатического деаллоинга сплава Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05} в эвтектических расплавах хлоридов щелочных металлов



Рис. 4. Поверхность (*a*, δ) и скол (*в*, *г*) образца сплава Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05} после деаллоинга в расплаве LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} при 306°C при потенциале 600 мВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен электрохимический деаллоинг сплава Ag–Au–Pd в среде расплавленных солей в интервале температур от 306 до 815°С. В потенциостатическом режиме получены металлические структуры с размером пор и лигаментов от 0.5 до 10 микрометров. Возникновение пор можно проследить вплоть до 815°С, однако их удельная плотность на поверхности значительно падает. При этой же температуре появляются признаки коррозионного разрушения образца.

Увеличение температуры процесса вызывает огрубление или рекристаллизацию пористой структуры в соответствии с известной закономерностью [27]: размеры пор увеличиваются до микронного размера, если отношение температуры, при которой выдерживается пористый металл, к температуре его плавления ($T/T_{пл}$) составляет более 0.4.

С понижением температуры деаллоинга увеличивается селективность растворения серебра. Практически полное его удаление из сплава достигнуто при 306°С в результате анодного растворения при потенциале 0.6 В относительно хлоридсеребряного электрода сравнения (Ag/LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} + 3 мол. % AgCl).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 20-03-00267а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Gan Y.X., Zhang Y., Gan J.B. // AIMS Materials Science. 2018. **5**. № 6. P. 1141–1183. https://doi.org/10.3934/matersci.2018.6.1141
- Weissmüller J., Sieradzki K. // MRS Bulletin. 2018. 43. P. 14–19. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.299
- 3. Seker E., Reed M.L., Begley M.R. // Materials. 2009. 2. P. 2188–2215. https://doi.org/10.3390/ma2042188
- 4. Graf M., Roschning B., Weissmuller J. // Journal of The Electrochemical Society. 2017. 164. № 4. P. 194–200. https://doi.org/10.1149/2.1681704jes
- 5. Snyder J., Livi K., Erlebacher J. // J. Electrochem. Soc. 2008. **155**. P. 464. https://doi.org/10.1149/1.2940319
- Dursun A., Pugh D.V., Corcoran S.G. // J. Electrochem. Soc. 2003. 150. P. B355–B360. https://doi.org/10.1149/1.1580824
- Zhang Q., Wang X., Qi Z., Wang Y., Zhang Z. // Electrochimica Acta. 2009. 54. P. 6190–619. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.089
- Zhang Q., Zhang Z. // Phys.Chem. 2010. 12. P. 1453–1472. https://doi.org/10.1039/b919313h
- 9. Sun Y., Balk T.J. // Scripta Mater. 2008. **58**. P. 727–730. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.12.008
- Okman O., Kysar J.W. // J. Alloys and Compounds. 2011. 509. P. 6374–6381. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.115
- Zhang Z., Wang Y., Wang Y., Wang X., Qi Z., Ji H., Zhao C. // Scripta Materialia. 2010. 62. P. 137–140. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.10.018
- Qian L.H., Chen M.W. // Applied physics letters. 2007. 91. P. 083105. https://doi.org/10.1063/1.2773757
- Xu J., Wang Y., Zhang Z. // Phys. Chem. 2012. 116. P. 5689–5699. https://doi.org/10.1021/jp210488t
- Zhang Z., Zhang C., Sun J., Kou T. // RSC Advances. 2012. 2. P. 4481–4489. https://doi.org/10.1039/c2ra20087b
- Senior N.A., Newman R.C. // Nanotechnology. 2006. 17. P. 2311–2316. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/9/040
- Seker E., Gaskins J., Bart-Smith H., Zhu J., Reed M., Zangari G., Kelly R., Begley M. // Acta Mater. 2007. 55. P. 4593–4602. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.018
- Hakamada M., Mabuchi M. // Journal of Materials Research. 2009. 24. P. 301–304. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0037
- Detsi E., Van de Schootbrugge M., Punzhin S., Onck P.R., De Hosson J.T.M. // Scripta Materialia. 2011. 164. P. 319322. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.023
- Ситников Л.В., Кулик Н.П., Ткачев Н.К., Панкратов А.А., Малков В.Б., Ивенко В.М., Молчанова Н.Г., Москаленко Н.И., Антонов Б.Д. Селективное анодное растворение сплавов золота в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия, калия, натрия // Расплавы. 2018. № 4. С. 463–475.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. 1. С. 18, 72, 383.
- 21. Wang Y., Xu J., Wu B. // Phys.Chem. 2013. 15. P. 5499. https://doi.org/10.1039/c3cp44398a
- 22. Gao P., Zhu Zh., Ye X., Wu Y., Jin H., Volinsky A.A., Qiao L., Su Y. // Scripta Materialia. 2016. 113. P.6870. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.006
- Snyder J., Asanithi P., Dalton A.B., Erlebacher J. // Adv. Mater. 2008. 20. P. 4883–4886. https://doi.org/10.1002/adma.200702760
- 24. Vega A.A., Newman R.C. // Journal of The Electrochemical Society. 2014. 161. № 1. C1–C10. https://doi.org/10.1149/2.003401jes
- 25. Пакет прикладных программ HSCChemistry 7.0.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. Справочник / под ред. Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А. М.: Химия. 1977. С. 136.
- Hakamada M., Mabuchi M. // Journal of Alloys and Compounds. 2009. 479. P. 326–329. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.078

SELECTIVE ANODIC DISSOLUTION OF Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}ALLOY IN ALKALI METAL CHLORIDE MELTS IN A WIDE TEMPERATURE RANGE

L. V. Sitnikov¹, N. P. Kulik¹, N. I. Markelova², N. K. Tkachev¹, A. A. Pankratov¹, N. I. Moskalenko¹, B. D. Antonov¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The formation of microporous metallic structures during the electrochemical dealloing of a single-phase $Ag_{0.58}Au_{0.37}Pd_{0.05}$ alloy in a salt melt medium: in the $LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17}$ eutectic at a temperature of 306°C, in $CsCl_{0.455}KCl_{0.245}NaCl_{0.30} + 3 \mod \% AgCl - at 510$, 600, 700 and 815°C. Based on potentiodynamic curves, potentials for electrolysis were selected. Because of selective anodic dissolution in the potentiostatic mode, typical mutually continuous structures with pore and ligament sizes from 0.5 to 10 µm were obtained. The appearance of pores can be traced up to 815°C, but their specific density on the surface drops significantly. An increase in the temperature of the process causes coarsening or recrystallization of the porous structure, the pore sizes increase, and the selectivity of silver dissolution decreases. It's almost complete removal from the alloy was achieved at the lowest temperature of 306°C as a result of anodic dissolution at a potential of 0.6 V relative to the silver chloride reference electrode (Ag/LiCl_{0.57}CsCl_{0.26}KCl_{0.17} + 3 mol % AgCl).

Key words: selective anodic dissolution, gold alloys, molten salts, porous structure

REFERENCES

- 1. Gan Y.X., Zhang Y., Gan J.B. // AIMS Materials Science. 2018. 5. № 6. P. 1141–1183. https://doi.org/10.3934/matersci.2018.6.1141
- Weissmüller J., Sieradzki K. // MRS Bulletin. 2018. 43. P. 14–19. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.299
- Seker E., Reed M.L., Begley M. R. // Materials. 2009. 2. P. 2188–2215. https://doi.org/10.3390/ma2042188
- 4. Graf M., Roschning B., Weissmuller J. // J. Electrochemical Society. 2017. **164**. № 4. P. 194–200. https://doi.org/10.1149/2.1681704jes
- Snyder J., Livi K., Erlebacher J. // J. Electrochem. Soc. 2008. 155. P. 464. https://doi.org/10.1149/1.2940319
- Dursun A., Pugh D.V., Corcoran S.G. // J. Electrochem. Soc. 2003. 150. P. B355–B360. https://doi.org/10.1149/1.1580824.
- Zhang Q., Wang X., Qi Z., Wang Y., Zhang Z. // Electrochimica Acta. 2009. 54. P. 6190–619. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.089
- Zhang Q., Zhang Z. // Phys.Chem. 2010. 12. P. 1453–1472. https://doi.org/10.1039/b919313h
- Sun Y., Balk T.J. // Scripta Mater. 2008. 58. P. 727–730. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.12.008
- Okman O., Kysar J.W. // J. Alloys and Compounds. 2011. 509. P. 6374–6381. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.115
- Zhang Z., Wang Y., Wang Y., Wang X., Qi Z., Ji H., Zhao C. // Scripta Materialia. 2010. 62. P. 137–140. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.10.018
- Qian L.H., Chen M.W. // Applied physics letters. 2007. 91. P. 083105. https://doi.org/10.1063/1.2773757
- Xu J., Wang Y., Zhang Z. // Phys. Chem. 2012. 116. P. 5689–5699. https://doi.org/10.1021/jp210488t
- Zhang Z., Zhang C., Sun J., Kou T. // RSC Advances. 2012. 2. P. 4481–4489. https://doi.org/10.1039/c2ra20087b
- Senior N.A., Newman R.C. // Nanotechnology. 2006. 17. P. 2311–2316. https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/9/040
- Seker E., Gaskins J., Bart-Smith H., Zhu J., Reed M., Zangari G., Kelly R., Begley M. // Acta Mater. 2007. 55. P. 4593–4602. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.03.018
- Hakamada M., Mabuchi M. // J. Materials Research. 2009. 24. P. 301–304. https://doi.org/10.1557/JMR.2009.0037.

- Detsi E., Van de Schootbrugge M., Punzhin S., Onck P.R., De Hosson J.T.M. // Scripta Materialia. 2011. 164. P. 319322.
 - https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.10.023
- Sitnikov L.V., Kulik N.P., Tkachev N.K., Pankratov A.A., Malkov V.B., Ivenko V.M., Molchanova N.G., Moskalenko N.I., Antonov B.D. [Selective anode dissolution of gold alloys in a molten eutectic mixture of cesium, potassium, sodium chlorides] // Rasplavy. 2018. № 4. P. 463–475. [In Russian].
- Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem: Spravochnik [Diagrams of the state of double metal systems: Handbook] / ed. Lyakishev N.P. M.: Mashinostroeniye. 1996. 1. P. 18, 72, 383. [In Russian].
- 21. Wang Y., Xu J., Wu B. // Phys.Chem. 2013. 15. P. 5499. https://doi.org/10.1039/c3cp44398a
- 22. Gao P., Zhu Zh., Ye X., Wu Y., Jin H., Volinsky A.A., Qiao L., Su Y. // Scripta Materialia. 2016. 113. P. 6870.
 - https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.10.006
- 23. Snyder J., Asanithi P., Dalton A.B., Erlebacher J. // Adv. Mater. 2008. 20. P. 4883–4886. https://doi.org/10.1002/adma.200702760
- 24. Vega A.A., Newman R.C. // J. Electrochemical Society. 2014. 161. № 1. C1–C10. https://doi.org/10.1149/2.003401jes
- 25. HSCChemistry 7.0.
- Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynyye sistemy. Spravochnik [Diagrams of fusibility of salt systems. Ternary systems. Handbook] / ed. Posypaiko V.I. and Alekseeva E.A. M.: Khimiya. 1977. P. 136. [In Russian].
- Hakamada M., Mabuchi M. // J. Alloys and Compounds. 2009. 479. P. 326–329. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.12.078

УДК 541.123.2.034.6—143

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ СЕРЕБРА В КАЛИИ

© 2021 г. В. М. Ивенко^{а, *}, В. Ю. Шишкин^а

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: V. Ivenko@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 10.06.2021 г. После доработки 19.06.2021 г. Принята к публикации 12.07.2021 г.

Используя данные по растворимости серебра в калии и уравнение Шредера, были получены значения коэффициентов активности серебра и парциальная энтальпия смешения серебра и его парциальная избыточная энтропия.

Ключевые слова: расплавы, серебро, коэффициенты активности, парциальные термодинамические свойства, калий

DOI: 10.31857/S0235010621060050

Растворимость металлов в жидких щелочных металлах изучена недостаточно. Это вызвано как заметной агрессивностью щелочных металлов, так и их летучестью, что требует подбора материалов невзаимодействующих с щелочными и с исследуемыми металлами, и изготовления герметичных, находящихся в изотермических условиях, приборов [1]. В настоящее время для растворов серебра в калии кроме нашей работы по растворимости серебра [2], имеется работа по растворимости многих металлов в жидких щелочных металлах при одной температуре – 873 К [3], значение растворимости из которой для этой температуры совпадают с нашими данными [2]. Имеется работа А. Пелтона [4], который предположил растворимость Ag в K, равной 1 мол. % серебра при температуре плавления серебра. По нашим данным для температуры меньше температуры плавления на 31°С растворимость серебра больше 8 мол. %. Также имеется в литературе (построенная по данным А. Пелтона в программе FactSage 8.1) фазовая диаграмма Ag–K [5]. Кроме фазовой диаграммы программа FactSage 8.1 рассивает и термодинамические характеристики растворов.

Нами для расчета термодинамических функций растворенного серебра было использовано уравнение Шредера [6], используемое Козиным Л.Ф. для нахождения термодинамических функций растворов металлов в ртути. Уравнение выведено для идеальных растворов в предположении независимости энтальпии плавления растворяемого металла от температуры.

$$\ln N_{\rm Ag} = \Delta H_{\rm nnAg} / R \cdot (1/T_{\rm nnAg} - 1/T). \tag{1}$$

В уравнение Шредера для идеальной растворимости серебра входят две константы, взятые из работы [7]. $\Delta H_{\text{плАg}} = 11296 \,\text{Дж/моль}, T_{\text{плAg}} = 1234.93 \,\text{K}$ и универсальная газовая постоянная $R = 8.31441 \,\text{Дж/(моль} \cdot \text{K})$.

Данные по растворимости серебра в калии из работы [2] и данные, рассчитанные по уравнению Шредера, приведены в табл. 1. Там же приведены значения коэффициентов активности серебра, рассчитанные как отношения значений растворимости в идеальных растворах к значениям растворимости в реальных растворах.

$$N_{\rm Ag}$$
ид. p-p/ $N_{\rm Ag} = y_{\rm Ag}$. (2)

<i>T</i> , C	N _{Ag} (мол. доля)	$\ln(N_{\rm Ag})$	<i>Т</i> , К	1/T	ln(N _{Ag}) ид. p-p	N _{Ag} ид. p-p	<i>y</i> Ag	$\ln(y_{Ag})$
500	0.00695	-4.9697	773.16	0.001293	-0.657122	0.5183	74.64	4.31261
550	0.00896	-4.7145	823.16	0.001215	-0.550376	0.5767	64.34	4.16413
600	0.01285	-4.3547	873.16	0.001145	-0.455856	0.6339	49.35	3.89887
650	0.01859	-3.9851	923.16	0.001083	-0.371575	0.6896	37.10	3.61354
700	0.02620	-3.6421	973.16	0.001028	-0.295955	0.7438	28.39	3.34616
750	0.03567	-3.3336	1023.16	0.000977	-0.227725	0.7963	22.33	3.10583
800	0.04700	-3.0577	1073.16	0.000932	-0.165853	0.8472	18.03	2.89180
850	0.06019	-2.8102	1123.16	0.00089	-0.109490	0.8963	14.89	2.70072
900	0.07525	-2.5870	1173.16	0.000852	-0.057931	0.9437	12.54	2.52902
930	0.08518	-2.4630	1203.16	0.000831	-0.029052	0.9714	11.40	2.43397
961.8	0.09643	-2.3389	1234.96	0.00081	0.000027	1.0000	10.37	2.33894

Таблица 1. Значения растворимости серебра в калии из работы [2] и рассчитанная по уравнению Шредера

Вид зависимостей идеальной и экспериментальной растворимости серебра в калии от температуры показан на рис. 1. Видно, что в идеальном растворе серебра растворяется больше. Рассчитанные по ур. (2) значения коэффициента активности серебра логарифмировали и получали зависимость логарифма коэффициента активности серебра от температуры.

Из рис. 2 видно, что наиболее сильно отличаются от аппроксимирующей прямой значения коэффициента активности серебра при низких температурах.

Значения логарифма коэффициента активности серебра от температуры можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\ln(yAg) = 4322.6 \cdot 1/T - 1.1327 \cdot R^2 = 0.9924.$$
(3)

Коэффициент активности серебра связан с парциальными избыточными термодинамическими функциями следующим образом:

$$\Delta \overline{G}_{\mu_{36}Ag} = R \cdot T \cdot \ln y_{Ag} = \Delta \overline{H}_{Ag} - T \cdot \Delta \overline{S}_{\mu_{36}Ag}, \tag{4}$$

$$\ln y_{Ag} = \Delta \overline{H}_{Ag} / (R \cdot T) - \Delta \overline{S}_{\mu_{3} \delta Ag} / R.$$
(5)



Рис. 1. Зависимость растворимости серебра в идеальном и реальном растворах от температуры.



Рис. 2. Зависимость коэффициента активности серебра, растворенного в калии, от температуры.

Используя ур. (3) и (5), можно рассчитать $\Delta \overline{H}_{Ag}$ и $\Delta \overline{S}_{из6Ag}$. Они соответственно равны: $\Delta \overline{H}_{Ag} = 35941 \ \text{Дж/моль}$ и $\Delta \overline{S}_{из6Ag} = 9.4186 \ \text{Дж/(моль} \cdot \text{K}).$

выводы

Используя экспериментальные данные по растворимости серебра в калии и уравнение Шредера для этих растворов, были рассчитаны коэффициенты активности серебра.

Получено аппроксимирующее уравнение для температурной зависимости коэффициента активности серебра.

Используя уравнение Шредера, были рассчитаны парциальная энтальпия смешения серебра и парциальная избыточная энтропия серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ивенко В.М. Исследование взаимодействия серебра и меди с расплавами К-КСІ и К-КІ // Расплавы. 2008. № 6. С. 32–39.
- 2. Ивенко В.М., Шишкин В.Ю. Растворимость твердого серебра в жидком калии // Расплавы. 2020. № 2. С. 205–207.
- Borgstedl H.U., Guminski C. Solubilities and Solutions Chemistry in Liguid Alkali Metals // Monatshefte fur Chemie. 2000. 131. P. 917–930.
- 4. Pelton A.D. The Ag–K (Silver–Potassium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. 7. № 3. P. 223.
- 5. FactSage 8.1. https://www.factsage.com/.
- 6. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Алма-ата: Наука Казахской ССР, 1973.
- 7. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim. 1995.

THERMODYNAMIC PROPERTIES OF SOLUTIONS OF SILVER IN POTASSIUM

V. M. Ivenko¹, V. Yu. Shishkin¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

Using the data on the solubility of silver in potassium and the Schroeder equation, the values of the activity coefficients of silver and the partial enthalpy of mixing of silver and its partial excess entropy were obtained.

Keywords: melts, silver, activity coefficients, partial thermodynamic properties, potassium

REFERENCES

- Ivenko V.M. Issledovaniye vzaimodeystviya serebra i medi s rasplavami K-KCl i K-KI [Study of the interaction of silver and copper with K-KCl and K-KI melts] // Rasplavy. 2008. № 6. P. 32– 39. [In Russian].
- 2. Ivenko V.M., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' tverdogo serebra v zhidkom kalii [Solubility of solid silver in liquid potassium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 205–207. [In Russian].
- Borgstedl H.U., Guminski C. Solubilities and Solutions Chemistry in Liguid Alkali Metals // Monatshefte fur Chemie. 2000. 131. P. 917–930.
- 4. Pelton A.D. The Ag–K (Silver–Potassium) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. 1986. 7. № 3. P. 223.
- 5. FactSage 8.1. https://www.factsage.com/.
- Kozin L.F. Amal'gamnaya pirometallurgiya [Amalgam pyrometallurgy]. Alma-ata: Nauka Kazakhskoy SSR, 1973. [In Russian].
- 7. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim. 1995.

УДК 541.13

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА ПЛАТИНЕ В РАСПЛАВАХ LICI–KCI и LICI–KCI–Li₂O

© 2021 г. А. Р. Муллабаев^{а, *}, В. А. Ковров^а, Н. Г. Молчанова^а, Ю. П. Зайков^{а, b}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^b Уральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: albert_06@mail.ru

> Поступила в редакцию 28.05.2021 г. После доработки 18.06.2021 г. Принята к публикации 01.07.2021 г.

Исследованы анодные процессы на платиновом электроде в расплавах 80LiCl–20KCl и 80LiCl–20KCl + Li₂O (мол. %) в зависимости от температуры методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза. Результаты экспериментов в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li₂O показали, что платина начинает анодно растворяться с образованием ионов Pt²⁺ при потенциале 3.14 В и температуре 550°C, и при потенциала 3.04 В относительно Li⁺/Li при 650°C. В расплавах с добавкой Li₂O при потенциалах 2.40–2.43 В относительно Li⁺/Li происходит двухстадийное окисление платины с образованием Li₂PtO₃ со скоростью 4.96 мг/см² · ч. Скорость образования Li₂PtO₃ и выход по току кислорода при потенциале 2.8 В относительно Li⁺/Li и температуре 650°C составляют 23.5 мг/см² · ч и 96.15% соответственно Увеличение температуры электролита приводит к потерям анодного материала.

Ключевые слова: оксидно-галогенидные расплавы, анодные процессы, платиновый анод, хлорид лития, оксид лития

DOI: 10.31857/S0235010621060074

введение

Расплавы галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов широко используются для электрохимического восстановления различных металлов из их оксидов. В этом методе щелочной или щелочноземельный металл, получаемый на катоде, восстанавливает оксид восстанавливаемого металла. На практике чаще всего пользуются расплавами хлоридов щелочных металлов. Анодным материалом в этих расплавах является графит [1]. Электролизные испытания углеродных материалов в оксидно-хлоридных расплавах показали, что их использование в качестве анода возможно [2, 3], но образование карбонат-иона в расплаве LiCl–Li₂O неизбежно приводит к образованию углерода на катоде, что сопровождается снижением катодного выхода по току и загрязнением целевого продукта углеродом.

В качестве кандидатных материалов инертных анодов для электролиза оксидно-галогенидных расплавов в последние годы рассматриваются металлические электроды, оксиды металлов и их смеси. Практически все исследованные металлические аноды, изготовленные из индивидуальных металлов, таких как железо, никель, медь, хром, и из сплавов на их основе (за исключением некоторых благородных металлов), являются нестойкими в атмосфере кислорода при высокой температуре [4–7]. Продукты коррозии анода загрязняют электролит и катодный продукт. Известно успешное применение платины как инертного анода при получении алюминия в расплавах на основе KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃. В работах [8, 9] показана инертность платины как анодного материала, и высокая стабильность работы в условиях электролиза (750°С и больше), а также высокие рабочие плотности тока [10]. В большинстве работ по пирохимической переработке окисленного ядерного топлива в среде LiCl–Li₂O практически всегда используются аноды из платины [11–14]. Следует отметить, что данные разных авторов о природе анодных процессов на платине в расплавах LiCl–KCl–Li₂O значительно расходятся, а влияние температуры на анодные процессы изучены мало. Хорошо известно, что снижение температуры процесса электролиза приводит к увеличению коррозионной стойкости анодных материалов. Добавка KCl в расплав LiCl–Li₂O в количестве 20 мол. % снижает температуру ликвидуса почти на 100°С, при этом растворимость оксида лития в расплаве при 550°С согласно работам [15–17] имеет значительную величину.

Целью настоящей работы являлось исследование анодных процессов на платине в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) с добавкой Li₂O в зависимости от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все операции, связанные с подготовкой реагентов к работе, и экспериментальные исследования проводили в аргоновом перчаточном боксе "Спекс ГБ" (ЗАО "Спектроскопические системы", РФ) с контролируемой атмосферой ($H_2O < 5$ ppm, $O_2 < 10$ ppm). KCl (99.8 мас. %, ООО "Михайловский завод химических реактивов", РФ) предварительно переплавляли в стеклоуглеродном тигле. LiCl (99.5 мас. %, FMC, Великобритания) перед использованием тщательно сушили при нагревании под вакуумом. После сушки LiCl переплавляли в стеклоуглеродном стакане. Сухие и переплавленные реагенты очищали от примесей методом зонной перекристаллизации. После очистки LiCl и KCl имели чистоту 99.90 и 99.95 мас. % соответственно. Li₂O (99.5 мас. %, Alfa Aesar) очистке не подвергали. Готовые к работе реагенты хранили в аргоновом перчаточном боксе.

Изучение анодных процессов в расплавах LiCl–KCl–Li₂O проводили методом циклической вольтамперометрии. Электрохимическая ячейка представляла собой кварцевую пробирку с газоходом для подачи газа (Ar 99.999%). Сверху пробирку герметично закрывали фторопластовой пробкой, в которой были изготовлены порты для ввода электродов. К нижней части пробки прикрепляли теплоотражающие экраны, изготовленные из листового никеля (марка НП2). Контейнером для расплава служил тигель из MgO. Все керамические изделия перед экспериментами прокаливали при 1000°С для удаления влаги и хранили в аргоновом перчаточном боксе. Газ из ячейки откачивали с помощью мембранного компрессора и подавали в автоматический регулятор парциального давления кислорода Zirconia-M (ООО "Исследовательские Технологии", РФ). Автоматический регулятор парциального давления кислорода работал в режиме измерения концентрации молекулярного кислорода в газовой фазе.

В качестве рабочего электрода для поляризационных исследований использовали платиновую проволоку диаметром 1.00 мм (чистота 99.99%, ОАО "РЗ ОЦМ", РФ). Трехфазную границу (платина—расплав—газ) платинового электрода изолировали фрагментом керамической трубки из MgO длиной 50 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно свинцового электрода сравнения, представляющего собой металлический свинец (марка C0), находящийся под слоем расплава (LiCl–KCl)_{эвт}— 30 мол. % PbCl₂. Контейнером для электрода сравнения служил чехол из MgO. Потенциалосъемником служила молибденовая проволока (марка MЧ), экранированная от контакта с хлоридным расплавом керамической трубкой из MgO. Потенциал электро-



Рис. 1. Катодная кривая на молибдене в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li₂O, температура 650°C, скорость развертки потенциала 0.1 B/c.

да сравнения калибровали относительно потенциала выделения лития на молибденовом электроде в исследуемом расплаве.

Противоэлектродом служил расплавленный свинец (марка C0), помещенный в чехол из керамики MgO. В чехле над расплавленным свинцом имелись сквозные отверстия для доступа электролита к электроду. Токоподвод к свинцу – молибденовая проволока, изолированная от расплава трубкой из MgO. Такая конструкция противоэлектрода обеспечивала выделение лития в катодном процессе только на границе свинец–солевой расплав с образованием сплава Pb–Li.

Для измерения температуры расплава использовали образцовую термопару типа ППО Pt—Pt(10% Rh) в никелевом чехле. Во всех измерениях колебания температуры электролита не превышали $\pm 3^{\circ}$ C. Поляризационные исследования проводили с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT-302N (Metrohm, Нидерланды).

Навески реагентов взвешивали на аналитических весах Shimadzu AX200 в аргоновом перчаточном боксе и там же помещали в стакан из MgO. Собранную в аргоновом боксе герметичную ячейку помещали в реторту бокса. Ячейку нагревали до температуры 550 или 650°С. После достижения температуры 550 или 650°С (по показаниям терморегулятора) в расплав погружали термопару и точно устанавливали температуру. После стабилизации температуры расплав оставляли на 1 ч для растворения Li₂O.

Концентрацию Li_2O в пробах расплавов определяли методом кислотно-основного титрования с потенциометрической индикацией конечной точки титрования. Элементный анализ подготовленных реагентов проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Рент-генофазовый анализ был выполнен на приборе Miniflex 600 (Rigaku, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Поляризационные измерения в расплаве 80LiCl-20KCl (мол. %) без добавки Li₂O

Поляризационные измерения в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %), не содержащем Li₂O, проводили методом циклической вольтамперометрии. На рис. 1 показана катодная кривая, снятая для калибровки электрода сравнения на молибдене в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) при температуре 650°C. На графике, представленном на рис. 1, наблюдается резкое увеличение тока в катодной области при потенциале –2.23 В от-



Рис. 2. Анодная кривая, снятая на Pt в расплаве 80LiCl–20KCl (мол. %) без добавки Li₂O, температура 650°C. Скорость развертки потенциала 0.1 В/с.

носительно свинцового электрода сравнения, связанное с выделением металлического лития на электроде согласно уравнению (1):

$$\mathrm{Li}^{+} + e = \mathrm{Li}^{0}.$$
 (1)

При обратной развертке потенциала происходит растворение металлической фазы лития по уравнению (2):

$$\mathrm{Li} - e = \mathrm{Li}^+. \tag{2}$$

Таким образом, потенциал свинцового электрода сравнения относительно потенциала металлического лития составляет 2.24 В. Следует отметить, что используемый в этом исследовании электрод сравнения отличается высокой стабильностью и воспроизводимостью потенциала. В данной работе все потенциалы представлены относительно пары Li⁺/Li.

Ниже представлены суммарные уравнения реакций, которые могут протекать в электрохимической ячейке при электролизе расплава на основе LiCl с платиновым анодом, а также стандартные потенциалы этих реакций при температуре 650°С, которые были рассчитаны из термодинамических данных [18]:

$$Pt + 2LiCl = PtCl_2 + 2Li \quad E_{650} = 3.080 \text{ B},(3) \tag{3}$$

$$Pt + 3LiCl = PtCl_3 + 3Li \quad E_{650} = 3.231 \text{ B},$$
(4)

$$Pt + 4LiCl = PtCl_4 + 4Li \quad E_{650} = 3.323 \text{ B.}$$
(5)

Анодная кривая, снятая на платине в расплаве 80LiCl-20KCl (мол. %), представлена на рис. 2. В области потенциала около 3.0 В наблюдается резкое увеличение тока, связанное с электрохимическим растворением платины по реакции (3), поскольку на аноде в первую очередь, будет протекать электродный процесс с наиболее электроотрицательным потенциалом. При обратной развертке потенциала наблюдается катодная волна при 3.04 В, обусловленная восстановлением ионов Pt^{2+} до металлической Pt.

Потенциал растворения платины по реакции (4) с образованием PtCl₂, рассчитанный из термодинамических данных, составляет 3.04 В при температуре 650°С. Потен-



Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, снятые на Pt электроде в расплаве 80LiCl–20KCl + 1.58Li₂O (мол. %) при температуре 650°C. Скорость развертки потенциала (B/c) указана в легенде графика.

циал анодного растворения Pt, определенный из поляризационных измерений, составил 3.05 В, что хорошо согласуется с расчетным значением.

В расплаве 80LiCl-20KCl (мол. %) при температуре 550°С получены аналогичные кривые для анодного растворения платины и катодного восстановления лития. Потенциал растворения платины, рассчитанный из термодинамических данных, и определенный экспериментально, составляет 3.13 и 3.14 В соответственно.

Анодный процесс на платине в расплаве 80LiCl-20KCl (мол. %) с добавкой Li₂O

Анодное поведение платины в расплавах 80 LiCl-20 KCl с добавкой $1.6 \text{Li}_2 O$ (мол. %) было исследовано методом циклической вольтамперометрии. Типичные циклические вольтамперограммы, полученные на платиновом электроде при температурах 650 и 550° С, показаны на рис. 3 и 4.

Циклические вольтамперограммы, снятые на платиновом электроде при 650 и 550° С в расплаве $80LiCl-20KCl + 1.58Li_2O$ (мол. %), имеют схожий вид. На всех вольтамперограммах при прямой и обратной развертках потенциала наблюдается несколько пиков. В работах [11, 12, 19, 20] сообщалось об их природе. Согласно данным этих работ, пики 1 и 2 соответствуют следующим электродным реакциям:

Pt + 3O^{2−} + 2Li⁺ – 4
$$e \to Li_2$$
PtO₃ (пик 1),(6) (6)

$$2Li_2O - 4e = O_2 + 4Li^+ (пик 2).$$
(7)

В данном исследовании природу пиков 1 и 2 устанавливали с помощью потенциостатического электролиза при соответствующем потенциале пика тока. Потенциостатический электролиз при потенциале пика 1 (2.41 В относительно пары Li⁺/Li) проводили на Pt электроде в виде пластины в расплаве 80LiCl-20KCl + 2.29Li₂O (мол. %)



Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, снятые на Pt в расплаве 80LiCl-20KCl + 1.64Li₂O (мол. %) при температуре 550°C. Скорость развертки потенциала (B/c) указана в легенде графика.

в течение 15 часов при температуре 650°С. В результате потенциостатического электролиза на платиновом аноде была получена рыхлая желтая пленка, непрочно связанная с подложкой. Фотографии платинового анода после электролиза показаны на рис. 5. Рентгенофазовый анализ (рис. 6) показал, что продуктом электролиза является платинат лития Li₂PtO₃.

После электролиза Li₂PtO₃ механически удалили с поверхности электрода, незначительные остатки платината лития удаляли с поверхности электрода обработкой 12 М раствором HCl при температуре 80°С. Согласно данным работы [21], платинат лития хорошо растворяется в 12 М НСІ при нагревании, а платина, как известно, в НСІ не растворяется. По изменению массы электрода до опыта и после удаления продукта электролиза была оценена скорость образования Li₂PtO₃, которая составила 6.3 мг/см² · ч. Убыль массы платинового анода в условиях эксперимента составляет 4.96 мг/см² · ч. В условиях выделения кислорода на платине массовые потери анодного материала возрастают, так как платинат лития плохо сцеплен с подложкой, а газовыделение на поверхности анода будет способствовать постоянному отслаиванию Li₂PtO₃. Очевидно, что снижение концентрации Li₂O в расплаве снизит потери анодного материала. Также следует обратить внимание на высоту пика тока образования платината лития в зависимости от температуры. Поскольку вольтамперограммы были сняты при одинаковых концентрациях Li₂O, можно качественно сравнить скорость образования Li₂PtO₃ при одинаковых скоростях развертки потенциала. Для этого анодного процесса при 650° C плотность пика тока 1 примерно в 1.4 раза больше, чем плотность пика тока этого же процесса при 550°C. Таким образом, снижение температуры электролита на 100°С позволит снизить потери платины.



Рис. 5. Платиновый анод после потенциостатического электролиза при потенциале 2.41 В относительно Li⁺/Li в расплаве 80LiCl-20KCl + 2.29Li₂O (мол. %) при температуре 650°C. Справа – до отмывки электролита, слева – после отмывки электролита.



Рис. 6. Дифрактограмма продукта, полученного на Pt аноде в результате потенциостатического электролиза при потенциале 2.41 В относительно Li⁺/Li.

Найденные литературные данные по использованию платины для электролиза оксидно-галогенидных расплавов также сообщают об образовании оксидных соединений платины на платиновом аноде. В работе [8] сообщается об окислении платины до Pt_xO в расплаве KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃ (температура 750°C). Похожая ситуация наблюдается и в расплавах CaCl₂–CaO при температуре 810°C. В этой системе платина окисляется до Pt_3O_4 [12].

На вольтамперограммах (рис. 3 и 4) предпик la (прямая развертка потенциала), пики 5 и 6 (обратная развертка потенциала) связаны с Li₂PtO₃. Циклические вольтамперограммы, аналогичные нашим, были получены в работе [22]. Мы полагаем, что предпик la, вероятнее всего, связан с образованием соединения платины с кислородом, в котором степень окисления платины меньше 4. Эту электрохимическую реакцию можно представить уравнением (8):

$$Pt + xO^{2-} - 2xe = PtO_x (предпик la).$$
(8)

Пик 5, появляющийся при обратной развертке потенциала при потенциале 2.20 В, соответствует катодному восстановления Li₂PtO₃:

Пик *6* при потенциале 2.05–2.10 В соответствует катодному процессу восстановлению соединения PtO_x до металлической платины:

$$PtO_x + 2xe = Pt + xO^{2-}$$
 (пик 6). (10)

В работе [19] так же предполагается стадийное восстановление платината лития до металлической платины.

Из вышеописанного следует, что, как и образование Li_2PtO_3 в анодном процессе, так и процесс его катодного восстановления, протекают в две стадии. Поэтому уравнение (6) отражает лишь суммарную реакцию процесса окисления Pt до Li_2PtO_3 .

Потенциостатический электролиз при потенциале пика 2 проводили при потенциале 2.80 В в расплаве 80LiCl–20KCl + 2.29Li₂O (мол. %) при температуре 650°C. Во время электролиза проводили качественный анализ газовой фазы на наличие молекулярного кислорода. В процессе электролиза происходило значительное увеличение концентрации O₂ в выходящем из ячейки аргоне от фоновой в перчаточном боксе (8 ppm) до 0.6 об. %. После завершения электролиза концентрация кислорода в отходящих газах вернулась к значению концентрации O₂ в аргоновом боксе. Выход по току кислорода на Pt электроде меньше 100% за счет образования Li₂PtO₃. По разнице масс Pt электрода до и после электролиза были оценены скорость образования Li₂PtO₃ и выход по току кислорода, которые оставили 23.5 мг · см⁻² · ч⁻¹ и 96.15% соответственно. Скорость образования Li₂PtO₃, и, следовательно, скорость окисления платины при 2.80 В в 3.7 раза больше, чем при 2.41 В. Таким образом, пик тока 2 при потенциале 2.80 В соответствует анодному окислению оксид-ионов до газообразного кислорода. Этот электрохимический процесс описывается уравнением (7).

Анализ вольтамперограмм (рис. 3 и 4) показал, что для расплавов одинакового состава потенциал пика тока разряда оксид-ионов смещается в положительную сторону при снижении температуры расплава. Потенциал пика тока окисления оксид-ионов на платине при температуре 550°С составил 2.78–2.80 В, а при 650°С равен 2.72–2.73 В относительно пары Li⁺/Li. Такое смещение потенциала пика тока согласуется с теоретическими основами метода хроновольтамперометрии, поскольку потенциал анодного пика тока связан со стандартным потенциалом электрода через величину потенциала полуволны. А стандартный электродный потенциал пары $O_{2(r)}/O^{2-}$ увеличивается



Рис. 7. Зависимость *i_p* окисления оксид-ионов на Pt аноде от √υ. Расплав 80LiCl–20KCl + 1.6Li₂O (мол. %). Температура указана в легенде графика.

при понижении температуры. Согласно термодинамическому расчету с помощью программы [18] при температуре 650°С стандартный потенциал этой пары равен 2.465 В, а при 550° С – 2.538 В относительно пары Li⁺/Li.

Амплитуда пика тока разряда окисления оксид-ионов на Pt увеличивается со скоростью развертки потенциала, при этом потенциал пика тока не смещается с увеличением скорости развертки потенциала, что говорит о диффузионном контроле электродного процесса. Зависимости пика тока окисления оксид-ионов от корня квадратного из скорости развертки потенциала для расплава 80LiCl–20KCl + 1.6Li₂O (мол. %) при температурах 550 и 650°C показаны на рис. 7.

Из графиков, представленных на рис. 7, был оценен коэффициент диффузии ионов O^{2-} по уравнению (11):

$$i_p = 0.4463 \frac{(zF)^{3/2}}{(RT)^{1/2}} D_{O^{2-}}^{1/2} C_{O^{2-}}^{\text{vol}} v^{1/2},$$
(11)

где i_p плотность тока пика, А/м²; z – число электронов, участвующих в элементарном электрохимическом процессе (z = 2); F – постоянная Фарадея, Кл/моль; R – газовая постоянная, Дж/(моль · K); T – температура, K; $C_{O^{2-}}^{\text{vol}}$ – мольно-объемная концентрация оксид-ионов, моль/м³; $D_{O^{2-}}$ – коэффициент диффузии, м²/с.

Для расплава 80LiCl–20KCl + 1.6Li₂O (мол. %) при температурах 550 и 650°С оцененное значение коэффициента диффузии оксид-ионов составляет 1.69 \cdot 10⁻⁹ и 1.72 \cdot \cdot 10⁻⁹ м²/с. Для расплава LiCl–1.42 мол. % Li₂O при температуре 650°С авторы работы [20]

определили коэффициент диффузии ионов O²⁻, который составил 4.53 \cdot 10⁻¹¹ м²/с. Следует отметить, что авторы работы [20] для расчета коэффициента диффузии приняли число электронов, участвующих в реакции равным 4. В уравнении (14) величина *z* должна соответствовать числу электронов, участвующих в элементарном процессе, а

не в суммарном. Анодное окисление оксид-ионов, вероятнее всего, протекает в несколько стадий. Упрощенно этот процесс можно представить следующим образом: 1) из объема расплава к поверхности электрода подводятся оксид-ионы, после чего

происходит разряд иона O^{2-} с образованием адсорбированного атома кислорода на поверхности электрода — элементарная стадия (ур. (12)); 2) в результате реакции рекомбинации на поверхности электрода образуется молекулярный кислород (ур. (13)). Суммарное уравнение разряда оксид-ионов полностью соответствует реакции (7). В работе [22] для расчета коэффициента диффузии принимали число электронов, участвующих в электродной реакции, равны двум.

1 стадия)
$$O^{2-} - 2e = O_{a\pi c},$$
 (12)

$$2$$
 стадия) $2O_{aac} = O_2$. (13)

Пересчет коэффициента диффузии ионов O²⁻, рассчитанного в работе [20], на 2 электрона дает величину $3.62 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{c}$. Для расплава LiCl с добавкой 1.42 мол. % Li₂O коэффициент диффузии ионов O²⁻ почти в 5 раз меньше по сравнению с расплавом 80LiCl–20KCl + $1.58Li_2O$ (мол. %), если сравнивать эти коэффициенты при одинаковой температуре (650°C) и примерно одинаковых концентрациях Li₂O. Из сравнения коэффициентов диффузии, рассчитанных в этой работе для расплавов одинакового состава, но при разной температуре видно, что повышение температуры электролита приводит к незначительному увеличению коэффициента диффузии. Следует отметить, что анодный ток на платиновом электроде, который мы приписываем окислению оксид-ионов до газообразного кислорода, на самом деле приставляет собой сумму анодных токов окисления платины до Li₂PtO₃ и разряда оксид-ионов до газообразного кислорода. Поэтому возможен только оценочный расчет коэффициента диффузии ионов O²⁻.

При обратном сканировании на платиновом электроде в исследуемом расплаве при температурах 550 и 650°С наблюдается катодный пик 4 при потенциалах 2.62–2.67 В, соответствующий катодному восстановлению адсорбированного на поверхности электрода кислорода. Реакция протекает по уравнению (7) в обратном направлении. Авторы работы [22] так же относят эту волну к восстановлению кислорода до оксидионов при обратной развертке потенциала. В работе [20] сообщается, что волна, соответствующая восстановлению кислорода, не была обнаружена. Отсутствие катодной волны, соответствующей этому процессу, скорее всего, связано с тем, что развертку потенциала проводили далеко в анодную область – до 3.5 В относительно Li⁺/Li. Это, как мы считаем, и могло привести к удалению кислорода с поверхности электрода в процессе анодного растворения платины за счет взаимодействия кислорода с Pt²⁺. Потенциал пика тока катодного восстановления кислорода при увеличении температуры смещается в отрицательную область потенциалов. При 650°С величина потенциала пика тока составляет примерно 2.62 В, а при 550°С – 2.67 В.

При смещении потенциала анода в более положительную область, чем потенциал выделения кислорода, начинается анодное растворение платины (волна *3* на рис. 3 и рис. 4) по реакции (14):

$$Pt - 2e = Pt^{2+}, \tag{14}$$

$$Pt^{2+} + 2Cl^{-} = PtCl_2.$$
 (15)

Было установлено, что платина начинает растворяться при потенциалах положительнее 3.0 В. Эти результаты согласуются с данными, полученными в расплаве 80LiCl-20KCl (мол. %) без добавки Li₂O. При обратной развертке потенциала на вольтамперограммах, полученных на платиновом электроде в исследуемых расплавах при температурах 550 и 650°C, не наблюдается процесс, обратный реакции (12). Это связано с тем, что ионы Pt^{2+} являются неустойчивыми в оксидно-хлоридном расплаве. В процессе анодного растворения платинового электрода, образующийся хлорид платины(II), взаимодействует с Li_2O и кислородом, образующимся по реакции (7). Суммарное уравнение этой реакции можно записать следующим образом (16):

$$PtCl_2 + 2Li_2O + \frac{1}{2}O_2 = Li_2PtO_3 \downarrow + 2LiCl.$$
(16)

Образование платината лития в процессе анодного растворения платины объясняет отсутствие волны при обратном сканировании потенциала, соответствующей реакции (14), протекающей в обратном направлении.

Как видно из экспериментальных данных, в процессе электролиза расплава LiCl– $KCl-Li_2O$ на платиновом аноде одновременно образуются Li_2PtO_3 и O_2 . При этом Li_2PtO_3 образуется при более отрицательном потенциале, чем кислород. Это неизбежно приведет к потерям дорогостоящей платины. Кроме того, при низких концентрациях Li_2O в расплаве и высоких анодных потенциалах будет иметь место процесс электрохимического растворения платины. Следовательно, платина не является инертным анодным материалом для электролиза оксидно-хлоридных расплавов на основе LiCl– Li_2O .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической вольтамперометрии и потенциостатического электролиза исследованы анодные процессы на платине в расплавах 80LiCl–20KCl и 80LiCl–20KCl (мол. %) с добавкой Li₂O при 550 и 650°C. В расплаве 80LiCl–20KCl без добавки Li₂O платина анодно растворяется с образованием ионов Pt²⁺ при потенциалах положительнее 3.1 В при 550°C и 3.0 В (относительно Li⁺/Li) при 650°C. В расплавах 80LiCl–20KCl с добавкой Li₂O при потенциалах 2.40–2.43 В (относительно Li⁺/Li) происходит двухстадийное окисление платины с образованием Li₂PtO₃. Выход по току кислорода при потенциале 2.8 В относительно Li⁺/Li и температуре 650°C составляет 96.15%. Увеличение температуры электролита приводит к увеличению потерь массы платины, поэтому электролиз расплавов 80LiCl–20KCl (мол. %) с добавкой Li₂O с применением платиновых анодов рекомендуется вести при температуре 550°C.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Frederic L., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. 2013. https://doi.org/10.1016/C2012-0-00049-X
- 2. Hur J.-M., Cha J.-S., Choi E.-Y. // ECS Electrochemistry Letters. 2014. **3**. № 10. P. E5–E7. https://doi.org/10.1149/2.0071410eel
- 3. Kim S.-W., Jeon M.K., Kang H.W. et al. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. **310**. P. 463–467.
 - https://doi.org/10.1007/s10967-016-4786-5
- 4. Tarcy G.P. // Light Metals. 1986. P. 309–320. https://doi.org/10.1002/9781118647745.ch145
- 5. Ray S.P. Inert Anodes for Hall Cell // Light Metals. 1986. P. 287–298.
- Yin H., Gao L., Zhu H. et al. // Electrochimica Acta. 2011. 56. P. 3296–3302. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.026
- 7. Chapman V., Welch B.J., Skyllas-Kazacos M. // Electrochimica Acta. 2011. № 56. P. 1227–1238. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.095
- Suzdaltsev A., Khramov A., Kovrov V., Limanovskaya O., Nekrasov V., Zaikov Y. // Materials Science Forum. 2016. 844. P. 19–26. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.844.19

- Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdal'tsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. // Russian Metallurgy. 2014. № 4. P. 70–79. https://doi.org/10.1134/S0036029514080084
- Kovrov V.A., Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Y.P. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2009. 50. № 5. P. 492–499. https://doi.org/10.3103/S1067821209050113
- Choi E.-Y., Lee J.W., Park J.J., Hur J.-M., Kim J.-K., Jung K.Y., Jeong S.M. // Chemical Engineering J. 2012. 207–208. P. 514–520. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.161
- 12. Sakamura Y., Kurata M., Inoue T. // J. Electrochemical Society. 2006. **153**. № 3. P. D31–D39. https://doi.org/10.1149/1.2160430
- 13. Park B.H., Lee I.W., Seo C.-S. // Chem. Engineering Science. 2008. 63. P. 3485–3492. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.021
- 14. Sakamura Y. // J. Nuclear Materials. 2011. 412. P. 177–183. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055
- 15. Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 169–173. https://doi.org/10.1134/S003602951802009X
- Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. // J.Nuclear Materials. 2018. 500. P. 235–241. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.004
- 17. Sakamura Y. // J. Electrochemical Society. 2010. **157**. № 9. P. E135–E139. https://doi.org/10.1149/1.3456631
- 18. Roine A., HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outo-tec.com/HSC.
- Jeong S.M., Shin H.-S., Cho S.-H., Hur J.-M., Lee H.S. // Electrochimica Acta. 2010. 54. P. 6335–6340. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.080
- Biju Joseph T., Sanil N., Shakila L., Mohan-das K.S., Nagarajan K. // Electrochimica Acta. 2014. 139. P. 394–400. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.025
- Kasuya R., Miki T., Tai Y. // J. Ceramic Society of Japan. 2013. 121. P. 261–264. https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.261
- 22. Sakamura Y. // J. Nuclear Materials. 2011. **412**. P. 177–183. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055

CYCLIC VOLTAMPEROMETRY ON PLATINUM IN LiCI–KCI AND LiCI–KCI–Li₂O MELTS

A. R. Mullabaev¹, V. A. Kovrov¹, N. G. Molchanova¹, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, 620002 Russia

Anode processes on platinum in 80LiCl–20KCl and 80LiCl–20KCl + Li₂O (mol %) melts were investigated depending on the temperature by the methods of cyclic voltammetry and potentiostatic electrolysis. According to the experimental results obtained in the 80LiCl–20KCl (mol %) melt, platinum begins to dissolve anodically with the formation of Pt²⁺ ions at the potentials of 3.14 and 3.04 V relative to Li⁺/Li at the temperatures of and 550°C and 650°C, respectively. In 80LiCl–20KCl (mol %) melt with the addition of Li₂O at the potentials of 2.40–2.43 V relative to Li⁺/Li, platinum oxidizes in two stages with the formation of Li₂PtO₃ at a rate of 4.96 mg/cm² · h. The rate of formation of Li₂PtO₃ and oxygen current efficiency at the potential of 2.8 V relative to Li⁺/Li and the temperature of 650°C are 23.5 mg/cm² · h and 96.15%, respectively. An increase in the temperature of the electrolyte leads to platinum corrosion losses.

Keywords: oxide-halide melts, anodic processes, platinum anode, lithium chloride, lithium oxide

REFERENCES

- 1. Frederic L., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. 2013. https://doi.org/10.1016/C2012-0-00049-X
- 2. Hur J.-M., Cha J.-S., Choi E.-Y. // ECS Electrochemistry Letters. 2014. **3**. № 10. P. E5–E7. https://doi.org/10.1149/2.0071410eel
- 3. Kim S.-W., Jeon M.K., Kang H.W. et al. // J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry. 2016. **310**. P. 463–467.
- https://doi.org/10.1007/s10967-016-4786-5 4. Tarcy G.P. // Light Metals. 1986. P. 309–320.
- https://doi.org/10.1002/9781118647745.ch145
- 5. Ray S.P. Inert Anodes for Hall Cell // Light Metals. 1986. P. 287-298.
- Yin H., Gao L., Zhu H. et al. // Electrochimica Acta. 2011. 56. P. 3296–3302. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.026
- 7. Chapman V., Welch B.J., Skyllas-Kazacos M. // Electrochimica Acta. 2011. № 56. P. 1227–1238. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.095
- Suzdaltsev A., Khramov A., Kovrov V., Limanovskaya O., Nekrasov V., Zaikov Y. // Materials Science Forum. 2016. 844. P. 19–26. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.844.19
- Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdal'tsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. // Russian Metallurgy. 2014. № 4. P. 70–79. https://doi.org/10.1134/S0036029514080084
- Kovrov V.A., Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Y.P. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2009. 50. № 5. P. 492–499. https://doi.org/10.3103/S1067821209050113
- Choi E.-Y., Lee J.W., Park J.J., Hur J.-M., Kim J.-K., Jung K.Y., Jeong S.M. // Chemical Engineering J. 2012. 207–208. P. 514–520. https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.161
- 12. Sakamura Y., Kurata M., Inoue T. // J. Electrochemical Society. 2006. 153. № 3. P. D31–D39. https://doi.org/10.1149/1.2160430
- 13. Park B.H., Lee I.W., Seo C.-S. // Chem. Engineering Science. 2008. 63. P. 3485–3492. https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.04.021
- Sakamura Y. // J. Nuclear Materials. 2011. 412. P. 177–183. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055
- Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 169–173. https://doi.org/10.1134/S003602951802009X
- Mullabaev A., Tkacheva O., Shishkin V., Kovrov V., Zaikov Y., Sukhanov L., Mochalov Y. // J. Nuclear Materials. 2018. 500. P. 235–241 https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.004.
- Sakamura Y. // J. Electrochemical Society. 2010. 157. № 9. P. E135–E139. https://doi.org/10.1149/1.3456631
- Roine A., HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
- Jeong S.M., Shin H.-S., Cho S.-H., Hur J.-M., Lee H.S. // Electrochimica Acta. 2010. 54. P. 6335–6340. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.05.080
- Biju Joseph T., Sanil N., Shakila L., Mohan-das K.S., Nagarajan K. // Electrochimica Acta. 2014. 139. P. 394–400. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.07.025
- 21. Kasuya R., Miki T., Tai Y. // J. Ceramic Society of Japan. 2013. **121**. P. 261–264. https://doi.org/10.2109/jcersj2.121.261
- Sakamura Y. // J. Nuclear Materials. 2011. 412. P. 177–183. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.02.055

УДК 541.135

КИНЕТИКА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА РЕДОКС ПАРЫ Ті(IV)/Ті(III) В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. Д. А. Ветрова^{*a*, *}, С. А. Кузнецов^{*a*}

^а Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия *e-mail: d.vetrova@ksc.ru

> Поступила в редакцию 07.07.2021 г. После доработки 12.07.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Методом циклической вольтамперометрии изучена редокс реакция Ti(IV) + $e^- \leftrightarrow Ti(III)$ в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆. Установлена область квазиобратимости процесса и рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) при различных температурах. Определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) для редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в данном расплаве. Рассчитана энергия активации процесса переноса заряда.

Ключевые слова: расплавы, циклическая вольтамперометрия, редокс пара, комплексы титана, квазиобратимый процесс, стандартные константы скорости переноса заряда **DOI:** 10.31857/S0235010621060116

введение

Титан и его сплавы широко используются в различных областях современной техники [1]. Электрохимическое получение титановых сплавов из расплавов является перспективным методом, имеющим множество преимуществ [2]. Однако для осуществления электрохимического синтеза титановых сплавов необходимо изучение поведения титана в различных расплавленных электролитах.

Электрохимическое поведение титана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах являлось целью многочисленных исследований [3–14]. В работах [3–7] было показано, что электровосстановление хлоридных комплексов Ti(IV) до металла происходит в три последующие стадии: Ti(IV) \rightarrow Ti(III) \rightarrow Ti(II) \rightarrow Ti. В работе [6] была изучена кинетика переноса заряда титана в хлоридных расплавах и определены кинетические параметры.

В работах [8–14] исследовалось электрохимическое поведение титана в хлориднофторидных расплавах. Был установлен двухстадийный механизм электровосстановления фторидных комплексов Ti(IV) до металла:

$$\operatorname{Ti}(\mathrm{IV}) + e^{-} \leftrightarrow \operatorname{Ti}(\mathrm{III}),$$
 (1)

$$Ti(III) + 3e^- \rightarrow Ti.$$
 (2)

Также были определены коэффициенты диффузии комплексов титана различной степени окисления в расплаве NaCl–KCl–K₂TiF₆ [8–10]. Стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплавах (NaCl–KCl)_{экв}– NaF (10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ были определены в наших работах [11, 13, 14].

Настоящая работа является частью систематических исследований по определению стандартных констант скорости переноса заряда для редокс пар тугоплавких металлов. Ранее были определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Nb(V)/Nb(IV) [15, 16] и Cr(III)/Cr(II) [17, 18] в расплавах галогенидов щелочных металлов различного состава.

Целью данной работы являлось определение коэффициентов диффузии (*D*) комплексов Ti(IV) и стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и сравнение этих кинетических параметров с полученными ранее в расплавах (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (мас. %).

МЕТОДИКА

Исследования проводились в диапазоне температур 973—1123 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории "VoltaLab 40" (программное обеспечение "VoltaMaster 4" (версия 6)).

Скорость развертки потенциала (v) варьировалась в пределах от 0.1 до 2.0 В/с. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода.

Хлорид цезия марки "х. ч." подвергали перекристаллизации, после чего прокаливали в муфельной печи и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0.66 Па при комнатной температуре и ступенчатом нагревании до 873 К, затем заполняли аргоном и расплавляли электролит.

Фторид цезия марки "х. ч." очищали двойной перекристаллизацией из расплава. Соли сушили при температуре 673—773 К в вакууме, нагревали до температуры на 50 К выше температуры плавления, выдерживали в течение нескольких часов и медленно охлаждали со скоростью 3—4 град/ч до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соли переносили в перчаточный бокс и механически удаляли загрязнения [19].

Гексафтортитанат калия получали путем перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки "ч." [20].

Фоновый солевой электролит помещали в тигель из стеклоуглерода, загружали его в реторту, повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления, после чего в расплав вводили K_2 TiF₆.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные циклические вольтамперные кривые для редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆, представлены на рис. 1.

Ток пика электровосстановления в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ прямо пропорционален корню квадратному из скорости поляризации вплоть до скорости $\upsilon = 0.5$ B/c (рис. 2*a*). В то же время потенциал пика в этом интервале скоростей не зависит от скорости поляризации (рис. 2*b*), что указывает на обратимость процесса (1) при скоростях поляризации $\upsilon \le 0.5$ B/c. Отклонение экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат, при скоростях поляризации больше 0.5 B/c указывает на то, что процесс электровосстановления титана в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆ при скоростях развертки потенциала $0.75 \le \upsilon \le 2.0$ B/c является квазиобратимым [21], что подтверждается и криволинейной зависимостью потенциала пика от логарифма скорости поляризации (рис. 2*b*), тогда как для необратимого процесса характерна линейная зависимость в данных координатах.



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl-CsF(10 мас. %)- K_2 TiF₆ ($C(K_2$ TiF₆) = 1.85 · $\cdot 10^{-4}$ моль/см³), T = 1023 К. Скорости поляризации, В/с: 0.75 (внутренняя кривая); 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 (наружная).

В расплаве (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ область квазиобратимости была определена в пределах скоростей поляризации $1.0 < \upsilon \le 2.0$ B/c [11], а в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ при $0.75 < \upsilon \le 2.0$ B/c [13, 14].

Коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве CsCl—CsF(10 мас. %)— K_2 TiF₆ были определены при $\upsilon = 0.1$ B/c (при данной скорости процесс является обратимым) по уравнению Рэндлса—Шевчика [22]:

$$I_n = 0.4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} \upsilon^{1/2},$$
(3)

 I_n — ток катодного пика, А; A — площадь электрода, см²; C — концентрация электроактивных частиц, моль/см³; D — коэффициент диффузии, см²/с; υ — скорость поляризации, B/с; n — число электронов.

Коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплавах (NaCl-KCl)_{экв}– NaF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ были определены в работах [8– 10] и [13, 14], соответственно.

Значения коэффициентов диффузии уменьшаются при изменении состава расплава от Na κ Cs (рис. 3) в связи с уменьшением контрполяризующего эффекта в ряду Na⁺-K⁺-Cs⁺ и увеличением прочности комплексов.

На основании температурной зависимости коэффициентов диффузии (рис. 3) была рассчитана энергия активации процесса диффузии в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ по уравнению:

$$-\Delta U/2.303R = \partial \lg D/\partial \left(1/T\right). \tag{4}$$

Величина энергии активации составила 70 ± 8 кДж/моль. Это значение выше, чем для расплавов (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас. %)- K_2 TiF₆ [11] и KCl-KF(10 мас. %)- K_2 TiF₆ [14].



Рис. 2. Зависимость тока пика (*a*) и потенциала пика (*б*) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ (*C*(K_2 TiF₆) = 1.85 · 10⁻⁴ моль/см), *T* = 1023 K.

Стандартные константы скорости переноса заряда были определены по методике Николсона [23]. Им была установлена корреляция между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\Psi_T = \frac{k_s \left(D_{\rm ox} / D_{\rm red} \right)^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{\rm ox} n F \upsilon) / RT}},\tag{5}$$

где $\alpha = 0.5 -$ коэффициент переноса; n -число электронов, участвующих в реакции. Так как $D_{\rm ox}/D_{\rm red} \approx 1$, уравнение (5) принимает следующий вид:

$$\Psi_T = \frac{k_s}{\sqrt{(\pi D_{\rm ox} n F \upsilon)/RT}}.$$
(6)



Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии от температуры в хлоридно-фторидных расплавах различного состава.



Рис. 4. Зависимость k_s от скорости поляризации при различных температурах в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)– K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1.85 \cdot 10^{-4} \text{ моль/см}^3$).

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда данные ΔE_p и ψ , приведенные в работе [23] для температуры 298 К, пересчитывались на рабочую температуру по уравнениям [24]:

$$(\Delta E_p)_{298} = \frac{(\Delta E_p)_T 298}{T},$$
(7)

$$\Psi_T = \Psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}.$$
 (8)

Расчет величин (ΔE_p)₂₉₈ и ψ_T по уравнениям (7), (8) позволил с использованием зависимости (6) и величин коэффициентов диффузии рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда.

На рис. 4 представлены стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные с использованием уравнений (6)–(8), при различных


Рис. 5. Зависимость k_s от температуры в хлоридно-фторидных расплавах. Скорость поляризации 1.5 В/с.

температурах. Как видно из рисунка, k_s не зависят от скорости поляризации. Увеличение значений констант с ростом температуры обусловлено увеличением тепловой энергии системы и, соответственно, возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [25].

На рис. 5 представлены температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда. Температурная зависимость стандартной константы скорости переноса заряда для расплава CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$1gk_s = (6.39 \pm 0.90) - (4600 \pm 910)/T \tag{9}$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.971$.

Зависимости lg(k_s) от 1/T для расплавов (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ были определены ранее в работах [11, 13, 14], соответственно. Как видно из рис. 5, значения k_s уменьшаются при переходе от расплава Na-Cl–KCl–NaF к расплавам KCl–KF и CsCl–CsF.

Рассчитанные на основании температурных зависимостей энергии активации для расплавов (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ и CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ составили 64.41 [11], 79.97 [14] и 88.08 кДж/моль, соответственно. Полученные результаты согласуются с теорией элементарного акта переноса заряда [26], согласно которой для разряда более прочных комплексов требуется большая энергия реорганизации, а процесс переноса заряда протекает с меньшей скоростью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве CsCl-CsF(10 мас. %)-K₂TiF₆.

Установлена область квазиобратимости процесса переноса заряда в данной редокс паре. По уравнению Рэндлса–Шевчика рассчитаны коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве CsCl–CsF(10 мас. %)– K_2 TiF₆.

По методу Николсона определены стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) . Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с повышением температуры, что обусловлено повышением тепловой энергии системы и увеличением числа частиц, обладающих энергией, необходимой для преодоления активационного барьера.

Рассчитаны энергии активации процесса переноса заряда для фторидных комплексов редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в системе CsCl–CsF. Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда уменьшаются, а значения энергии активации увеличиваются при переходе от расплавов (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ к расплаву CsCl–CsF(10 мас. %)–K₂TiF₆.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Парфенов О.Г., Пашков Г.Л. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2008.
- Шаповал В.И., Заруцкий И.В., Малышев В.В., Ускова Н.Н. Современные проблемы электрохимии титана и бора, синтеза диборида титана и его интерметаллидов в ионных расплавах // Успехи химии. 1999. 68. № 11. С. 1015–1027.
- 3. Макаров С.Б., Балихин А.В. Электрохимическое восстановление ионов титана в хлоридных расплавах // Укр. хим. журн. 1984. **50**. № 5. С. 498–500.
- Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures // Electrochim. Acta. 1998. 44. C. 421–431.
- Song Y., Jiao Sh., Hu L., Guo Zh. The cathodic behavior of Ti(III)ion in a NaCl-2CsCl melt // Metall. Trans. B. 2016. 47B. P. 804–810.
- 6. Ferry D.M., Picard G.S., Tremillon B.L. Pulse and AC impedance studies of the electrochemical systems of titanium in LiCl-KCl eutectic melt at 743 K // J. Electrochem. Soc. 1988. **135**. № 6. P. 1443–1447.
- Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts // J. Appl. Electrochem. 1993. 23. P. 217–224.
- Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. 31. P. 59–161.
- 9. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. **359**. P. 244–255.
- 10. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆// J. Electroanal. Chem. 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.
- Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl-KCl-K₂TiF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // ЖПХ. 2014. 87. № 4. С. 446–450.
- 12. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Влияние катионов щелочноземельных металлов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидном расплаве // Расплавы. 2016. № 6. С. 525–535.
- Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl−KF−K₂TiF₆ в присутствии катионов щелочноземельных металлов // Расплавы. 2020. № 2. С. 208–220.
- 14. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl–KF melt with additions of alkaline earth metal cations // J. Electrochem. Soc. 2021. 168. № 3. 036517.
- 15. Попова А.В., Кузнецов С.А. Стандартные константы скорости переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) во фторидных расплавах // Электрохимия. 2012. **48**. № 1–6. С. 102–107.
- Попова А.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Кинетика переноса заряда редокс пары Nb(V)/Nb(IV) в расплавах хлоридов щелочных металлов // Электрохимия. 2014. 50. № 9. С. 807–809.
- 17. Стулов Ю.В., Кузнецов С.А. Стандартные константы скорости переноса редокс-пары Cr(III)/Cr(II) в солевых расплавах NaCl-KCl-CrCl₃ и NaCl-KCl-K₃CrF₆ // Расплавы. 2010. № 6. С. 26–34.
- Стулов Ю.В., Кременецкий В.Г., Кузнецов С.А. Электрохимические и квантовохимические исследования фторидных комплексов хрома в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Электрохимия. 2014. 50. № 9. С. 907–916.
- Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes // Electrochem. Commun. 2005. 7. № 6. P. 637–641.
- Steinberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E. Preparation of titanium by fluoride electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1955. 102. № 6. P. 332–341.

- 21. Nicholson R. S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
- 22. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957.
- 23. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. **37**. № 11. P. 1351–1355.
- 24. Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Стангрит П.Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Электрохимия. 1990. 26. С. 63–68.
- Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
- 26. Кришталик Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта. М.: Наука, 1982.

CHARGE TRANSFER KINETICS OF THE REDOX COUPLE Ti(IV)/Ti(III) IN CHLORIDE-FLUORIDE MELTS

D. A. Vetrova¹, S. A. Kuznetsov¹

¹Institute of Chemistry, Kola science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

The charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the CsCl–CsF(10 wt %)– K_2TiF_6 melt was studied by cyclic voltammetry method. The area of quasi-reversibility of the charge transfer process in this redox couple was established. Diffusion coefficients of Ti(IV) in the CsCl–CsF(10 wt %)– K_2TiF_6 melt were calculated. The standard rate constants of charge transfer (k_s) were calculated by the Nicholson's method. It was shown that the standard rate constants do not depend on the polarization rate and increase with increasing temperature. The activation energies of the charge transfer process for the fluoride complexes of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the CsCl–CsF system were determined. It was shown that the standard rate constants decrease and the activation energies increase from (NaCl–KCl)_{equimol}–NaF(10 wt %)– K_2TiF_6 and KCl–KF(10 wt %)– K_2TiF_6 melts to the CsCl–CsF(10 wt %)– K_2TiF_6 melt.

Keywords: melt, cyclic voltammetry, redox couple, titanium complexes, quasi-reversible process, standard rate constants of charge transfer

REFERENCES

- Parfenov O.G., Pashkov G.L. Problemy sovremennoi metallurgii titana [Problems of Modern Titanium Metallurgy]. Novosibirsk: The Siberian Branch of the RAS Publ., 2008. [In Russian]
- Shapoval V.I., Zarutskiy I.V., Malyshev V.V., Uskova N.N. Sovremennye problemy elektrohimii titana i bora, sinteza diborida titana I ego intermetallidov v ionnyh rasplavah [Modern problems of titanium and boron electrochemistry, synthesis of titanium diboride and its intermetallides in ionic melts] // Uspehi Khimii. 1999. 68. № 11. P. 1015–1027. [In Russian].
- 3. Balikhin V., Makarov S. Elektrohimicheskoe vosstanovlenie ionov titana v chloridnyh rasplavah [Electrochemical reduction of titanium ions in chloride melts] // Ukr. Khim. Zh. 1984. **50**. № 5. P. 498–500. [In Russian].
- Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures. // Electrochim. Acta. 1998. 44. P. 421–431.
- Song Y., Jiao Sh., Hu L., Guo Zh. The cathodic behavior of Ti(III)ion in a NaCl–2CsCl melt // Metallurgical and materials transactions B. 2016. 47B. P. 804–810.
- 6. Ferry D.M., Picard G.S., Tremillon B.L. Pulse and AC impedance studies of the electrochemical systems of titanium in LiCl–KCl eutectic melt at 743 K // J. Electrochem. Soc. 1988. **135**. № 6. P. 1443–1447.
- Haarberg G.M., Rolland W., Sterten A., Thorstad J. Electrodeposition of titanium from chloride melts. // J. Appl. Electrochemistry. 1993. 23. P. 217–224.
- Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. 31. P. 159–161.
- 9. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. **359**. P. 244–255.
- 10. Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆// J. Electroanal. Chem. 1988. **239**. № 1–2. P. 203–208.

- 11. Vetrova D.A., Kazakova O.S., Kuznetsov S.A. Izuchenie elektrohimicheskogo povedeniya redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave NaCl-KCl-K₂TiF₆ dlya optimizatsii elektrorafinirovaniya titana i sinteza splavov na ego osnove [A Study of the electrochemical behaviour of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the NaCl-KCl-K₂TiF₆ Melt in order to titanium electrorefining optimize and synthesis of titanium alloys] // J. Prikladnoi Himii. 2014. 87. № 4. P. 446–450. [In Russian].
- 12. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Vliyanie kationov shchelochnozemelnyh metallov na kinetiku perenosa zaryada redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v chloridno-ftoridnom rasplave [Influence of alkaline earth metal cations on the charge transfer kinetics of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in a chloridefluoride melt] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 525–535. [In Russian].
- Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Elektrohimicheskoe povedenie redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave KCl−KF−K₂TiF₆ v prisutstvii kationov shchelochnozemelnyh metallov [Electrochemical behavior of Ti(IV)/Ti(III) redox couple in KCl−KF−K₂TiF₆ melt in the alkali earth metal cations presence] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 208–220. [In Russian].
- 14. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of titanium complexes in the KCl–KF melt with additions of alkaline earth metal cations // J. Electrochem. Soc. 2021. 168. № 3. 036517.
- 15. Popova A.V., Kuznetsov S.A. Standartnye konstanty skorosti perenosa zaryada redoks pary Nb(V)/Nb(IV) vo floridnyh rasplavah [Standard rate constants of charge transfer for the redox couple Nb(V)/Nb(IV) in fluoride melts] // Elektrohimiya. 2012. 48. № 1–6. P. 102–107.
- 16. Popova A.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Kinetika perenosa zaryada redoks pary Nb(V)/Nb(IV) v hloridnyh rasplavah [Charge transfer kinetics for the redox couple Nb(V)/Nb(IV) in chloride melts] // Elektrohimiya. 2014. 50. № 9. P. 807–809.
- 17. Stulov Yu.V., Kuznetsov S.A. Standartnye konstanty skorosti perenosa zaryada redoks pary Cr(III)/Cr(II) v solevyh rasplavah NaCl-KCl-CrCl₃ i NaCl-KCl-K₃CrF₆ [Standard rate constants of charge transfer for the redox couple Cr(III)/Cr(II) in NaCl-KCl-CrCl₃ and NaCl-KCl-K₃CrF₆ molten salts] // Rasplavy. 2010. № 6. P. 26–34.
- Stulov Yu.V., Kremenetskii V.G., Kuznetsov S.A. Elektrohimicheskie i kvantovo-himicheskie issledovaniya ftoridnyh kompleksov hroma v rasplavlennyh hloridah shchelochnych metallov [Electrochemical and Quantum-Chemical Studies of Chromium(III, II) Fluoride Complexes in Alkali Chloride Melts] // Elektrohimiya. 2014. 50. № 9. P. 815–823.
- Bukatova G.A., Kuznetsov S.A. Electrosynthesis of gadolinium hexaboride nanotubes. // Electrochem. Commun. 2005. 7. № 6. P. 637–641.
- Steinberg M.A., Carlton S.S., Sibert M.E., Wainer E. Preparation of titanium by fluoride electrolysis // J. Electrochem. Soc. 1955. 102. № 6. P. 332–341.
- Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. 36. № 4. P. 706–723.
- Delahay P. Novie pribory i metody v elektrohimii. [New devices and methods in electrochemistry]. Moscow. 1957. [In Russian].
- Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. 37. № 11. P. 1351–1355.
- Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Stangrit P.T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida gafniya v rasplave ekvimol'noj smesi hloridov natriya i kaliya [Cathodic reduction of hafnium tetrachloride in a melt of an equimolar sodium chloride-potassium chloride mixture] // Elektrohimiya. 1990. 26. P. 63–68.
- Damaskin B.B., Petriy O.A. Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku [Introduction of electrochemical kinetics]. M.: Vysshaya Shkola Publ., 1975. [In Russian].
- Krishtalik L.I. Elektrodnye reaktsii. Mekhanizm elementarnogo akta [Electrode reactions. Mechanism of elementary act]. M.: Nauka, 1982. [In Russian].

УДК 621.3.011.23

СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ СИСТЕМ В КОАКСИАЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ

© 2021 г. А. В. Руденко^{а, *}, А. П. Аписаров^а, О. Ю. Ткачева^{а, b}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^b Уральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 12.06.2021 г. После доработки 25.06.2021 г. Принята к публикации 07.07.2021 г.

Коррозия конструкционных материалов во фторидных средах является ключевой проблемой при организации многих технологических процессов и научных исследований. В связи с этим при изучении физико-химических свойств фторидных расплавов к конструкционным материалам электрохимических устройств предъявляются особые требования. В настоящей работе разработан способ измерения электропроводности расплавленных фторидных систем в кондуктометрической ячейке с коаксиально расположенными электродами. Электроды выполнены из стеклоуглерода, устойчивого к взаимодействию с фторидными расплавами при воздействии переменного тока высокой частоты. Внутренний электрод – стержень, расположенный соосно внутри внешнего электрода – трубки. Система электродов может погружаться на любую глубину, при этом обеспечивается постоянство объема расплава в широком диапазоне температур. Метод спектроскопии электрохимического импеданса использовали для измерения сопротивления исследуемого расплава в интервале частот переменного тока от 1 Гц до 10⁵ кГц с амплитудой напряжения переменного тока 5 мВ. Коаксиальную ячейку калибровали по расплавленной соли CsCl в интервале температур 660-880°С при нагревании и охлаждении. Температурную зависимость константы использовали при расчете электропроводности исследуемых оксидно-фторидных систем: 0.565КF-AlF₃ в соотношении мольно-долевых $x_{\rm KF}/x_{\rm AlF_2} = 1.3$ и (KF–AlF₃)–Sc₂O₃ с содержанием Sc₂O₃ 1, 2 и 3 мас. % Значения электропроводность расплава 0.565КF-AlF₃, полученные в ячейках разных конструкций (коаксиальной, с параллельными молибденовыми электродами и с BN-капилляром), совпадают в пределах 1%. Температурные зависимости электропроводности систем (КF-AlF₃)-Sc₂O₃ в интервале 590-720°С имеют точку перегиба, соответствующую их температуре ликвидуса. Коаксиальная ячейка может быть использована для измерения электропроводности агрессивных фторидных и оксидно-фторидных систем в широком температурном интервале, в том числе в гетерогенной области.

Ключевые слова: электропроводность, расплавы фторидов солей, коррозия конструкционных материалов, конструкция кондуктометрической ячейки, коаксиальные электроды, оксид скандия

DOI: 10.31857/S0235010621060086

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные фторидные соли находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Они используются как электролиты-растворители при получении многих цветных металлов, включая алюминий и его сплавы [1–3]. Расплавленные фториды были предложены в качестве теплоносителей жидкосолевого ядерного реактора [4—7], а также как среды для передачи высокотемпературного технологического тепла от ядерных реакторов к установкам по производству водорода [8], для накопления солнечной тепловой энергии [9], они используются в процессах переработки отработавшего ядерного топлива [10], экстракции [11]. Эти соли характеризуются высокой теплопроводностью, высокой удельной теплоемкостью, низкой вязкостью и плотностью, высокими температурами кипения [12—14]. Однако такое важное фундаментальное и технологическое свойство расплавленных фторидов как электропроводность, определяющее тепловой баланс электролизных ванн и общие энергозатраты электрохимических процессов, изучено недостаточно, что объясняется экспериментальными трудностями, связанными с высокой коррозионной активностью фторидных расплавов, усиливающейся при высоких температурах.

Коррозия конструкционных материалов во фторидных средах была признана ключевой проблемой при организации многих технологических процессов [15–17]. В большинстве промышленных сред с высокими температурами коррозионная стойкость материалов обусловлена образованием защитной поверхностной пленки из оксидов хрома, алюминия или кремния. В расплавленных фторидных солях эти пассивные оксидные пленки химически нестабильны, а коррозия в значительной степени вызвана термодинамически управляемым растворением легирующих элементов в среде расплавленных солей.

Наиболее стойким материалом для создания кондуктометрической ячейки является платина [18, 19]. Ячейки с параллельными платиновыми электродами успешно были использованы словацкими учеными при измерении электропроводности расплавленных натриевого и литиевого криолитов и их смесей при температурах 900–1050°С [20]. Измерения проводили в платиновом тигле с двумя платиновыми дисковыми электродами. К достоинствам этой ячейки можно отнести то, что термопара была расположена в непосредственной близости от электродов, в отличие от ячейки, которую использовали авторы [21]. В этой работе термопара была расположена под тиглем, что, скорее всего, снижало точность определения температуры электролита.

Константу платиновых ячеек определяют по известной электропроводности расплавов KNO₃, NaCl, Na₂SO₄ [22] и Na₃AlF₆ [23]. Однако подобные ячейки характеризуются очень малой величиной константы (меньше 1 см⁻¹).

Авторы [24] проводили измерения электропроводности криолитовых расплавов в ячейках с параллельными молибденовыми электродами, а контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода. Учитывали температурную зависимость константы, однако величина константы составляла около 1 см⁻¹.

Для более точного измерения электропроводности необходимы ячейки с достаточно высоким электрическим сопротивлением, которое может быть обеспечено применением капилляра из изоляционного материала. В качестве материала капилляра предложен нитрид бора [25, 26]. Он обладает высокой коррозионной стойкостью во фторидных расплавах, небольшим коэффициентом термического расширения, является электрическим изолятором при температурах до 1000°С. Но этот материал также не является универсальным, поскольку, например, в расплавах, содержащих фторид лития, он меняет свои размеры и форму и разрушается за счет внедрения ионов лития в решетку BN [24].

Использование ячеек с капилляром позволяет увеличить константу ячейки, и, следовательно, повысить точность определения электропроводности. Однако материал ВN имеет плохую смачиваемость, вследствие чего необходимо увеличивать диаметр капилляра и подбирать его размер индивидуально для каждой соли. Поэтому вместо капилляров используют трубки, изготовленные из BN. Авторы [27] использовали электрод (инконель) в трубке из BN горячего прессования. Поскольку нитрид бора, изготовленный по подобной технологии, является пористым, конструкция была снабжена плотно прилегающим графитовым цилиндром, который препятствовал контакту боковой поверхности BN-трубки с электролитом. Сопротивление электролита получали как разницу измеряемого значения и величины сопротивления токоподводов и электродов, определенной при комнатной температуре, что влияло на точность полученных результатов.

В работах [24, 28] в качестве капилляра использовали трубку из пиролитического нитрида бора, в верхней части которой был жестко закреплен вольфрамовый электрод. Трубка упиралась в дно графитового тигля, служащего вторым электродом. Благодаря жесткому креплению, высота погружения электрода была всегда постоянной.

В работах [29–31] для измерения электропроводности использовали метод "постоянно меняющейся константы ячейки", что позволило повысить воспроизводимость результатов. В основе этой методики лежит принцип постоянного изменения константы ячейки с помощью варьирования высоты погружения в расплав платинового электрода в трубке из BN.

Анализируя известные методики, конструкции и материал ячеек для измерения электропроводности расплавленных фторидов, можно заключить, что большая часть исследований проводилась в металлических ячейках: платиновый тигель и платиновые электроды. Измеряемое сопротивление электролита в таких ячейках, как правило, менее 1 Ом, и электродная поляризация существенным образом сказывается на "истинном" значении сопротивления электролита. Эту проблему можно решить с помощью современных приборов измерения импеданса электрохимических систем в широком частотном интервале переменного тока. С другой стороны, пиролитический нитрид бора, наиболее пригодный конструкционный материал для высокотемпературных исследований физико-химических свойств агрессивных сред, не может быть использован для ряда фторидных солей вследствие их импрегнирования.

Целью настоящей работы являлось разработка новой конструкции кондуктометрической ячейки с использованием материалов, коррозионностойких во фторидных солях при высоких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструкция кондуктометрической ячейки

Для измерения электропроводности агрессивных фторидных систем была разработана кондуктометрическая ячейка с коаксиально расположенными электродами. Она представляла собой тигель из стеклоуглерода — контейнера для расплавленной соли, в которую погружали коаксиально расположенные электроды. Принципиальная схема ячейки приведена на рис. 1. Основной конструкционный материал электродов – стеклоуглерод, который обладает высокой плотностью и низкой удельной поверхностью. Внутренний электрод – стержень, диаметром 4 мм, расположен соосно внутри внешнего электрода – трубки диаметром 15 мм. Стержень центрируется в верхней части с помощью фторопластового стопора, а в нижней части – с помощью муфты из ВN, в которую впрессована графитовая шайба. Через графитовую шайбу осуществляется электрический контакт между графитовым стержнем и ввинченным молибденовым токоподводом. Муфта из BN одновременно является изолятором между графитовой шайбой и внутренними стенками стеклоуглеродной трубки, а также ограничивает сверху пространство, заполняемое расплавом. Для обеспечения полного заполнения межэлектродного пространства расплавом, во внешней трубке проделано отверстие. Герметичность сборки электродов обеспечивается пробкой из вакуумной резины.

Система электродов может погружаться на любую глубину, при этом обеспечивается постоянство объема расплава в широком диапазоне температур. Кроме того, стеклоуглерод остается устойчивым к взаимодействию с фторидными расплавами при воздействии переменного тока высокой частоты и не вступает в обменные реакции с компонентами расплава.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *I* – охранный сосуд; *2* – расплав; *3* – корундовая трубочка для подачи инертного газа и введения добавок; *4* – стеклоуглеродная трубка (внешний электрод); *5* – кварцевая пробирка; *6* – фторопластовые уплотнения; *7* – молибденовый токоподвод; *8* – устройство для загрузки добавок; *9* – Pt–Pt/Rh термопара; *10* – уплотнители из вакуумной резины; *11* – графитовые тепловые экраны; *12* – стеклоуглеродный стакан; *13* – графитовая шайба; *14* –муфта из нитрида бора; *15* – отверстие; *16* – стеклоуглеродный стержень (внутренний электрод).

Добавки вводили в расплавленную соль через специальное устройство, которое представляло собой кварцевую пробирку, соединенную шлюзом с трубочкой для подачи инертного газа и добавок. После загрузки навески в устройство его вакуумировали и заполняли инертным газом, затем открывали шлюз, соединяющий с общим пространством ячейки. Добавки поступали в расплав с потоком инертного газа.

Удельную электропроводность (к) рассчитывали по формуле:

$$\kappa = K/R,\tag{1}$$

где K – константа ячейки, см⁻¹; а R – омическое сопротивление образца, Ом.

Для измерения сопротивления исследуемого расплава использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса, основанный на регистрации импеданса (комплексного сопротивления) электрохимической системы в зависимости от частоты переменного тока малой амплитуды. Измерения импеданса проводили с помощью прибора в AUTOLAB с встроенным блоком в интервале частот переменного тока от 1 Гц до 10⁵ кГц с амплитудой напряжения переменного тока 5 мВ. Сопротивление определяли из диаграммы импеданса: по значению активной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс [32].



Рис. 2. Зависимость константы коаксиальной ячейки от температуры.



Рис. 3. Константа ячейки при разной высоте межэлектродного пространства коаксиальных электродов.

Калибровка ячейки

Коаксиальную ячейку калибровали по известным значениям электропроводности расплавленной соли CsCl [33] в интервале температур $660-880^{\circ}$ C при нагревании и охлаждении со скоростью 5–8 град/мин. Зависимость константы ячейки (*K*) от температуры представлена на рис. 2.

Значения константы, полученные при нагревании и охлаждении, совпадают в пределах 0.1 см⁻¹. Она описывается линейным уравнением:

$$K = 6.048 + 7.5 \cdot 10^{-3} \cdot t, \tag{2}$$

где t – температура, °С.

Увеличивая глубину погружения электродов в расплав за счет варьирования высоты межэлектродного пространства в системе коаксиальных электродов, можно повысить величину константы (рис. 3).

При фиксированной глубине погружения коаксиальных электродов в расплав, константа не будет зависеть от общего объема расплава. Таким образом, возможно проводить непрерывные измерения электропроводности, меняя температуру и состав расплава в одном эксперименте.



Рис. 4. Электропроводность расплава 0.565КF-AlF₃, полученная в ячейках разной конструкции.

Температурную зависимость константы использовали при расчете электропроводности исследуемых оксидно-фторидных систем.

Приготовление фторидных солей

Для измерения электропроводности оксидно-фторидных расплавов использовали смеси фторидов калия и алюминия 0.565KF–AlF₃ в соотношении мольно-долевых концентрации KF и AlF₃ 1.3 ($x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$) и KF–AlF₃–Sc₂O₃ с содержанием Sc₂O₃ 1, 2 и 3 мас. %.

Соль KF-AlF₃ готовили из компонентов KF·HF (ч) и AlF₃ (ч). Навески KF·HF и AlF₃ помещали в контейнер из стеклоуглерода, нагревали до 700°C в течение 3 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч, при этом HF удалялся вследствие термического разложения KF·HF. Более подробно методика приготовления смеси описана в работе [34].

В опытах использовали оксид скандия Sc₂O₃ 99% (ЗАО "Интермикс Мет").

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электропроводность расплава KF-AlF₃

Электропроводность расплавленной смеси 0.565KF–AlF₃ ($x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$) измеряли в ячейках 2-х типов: коаксиальной и с параллельными электродами. Конструкция электрохимической ячейки с параллельными молибденовыми электродами для измерения электропроводности подробно описана в работе [32]. Полученные результаты в ячейках 2-х типов сравнили с данными работы [35], в которой электропроводность соли KF-AlF₃ измеряли в ячейке капиллярного типа с BN-капилляром. Температурная зависимость электропроводности расплава 0.565KF–AlF₃, полученная в коаксиальной, капиллярной ячейках и с параллельными электродами показана на рис. 4.



Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности расплавов KF–AlF₃ с содержанием Sc₂O₃ (мас. %): I - 0; 2 - 1; 3 - 2; 4 - 3.

Как следует из рисунка, величины электропроводности расплава, полученные в ячейках 3-х типов, совпадают в пределах 1%, что подтверждает правомерность использования коаксиальной конструкции кондуктометрической ячейки для измерения электропроводности фторидных расплавов.

Электропроводность расплавов ($KF-AlF_3$)- Sc_2O_3

Температурную зависимость электропроводности расплавов 0.565KF–AlF₃ с содержанием Sc₂O₃ до 3 мас. % измеряли в интервале температур 590–720°С. Результаты представлены на рис. 5.

На зависимостях наблюдается излом при температурах, близких к температуре ликвидуса исследуемых составов. Сравнение значений температур ликвидуса, определенных по температурным зависимостям электропроводности, с литературными данными [36] представлено в табл. 1. Величины совпадают в пределах ±4°.

Содержание	Коэффициенты уравнения (3)		Коэффициент уравнения (4)	к, См/см	<i>Т_{ликв}</i> , °С	
50203, Mac. 70	-a	$b \cdot 10^{-3}$	$b' \cdot 10^{-3}$	при 700 С	эта работа	[36]
0	0.800	2.6	3.8	1.02	631	627
1	0.875	2.7	4.1	0.97	635	632
2	1.041	2.9	3.7	0.95	637	637
3	0.987	2.7	4.2	0.92	644	641

Таблица 1. Результаты измерения электропроводности оксидно-фторидных расплавов (0.565КF–AlF₃)–Sc₂O₃ в коаксиальной ячейке

В гомогенной области (выше температуры ликвидуса) температурная зависимость электропроводности описывается уравнением:

$$\kappa_{\rm p} = a + b \cdot t, \tag{3}$$

где *a* и *b* – эмпирические константы, *t* – температура, °С.

Ниже температуры ликвидуса зависимость электропроводности двухфазной системы от температуры также можно описать линейным уравнением (в температурном интервале около $40-50^{\circ}$ C):

$$\kappa_{(p+\tau)} = a' + b' \cdot t. \tag{4}$$

Эмпирические коэффициенты уравнений (3) и (4) приведены в табл. 1. Изменение наклона температурной зависимости электропроводности при переходе через точку ликвидуса можно определить по значениям температурных коэффициентов *b* и *b*'. Средние температурные коэффициенты электропроводности оксидно-фторидно-го расплава в гомогенной и гетерогенной областях отличаются и равны $2.7 \cdot 10^{-3}$ и $4.0 \cdot 10^{-3}$, соответственно.

В табл. 1 также представлены экспериментально полученные значения удельной электропроводности расплава (0.565KF–AlF₃)–Sc₂O₃ при 700°С.

Добавка Sc_2O_3 в электролит 0.565KF—AlF₃ понижает электропроводность: в среднем, 1 мас. % Sc_2O_3 приводит к изменению электропроводности на 4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ измерения электропроводности расплавленных фторидных систем в кондуктометрической ячейке с коаксиально расположенными электродами, изготовленными из стеклоуглерода, устойчивого к воздействию фторидных расплавов при высоких температурах. За счет изменения глубины погружения системы электродов возможно повысить константу ячейку, при этом обеспечивается постоянство объема расплава в широком диапазоне температур. Использование коаксиальной ячейки позволяет регистрировать изменение электропроводности расплавов при постепенном добавлении добавок (солей или оксидов) в одном эксперименте, измерять электропроводность расплавов в широком интервале температур, в том числе в гетерогенной области; работать с расплавленными фторидными солями, разрушающими конструкционные материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kubinakov E., Danielik V., Hıves J. Electrical conductivity of low-temperature potassium cryolite electrolytes suitable for innovation of aluminum preparation // J. Electrochemical Society. 2018. № 7. P. 274–278.
- Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent Developments in Low-Temperature Electrolysis of Aluminum // ECS Transactions. 2012. 50. P. 205–213.
- 3. Yang Y., Gao B., Wang Z., Shi Z., Hu X. Effect of Physiochemical Properties and Bath Chemistry on Alumina Dissolution Rate in Cryolite Electrolyte // JOM. 2015. 67. № 5. P. 973–983.
- Britsch K., Anderson M. A Critical Review of Fluoride Salt Heat Transfer // Nuclear technology. 2020. 206. P. 1625–1641.
- Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterisation of molten salts for application in molten salt reactors // PAM Review Energy Science & Technology. 2019. 6. P. 38–55.
- Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487.
- 7. Williams D.F., Clarno K.T. Evaluation of salt coolants for reactor applications // Nucl. Technol. 2008. **163**. № 3. P. 330–343.
- 8. Williams D.F., Britt P.F. Molten salt chemistry workshop: Report for the US department of energy, office of nuclear energy workshop // Oak Ridge National Laboratory. 2017. P. 160.
- 9. Misra A.K. Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference cosponsored by the AIAA ANS ASME SAE IEEE ACS and AIChE Philadelphia, PA. 1987. AIAA-87-9226.

- Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. Переработка отработавшего ядерного топлива и общение с радиоактивными отходами // Журн. Сибирского федерального университета. Инженерия и технология. 2013. 2. № 6. С. 123–149.
- Taxil P., Massot L., Nourry C., Gibilaro M., Chamelot P., Cassayre L. Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. 130. № 1. P. 94–101.
- Serrano-Lopez R., Fradera J., Cuesta-Lopez S. Molten salts database for energy applications // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013. 73. P. 87–102.
- Britsch K., Anderson M. A critical review of fluoride salt heat transfer // Nuclear Technology. 2020. 206. № 11. P. 1625–1641.
- 14. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. № 107608. № 1–28.
- Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487.
- 16. Olson L.C., Ambrose J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chemistry. 2009. **130**. № 1. P. 67–73.
- 17. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes // Metal Science and Heat Treatment. 1985. 27. № 3. P. 184–188.
- Matiasovsky K., Malinovsky M., Danek V. Specific electrical conductivity of molten fluorides // Electrochemica Acta. 1970. 15. P. 25–29.
- Смирнов М.В., Шумов Ю.А., Хохлов В.А. Электропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов // Электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Труды института электрохимии. Свердловск. 1972. 18. С. 3.
- 20. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc. 1969. **116**. № 10. P. 1381–1389.
- Edwards J.D., Taylor C.S., Russell A.S., Maranville L.F. Electrical conductivity of molten cryolite and potassium, sodium, and lithium chlorides // J. Electrochem. Soc. 1952. 99. № 12. P. 527–535.
- 22. Matiasovsky K., Malinovsky M., Ordzovensky S. Electrical conductivity of the melts in the system Na₃AlF₆-Al₂O₃-NaCl // J. Electrochem. Soc. 1964. **111**. № 8. P. 85–88.
- 23. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc. 1969. **116**. № 10. P. 1381–1383.
- 24. Dedyukhin A., Apisarov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Frolov A., Gusev A. Electrical conductivity of the (KF–AlF₃)–NaF–LiF molten system with Al₂O₃ additions at low cryolite ratio // ECS Transactions. 2009. 16. № 49. P. 317–323.
- 25. Hives J., Thonstad J. Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride // Light metals. 1994. P. 187–197.
- Helle S., Brodu B., Davis B., Guay D., Roue L. Boron Nitrides Properties, Synthesis and Applications // Corr. Science. 2011. 53. P. 3248–3255.
- Yim E.W., Feinleib M. Electrical conductivity of molten fluorides. I. Apparatus and method // J. Electrochem. Soc. 1957. 104. № 10. P. 622–629.
- Fellner P., Kobbeltvedt O., Sterten Å., Thonstad J. Electrical Conductivity of Molten Cryolite-Based Binary Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell Made of Pyrolytic Boron Nitride // Electrochem. Acta. 1993. 38. P. 589–596.
- Wang L., Tabereaux A.T., Richards N.E. The electrical conductivity of cryolite melts containing aluminum carbide // Light metals. 1994. P. 177–185.
- Wang X., Peterson R.D., Tabereaux T. Electrical conductivity of cryolite melts // Light metals. 1992. P. 481–489.
- Huang Y., Lai Z., Tian J., Li J., Liu Y. Electrical conductivity of (Na₃AlF₆-40 wt % K₃AlF₆)-AlF₃ melts // Light Metals. 2008. P. 819–823.
- 32. Аписаров А.П., Крюковский В.А., Зайков Ю.П., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Хохлов В.А. Электропроводность низкотемпературного расплавленного электролита KF–AlF₃ с добавками LiF и Al₂O₃ // Электрохимия. 2007. 43. № 8. С. 916–920.
- Rudenko A.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zaikov Yu.P. Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of the Molten CsCl–NaCl–KCl Eutectic Containing IrCl₃ // Russ. Metall. 2021. P. 196–202.
- 34. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF–NaF–AlF₃// Электрохимия. 2010. **46**. № 6. С. 672–678.
- Kryukovsky V., Frolov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts // Light metals. 2006. 2. P. 409–413.
- 36. Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Влияние Sc₂O₃ на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов KF–AlF₃ и KF–NaF–AlF₃ // Электрохимия. 2018. **54**. № 9. С. 786–793.

METHOD FOR MEASURING THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF OXIDE-FLUORIDE SYSTEMS IN A COAXIAL CELL

A. V. Rudenko¹, A. P. Apisarov¹, O. Yu. Tkacheva^{1, 2}

¹Institute for High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Corrosion of structural materials in molten fluoride salts is a key problem in the implementation of many technological processes and scientific research, in this regard, when studying the physicochemical properties of fluoride melts, special requirements are imposed on structural materials of electrochemical devices. In this work a method for measuring the electrical conductivity of molten fluoride systems in a conductometric cell with coaxially located electrodes was developed. The electrodes are made of glassy carbon, resistant to interaction with fluoride melts when exposed to high frequency alternating current. Internal electrode is the rod located coaxially inside the external electrode – the tube. The electrode system can be immersed to any depth, while maintaining a constant volume of the melt over a wide temperature range. Electrochemical impedance spectroscopy was used to measure the resistance of the investigated melt in the range of ac frequencies from 1 Hz to 105 kHz with an ac voltage amplitude of 5 mV. The coaxial cell was calibrated against molten CsCl in the temperature range of $660-880^{\circ}$ C during heating and cooling. The temperature dependence of the constant was used to calculate the electrical conductivity of the studied oxide-fluoride systems: 0.565KF-AlF₃ with a molar-fraction ratio $x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$ and (KF-AlF₃)-Sc₂O₃ with a Sc₂O₃ content of 1, 2, and 3 wt %. The electrical conductivity values for the 0.565KF-AlF₃ melt obtained in cells of different designs (coaxial, with parallel molybdenum electrodes, and with a BN capillary) coincide within 1%. The temperature dependence of the electrical conductivity of the (KF–AlF₃)–Sc₂O₃ systems in the range $590-720^{\circ}$ C has an inflection point corresponding to the liquidus temperature. The coaxial cell can be used for measuring the electrical conductivity of aggressive fluoride and oxide-fluoride systems in a wide temperature range, as well as in the heterogeneous region.

Keywords: electrical conductivity, molten fluorides, corrosion of structural materials, conductometric cell design, coaxial electrodes, scandium oxide

REFERENCES

- Kubinakov E., Danielik V., Hıves J. Electrical conductivity of low-temperature potassium cryolite electrolytes suitable for innovation of aluminum preparation // J. Electrochemical Society. 2018. № 7. P. 274–278.
- Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent Developments in Low-Temperature Electrolysis of Aluminum // ECS Transactions. 2012. 50. P. 205–213.
- 3. Yang Y., Gao B., Wang Z., Shi Z., Hu X. Effect of Physiochemical Properties and Bath Chemistry on Alumina Dissolution Rate in Cryolite Electrolyte // JOM. 2015. 67. № 5. P. 973–983.
- Britsch K., Anderson M. A Critical Review of Fluoride Salt Heat Transfer // Nuclear technology. 2020. 206. P. 1625–1641.
- Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterisation of molten salts for application in molten salt reactors // PAM Review Energy Science & Technology. 2019. 6. P. 38–55.
- Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487.
- 7. Williams D.F., Clarno K.T. Evaluation of salt coolants for reactor applications // Nucl. Technol. 2008. **163**. № 3. P. 330–343.
- Williams D.F., Britt P.F. Molten salt chemistry workshop: Report for the US department of energy, office of nuclear energy workshop // Oak Ridge National Laboratory. 2017. P. 160.
- Misra A.K. Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference cosponsored by the AIAA ANS ASME SAE IEEE ACS and AIChE Philadelphia, PA. 1987. AIAA-87-9226.
- 10. Kulagin V.A., Kulagina T.A., Matyushenko A.I. Pererabotka otrabotavshego yadernogo topliva i obshcheniye s radioaktivnymi otkhodami [Reprocessing of spent nuclear fuel and communication with radioactive waste] // Zh. Sibirskogo federal'nogo universiteta. Inzheneriya i tekhnologiya. 2013. 2. № 6. P. 123–149. [In Russian].

- Taxil P., Massot L., Nourry C., Gibilaro M., Chamelot P., Cassayre L. Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing // J. Fluorine Chemistry. 2009. 130. № 1. P. 94–101.
- Serrano-Lopez R., Fradera J., Cuesta-Lopez S. Molten salts database for energy applications // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013. 73. P. 87–102.
- Britsch K., Anderson M. A critical review of fluoride salt heat transfer // Nuclear Technology. 2020. 206. № 11. P. 1625–1641.
- 14. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. № 107608. № 1–28.
- Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487.
- Olson L.C., Ambrose J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chemistry. 2009. 130. № 1. P. 67–73.
- 17. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes // Metal Science and Heat Treatment. 1985. 27. № 3. P. 184–188.
- Matiasovsky K., Malinovsky M., Danek V. Specific electrical conductivity of molten fluorides // Electrochemica Acta. 1970. 15. P. 25–29.
- Smirnov M.V., Shumov Yu.A., Khokhlov V.A. Elektroprovodnost' rasplavlennykh ftoridov shchelochnykh metallov [Electrical conductivity of molten fluorides of alkali metals] // Elektrokhimiya rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov. Trudy instituta elektrokhimii. Sverdlovsk 1972. 18. P. 3. [In Russian].
- 20. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc. 1969. **116**. № 10. P. 1381–1389.
- Edwards J.D., Taylor C.S., Russell A.S., Maranville L.F. Electrical conductivity of molten cryolite and potassium, sodium, and lithium chlorides // J. Electrochem. Soc. 1952. 99. № 12. P. 527–535.
- 22. Matiasovsky K., Malinovsky M., Ordzovensky S. Electrical conductivity of the melts in the system Na₃AlF₆-Al₂O₃-NaCl // J. Electrochem. Soc. 1964. **111**. № 8. P. 85-88.
- 23. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc. 1969. **116**. № 10. P. 1381–1383.
- 24. Dedyukhin A., Apisarov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Frolov A., Gusev A. Electrical conductivity of the (KF–AlF₃)–NaF–LiF molten system with Al₂O₃ additions at low cryolite ratio // ECS Transactions. 2009. **16**. № 49. P. 317–323.
- 25. Hives J., Thonstad J. Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride // Light metals. 1994. P. 187–197.
- Helle S., Brodu B., Davis B., Guay D., Roue L. Boron Nitrides Properties, Synthesis and Applications // Corr. Science. 2011. 53. P. 3248–3255.
- Yim E.W., Feinleib M. Electrical conductivity of molten fluorides. I. Apparatus and method // J. Electrochem. Soc. 1957. 104. № 10. P. 622–629.
- Fellner P., Kobbeltvedt O., Sterten Å., Thonstad J. Electrical Conductivity of Molten Cryolite-Based Binary Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell Made of Pyrolytic Boron Nitride // Electrochem. Acta. 1993. 38. P. 589–596.
- Wang L., Tabereaux A.T., Richards N.E. The electrical conductivity of cryolite melts containing aluminum carbide // Light metals. 1994. P. 177–185.
- Wang X., Peterson R.D., Tabereaux T. Electrical conductivity of cryolite melts // Light metals. 1992. P. 481–489.
- Huang Y., Lai Z., Tian J., Li J., Liu Y. Electrical conductivity of (Na₃AlF₆-40 wt % K₃AlF₆)-AlF₃ melts // Light Metals. 2008. P. 819–823.
- 32. Apisarov A.P., Kryukovsky V.A., Zaikov Yu.P., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Khokhlov V.A. Elektroprovodnost' nizkotemperaturnogo rasplavlennogo elektrolita KF–AlF₃ s dobavkami LiF i Al₂O₃ [Electrical conductivity of low-temperature molten electrolyte KF–AlF₃ with additions of LiF and Al₂O₃] // Elektrokhimiya. 2007. 43. № 8. P. 916–920. [In Russian].
- Rudenko A.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zaikov Yu.P. Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of the Molten CsCl-NaCl-KCl Eutectic Containing IrCl₃ // Russ. Metall. 2021. P. 196–202.
- 34. Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF–NaF–AlF₃ [Physicochemical properties of molten KF– NaF–AlF₃ electrolytes] // Elektrokhimiya. 2010. 46. № 6. P. 672–678. [In Russian].
- Kryukovsky V., Frolov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts // Light metals. 2006. 2. P. 409–413.
- 36. Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye Sc_2O_3 na fiziko-khimicheskiye svoystva legkoplavkikh kriolitovykh rasplavov $KF-AIF_3$ i $KF-NaF-AIF_3$ [Influence of Sc_2O_3 on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts $KF-AIF_3$ and $KF-NaF-AIF_3$] // Elektrokhimiya. 2018. 54. N° 9. P. 786–793. [In Russian].

УДК 541.135

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИОНОВ ГАЛЛИЯ И КИСЛОРОДА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ NaCl-2CsCl

© 2021 г. В. В. Смоленский^{а, b, *}, А. В. Новоселова^{а, b}, А. Л. Бове^{а, b}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: valeri.smolenski@mail.ru

> Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 11.07.2021 г. Принята к публикации 14.07.2021 г.

Методом потенциометрического титрования исследована реакция взаимодействия ионов галлия и кислорода в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl в интервале температур 823-923 К в атмосфере инертного газа. Опыты проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием стандартного YZM электрода (в качестве индикаторного) с твердоэлектролитной мембраной на основе ZrO₂, стабилизированного У2О3. С его помощью осуществляли контроль за активностью ионов кислорода в исследуемом расплаве. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения. Изменение состава солевой смеси осуществляли сбрасыванием расчетных навесок оксида лития без нарушения состава газовой атмосферы. Галлий в расплав вводили анодным растворением. На кривой титрования расплава NaCl-2CsCl-GaCl₃ в координатах $pO^{2-}-x$ четко фиксируется эквивалентная точка, соответствующая образованию оксихлорида галлия, GaOCl. Эквивалентные точки при значениях x = 0.5 и 1.5 не фиксируются. Первое свидетельствует об отсутствии в расплаве ионов однозарядного галлия и возможного образования оксида галлия состава Ga₂O, а второе связано с кинетическими затруднениями протекания твердофазной реакции образования Ga₂O₃. Анализируя кривые потенциометрического титрования, был установлен механизм образования оксихлорида и полуторного оксида галлия. Используя уравнения материального баланса и константы растворимости, была рассчитана растворимость GaOCl и Ga₂O₃ в исследуемом расплаве. Экспериментальные зависимости констант растворимости соединений GaOCI и Ga_2O_3 в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl опи-

сываются следующими уравнениями:
$$pK_{\rm s}^{\rm GaOCl} = -7.55 + \frac{16310}{T} \pm 0.02$$
, $pK_{\rm s}^{\rm Ga_2O_3} =$

 $= -17.66 + \frac{40410}{T} \pm 0.02$. Рассчитаны основные термодинамические характеристики оксихлорида и полуторного оксида галлия в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl.

Ключевые слова: потенциометрическое титрование, термодинамика, растворимость, расплавленные соли, соединения галлия

DOI: 10.31857/S0235010621060104

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении экологической безопасности ядерной энергетики одно из важнейших мест занимает задача уничтожения долгоживущих минорных актинидов (Np, Am, Cm) и некоторых наиболее опасных долгоживущих продуктов деления (Cs, I, Tc). Если данные элементы эффективно отделить из отработанного топлива и преобразовать в короткоживущие или стабильные изотопы, то радиологическая опасность его хранения будет существенно снижена. Концепция разделения и трансмутации (P&T) продуктов деления рассматривается в настоящее время как эффективный способ снижения активности радиоактивных отходов. Ее суть заключается в выделении долгоживущих продуктов деления из отработанного ядерного топлива (OЯT), внедрении их в инертную матрицу (свободную от урана) с целью последующей трансмутации в соответствующих реакторах. Пирохимическая переработка высокооблученного ядерного топлива с коротким временем выдержки в солевых расплавах на активных жидкометаллических электродах в атмосфере инертного газа представляет многообещающую альтернативу существующему гидрометаллургическому методу [1–7].

В ряду активных низкоплавких металлов Al > Ga > Sn > Bi > In > Zn > Cd коэффициенты разделения (КР) актинидов и продуктов деления уменьшаются от Al к Cd. Галлий является одним из наиболее перспективных жидких металлов в вышеприведенном ряду. Однако он относится к рассеянным элементам и поэтому дорог для промышленного использования. Поэтому инновационным направлением является использование галлия в сплавах с другими металлами при переработке ОЯТ. Исследования по регенерации отработанного ядерного топлива показали, что коэффициенты разделения основных компонентов топлива от продуктов деления лежат в пределах $10^3 - 10^5$ при использовании галлийсодержащих сплавов. Однако в случае присутствия в электролите или в газовой фазе следов кислорода или влаги эффективность процесса разделения снижается [8–13].

Известно, что при анодном растворении галлия в условиях, близких к равновесным, в солевом расплаве происходит образование амбивалентной смеси, состоящей из катионов одно- и трехзарядного галлия, при этом доля Ga³⁺ в смеси уменьшается с ростом температуры и понижением общей концентрации галлия [14, 15]. Поэтому при интерпретации полученных результатов учитывалась вероятность существования в солевых расплавах ионов галлия в состояниях окисления Ga⁺ и Ga³⁺. Из-за высокой упругости паров соединений галлия [16] в процессе эксперимента могло происходить изменение их концентраций в электролите, что также учитывалось при расчете значений констант растворимости соединений галлия.

В настоящей работе изучены термодинамические свойства, растворимость и взаимодействие ионов галлия и кислорода с использованием YZM электродов в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали металлический галлий (ТУ 48-4-350-84) и хлориды натрия и цезия квалификации (AR, 99.99%). Двухэлектродную электрохимическую ячейку применяли для исследований поведения ионов галлия в расплавленной эвтектике NaCl– 2CsCl в интервале температур 823–923 К методом потенциометрического титрования с использованием стандартного YZM электрода с твердоэлектролитной мембраной на основе ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃. Его использовали в качестве индикаторного электрода для контроля за активностью ионов кислорода в исследуемом расплаве. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения [17]. Разность потенциалов между хлорным и кислородным электродами, омываемыми соответственно хлором и кислородом в гальваническом элементе,

 $Pt_{(TB)}O_{2(\Gamma)}|ZrO_{2}(Y_{2}O_{3})|$ исследуемый расплав || стандартный расплав | $Cl_{2(\Gamma)}C_{(TB)}$ (1)

Т, К	$E^*_{O_2/O^{2-}}, B$	2.3 <i>RT/2F</i> (эксп.)	2.3RT/2F (reop.)
823	-0.751 ± 0.001	0.083 ± 0.001	0.083
923	-0.771 ± 0.001	0.092 ± 0.001	0.092
1023	-0.985 ± 0.002	0.109 ± 0.006	0.102

Таблица 1. Параметры калибровочной кривой для расплавленной эвтектики NaCl–2CsCl. Измерения выполнены относительно Cl⁻/Cl₂ электрода сравнения

равна

$$\varepsilon = \varepsilon^{0} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{O^{2-}} \cdot P_{Cl_{2}}}{a_{Cl^{-}}^{2} \cdot P_{O_{2}}^{1/2}},$$
(2)

где a — активность ионов кислорода и хлора, моль/кг; P — давление хлора и кислорода, атм; ε^0 — разность стандартных электродных потенциалов, связанная с изменением стандартной энергии Гиббса реакции (3), В:

$$2Cl_{(x)}^{-} + 1/2O_{2(r)} = O_{(x)}^{2-} + Cl_{2(r)},$$
(3)

$$\varepsilon^{0} = E^{0}_{\text{Cl}_{2}/2\text{Cl}^{-}} - E^{0}_{\text{O}_{2}/\text{O}^{2-}} = \frac{-\Delta G^{0}}{2F},$$
(4)

где ΔG^0 представляет собой стандартное изменение энергии Гиббса реакции (3), кДж · моль⁻¹.

Равновесный потенциал кислородного электрода описывается уравнением Нернста:

$$E_{O_2/O^{2^-}} = E_{O_2/O^{2^-}}^* - \frac{2.3RT}{2F} \lg \left(m_{eq}(O^{2^-}) \right) = E_{O_2/O^{2^-}}^* + \frac{2.3RT}{2F} p O^{2^-}.$$
 (5)

Величина кажущегося стандартного потенциала, $E^*_{O_2/O^{2^-}}$, в отличие от стандартного потенциала $E^0_{O_2/O^{2^-}}$ описывает разбавленные растворы, где коэффициент активности $\gamma_{O^{2^-}}$ постоянен и зависит только от природы расплавленной соли. В качестве источни-ка ионов O^{2^-} использовали оксид лития, который полностью диссоциирует в расплаве по уравнению (6) [14]:

$$\text{Li}_2 O_{(\text{TB})} \to 2 \text{Li}^+_{(\text{\mathbf{x}})} + O^{2-}_{(\text{\mathbf{x}})}.$$
 (6)

Трихлорид галлия вводили в расплав анодным растворением металлического галлия. Эксперименты проводили с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N в режиме потенциометрии при нулевом токе.

Образцы растворов проб, содержащие галлий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально YZM электрод был испытан на возможность его применения для исследований в расплавленном растворителе NaCl–2CsCl при различных температурах. Полученные результаты представлены в табл. 1. Достаточно хорошая корреляция между теоретическими и экспериментальными значениями предлогарифмического коэффициента в уравнении Нернста указывает на возможность использования YZM электрода в экспериментах по потенциометрическому титрованию.



Рис. 1. Кривая потенциометрического титрования ионов галлия ионами кислорода в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl при 823 K. [GaCl₃] = $1.73 \cdot 10^{-3}$ моль/кг.

Для идентификации состава оксидных соединений галлия и определения их стабильности проводили титрование ионов Ga^{3+} ионами O^{2-} . Для оценки стехиометрических коэффициентов реакций с участием исходных компонентов использовали лигандное число *x*.

$$x = \frac{m_{\rm add}({\rm O}^{2^-})}{m_0({\rm Ga}^{3+})},\tag{7}$$

где $m_{add}(O^{2^-})$ – концентрация ионов кислорода, добавленных в исследуемый расплав, моль/кг; $m_0(Ga^{3^+})$ – начальная концентрация ионов Ga^{3^+} в расплаве, моль/кг.

Кривая потенциометрического титрования расплава NaCl–2CsCl, содержащего ионы галлия, как функция лигандного числа x от величины pO^{2-} , приведена на рис. 1. Анализ полученной зависимости указывает на наличие четко выраженной эквивалентной точки при значении x близком к единице, что свидетельствует об образовании химического соединения с отношением Ga/O равным 1, т.е. GaOCl. При этом эквивалентные точки при значениях x равным 0.5 и 1.5 не фиксируются. Взаимодействие ионов галлия и кислорода можно представить следующим образом:

$$2Ga_{(x)}^{+} + O_{(x)}^{2-} = Ga_2O_{(TB)},$$
(8)

$$Ga_{(x)}^{3+} + O_{(x)}^{2-} + Cl_{(x)}^{-} = GaOCl_{(TB)},$$
 (9)

$$2GaOCl_{(TB)} + O_{(x)}^{2-} = Ga_2O_{3(TB)} + 2Cl_{(x)}^{-},$$
(10)

$$2Ga_{(x)}^{3+} + 3O_{(x)}^{2-} = Ga_2O_{3(TB)}.$$
 (11)

Отсутствие на кривой потенциометрического титрования эквивалентной точки при x = 0.5 (реакция (8)) свидетельствует о том, что в исследуемом расплаве нет ионов однозарядного галлия. Образование Ga₂O₃ не было зафиксировано на экспериментальных кривых титрования, вероятно, из-за кинетических трудностей реакции (10) в твердой фазе. Подобная картина наблюдалась ранее при исследовании поведения ионов церия в солевом расплаве [18]. Объединяя выражения (9) и (10), образование оксида Ga₂O₃ можно описать выражением (11).

<i>Т</i> , К	<i>pK</i> _s	ΔG^* , кДж/моль	ΔH^* , кДж/моль	$\Delta S^*,$ Дж/(моль · K)				
GaOCl								
823	12.2	-193.2						
873	11.1	-185.9	-311.9	144.1				
923	10.2	-178.7						
Ga ₂ O ₃								
823	31.6	-494.7						
873	28.3	-477.6	-772.4	374.6				
923	26.9	-460.8						

Таблица 2. Рассчитанные значения констант растворимости и основные термодинамические свойства GaOCl и Ga₂O₃ при разных температурах в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl

Используя уравнения материального баланса (12), (13) и константы растворимости (14), (15) для реакций (9), (11), можно рассчитать растворимость GaOCl и Ga_2O_3 в исследуемом расплаве.

$$[O^{2^{-}}]_{*} = [O^{2^{-}}]_{dob} - [GaOCI]_{TB} - 3[Ga_2O_3]_{TB},$$
(12)

$$[Ga^{3+}]_{\mathbf{x}} = [Ga^{3+}]_{\mathrm{Hay}} - [GaOCl]_{\mathrm{TB}} - 2[Ga_2O_3]_{\mathrm{TB}},$$
(13)

где $[O^{2-}]_{x}$ — равновесная концентрация оксидных ионов в расплавленной соли, моль/кг; $[O^{2-}]_{x06}$ — добавленное количество оксидных ионов в расплавленную соль, моль/кг; $[Ga^{3+}]_{x}$ — равновесная концентрация ионов галлия в расплавленной соли, моль/кг; $[Ga^{3+}]_{Hav}$ — начальная концентрация ионов галлия в расплавленной соли, моль/кг.

Активность ионов хлора в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl равна единице. Константы растворимости реакций (9), (11) равны:

$$K_{\mathrm{s(GaOCl)}} = [\mathrm{Ga}^{3+}] \cdot [\mathrm{O}^{2-}] \cdot [\mathrm{Cl}^{-}], \qquad (14)$$

$$K_{s(Ga_2O_3)} = [Ga^{3+}]^2 \cdot [O^{2-}]^3.$$
(15)

В области осаждения оксихлорида галлия (0 < *x* < 1.0) теоретическая кривая потенциометрического титрования описывается уравнением (16):

$$x = 1 + \frac{1}{[Ga^{3+}]_{Ha4}} \left[[O^{2-}]_{\pi} - \frac{K_{s(GaOCl)}}{[O^{2-}]_{\pi}} \right].$$
 (16)

В диапазоне ($1.0 \le x \le 1.5$), где осаждается Ga₂O₃, теоретическая кривая титрования имеет вид:

$$x = 1.5 + \frac{1}{[Ga^{3+}]_{\text{Hay}}} \left[\left[O^{2-} \right]_{\text{\tiny W}} - \frac{1.5 \cdot (K_{s(Ga_2O_3)})^{1/2}}{[O^{2-}]_{\text{\tiny W}}^{-3/2}} \right].$$
(17)

Наилучшее соответствие полученных величин экспериментальных и теоретических кривых титрования при различных температурах представлено в табл. 2. Температурные зависимости констант растворимости соединений GaOCl и Ga₂O₃ в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl описываются следующими выражениями (18), (19) и графически представлены на рис. 2. Значения RTIn α_{NaCl} и RTIn $\gamma_{Na,O}$ взяты из работы [19].

$$pK_{\rm s}^{\rm GaOCl} = -7.55 + \frac{16310}{T} \pm 0.02, \tag{18}$$

$$pK_{\rm s}^{\rm Ga_2O_3} = -17.66 + \frac{40410}{T} \pm 0.02.$$
⁽¹⁹⁾



Рис. 2. Изменение константы растворимости $Ga_2O_3(I)$ и GaOCl (2) в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике NaCl-2CsCl.



Рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса для GaOCl (I) и Ga₂O₃ (2) в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl.

Кажущееся изменение свободной энергии Гиббса было рассчитано по выражению (21) [20]:

$$\Delta G^* = \Delta H^* + T \cdot \Delta S^*, \tag{20}$$

$$\Delta G^* = -2.3RT \, \lg K_{\rm s},\tag{21}$$

$$\Delta G^*_{\text{GaOCl}} = -311.9 + 0.144 \pm 1.9 \text{ кДж/моль},$$
 (22)

$$\Delta G^*_{\text{Ga}_2\text{O}_3} = -772.4 + 0.374 \pm 2.5 \text{ кДж/моль}.$$
 (23)

Изменение свободной энергии Гиббса соединений GaOCl и Ga_2O_3 в зависимости от температуры в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl описывается выражениями (22), (23) и графически представлены на рис. 3.

выводы

Методом потенциометрического титрования исследована реакция взаимодействия ионов галлия и кислорода в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl в интервале температур 823–923 К в атмосфере инертного газа. Опыты проводили в двухэлектродной электрохимической ячейке. В качестве индикаторного электрода использовали стандартный YZM электрод, который был изготовлен из ZrO_2 , стабилизированного Y_2O_3 . Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения. Анализируя кривые потенциометрического титрования, был установлен механизм образования оксихлорида и полуторного оксида галлия. Используя уравнения материального баланса и константы растворимости, была рассчитана растворимость GaOCl и Ga₂O₃ в исследуемом расплаве. Показано, что она закономерно увеличивается с ростом температуры. Рассчитаны основные термодинамические характеристики оксихлорида и полуторного оксида галлия в расплавленной звтектике NaCl–2CsCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. 2002.
- Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches "UO₂ to UO₂" "MOX to PuO₂" and "MOX to MOX", Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
- 3. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
- Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
- Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmett D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // J. Alloys Compd. 1998. 271–273. P. 592–596.
- Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. 37. P. 75–83.
- Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. 152. № 3. P. C167–C172.
- Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
- Liu K., Liu Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Evaluation of the electroextractions of Ce and Nd from LiCl-KCl molten salt using liquid Ga electrode // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. P. D169–D178.
- Лебедев В.А., Серегин В.М., Поярков А.М. Термодинамические свойства жидких U–Ga // Журн. прикладной химии. 1973. 47. С. 712–714.
- Novoselova A., Smolenski V. Solubility, Activity Coefficients and the Separation Factor of U/Pr Couple in Ga-In Alloys of Different Compositions in Fused LiCl-KCl-CsCl Eutectic // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. 126518.
- Smolenski V., Novoselova A., Bychkov A., Luk'yanova Ya., Osipenko A. Thermodynamics and separation factor of uranium from fission products in "liquid metal-molten salt" system. In book: "Uranium – Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation", Edited by Nasser S. Awwad. IntechOpen. 2018. Ch. 6. P. 109–122.
- 13. Чергинец В.Л. Химия оксосоединений в ионных расплавах. Харьков: НТК "Институт монокристаллов", 2004.
- 14. Яценко С.П., Данилин В.Н., Волкова Л.Н. Равновесие между галлием и его хлоридами в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия // Журн. физической химии. 1968. 42. С. 874–877.
- Усов П.М., Салтыкова Е.А. Термодинамика образования хлоридов галлия в расплаве // Расплавы. 1987. 1. С. 110–113.
- 16. Справочник химика. М.-Л.: Химия, 1965.
- 17. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
- Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamic properties of stable states cerium compounds in fused 3LiCl–2KCl eutectic // J. Chem. Thermodynamics. 2021. 152. 106260.

 Smolenski V.V., Novoselova A.V., Luk'yanova Ya.M., Mayorshin A.A., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Potentiometric study of the interaction of Cr³⁺ and O²⁻ ions in fused NaCl–2CsCl eutectic // Electrochim. Acta. 2010. 55. P. 4960–4963.

20. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова Думка, 1974.

STUDY OF THE INTERACTION OF GALLIUM AND OXYGEN IONS IN MOLTEN NaCI-2CsCI EUTECTIC

V. V. Smolenski^{1, 2}, A. V. Novoselova^{1, 2}, A. L. Bovet^{1, 2}

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²The Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The interaction of oxygen and gallium-free ions in molten NaCl-2CsCl eutectic in the temperature range of 823–923 K in an inert gas atmosphere was studied by the method of the potentiometric titration. The experiments were carried out in a two-electrode electrochemical cell using a standard YZM electrode as an indicator, which was made from ZrO₂ stabilized by Y_2O_3 . It was used to monitoring the activity of oxygen ions in the melt under study. The measurements were performed versus the standard reference chlorine electrode. The change of the composition of the salt mixture was carried out by dropping the calculated amount of lithium oxide samples without modification of the composition of the gas atmosphere. Gallium was introduced into the melt by anodic dissolution. On the titration curve of the molten NaCl-2CsCl-GaCl₃ solution at $pO^{2-} - x$ coordinates, the equivalent point corresponding to the formation of gallium oxychloride, GaOCl, is clearly fixed. The equivalent points at the x values of 0.5 and 1.5 are not fixed. The first indicates at the absence of monovalent gallium ions in the molten salt and the possible formation of Ga₂O gallium oxide, and the second is associated with the kinetic difficulties of the solid-phase reaction of Ga₂O₃ formation. Analyzing the curves of the potentiometric titration, the mechanism of the formation of gallium oxychloride and gallium one-and-a-half oxide was established. Using the material balance equations and solubility constants, the solubility of GaOCl and Ga₂O₃ in the molten solution under study was calculated. The experimental dependences of the solubility constants of GaOCl and Ga2O3 compounds as a function of temperature in the molten NaCl-2CsCl eutectic are described by the following equations: $pK_{\rm s}^{\rm GaOCl} = -7.55 + \frac{16310}{T} \pm 0.02, \ pK_{\rm s}^{\rm Ga_2O_3} = -17.66 + \frac{40410}{T} \pm 0.02.$ The principal thermodynamic characteristics of oxychloride and gallium one-and-a-half oxide in molten NaCl-2CsCl eutectic were calculated.

Keywords: potentiometric titration, thermodynamics, solubility, molten salts, gallium compounds

REFERENCES

- OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study, 2002.
- Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches "UO₂ to UO₂" "MOX to PuO₂" and "MOX to MOX", Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
- Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspectivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // Rasplavy. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
- Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
- Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmett D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // J. Alloys Compd. 1998. 271–273. P. 592–596.

- Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. 37. P. 75–83.
- 7. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
- Lebedev V.A. Izbiratelnost' zhidkometallicheskikh electrodov v rasplavlennykh galogenidakh [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [In Russian].
- Liu K., Liu Y.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Evaluation of the electroextractions of Ce and Nd from LiCl–KCl molten salt using liquid Ga electrode // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. P. D169–D178.
- Lebedev V.A., Seregin V.M., Poyarkov A.M. (1973) Termodynamicheskie svo'stva zhydkich U-Ga sistem [Thermodynamic properties of liquid alloys in U-Ga system] // J. Appl. Chem. 1973. 47. P. 712-714. [In Russian].
- Novoselova A., Smolenski V. Solubility, Activity Coefficients and the Separation Factor of U/Pr Couple in Ga–In Alloys of Different Compositions in Fused LiCl–KCl–CsCl Eutectic // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. 126518.
- Smolenski V., Novoselova A., Bychkov A., Luk'yanova Ya., Osipenko A. Thermodynamics and separation factor of uranium from fission products in "liquid metal-molten salt" system. In book: "Uranium – Safety, Resources, Separation and Thermodynamic Calculation", Edited by Nasser S. Awwad. IntechOpen, 2018. Ch. 6. P. 109–122.
- 13. Cherginets V.L. Khimiya oksosoedineniy v ionnych pasplavakh [Chemistry of oxo compounds in ionic melts] Kharkov: NTK "Institute of nanocrystals", 2004. [In Russian].
- Yatsenko S.P., Danilin V.N., Volkova L.N. Ravnovesie mezhdu galliem i ego khloridami v rasplavlennoy evtektike khloridov litiya i kaliya [Equilibrium between gallium and its chlorides in a molten eutectic mixture of lithium and potassium chlorides] // Zhurn. fizicheskoy khimii. 1968. 42. P. 874–877. [In Russian].
- 15. Usov P.M., Saltykova E.A. Termodinamika obrazovaniya khloridov galliya v rasplave [Thermodynamics of the formation of gallium chlorides in a melt] // Rasplavy. 1987. № 1. P. 110–113. [In Russian].
- 16. Handbook of the chemist. M.-L.: Khimiya, 1965. [In Russian].
- 17. Smirnov M.V. Electrodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
- Xu M., Smolenski V., Liu Q., Novoselova A., Jiang K., Yu J., Liu J., Chen R., Zhang H., Zhang M., Wang J. Thermodynamic properties of stable states cerium compounds in fused 3LiCl–2KCl eutectic // J. Chem. Thermodynamics. 2021. 152. 106260.
- Smolenski V.V., Novoselova A.V., Luk'yanova Ya.M., Mayorshin A.A., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V. Potentiometric study of the interaction of Cr³⁺ and O²⁻ ions in fused NaCl-2CsCl eutectic // Electrochim. Acta. 2010. 55. P. 4960–4963.
- 20. Markov B.F. Termodinamika rasplavlennykh solevykh smesey [Thermodynamics of molten salt mixtures]. Kiev: Naukova Dumka, 1974. [In Russian].

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) И ОКСИДА ВОЛЬФРАМА(VI) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2021 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, С. В. Першина^а, Б. Д. Антонов^а, А. Е. Вахромеева^а

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: olga@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 28.05.2021 г. После доработки 16.06.2021 г. Принята к публикации 01.07.2021 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока, содержащего в качестве положительного электрода смесь NiCl₂-WO₃. Установлено, что использование смесей вместо чистого хлорида никеля позволяет снизить температуру разряда элемента ТХИТ без потери мощностных характеристик. Максимальная емкость разрядного плато составляет 0.35 А · ч/г. Оптимальный состав катодной смеси содержит 10 мас. % WO₃. Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных хлорида никеля и оксида вольфрама до металлов. Процесс восстановления сопровождается диффузией галогенидов лития из сепаратора в катодное пространство. Восстановленные металлы (Ni, W) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе хлорида лития. В зоне катодной реакции в состав солевой фракции входят твердые растворы и смесь комплексных соединений системы Li, Ni, W || Cl, Br, O, которые снижают поляризацию электрода, стабилизируют разрядное плато, и способствуют повышению напряжения разряда элемента ТХИТ. Показано, что процесс восстановления ионов переходных металлов до металлов протекает по расплавному механизму в режиме диффузионной кинетики.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, оксид вольфрама, хлорид никеля

DOI: 10.31857/S0235010621060128

ВВЕДЕНИЕ

При разработке катодных материалов для термоактивируемых химических источников тока (ТХИТ) широко распространена практика введения в состав активных катодных масс электрон- и ион-проводящих добавок [1–7]. Это позволяет повысить мощность батареи ТХИТ за счет снижения внутреннего сопротивления катода. В некоторых случаях введение проводящих добавок позволяет увеличить снимаемую емкость положительного электрода за счет более полного восстановления его активных компонентов. При разработке литиевых ТХИТ с катодами на основе галогенидов переходных металлов, в качестве катодной добавки целесообразно использовать оксиды переходных металлов. Данный выбор обусловлен тем, что в галогенидных расплавах в присутствии ионов лития они могут образовывать литиевые оксидные бронзы. Щелочные оксидные бронзы переходных металлов представляют собой нестехиометрические соединения с общей формулой $M_x \Im O_n$ (М – щелочной металл, \Im – переходных

ный металл IV–VIII групп периодической системы, $0 < x \le 1$). Структурно они близки к своим оксидным прототипам. Однако, присутствие в кристаллической решетке бронз ионов щелочного металла придает им ряд уникальных свойств, в частности, повышенную плотность и высокую электропроводность.

Ранее нами рассматривались катодные материалы на основе галогенидов переходных металлов с добавкой оксида молибдена [8, 9]. Было установлено, что процесс восстановления галогенидов переходных металлов сопровождается снижением степени окисления иона молибдена Mo⁶⁺ до Mo⁴⁺ и образованием расплавов галогенида лития с молибдатами лития. Полученные результаты свидетельствуют о том, что оксид молибдена(VI) стабилизирует разрядное плато, снижает поляризационные затруднения на катоде и способствует повышению напряжения разряда элемента ТХИТ. Таким образом, оксид молибдена оказывает положительное влияние на электрические характеристики ТХИТ. Поэтому представляет определенный интерес рассмотреть влияние добавки других оксидов переходных металлов на изученные нами ранее катодные материалы.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и оксида вольфрама(VI). Галогениды переходных металлов в расплавленных электролитах обладают высокими значениями плотностей токов обмена [10], и в паре с литием дают высокие энергетические показатели электромоторных реакций. Хлорид никеля является одним из наиболее перспективных материалов в данной группе катодов. Электрическая емкость хлорида никеля относительно невелика (0.413 А \cdot ч/г), однако, особенности восстановления NiCl₂ позволяют использовать, в изготавливаемых батареях ТХИТ, до 80% от его теоретической емкости и реализовывать плотности тока порядка 20 кА/м². Э.д.с. токообразующей реакции NiCl₂ + 2Li = Ni + 2LiCl, составляет 2.61 В. В сумме, эти характеристики катода NiCl₂ позволяют разрабатывать мощные батареи ТХИТ с удельной энергоемкостью до 140 Вт \cdot ч/кг. В свою очередь, оксид вольфрама(VI) в процессе восстановления в расплаве, содержащем ионы щелочного металла, способен образовывать оксидные вольфрамовые бронзы [11–13], обладающие полупроводниковыми и каталитическими свойствами.

Целью работы является исследование влияния добавки оксида вольфрама(VI) на электрические характеристики хлорида никеля(II), используемого в качестве катодного материала ТХИТ, определение оптимальных условий разряда и механизма восстановления твердофазного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки "ч. д. а.". Исходные навески хлорида никеля(II) и оксида вольфрама(VI) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помещались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий – борный композит с содержанием бора 24 мас. % [14]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития 22LiF–31LiCl–47LiBr (мол. %) с температурой плавления 430°С, загущенную γ-LiAlO₂. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции "Zahner IM6".

Электронно-микроскопический анализ продуктов восстановления катода проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с энергодисперси-



Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси NiCl₂–WO₃ (*x* мас. %), где *x*: *1* – 0; *2* – 5; *3* – 10; *4* – 20. Плотность тока разряда 0.5 A/см², *T*_{разр} = 500°C.

онным детектором (Phenom, Нидерланды), пространственное разрешение 10 нм (катод CeB_6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре "Rigaku D/MAX-2200VL/PC" (Rigaku, Япония) с использованием Си К α излучения в диапазоне брегговских углов 20 от 10° до 85° с шагом 0.02°.

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор "STA 449 F1 Jupiter" (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур 35–650°С, скорость нагрева/охлаждения — 10°С/мин. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения "NETZSCH Proteus".

Потенциодинамические кривые снимали на двухэлектродной ячейке при помощи потенциостата/гальваностата "Model 263A". Площадь рабочего электрода составлял 0.07 см². В качестве противоэлектрода использовали таблетку Li–B композита площадью 2.3 см². Поляризация противоэлектрода не превышала 10 мВ. Малая величина поляризации противоэлектрода позволяет использовать его в качестве электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной работы были исследованы разрядные характеристики твердофазных катодных смесей NiCl₂–WO₃ в составе элементов ТХИТ с Li–B анодом. Восстановление катодных материалов проводили в температурном интервале 450–550°С. Верхняя граница, рассматриваемого интервала, является рабочей температурой для ТХИТ с чистым хлоридом никеля [9]. Нижняя граница соответствует началу затвердевания низкоплавкой смеси галогенидов лития в сепараторе. Плотность тока варьировалась от 0.5 до 1.5 A/cm². Из полученных данных следует, что введение оксидной добавки в хлорид никеля позволяет снизить рабочую температуру до 500°С (рис. 1). Максимальная длительность разрядного плато (0.85 $C_{\rm NiCl}$, $U_{\rm плато} = 2.1 \pm 0.1$ B) при дан-



Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ Li–B/NiCl₂–WO₃ (10 мас. %), снятые при различных плотностях тока разряда: *1* – 0.5; *2* – 1; *3* – 1.5 A/см². *T*_{разр} = 550°C.

ной температуре соответствует составу катодной смеси NiCl₂–WO₃ (10 мас. %). При более высокой концентрации WO₃ в составе исходной катодной смеси наблюдается снижение напряжения разряда (рис. 1, кривая 4). Мы считаем, что это обусловлено образованием вольфрамовых бронз с меньшим содержанием лития, обладающих более низкой электропроводностью. При температурах выше 500°C и плотности тока менее 1 A/cм² на разрядных кривых наблюдается второе плато с $U_{плато} = 0.65$ B (рис. 2). Очевидно, оно относится к восстановлению литий вольфрамовых бронз до металлического вольфрама.

Рентгенофазовый анализ продуктов восстановления катода исследуемых ТХИТ показал, что образцы с разным отбором емкости содержат как металлический Ni, так и W (рис. 3). Это свидетельствует о совместном восстановлении компонентов исходной катодной смеси. На дифрактограммах образцов с отбором емкости менее C_{NiCl_2} , наряду с линиями исходных компонентов катода, присутствуют линии, которые мы относим к литий содержащим вольфрамовым бронзам. При растворении продуктов восстановления смеси NiCl₂–WO₃ (20 мас. %) (отбор емкости $1.36C_{\text{NiCl}_2}$, $j_{\text{pagp}} = 0.5 \text{ A/см}^2$, $T_{\rm pasp} = 500^{\circ}{\rm C}$) в дистиллированной воде, образуется солевой раствор и металлический осадок. По данным химического анализа солевой раствор содержит: Cl⁻ – 34.5; OH⁻ – 4.8; Li⁺ - 60.5; W⁶⁺ - 0.2 мол. %. Присутствие ионов вольфрама в солевом растворе свидетельствует о наличие в составе продуктов восстановления катода растворимых вольфраматов лития. Щелочная реакция солевого раствора указывает на наличие в его составе оксида лития. Поскольку линии Li₂O на дифрактограммах образцов с максимальным отбором емкости отсутствуют (рис. 3, кривая 2), мы предполагаем образование твердых растворов в системе LiCl-Li₂O. Металлический осадок имеет дендритную структуру (рис. 46). Его состав, определенный методом РФА и СЭМ, соответствует фазам металлического никеля и вольфрама. На СЭМ-фотографиях образцов с отбором емкости менее $C_{\rm NiCl}$, по морфологии, катод, формально, можно разбить на



Рис. 3. Дифрактограммы продуктов восстановления катодной смеси NiCl₂–WO₃ (20 мас. %) при различном отборе емкости: $I - 0.44C_{NiCl_2}$; $2 - 1.36C_{NiCl_2}$; 3 - образец отмыт в дистиллированной воде ($1.36C_{NiCl_2}$). Плотность тока разряда 1 А/см², $T_{pa3p} = 500^{\circ}$ С.

две зоны (рис. 4*a*). Зона I, ближайшая к сепаратору и катодному токоотводу, имеет вид металлической матрицы, покрытой тонким слоем солевой фракции. Согласно энергодисперсионному спектру, основным компонентом металлической матрицы является никель. С увеличение отбора емкости, граница зоны I смещается вглубь катода. Зона II менее однородна и включает в себя фрагменты исходных катодных фаз. В этой зоне протекает основной объем электрохимической реакции и происходит формирование дендритной матрицы из солевого расплава. Присутствие анионов брома в солевом расплаве свидетельствует о наличии диффузии галогенидов лития (LiBr, LiF) из сепаратора в катодное пространство.

Стационарный режим работы элемента ТХИТ характеризуется наличием плато на разрядной кривой. В этих условиях состав солевого расплава в зоне электрохимической реакции остается постоянным. Соответствующие этому режиму разряда кривые ДСК имеют два пика (рис. *5a*). Ранее было показано [15], что при замене сепаратора с низкоплавкой смесью LiF–LiCl–LiBr на твердый электролит, не содержащий галогенидов лития (Li₄SiO₄–Li₃PO₄), низкотемпературный пик на кривых ДСК исчезает. Поэтому очевидно, что пик в области 487°С соответствует плавлению смеси на основе галогенидов лития. Высокотемпературный пик (585°С) мы относим к совместному плавлению твердого раствора LiCl–NiCl₂ и эвтектики в системе LiCl–Li₂WO₄. Выход элемента ТХИТ из стационарного режима работы характеризуется смещением высокотемпературного пика на кривых ДСК в область более низких температур (рис. *5b*). Очевидно, это связано с растворением оксида лития в системе LiCl–Li₂WO₄ и снижением концентрации вольфрамата лития вследствие восстановительной реакции.

Для уточнения природы процессов, протекающих при восстановлении катодных смесей, был использован хроновольтамперометрический метод. Съемка потенциодинамических кривых проводилась при температуре 500°С, скорость развертки (υ) ва-



Рис. 4. СЭМ продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при разряде плотностью тока 0.5 A/cм², $T_{\text{pagp}} = 480^{\circ}$ С: *a*, δ – поперечный скол катода после отбора емкости $0.44C_{\text{NiCl}_2}$; ϵ – образец с $1.36C_{\text{NiCl}_2}$, отмытый в дистиллированной воде.

рьировалась от 5 до 100 мВ/с, смещение потенциала от НРЦ ±1.5 В. Пять первых циклов служили для формирования поверхности рабочего электрода и исключались из дальнейшего анализа. В качестве рабочих электродов были использованы NiCl₂, WO₃, и смесь NiCl₂–WO₃ (20 мас. %). Для всех образцов, на потенциодинамических кривых фиксировались два катодных пика (рис. 6). Первый (от НРЦ) пик соответствует восстановлению комплексных соединений [MeBr_xCl_y]^{*n*-} (Me – переходный металл), образующихся вследствие диффузии аниона Br⁻ из электролита в солевую фракцию продуктов восстановления рабочего электрода. Этот пик исчезает при использовании электролитов, не содержащих анион Br⁻ [15]. Природа второго пика, очевидно, отвечает процессу восстановления переходных металлов из оксихлоридного расплава LiCl–Li₂O–NiCl₂–Li₂WO₄. Пики потенциодинамических кривых, снятые на рабочих электродах из индивидуальных веществ, смещены от HPЦ дальше, чем пики смеси. Это свидетельствует о том, что оксихлоридный расплав позволяет снизить поляризационные затруднения на электроде. Вероятно, восстановления вольфрамат-иона в оксихлоридном расплаве, протекает с образованием электрохимически активной литий-



Рис. 5. ДСК кривые продуктов восстановления катодной смеси NiCl₂–WO₃ (20 мас. %) при различном отборе емкости: $a - 0.44C_{\text{NiCl}_2}$; $\delta - 1.36C_{\text{NiCl}_2}$. Плотность тока разряда 1 А/см². $T_{\text{pasp}} = 500^{\circ}$ С.



Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые, снятые на различных электродах: $1 - \text{NiCl}_2$; $2 - \text{WO}_3$; $3 - \text{NiCl}_2 - \text{WO}_3$ (20 мас. %), скорость развертки 20 мВ/с. Врезка – зависимость плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала, снятые на электроде NiCl $_2$ -WO $_3$ (20 мас. %)

вольфрамовой бронзы $Li_xWO_4^{x-2}$, которая препятствует образованию пассивирующей пленки на поверхности металлических дендритов.

Наблюдаемое уширение катодных пиков обусловлено увеличением дисперсности поверхности рабочего электрода в процессе роста дендритов металлического никеля и вольфрама. Линейная зависимость для смеси NiCl₂–WO₃ тока катодных пиков от кор-

ня квадратного из скорости развертки потенциала говорит о том, что электрохимическая реакция протекает в режиме диффузионной кинетики (рис. 6, врезка).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащие в качестве положительного электрода смеси NiCl₂–WO₃. Установлено, что добавка оксидного компонента в катодный материал позволяет снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 500°С. Максимальная емкость разрядного плато 0.35 A · ч/г ($U_{\text{плато}} = 2.1 \pm 0.1$ B).

В процессе разряда элементов ТХИТ наблюдается диффузия аниона Br⁻ из электролита в катодную область. Продукты восстановления исследуемых катодных материалов содержат дендритную губку из металлического никеля и вольфрама, покрытую солевой пленкой на основе хлорида лития. В зоне катодной реакции солевая фракция содержит твердые растворы LiCl–NiCl₂–Li_mWO₃ и смесь комплексных соединений [MeBr_xCl_y]^{*n*-} (Me – Ni, W). Литий-вольфрамовые бронзы (Li_mWO₃) являются промежуточной стадией восстановления WO₃ в расплаве твердых растворов LiCl–NiCl₂. Они препятствуют пассивации электрода, что способствует снижению поляризационных затруднений. Оксид лития, образующийся при конечной стадии восстановления WO₃, входит в состав твердых растворов LiCl–Li₂O. Восстановление комплексных соединений [MeBr_xCl_y]^{*n*-} и твердых растворов LiCl–NiCl₂–Li_mWO₃ протекает в режиме диффузионной кинетики.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. **177**. P. 595–609. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017
- 2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // J. Power Sources. 2004. **136**. P. 240–245. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034
- 3. Nelson P.A. // J. Power Sources. 1990. **29**. P. 565–577. https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9
- 4. Au M. // J. Power Sources. 2003. **115**. P. 360–366. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4
- Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. // J. Power Sources. 2006. 160. P. 1456–1464. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025
- Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. 178. P. 456–466. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073
- 7. Masset P.J. // Z. Naturforsch. 2008. **63a.** P. 596–602. https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911
- 8. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 201–204.
- 9. Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // Расплавы. 2019. № 5. С. 411–422.
- 10. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
- 11. Шановая Ю.К., Кушхов Х.Б. Влияние катиона Li⁺ на кинетику восстановления WO₄²⁻ в эквимолярном расплаве // Укр. хим. журнал. 1979. **45**. № 8. С. 698–701.
- 12. Ротиян А.Л., Шишкина С.В., Тихонов К.И. Катодное восстановление окиси вольфрама в *N*, *N*-диметилацетамиде // Электрохимия. 1975. **11**. № 7. С. 1094–1096.
- Кукоз Ф.И., Гончаров В.И., Асфацадурьян М.Ю. // Высокотемпературная физ. химии и электрохимии: III Уральская конференция. 1981.
- 14. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.
- 15. Волкова О.В., Захаров В.В., Ильина Е.А., Панкратов А.А. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока // Расплавы. 2021. № 2. С. 118–128.

ELECTROREDUCTION OF NICKEL(II) CHLORIDE AND TUNGSTEN(VI) OXIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, S. V. Pershina¹, B. D. Antonov¹, A. E. Vakhromeeva¹

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

Discharge characteristics of the heat activated battery with NiCl₂–WO₃ mixtures as a cathode material has been investigated. Using of mixtures instead of pure nickel chloride allows are decreasing of the discharge temperature of electrochemical cell without loss of power characteristics was founded. The maximum capacity of the discharge plateau is $0.35 \text{ A} \cdot \text{h/g}$. The optimal composition of the cathode mixture contains 10 wt % WO₃. Composition and morphology of reduction products of the cathode materials have been determined. It was found that during the discharge of electrochemical cell, the initial nickel chloride and tungsten oxide are reduced to metals. The reduction process is accompanied by diffusion of lithium halides from the separator into the cathode space. Reduced metals (Ni, W) form a network of branched dendrites covered with a salt film based on lithium chloride. In the cathode reaction zone, the salt film consists of solid solutions and mixture of complex compounds of the system Li, Ni, W || Cl, Br, O, which reduce the polarization of the electrochemical cell. It was shown that the reduction process of transition metal ions to metals occurs by the melt mechanism under the mode of diffusion kinetics.

Keywords: thermoactivated chemical current sources, cathode, tungsten oxide, nickel chloride

REFERENCES

- 1. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. 177. P. 595–609. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017
- Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // J. Power Sources. 2004. 136. P. 240–245. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034
- Nelson P.A. // J. Power Sources. 1990. 29. P. 565–577. https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9
- Au M. // J. Power Sources. 2003. 115. P. 360–366. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4
- 5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. // J. Power Sources. 2006. 160. P. 1456–1464. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025
- Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. 178. P. 456–466. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073
- Masset P.J. // Z. Naturforsch. 2008. 63a. P. 596–602. https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911
- 8. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 201–204.
- 9. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i oksida molibdena(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel(II) chloride and molybdenum(VI) oxide in a thermoactivated chemical current source] // Rasplavy. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian].
- Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts [Electrocrysstalization from melt salts]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Shanovaya Yu.K., Kushkhov H.B. Vliyanie kationa Li⁺ na kinetiku vosstanovleniya WO₄²⁻ v ekvimolyarnom rasplave [Influence of the Li⁺ cation on the reduction kinetics of WO₄²⁻ in an equimolar melt] // Ukr. him. Zhurnal. 1979. 45. № 8. P. 698–701. [In Russian].
- Rotiyan A.L., Shishkina S.V., Tihonov K.I. Katodnoe vosstanovlenie okisi vol'frama v N, N-dimetilacetamide [Cathodic reduction of tungsten oxide in N, N-dimethylacetamide] // Elektrohimiya. 1975. 11. № 7. P. 1094–1096. [In Russian].
- Kukoz F.I., Goncharov V.I., Asfacadur'yan M.Yu. // Vysokotemperaturnaya fiz. himii i elektrohimii: III Ural'skaya konferenciya. 1981. [In Russian].
- 14. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2395603, 2010. [In Russian].
- Volkova O.V., Zakharov V.V., II'ina E.A., Pankratov A.A. Elektrovosstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i khlorida kobalta(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery] // Rasplavy. 2021. № 2. P. 118–128. [In Russian].

К 100-ЛЕТИЮ ОЗЕРЯНОЙ И.Н.

DOI: 10.31857/S023501062106013X



29 января 1922 года в г. Ишиме Тюменской области родилась Ирина Николаевна Озеряная, основоположник изучения коррозии в расплавленных солях и специалист по разработке способов защиты от коррозии в агрессивных высокотемпературных средах.

В период с 1939 до 1943 гг. она обучалась в Уральском Политехническом институте им. С.М. Кирова (г. Свердловск) по специальности "электрохимия", в феврале 1943 года добровольно вступила в ряды Советской Армии и была направлена слушателем в Военную Академию химзащиты им. К.Е. Ворошилова в Москве, которую окончила в 1944 г. В июне 1950-ого года после обучения в аспирантуре лаборатории электрохимии Института химии и металлургии УфАН СССР защитила диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук. Позднее заведовала кафедрой химии Рижского Краснознаменного Высшего инженерно-авиационного военного Училища им. Ворошилова. С сентября 1960 года начала работать в институте электрохимии УФАН СССР, заведовала лабораторией коррозии материалов и солевых расплавов Института высокотемпературной электрохимии с июня 1962 по февраль 1987 года, работала ведущим научным сотрудником этой лаборатории с февраля 1987 по октябрь 1989 года до выхода на заслуженный отдых.

Ирина Николаевна зарекомендовала себя высококвалифицированным научным работником и хорошим организатором научных исследований. Под ее руководством были разработаны новые уникальные методики изучения коррозии материалов при контакте их с солевыми расплавами. При ее непосредственном участии проводились широкие систематические исследования механизма коррозии ряда металлов и сплавов в среде расплавленных карбонатов и галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, а также явления пассивации, как средства защиты металлов от коррозии. Усилия возглавляемого И.Н. Озеряной работоспособного разновозрастного коллектива в течение ряда лет были направлены на исследования механизма коррозионных процессов в зависимости от природы металлов и деполяризаторов, изучение кинетики процессов коррозии в зависимости от времени, температуры и природы продуктов, изучение феномена высокотемпературной пассивности и изучение условий пассивации металлов и сплавов в солевых расплавах, как одного из основных методов защиты от коррозии в солевых расплавах. Особое внимание уделялось освоению новых методов коррозионных испытаний, изысканию материалов, коррозионно-стойких в солевых расплавах.

Показано, что в чистых расплавленных галогенидах и карбонатах коррозия металлов имеет электрохимическую природу. Деполяризаторами могут выступать и компоненты солевого расплавы, и примеси. Установлено, что если коррозионный процесс не осложняется образованием на поверхности металлов слоя твердых продуктов коррозии, то скорость деградации (и рассчитанный на ее основе ток коррозии) контролируется диффузией ионов окислителя и продуктов в расплаве, а стационарный потенциал (потенциал коррозии) является важной количественной характеристикой процесса.

Результаты исследований настоятельно необходимы для промышленного применения расплавленных солевых сред в новой технике. На основании результатов теоретических исследований осуществлена разработка не имеющей аналогов промышленной технологии нанесения подсмазочных покрытий на труднодеформируемые металлы из расплавленных солей для интенсификации процессов холодной пластической деформации, которая была внедрена на ряде заводов СССР.

Под руководством Ирины Николаевны проведен цикл исследований по изучению стойкости металлических материалов в условиях работы высокотемпературного топливного элемента, выполнена серия работ по изучению механизма коррозии конструкционных материалов в расплавленных карбонатах, изысканию коррозионно-стойких материалов для топливных элементов. Были проведены исследования коррозионной стойкости ряда металлов, их сплавов и некоторых керметов в условиях работы анода, катода и конструкционных элементов расплав-карбонатного топливного элемента.

Важную роль в высокотемпературной электрохимии сыграли исследования по изучению коррозионно-электрохимического поведения кислородного платинового электрода сравнения в расплавленных карбонатах. Показано, что платиновый кислородный электрод обратим в карбонатных расплавах и может быть использован в качестве электрода сравнения. Изучена зависимость потенциала платинового электрода от температуры и от состава омывающих его газовых смесей.

Результаты исследований лаборатории под руководством И.Н. Озеряной составили существенный вклад в общую теорию коррозии материалов, а применительно к коррозии в расплавленных солевых электролитах работы сотрудников лаборатории стали классическими. Полученные фундаментальные данные активно цитируются мировой научной общественностью и использованы в многочисленных монографиях, обзорах и справочниках.

В 1971 г. в соавторстве с М.В. Смирновым подготовлен обзор "Коррозия металлов в расплавленных солях и защита от нее" объемом 3 печатных листа, который был опубликован ВИНИТИ в серии "Итоги науки" за 1972 г. и актуален и сейчас, а вопросы, поставленные в нем, все еще не разрешены окончательно.

В 1988 году коллектив сотрудников института, в том числе Ирина Николаевна Озеряная, был удостоен Государственной премии СССР.

Незаурядное педагогическое мастерство Ирины Николаевны позволило ей подготовить тринадцать кандидатов наук, активных ученых, многие из которых и сейчас продолжают благородный труд своего учителя и наставника.

ЮБИЛЕЙ ЕЛШИНОЙ ЛЮДМИЛЫ АВГУСТОВНЫ

DOI: 10.31857/S0235010621060153



7 ноября 2021 г. исполнилось 60 лет доктору химических наук, заведующей лаборатории Химических источников тока Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Людмиле Августовне Елшиной.

Людмила Августовна родилась в г. Ижевск. В 1983 г. окончила Удмуртский государственный университет по специальность "химия" и в 1984 г. поступила в очную аспирантуру Института электрохимии Уральского научного центра АН СССР. С января 2015 г. возглавляет лабораторию Химических источников тока. Научные интересы Людмилы Августовны связаны с развитием методов получения в среде расплавленных солей нанодисперсных порошков оксидов металлов, а также оксидных, боридных и металлических покрытий, изучением их свойств и созданием функциональных материалов на их основе. В последние годы выполнены пионерские работы по синтезу 2D (графена) и 3D (кубического алмаза, лонсдейлита) углеродных материалов, а также их переходных структур в расплаве металлов, созданы новые алюминий-графеновые композиционные материалы с уникальным сочетанием механических свойств, обладающие повышенными прочностью, твердостью и пластичностью. По материалам исследований на международных конференциях предоставлено более 30 пленарных докладов, опубликовано более 100 научных работ, в том числе более 60 статей и 12 патентов РФ, один из которых вошел в "100 лучших изобретений России" за 2017 год.

Научная и общественная деятельность Л.А. Елшиной широка и разнообразна. Она включает в себя работу официальным рецензентом журналов издательства Elsevier,
в диссертационном совете на базе ИВТЭ УрО РАН, руководство работой аспирантов. Людмила Августовна является членом международного комитета по присуждению медали Г. Планте (Болгария). За успешную научную деятельность неоднократно награждена грамотами Президиума РАН, в том числе почетным дипломом имени А.Н. Барабошкина.

Научный авторитет, эрудированность, высокая работоспособность и целеустремленность снискали Людмиле Августовне признание и уважение среди коллег.

Коллектив Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН сердечно поздравляет юбиляра и желает ей новых свершений и успехов во всех направлениях деятельности.

ПАМЯТИ ВАТОЛИНА НИКОЛАЯ АНАТОЛЬЕВИЧА

DOI: 10.31857/S0235010621060141



13 ноября 2021 года исполнилось бы 95 лет академику Николаю Анатольевичу Ватолину (1926–2018) — выдающемуся ученому в области физической химии металлургических процессов, изучения строения и свойств металлургических расплавов.

Николай Анатольевич в 1967 стал директором Института металлургии УрО РАН и руководил им до 1998 г.

Ватолин Н.А. был членом редколлегии журнала "Металлы", председателем Научного совета по физико-химическим основам металлургических процессов, заместителем председателя Научного совета по металлургии и металловедению, а также именно он является основателем журнала РАН "Расплавы" (1987 г.) и занимал должность главного редактора до 2018 г.

> Институт металлургии УрО РАН Редколлегия и редакция журнала "Расплавы"