

УДК 669.713.7

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЖИДКОГО АЛЮМИНИЯ С РАСПЛАВОМ $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$

Ю. К. Делимарский, Д. В. Прутцков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов

В ряде работ алюмокремниевые сплавы предложено получать методом совместного электровыделения алюминия и кремния непосредственно в промышленных алюминиевых электролизерах, работающих по способу Холла — Эру [1—6]. Источником кремния в этом процессе служит кремнезем, вводимый непосредственно в электролит работающей ванны. Такой способ получения сплавов экономичен и имеет некоторые преимущества перед традиционными процессами, хотя до настоящего времени еще недостаточно разработан. Этот процесс часто сопровождается нарушениями технологического режима, связанного с «горячим» ходом ванны [7]. Причины этих осложнений не выяснены. Согласно литературным данным, нарушение стабильного режима может быть в значительной мере связано с особенностями химического взаимодействия жидкого алюминия с расплавом $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ (а). В настоящей работе изучен механизм данного процесса, что является практически важной задачей.

Исследования проводили методом измерения стационарных потенциалов алюминиевого электрода в расплаве (а), с записью $E\text{—}\tau$ -кривой. Для измерения стационарного потенциала алюминиевого электрода была составлена гальваническая цепь

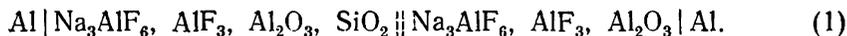


Схема элемента представлена на рис. 1. Левый полуэлемент цепи состоял из корундового тигля 1 емкостью 50 см³, электролита 6 (криолит (к. о. 1,7) + 5 % $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$) массой 40 г и жидкого алюминия 7 массой 10 г. Правый полуэлемент собран в корундовом стаканчике 4 с толщиной стенок 1 мм, который одновременно служил диафрагмой. Расплав внутреннего стаканчика 5 массой 20 г не содержал SiO_2 . Токосводом к жидкому алюминию 7 служила вольфрамовая проволока 2 диаметром 1 мм, зачехленная корундовой трубкой 3. Применяемые Na_3AlF_6 и SiO_2 были квалификации «ос. ч.», Al_2O_3 — «х. ч.», AlF_3 — «ч.» предварительно очищенный плавиковой кислотой. Все эксперименты производили в токе аргона. В качестве электрода сравнения использовали правый полуэлемент. Перед началом измерений состав электролита у обоих электродов был одинаков. После расплавления электролита расплав выдерживали 0,5—1,0 ч до установления начальной разности потенциалов между электродами, близкой к нулю. После этого добавляли SiO_2 во внешний стаканчик и регистрировали кривую потенциал — время. Регистрирующим прибором служил блок высокоомного вольтметра потенциостата П-5848 с выходом на самопишущий потенциометр КСП-4. Результаты измерений представлены на рис. 2.

Процесс алюмотермического восстановления кремнезема, растворенного в криолит-глиноземном расплаве, можно представить как коррозию алюминия. Скорость коррозии $i_{\text{кор}}$ металлов в расплавленных солях связана со стационарным потенциалом $E_{\text{ст}}$, принимаемым корродирующим металлом, соотношением [8]

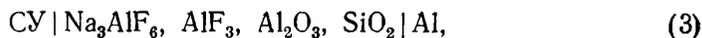
$$\lg i_{\text{кор}} = 5040 \frac{n}{T} (E_{\text{ст}} - E_{\text{Me/Me}^{n+}}^{\circ}) + \lg \frac{nFD_{\text{Me}^{n+}}}{\delta} \frac{d}{M}, \quad (2)$$

где n — число электронов, отдаваемых корродирующим металлом; $D_{Me^{n+}}$ — коэффициент диффузии корродирующего металла; δ — толщина диффузионного слоя; d и M — соответственно плотность и средний молекулярный вес расплава, $E_{Me/Me^{n+}}^{\circ}$ — равновесный потенциал корродирующего металла.

Следовательно, изучение изменения стационарного потенциала алюминиевого электрода в зависимости от времени может дать определенную информацию о кинетике алюмотермического взаимодействия в рассматриваемой системе. Характер кривых рис. 2 указывает на наличие пассивации, которая проходит быстрее с повышением концентрации SiO_2 в расплаве. Пологий максимум для кривой 3 и плавное ниспадание ее можно объяснить тем, что при концентрации диоксида кремния 0,5% и ниже пассивация жидкого алюминия незначительна. Деполяризация алюминиевого электрода в этом случае наступает в результате срабатывания кремния, а его потенциал становится близким потенциалу чистого алюминия из-за малой концентрации кремния в сплаве ($\sim 1\%$). Очевидно, что в случае применения потенциометра высокого класса эту разницу можно определить [9, 10].

После охлаждения расплава на поверхности металла наблюдалось образование серого слоя, толщина которого доходила до нескольких миллиметров. Это позволяет заключить, что алюмотермическая реакция происходит через стадию образования труднорастворимого осадка, который и пассивирует процесс. В данном случае уравнение (2) неприменимо, поскольку в нем не учитывается наличие твердого переходного слоя на поверхности металла. Поэтому из полученных экспериментальных данных можно сделать лишь качественную оценку скорости взаимодействия.

Образование пассивирующей пленки на поверхности алюминия подтверждается также методом автоматической регистрации кривых изменения веса алюминиевого образца в расплаве при помощи установки, описанной в работе [11]. Рабочий расплав в этих экспериментах находился в корундовом стакане емкостью 200 мл. Навеску алюминия (10—20 г) помещали в стаканчик из корунда или стеклоглерода объемом около 20 мл, подвешенный к весам при помощи платиновой нити. Кривые снимали после предварительного прогрева образца над поверхностью расплава в течение 10 мин. Отмечается несколько стадий взаимодействия (рис. 3). На начальной стадии вес образца быстро увеличивается, что объясняется образованием пассивирующего осадка (участки *OA*). Через 15—20 мин после начала опыта вес начинает медленно уменьшаться (участки *AB*). Через 2,0—2,5 ч вес образца в корундовом контейнере (кривая 2) стабилизируется. Если же образец алюминия находится в стеклоглеродном контейнере, то через 30—40 мин после начала опыта его вес резко возрастает (участок *BC*, кривая 1), что обусловлено образованием на внутренней поверхности стеклоглерода новой фазы, которая была идентифицирована при помощи рентгенофазового анализа как смесь кремния и компонентов электролита. Причиной резкого увеличения веса может служить образование короткозамкнутого электрохимического элемента



в котором проходит анодное растворение алюминия и катодное осаждение новой фазы. Для проверки этого предположения была собрана гальваническая цепь

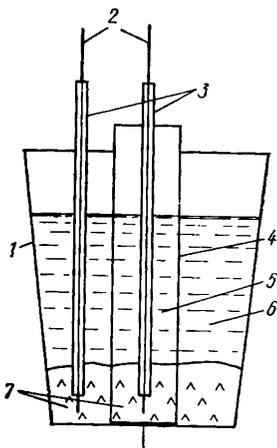
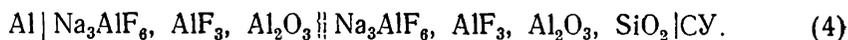


Рис. 1. Конструктивная схема элемента.

Конструктивное оформление цепи аналогично (1) с тем отличием, что внешний стакан был из стеклоуглерода и не содержал алюминия. Токотвод крепился непосредственно к стакану. При замыкании электродов во внешней цепи протекает электрический ток, направленный от стеклоуглеродного электрода к алюминиевому, причем величины токов при короткозамкнутой внешней цепи составляют 0,2—0,4 А при площади катода 50 см². Этот процесс сопровождается осаждением на катоде продукта, идентичного, по данным рентгенофазового анализа, фазе, об-

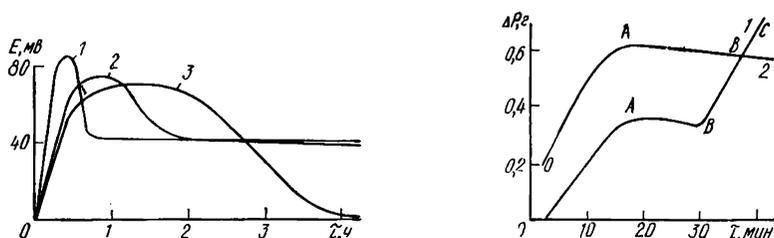


Рис. 2. Изменение стационарного потенциала алюминия в зависимости от времени при различной концентрации SiO₂ расплаве, %: 1—5; 2—1; 3—0,5. $t=900^{\circ}$.

Рис. 3. Изменение веса образца при взаимодействии жидкого алюминия с расплавом (Na₃AlF₆—35% AlF₃) + 2% SiO₂ в стеклоуглеродном контейнере (1) и в корундовом (2). $t=750^{\circ}$.

наруженной на стеклоуглероде при изучении кинетики взаимодействий гравиметрическим методом.

Таким образом, реакция взаимодействия жидкого алюминия с растворенным в криолит-глиноземном расплаве SiO₂ протекает недостаточно интенсивно в связи с образованием на поверхности алюминия пассивирующего осадка. Наличие пассивации реакционной поверхности подтверждается и тем, что дальнейшие добавки SiO₂ в расплав через 0,5—1 ч после начала взаимодействия и образования осадка очень незначительно сказываются на величине стационарного потенциала и на изменении веса образца.

Визуальные наблюдения показали, что толщина слоя осадка на поверхности металла увеличивается с возрастанием концентрации SiO₂ в исходном расплаве (например, при 20% SiO₂ слой осадка был около 20 мм). При перемешивании жидкий металл диспергировался в слое осадка в виде отдельных капелек, и полученная смесь весьма трудно разделялась при отстаивании. Следовательно, плотность труднорастворимого продукта весьма близка к плотности жидкого металла.

Химический анализ осадка дал следующие результаты, %: F—49,0 (56,7); Si—6,5 (2,2); Al—18,5 (19,3); Na—16,0 (19,3) (в скобках указано содержание элементов в исходном расплаве). Рентгенофазовый анализ охлажденного осадка показал наличие в нем фазы металлического кремния и компонентов электролита, однако соотношение интенсивностей дифракционных линий сильно отличалось от образца расплава над осадком. Фазы, содержащие известные соединения Si (IV), на рентгенограмме не проявились, линии металлического алюминия также не были обнаружены. Такой характер рентгеновского спектра позволяет предположить, что в осадке находятся соединения кремния в промежуточной степени окисления, которые при низких температурах неустойчивы и распадаются с образованием рентгеноаморфных соединений Si(IV) и металлического кремния.

По данным микроскопических исследований шлифов поперечного сечения твердого осадка на микроскопе МИМ-7 установлено, что слой, прилегающий к алюминию, густо насыщен мельчайшими дендритами с металлическим блеском, имеющими одинаковую ориентацию в пространстве. Согласно [12, 13] подобные структуры можно рассматривать как признаки распада низших окислов.

Обобщая полученные данные, можно предположить следующий механизм взаимодействия жидкого алюминия с криолит-глинозем-кремне-

земными расплавами: после введения кремнезема в расплав проходит активная реакция его с алюминием, и если концентрация SiO_2 в расплаве превышает 0,5 мас. %, то образуется на поверхности металла труднорастворимый осадок сложного окисно-фторидного состава, содержащего кремний в низшей степени окисления; в дальнейшем осадок медленно взаимодействует с жидким алюминием, однако скорость этого взаимодействия практически не зависит от начальной концентрации SiO_2 в расплаве; при наличии тройной фазовой границы алюминий — углерод — расплав наблюдается процесс внутреннего электролиза, сопровождающийся анодным растворением алюминия и осаждением на углероде новой твердой фазы, содержащей после охлаждения элементарный кремний, что может быть причиной образования при температуре 950—1000° карбида кремния [18].

В свете полученных данных представления авторов работы [7] о механизме усвоения SiO_2 в электролизере ошибочны. Согласно [7], лимитирующей стадией процесса является замедленная реакция диссоциации SiO_2 с образованием ионов Si^{4+} , и если скорость ввода SiO_2 превышает скорость диссоциации, то избыточный кремнезем выделяется в виде шлама. Этот вывод, по-видимому, основан на результатах хронопотенциометрического исследования расплава Na_3AlF_6 — SiO_2 на инертном катоде [14], согласно которому электровосстановление Si(IV) протекает в одну четырехэлектронную стадию с предшествующей замедленной реакцией «преддиссоциации» кремнийсодержащего комплекса до электроактивного состояния. На наш взгляд, интерпретация экспериментальных данных работы [14] проведена некорректно, поскольку представленные в статье графики хронопотенциограмм в полулогарифмических координатах имеют искажения, характерные для образования соединения в промежуточной степени окисления [15], а отрицательный наклон зависимостей $it^{1/2}(i)$ может быть обусловлен, кроме предшествующей замедленной реакции, еще рядом причин [16], в том числе и последующей замедленной реакцией диспропорционирования промежуточного соединения [17].

1. А. с. 486076 (СССР). Электролит для получения алюмокремниевых сплавов электролизом плавных расплавов / Р. В. Чернов, Н. Н. Сторчак, В. М. Мошненко.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 36.
2. А. с. 491724 (СССР). Электролит для получения алюмокремниевых сплавов / Р. В. Чернов, Н. Н. Сторчак, Ю. Б. Казаков и др.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 42.
3. А. с. 554319 (СССР). Электролит для получения алюминисво-кремниевых сплавов / В. Н. Сенин, Э. Б. Фролова, Р. Г. Лещинский.— Оpubл. в Б. И., 1977, № 14.
4. Пат. 156971 (ЧССР). Spособ výroby zliatiny hlinika s kremikom / P. Fellner, K. Matiašovský.— Оpubл. 15.01.75.
5. Пат. 3980537 (США). Production of aluminium-silicon alloys in an electrolytic cells / C. J. Minn Mc., A. T. Taberaux.— Оpubл. 14.09.76.
6. Пат. 66986 (СРР). Procedue de elaborare a aliajelor de Al—Si / S. Zuca, M. Terzl, V. Vasilesky at all.— Оpubл. 29.04.79.
7. Codeposition of silicon and aluminium in aluminium reduction cells / R. C. Hannach, J. A. Osborne, G. Templeton at all.— In: Molten salts electrolytics metal prod. Grenoble, 1977. Int. Symp. London, 1977, p. 7—13.
8. Смирнов М. В., Володин В. П., Озорная И. Н. Стационарный потенциал и коррозия металлов в расплавленных солях.— Докл. АН СССР, 1964, 155, № 2, с. 418.
9. Berthon O., Petot-Ervas G., Petot C. Thermodynamique des alliages aluminium — silicium contenant de 2 a 35 at% de silicium.— Compt. rendus Acad. Sci., 1969, N 22, p. 1939—1942.
10. Баталин Г. И., Белобородова Е. А., Стукало В. А. Исследование термодинамических свойств расплавов Al—Si.— Изв. АН СССР. Металлы, 1971, № 2, с. 69—74.
11. Делимарский Ю. К., Андрийко А. А., Чернов Р. В. Автоматическая установка для гравиметрических и электрогравиметрических измерений.— Укр. хим. журн., 1979, 45, № 12, с. 1237—1239.
12. Русаков Л. Н., Дубровин А. С. О структурных признаках распада низших окислов в шлаках.— Докл. АН СССР, 1963, 149, № 1, с. 107—110.
13. Русаков Л. Н., Дубровин А. С., Лякишев Н. П. О составе продуктов распада в шлаках от выплавки сплавов хрома, титана, ниобия и циркония.— Изв. АН СССР. Металлы, 1972, № 2, с. 31—35.
14. Fraser E. V., Welch B. J. A galvanostatic study of the electrolytic reductions of silica in molten cryolite.— Electrochim. acta, 1977, 10, N 22, p. 1179—1182.

15. Андрійко А. А., Чернов Р. В. К теории хронопотенциометрии многоэлектронных электрохимических реакций.— Укр. хим. журн., 1980, 46, № 12, с. 1257—1264.
16. Делимарский Ю. К., Андрійко А. А., Чернов Р. В. Электрохимическое поведение германия (IV) в расплавленных фторидах.— Там же, 1981, 47, № 8, с. 787—794.
17. Fischer O., Dračka O. Studium der Reaktionskinetik von Electrodenvorgängen mit Hilfe der Elektrolyse bei Konstanten ström. I. Studium des Dismutation der Ionen des fünfwertigen Urans.— Collect. Czech. Chem. Commun., 1959, 24, N 11, S. 3046—3056.
18. Антипин П. Ф., Иванова Л. И. Образование карбида кремния при электролизе криолитглиноземных расплавов.— Докл. АН СССР, 1950, 70, № 2, с. 283—284.

Институт общей и неорганической химии АН УССР,
Киев

Поступила
9.06.82

УДК 541.13

МОДЕЛЬ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ ДЛЯ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Э. В. Панов, Ю. К. Делимарский

Наиболее спорным [1] в известных теориях двойного электрического слоя (ДЭС) в расплавах галогенидов щелочных металлов ($Me_{щ}Г$) является теоретическое обоснование зависимости дифференциальной емкости C идеально поляризуемого электрода от его потенциала φ . В частности, остаются недостаточно обоснованными параболический характер изменения C с φ по обе стороны от потенциала φ_m минимальной емкости C_m , природа C_m , наблюдавшееся для некоторых металлов совпадение φ_m с потенциалом нулевого заряда (ПНЗ). В данной работе обсуждается модель ДЭС для $Me_{щ}Г$, с помощью которой с других позиций, по сравнению с известными [1], делается попытка объяснить эти экспериментальные факты. При построении модели сделан ряд допущений. Так, поверхностный слой расплава принят подобным по строению и свойствам кристаллу соответствующего $Me_{щ}Г$, но с существенно более дефектной структурой. Характерные параметры этой структуры — координационное число n , молярный объем V , энергия E решетки — принимаются такими же, как для объема расплава. Отличие от последнего заключается в том, что носителями заряда в ДЭС являются тепловые дефекты — катионные и анионные вакансии. Они как бы растворены в кристаллической решетке ДЭС. Тогда, согласно [2], концентрация их в ДЭС должна быть равна

$$x = \exp(-G/2kT) = \exp(S/2k) \exp(-H/2kT), \quad (1)$$

где G — изобарно-изотермический потенциал; H — энтальпия; S — энтропия образования пар Шоттки в ДЭС. Поскольку «раствор» дефектов по понятным соображениям не может быть концентрированным, то мы далее для определения толщины ДЭС x^{-1} и его емкости C пользуемся теорией для разбавленных электролитов. Применимость ее к «растворам» дефектов в ионных кристаллах физически обоснована [2]. Согласно теории, величины x и C определяются так [1]:

$$x = (8\pi q_*^2 N_A / \epsilon_0 kTV)^{1/2} \exp(-G/4kT), \quad (2)$$

$$C = \frac{\epsilon_0 x}{4\pi} ch(\varphi_s e / 2kT), \quad (3)$$

где q_* — эффективный заряд (например, для $NaCl$ $q_* = 0,74 e$, e — заряд электрона); N_A — число Авогадро; ϵ_0 — статическая диэлектрическая проницаемость; φ_s — потенциал поверхности металла, отсчитанный от ПНЗ. Основную трудность в вычислении x , x и C представляет оценка