

10. Самсонов Г. В. Бериллиды.— Киев : Наук. думка, 1966. 112 с.
11. Чукреев Н. Я., Шаповал В. И., Полищук В. А. Влияние материала подложки на фазообразование бериллия при его электроосаждении из хлоридного расплава.— Электрохимия, 1982, 18, № 3, с. 385—389.
12. Делимарский Ю. К., Бараненко В. М., Зарубицкий О. Г. Полярнография хлоридных расплавов, содержащих  $\text{BeCl}_2$ .— М., 1976.— 12 с. (Электрохимия) — Рукопись деп. в ВИНТИ 10.08.76, № 3083-76 Деп.

Институт общей и неорганической химии  
АИ УССР, Киев

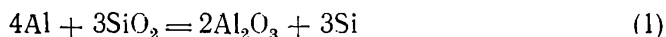
Поступила  
22.12.82

УДК 659.713.7

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АЛЮМОКРЕМНИЕВОГО СПЛАВА В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ АЛЮМИНИЙ — КРИОЛИТГЛИНОЗЕМКРЕМНЕЗЕМНЫЙ РАСПЛАВ

Д. В. Прутков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов, Ю. К. Делимарский, А. П. Хвалин

Изучение кинетики взаимодействия жидкого алюминия с криолитглиноземным расплавом, содержащим  $\text{SiO}_2$ , представляет интерес для разработки электролитического способа получения  $\text{Al-Si}$  сплавов непосредственно в электролизных ваннах алюминиевого производства. Согласно термодинамическим данным, равновесие гетерогенной реакции



должно быть почти полностью сдвинуто вправо. Однако скорость этого процесса невелика вследствие существенных кинетических затруднений в системе. Главной причиной этих затруднений является пассивация реакционной зоны за счет образования на поверхности металла пленки труднорастворимых соединений алюминия и кремния в низших степенях окисления [1]. Этот вывод достаточно убедителен. Однако требует прямых экспериментальных доказательств предположение об отсутствии пассивации реакционной зоны со стороны металла в результате замедленного отвода кремния вглубь образующегося сплава. Этот вопрос исследован в данной работе.

Для практики получения алюмокремниевых сплавов необходимы сведения о суммарной скорости перехода кремния из солевого расплава в жидкий металлический сплав. Литературные данные по этому вопросу недостаточно корректны, поскольку опыты были проведены в графитовых тиглях [2, 3]. Нами установлено, что в случае применения емкостей из проводящих материалов (графит, стеклоуглерод и др.) при наличии тройной фазовой границы данного материала с алюминием и кремнеземсодержащим расплавом образуется короткозамкнутая гальваническая пара [1]. В результате этого происходит осаждение кремния на стенках тигля, приводящее также к образованию карбида кремния [4]. В некоторых экспериментах [3] рабочий расплав контактировал со стенками кварцевой трубки, что фактически исключало возможность контроля содержания кремнезема в системе. Поэтому нами была повторно изучена скорость перехода кремния в сплав при взаимодействии в системе жидкий алюминий — расплав  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{—AlF}_3\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

В своих опытах мы использовали емкости из корунда, которые одновременно служили источником глинозема, поступающего в расплав. Отдельными экспериментами было установлено, что в этих условиях равновесная концентрация оксида алюминия в расплаве достигала 2,4 %.

Тигель с навеской алюминия и электролита помещали в электрическую печь. После установки заданной температуры в расплав добавляли диоксид кремния. По истечении времени эксперимента тигель вынимали из печи и быстро охлаждали на массивной металлической плите. Навески металла и электролита во всех экспериментах были

одинаковы и составляли 5 и 30 г соответственно. Площадь реакционной поверхности жидкого алюминия примерно равна 6 см<sup>2</sup>. Используемые реактивы были квалификации «х. ч.» и «ч. д. а.». Температуру измеряли хромельалюмелевой термопарой и поддерживали постоянной при помощи тиристорного терморегулятора с точностью  $\pm 2^\circ$ . В шахту печи непрерывно подавали аргон, предварительно осушенный концентрированной серной кислотой.

Влияние диффузии кремния в металлической фазе исследовали методом изучения микрораспределения кремния от реакционной зоны

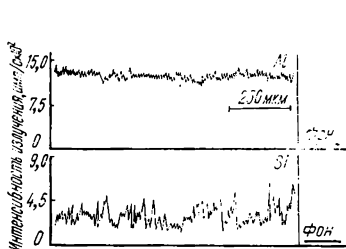


Рис. 1. Концентрационные кривые распределения интенсивности  $K\alpha$ -излучения элементов от поверхности вглубь сплава.

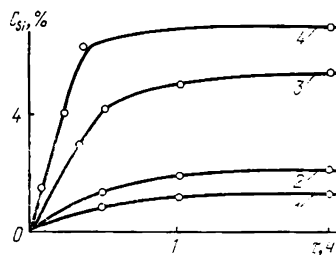


Рис. 2. Кинетика перехода кремния в жидкий алюминий в зависимости от концентрации  $SiO_2$  в расплаве, %: 1 — 0,5; 2 — 1; 3 — 3; 4 — 10.  $C_{Al_2O_3} = 2,4$  %.

вглубь сплава. Для этого охлажденный образец металла разрезали на установке «Minosiran» и готовили шлиф поперечного сечения. Полученный шлиф изучали микроструктурным и микрорентгеноспектральным методами на микроскопе Nu-2E и микрозонде MS-46 соответственно. Микроскопическое исследование показало, что структура сплава является равномерной и состоит из светлых первичных выделений  $\alpha$ -твердого раствора кремния в алюминии и игольчатой силуминовой эвтектики.

Локальное распределение кремния по объему сплава изучено при помощи записи концентрационных кривых распределения интенсивностей характеристического рентгеновского излучения  $K\alpha$ -линий кремния и алюминия при линейном сканировании зонда от поверхности образца вглубь. Для сглаживания флуктуаций кривых вследствие дискретной структуры образца сканирование проводили растром 20 мкм.

Типичные концентрационные кривые распределения элементов для образца, полученного при  $900^\circ$  (время взаимодействия 1 ч, концентрация  $SiO_2$  10 %), представлены на рис. 1. Ход этих кривых, так же как и структура сплава, указывает на равномерное распределение элементов по глубине образца. Из приведенных данных следует, что отвод кремния вглубь металлической фазы протекает с большими скоростями, чем другие стадии процесса [1], которые будут рассмотрены ниже.

Скорость перехода кремния в сплав определяли химическим анализом образцов металла и солевой фазы. Содержание кремния в металле устанавливали по стандартной методике [5]; содержание  $SiO_2$  в расплаве определяли в виде кремнемолибденовой сини (ГОСТ 10561-73). На рис. 2 представлены данные для расплава  $Na_3AlF_6 - AlF_3 - Al_2O_3 - SiO_2$  при  $900^\circ$  и криолитовом отношении 1,7. Проведены отдельные опыты с добавками до 7 % смеси  $MgF_2$  и  $CaF_2$ . Существенные различия в кинетике процесса при этом не установлены.

Полученные данные показывают, что скорость перехода кремния в сплав в начальный период зависит от исходного содержания  $SiO_2$  в электролите. При невысоких концентрациях диоксида кремния эта зависимость линейна (рис. 3). Через некоторое время (тем большее, чем ниже содержание  $SiO_2$ ) скорость процесса резко уменьшается и практически не зависит от концентрации, когда последняя превышает 0,5 % (см. рис. 2).

Отмеченные закономерности находятся в соответствии с предложенным ранее механизмом [1], согласно которому основные кинетиче-

ские затруднения процесса связаны с образованием на поверхности металла труднорастворимого пассивирующего осадка. Дополнительные сведения о закономерностях образования и поведения этого осадка получены нами из результатов изучения изменения содержания  $\text{SiO}_2$  в электролите и кремния в сплаве в зависимости от времени (см. рис. 2, кривая 3). Содержание кремния в электролите быстро уменьшается и уже через 0,5 ч практически остается постоянным, в то время как его содержание в жидком сплаве постепенно возрастает (рис. 4). Однако суммарное содержание кремния в сплаве и в электролите меньше по

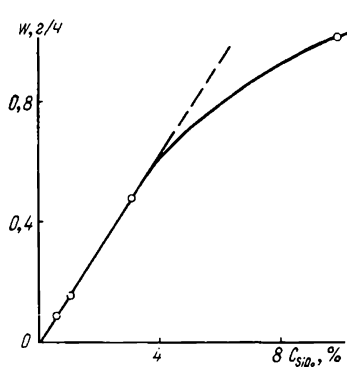


Рис. 3. Зависимость начальной скорости перехода кремния в сплав от концентрации  $\text{SiO}_2$  в расплаве.

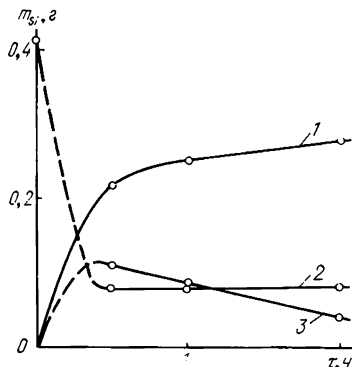
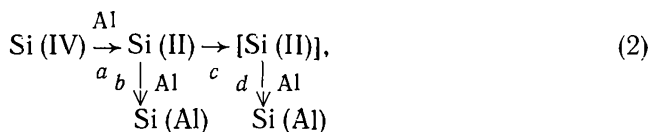


Рис. 4. Изменение абсолютного содержания кремния в сплаве (1), электролите (2) и дефицит баланса по кремнию (3).  $C_{\text{SiO}_2}^0 = 3\%$ ;  $t = 900^\circ$ ; к. о. = 1,7.

сравнению с введенным в виде  $\text{SiO}_2$  в начале опыта. Это расхождение материального баланса показано на рис. 4 (кривая 3). Отдельными опытами установлено, что, в отличие от наиболее распространенной сейчас точки зрения [6, 7], наблюдающийся дефицит материального баланса не обусловлен потерями кремния в виде  $\text{SiF}_4$ . Кроме того, расхождение баланса по кремнию со временем уменьшается. Аналогичный факт ранее наблюдался и в условиях промышленного электролиза [8, 9], однако не получил тогда удовлетворительного объяснения. Очевидно, недостающее по балансу количество кремния находится в виде поверхностного осадка на жидком алюминии. Как следует из полученных данных, осадок медленно и с постоянной скоростью взаимодействует с алюминием, образуя сплав, что подтверждается прямолинейной зависимостью (см. рис. 4, кривая 3).

Практически неизменное во времени содержание кремния в левой фазе (см. рис. 4, кривая 2), по-видимому, соответствует растворимости поверхностной пленки в электролите. В этом случае кремний в электролите должен находиться в виде промежуточных соединений с такой же степенью окисления, как и в пленке. Действительно, микроскопическое исследование шлифов застывших проб электролита показало наличие в нем мелкодисперсной фазы элементарного кремния, что можно рассматривать как признак распада низших соединений по реакции диспропорционирования.

Обобщая данные работы [1] и приведенные выше, можно предложить схему восстановления алюминием кремнезема, растворенного в криолитглиноземном расплаве:



где  $\text{Si (IV)}$  и  $\text{Si (II)}$  соответствуют растворенному в электролите  $\text{SiO}_2$  и промежуточному соединению кремния, а  $[\text{Si (II)}]$  и  $\text{Si (Al)}$  — пассивирующему осадку и алюмокремниевому сплаву соответственно.

Необходимо отметить, что механизм (2) является сильно упрощенным, поскольку возможно существование не одной, а нескольких промежуточных форм. Экспериментально пока не доказано, что наиболее устойчивое промежуточное соединение кремния в данном случае имеет степень окисления +2; запись Si (II) мы использовали, следуя наиболее распространенному мнению относительно низших форм кремния [10]. Запись [Si(II)] совершенно условна, поскольку пассивирующий осадок, вероятно, кроме кремния содержит и соединения алюминия, а его строение и даже стехиометрия пока не изучены.

Учитывая схему (2) и высказанные замечания, процессы, происходящие при взаимодействии алюминия и кремнеземсодержащего расплава, можно представить следующим образом. В начальный период времени происходит очень быстрое взаимодействие алюминия с соединениями Si (IV), в результате чего накапливаются соединения Si (II) (стадия *a*). При этом в расплаве параллельно идет более медленный процесс *b* с образованием сплава. Когда концентрация Si (II) превысит величину растворимости, начинает образовываться пассивирующий осадок (стадия *c*), который медленно реагирует с металлом (стадия *d*). При этом процесс *a* уже практически заканчивается, а процессы *b*, *c*, *d* протекают одновременно, пока пленка [Si (II)] не заблокирует реакционную поверхность настолько, что основной будет только медленная стадия *d*. По-видимому, если такая ситуация создается в промышленном электролизе, будут наблюдаться нарушения нормального хода электролиза, неоднократно описанные в литературе [8, 9].

Полученные данные позволяют оценить скорости стадий *b* и *d* схемы (2). В частности, согласно рис. 3, зависимость скорости процесса *b* от концентрации  $\text{SiO}_2$  имеет вид  $v_b = K C_{\text{SiO}_2}$ , где величина *K* определяется из тангенса угла наклона прямолинейного участка зависимости рис. 3 и равняется  $3,0 \cdot 10^{-2}$ , если  $C_{\text{SiO}_2}$  выражено в мас. %, а  $v_b$  имеет размерность г/см<sup>2</sup>·ч. Скорость стадии *d* не зависит от начального содержания  $\text{SiO}_2$  и с достаточной точностью может быть вычислена из наклона прямой 3 рис. 4:  $v_d = 0,76 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup>·ч. Это же значение  $v_d$ , но с большей ошибкой, можно получить также из наклона конечных участков зависимостей рис. 2 при  $C_{\text{SiO}_2} > 0,5$  %. По данным рис. 4, растворимость промежуточной формы Si (II) составляет  $L \approx 0,6$  % в расчете на  $\text{SiO}_2$ .

Приведенные количественные параметры кинетики процесса позволяют установить оптимальные условия получения алюмокремниевого сплава из данной системы. Очевидно, максимальная скорость введения кремнезема в расплав при его непрерывной подаче будет определяться величиной  $v_b$ . Установится стационарная концентрация соединений кремния в расплаве, определяемая соотношением  $\omega_{\text{SiO}_2} = v_b = 3,0 \times 10^{-2} C_{\text{ст}}$ .

При некотором критическом значении  $\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{макс}}$  величина  $C_{\text{ст}}$  превысит растворимость промежуточной формы и начнет образовываться пассивирующая пленка, что приведет к замедлению процесса, поскольку  $v_d \ll v_b$ .

Следовательно, оптимальная скорость введения  $\text{SiO}_2$  в расплав на единицу поверхности металла не должна превышать величины  $\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{макс}} = KL \approx 2 \cdot 10^{-2}$  г/см<sup>2</sup>·ч. Это значение является характеристикой скорости процесса получения алюмокремниевого сплава из криолитглиноземных расплавов.

Приведенные рассуждения будут справедливы и при наличии катодной поляризации алюминия, как это имеет место при электролитическом получении сплава. В этом случае предельный ток кремния будет определяться величиной скорости  $v_b$  в отсутствие пассивации и  $v_d$  при полной пассивации поверхности. Следовательно, максимальный ток кремния в электролизере по получению сплава может быть равным  $i_{\text{Si}} = 0,07 - 0,08$  А/см<sup>2</sup>, что соответствует приведенным выше величинам  $v_b$ . Максимальную концентрацию кремния в электролитическом сплаве

приближенно можно рассчитать по выражению

$$C_{\text{Si}}^{\text{макс}} = \frac{i_{\text{Si}} \mathcal{E}_{\text{Si}}}{D_{\text{K}} \mathcal{E}_{\text{Al}} - i_{\text{Si}} (\mathcal{E}_{\text{Al}} - \mathcal{E}_{\text{Si}})}, \quad (3)$$

где  $\mathcal{E}_{\text{Si}}=7$  и  $\mathcal{E}_{\text{Al}}=9$  — электрохимические эквиваленты кремния и алюминия;  $D_{\text{K}}$  — общая катодная плотность тока.

Учитывая, что в промышленных электролизерах  $D_{\text{K}} \approx 0,5-0,7$  А/см<sup>2</sup>, сплав с максимальным содержанием 8—13 % Si можно получить без изменения технологии. Вероятно, эта оценка занижена, поскольку величина  $v_b$  в электролизной ванне должна быть несколько больше, чем в наших опытах, вследствие более высокой температуры и интенсивного перемешивания. Кроме того, при перемешивании скорость введения SiO<sub>2</sub> может быть больше величины  $\omega_{\text{SiO}_2}^{\text{макс}}$ , поскольку в этих условиях небольшие количества осадка не должны существенно влиять на параметры процесса. Поэтому предельно достижимая концентрация кремния в электролитическом силумине в промышленных условиях, по-видимому, находится в пределах 10—16 %. Такие сплавы можно получить в оптимальных условиях ведения процесса, не допуская образования значительных количеств пассивирующего осадка.

1. Механизм взаимодействия жидкого алюминия с расплавом Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—AlF<sub>3</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>/Ю. К. Делимарский, Д. В. Прутцков, А. А. Андрийко, Р. В. Чернов.— Укр. хим. журн., 1983, 49, № 7, с. 738—742.
2. Машовец В. П., Артоболевская Е. С. Поведение кремнезема в криолитглиноземной среде.— Тр. НИИ Салюминий. Л.: ОНТИ, 1934, № 9, с. 5—15.
3. Гриотхейм К., Матиашовски К., Феллнер П. Получение сплавов кремния посредством электролиза криолит-кремнеземного расплава.— Rev. Roum. Chim., 1972, 17, № 5, p. 819—829.
4. Антипин П. Ф., Иванова Л. И. К вопросу электролитического получения сплавов алюминия с кремнием.— Цвет. металлы, 1950, № 2, с. 49—53.
5. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ.— М.: Химия, 1974.— 360 с.
6. Fellner P., Matiasovsky K. Chemical reactions in molten Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>—SiO<sub>2</sub>—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—AlF<sub>3</sub> mixtures.— Chem. zvesti, 1973, 27, N 6, p. 737—741.
7. Сенин В. Н., Фролова Э. Б., Лещинский Р. Г. Исследование возможности производства алюминиево-кремниевых сплавов в алюминиевых электролизерах.— В кн.: Современные достижения в производстве и обработке алюминия и его сплавов. Л.: ВАМИ, 1981, с. 44—48.
8. Баташев К. П., Журич А. И. Об электролитическом получении сплавов алюминия с кремнием.— Металлург, 1933, № 2, с. 66—72.
9. Беляев А. И. Металлургия легких металлов.— М.: Металлургиздат, 1944.— 543 с.
10. Гельд П. В., Есин О. А. Процессы высокотемпературного восстановления.— Свердловск: Металлургиздат, 1957.— 646 с.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила  
17.11.82

УДК 546.682.05(088.8)

## ПРИМЕНЕНИЕ МОНОХЛОРИДА ИНДИЯ ДЛЯ ОЧИСТКИ ИНДИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

В. Ф. Козин, И. А. Шека

Металлический индий и его соединения высокой чистоты все чаще применяют в различных областях новой техники. В связи с этим его производство непрерывно увеличивается, а технология получения совершенствуется [1].

Технологические схемы извлечения индия из полупроводников цветной металлургии, получение черного и чистого металла основаны на гидрометаллургических процессах с использованием водных растворов хлоридов, бромидов или сульфатов индия, из которых индий выделяют