

ности в твердой фазе нестехиометрического состава. При поляризации постоянным током продуктов неполного восстановления образуются металлические медь и хром, что определяется визуально, а также химическим методом анализа (табл. 2).

Таблица 2

Изменение состава продуктов неполного восстановления Cu (1) и Cr (2) при катодной поляризации

Система	Количество металла в образце, %		Q, А·ч
	исходном	после восстановления	
1	32,0	37,1	$4,68 \cdot 10^{-2}$
2	21,1	36,7	$7,5 \cdot 10^{-3}$

Приведенные результаты убедительно подтверждают правомерность отождествления катодной пленки — бифункциональной электрохимической системы — с катодными продуктами неполного восстановления ионов переходных металлов. Исследование состава и свойств модели катодной пленки позволило определить условия образования пленки непосредственно в электролите, что в свою очередь дает возможность целенаправленно управлять катодным процессом, а именно, осуществлять частичное или полное электровосстановление ионов металлов.

1. Иванова Н. Д. Восстановление переходных металлов из фторсодержащих электролитов.— Укр. хим. журн., 1978, 43, № 3, с. 252—256.
2. Казаков В. А., Лапин А. И., Мартынова Л. С. Электроосаждение хрома при высоких температурах.— Журн. прикл. химии, 1965, 38, № 11, с. 2595—2597.
3. Агладзе Р. И., Унгиадзе З. М. Влияние температуры, концентрации электролита и других факторов на процесс получения электролитического марганца.— Электрохимия марганца, 1957, вып. 1, с. 439—460.
4. Прикладная электрохимия / А. Ф. Алабышев, П. М. Вячеславов, А. А. Гальбек и др. 3-е изд.— Л.: Химия, 1974.— 536 с.
5. Иванова Н. Д., Болдырев Е. И., Кладницкая К. Б. Состав и структура осадков меди, электроосажденных из фторсодержащих электролитов.— В кн.: Электродные процессы в водных растворах. Киев: Наук. думка, 1979, с. 104—110.
6. Celustka B., Ogorelec L. Electrical conduction and self-diffusion in cuprous selenide.— Z. Phys. chem. Solids, 1966, 27, N 5, p. 957—960.
7. Katsumi Kuwabara, Takehiko Takahashi. Formation of  $\beta$ -alumina type potassium gallate and its ionic conductivity.— J. Solid State Chem., 1973, 19, N 1, p. 147—173.
8. А. с. 467144 (СССР). Способ электролитического осаждения тугоплавких металлов и их сплавов / Н. Д. Иванова, К. Б. Кладницкая, Н. И. Тараненко, А. В. Городынский.— Оpubл. в Б. И., 1975, № 14.

Институт общей и неорганической химии  
АН УССР, Киев

Поступила 10.02.81  
Вторично — 01.04.83

УДК 541.135.3:541.135.52:669.725

## ВЛИЯНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИЮ БЕРИЛЛИЯ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

В. И. Шаповал, Н. Я. Чукреев, В. А. Полищук

Известные в литературе измерения фазового перенапряжения при зарождении кристаллов на чужеродном катоде в подавляющем большинстве относятся к кислородсодержащим расплавам с неоднозначным вкладом оксидных пленок [1—3]. Неопределенность усиливается противоречивостью выводов о пассивации катодной поверхности [3, 9].

Необходимо было исследовать влияние степени окисления поверхностных слоев подложки на зародышеобразование кристаллов при электроосаждении бериллия. Повышенная склонность его хлорида к гидролизу и исключительная способность металла к сорбции примесей и образованию прочных поверхностных соединений [10] являются источником омической составляющей, искажающей величину кристаллизационного перенапряжения.

Это обусловило повышение требований к чистоте электролита, газовой фазы, поверхности электрода и усложнение методики эксперимента [11]. Значение остаточного тока на уровне  $5 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> при контрольных полярографических съемках непосредственно перед

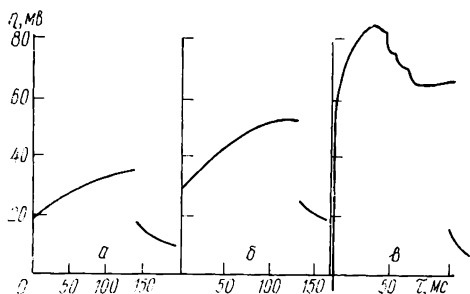


Рис. 1. Осциллограммы с кривыми включения, снятыми при 400° на бериллиевом катоде, покрытом  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а —  $\delta = 2-3$  мкм,  $i = 0,28$  А/см<sup>2</sup>; б —  $\delta = 5$  мкм,  $i = 0,46$  А/см<sup>2</sup>; в —  $\delta = 8-10$  мкм,  $i = 0,72$  А/см<sup>2</sup>.

измерениями в рабочей ячейке свидетельствовало о глубокой очистке хлоридного электролита. Пленки оксида алюминия разной толщины наносили на поверхности микрокатодов методом газотранспортной реакции при разложении ацетилацетоната алюминия. Толщину слоев контролировали выборочным промером продольных штифтов электродов на измерительном микроскопе. Пористость покрытий составляла 1—3%. Использование метода фарадеевского импеданса позволяло определять вклад омической составляющей в каждом конкретном случае.

Ранее было отмечено отсутствие характерного максимума перенапряжения при зарождении кристаллов бериллия на собственной подложке [11]. Хотя оксидную пленку можно рассматривать как самостоятельную чужеродную подложку, изучение осциллограмм с гальваностатическими кривыми включения, снятыми на покрытых тонкими слоями оксида алюминия ( $\delta_{\text{Al}_2\text{O}_3} < 3$  мкм) бериллиевых электродах, показало отсутствие пиков кристаллизационного перенапряжения. Видимо, при малых толщинах покрытия разрядившиеся атомы бериллия могут проникать к катоду через пористую пленку оксида или частично растворяться в ней. Этому способствует и некоторое взаимодействие с расплавленными хлоридами оксидного слоя, осажденного при невысоких температурах.

Сопоставление кривых  $\eta$ — $\tau$ , полученных на чистом [11] и покрытом оксидом бериллиевых электродах, выявило и различие стационарных потенциалов электродов до включения поляризующего тока и особенностей протекания реакций на катоде. Наличие оксидного слоя приводит к сдвигу потенциала катода, обусловленному понижением химической активности на границе электрод — электролит, в положительную сторону. Ход кривых (рис. 1, а) отличается от описываемого уравнением нестационарной диффузии и зависит от величины покрытия. Характерен очень замедленный спад потенциала электрода до первоначального значения после выключения тока, что связано с ограниченностью обмена электролита в порах и объеме ячейки.

Увеличение толщины оксидного слоя вносит ограничения в процесс фазообразования. Естественно предположить, что осажденный из паровой фазы оксид алюминия прикрывает в первую очередь наиболее активные места подложки, и транспортировка атомов бериллия по имеющимся порам к металлической поверхности затруднена. Толщина покрытия повышает его плотность и вклад омической составляющей «*ir*». Наблюдаемая поляризация электрода сопоставима с расчетным значением, учитывающим концентрационные изменения и суммарное сопро-

тивление оксидной пленки электролита (рис. 1, б). Изменение наклона гальваностатической кривой, связанное с замедлением поляризации, можно объяснить понижением вклада омической составляющей. Анализ кривой показал, что количества бериллия, осажденного за время импульса от момента включения тока до точки перегиба, достаточно для заполнения 16 % общего количества пор оксидного слоя электрода на всю глубину. При меньшем числе работающих пор фронт реакции возрастает вследствие появления металлической поверхности кристалликов бериллия, выросших из пор. Таким образом достигается состояние,

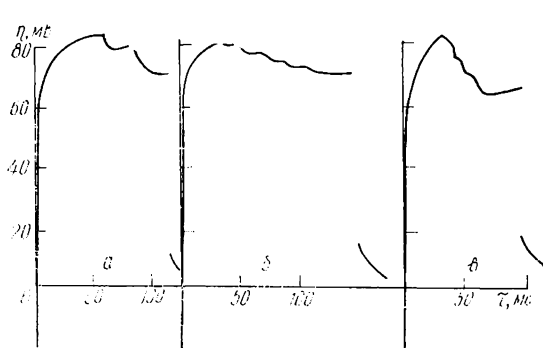


Рис. 2. «Срывы» на гальваностатических кривых, полученных на бериллиевых электродах с оксидным покрытием  $\delta = 8$  мкм при  $i = 0,72$  А/см<sup>2</sup>.

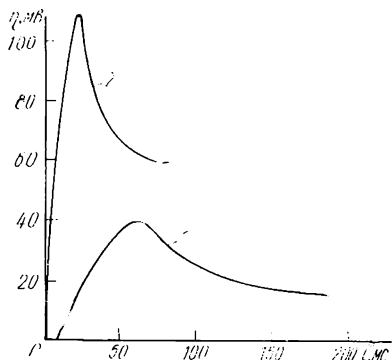


Рис. 3. Гальваностатические кривые на чистом (1) и покрытом оксидом алюминия (2) вольфрамовых катодах в расплаве LiCl—KCl+5,85 мас. % BeCl<sub>2</sub> при 400° и  $i_1 = 0,15$ ,  $i_2 = 0,14$  А/см<sup>2</sup>.

когда исключается заторможенная стадия доставки ионов к катоду по порам, и в последующем разряд ионов бериллия идет непосредственно на кристаллообразованиях у поверхности оксидного покрытия. Ход кривой после точки перегиба удовлетворительно согласуется с расчетным, учитывающим концентрационные изменения в прикатодном слое

электролита:  $C_{\text{Be}^{2+}}^{\tau} = C_{\text{Be}^{2+}}^0 - \frac{i}{nF} \sqrt{\frac{\pi\tau}{D_{\text{Be}^{2+}}}}$ . При такой трактовке процесса можно объяснить и срывы на кривых  $\eta-\tau$ , наблюдаемые только для электродов с оксидными покрытиями (рис. 2). При толщине свыше 8 мкм пленка оксида алюминия выступает уже как чужеродный электрод. Об этом свидетельствует горб перенапряжения кристаллизации на гальваностатической кривой (рис. 1, в).

Кривые, характеризующие зарождение кристаллов бериллия на чистой вольфрамовой подложке, покрытой слоем алюминия 8—10 мкм, представлены на рис. 3. Характерно, что во втором случае реализуется лишь один зародыш кристалла бериллия. Это подтверждают визуальные наблюдения под микроскопом исходной поверхности и очень узкая ширина пика перенапряжения на кривой. Высокая величина максимального кристаллизационного перенапряжения  $\eta_{\text{макс}}$ , почти в три раза превышающая значение, полученное в тех же условиях на обычной подложке, определяется вкладом сопротивления оксидного слоя. Разностный эффект  $\Delta\eta_{\text{макс}} = 70,3$  мВ хорошо согласуется с величиной падения напряжения  $ir = 71,7$  мВ, рассчитанной по разности омических сопротивлений систем электрод — окисный слой — электролит и электрод — электролит.

Создание на электроде оксидных слоев толщиной до 30 мкм и последующее их уменьшение дало основание однозначно говорить о вкладе в измеряемое максимальное перенапряжение кристаллизации омической поляризации электрода, определяемой оксидными пленками и адсорбционными слоями. Это достигается частичным растворением пленки во фторидном расплаве и последующей отмывкой продуктов реакции в эвтектической смеси хлоридов лития и калия. Прием осу-

ществляется непосредственно в ячейке в отдельном платиновом тигельке.

Поверхность торцевого вольфрамового микроэлектрода, предварительно окисленного на воздухе и частично освобожденного от оксидной пленки путем анодного растворения в расплаве, показана на рис. 4, а. При использовании в качестве катода он вел себя подобно электроду с неокисленной поверхностью: величина максимального фазового перенапряжения была близка к  $\eta_{\text{макс}}$  для электрода, свободного от оксидных слоев, сопротивление систем электрод — электролит практически одинаково; величины остаточных токов при снятии контрольных

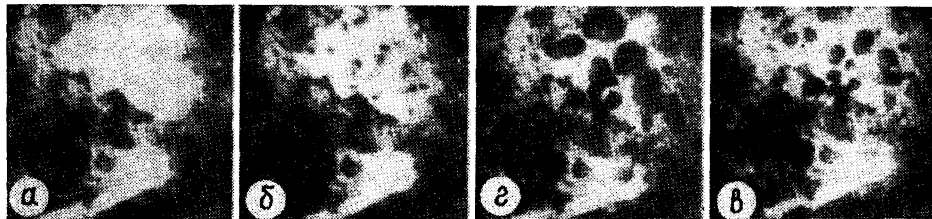


Рис. 4. Микрофотографии предварительно окисленного вольфрамового катода диаметром 0,2 мм на разных этапах электроосаждения бериллия.

полярограмм сопоставимы. Все это является дополнительным подтверждением неоднородности электродной поверхности и участия в электрохимических актах при повышенных температурах лишь ее наиболее активных центров. Понятие плотности тока тогда имеет весьма формальное значение.

Как видно из рис. 4, б—г, кристаллы бериллия при электролизе образуются и растут локально на катодной поверхности, свободной от оксидных слоев. Возможно, именно с этим связано уменьшение величины предельного тока при полярографических исследованиях на твердых электродах [12]. При повторении циклов катодная поляризация — анодное растворение оксидные пленки постепенно удаляются и степень обновления поверхности электрода и участия ее в последующих циклах (наряду с развитием) возрастает. Явление особенно заметно при использовании микрокатодов.

1. Барбошкин А. Н., Косихин Л. Т., Салтыкова Н. А. Изучение образования зародышей кристаллов при электролизе расплавленных солей. I. Осаждение серебра из нитратного расплава.— Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1964, вып. 5, с. 89—100.
2. Баймаков Ю. В., Поляков П. В. Кристаллизация металлов на катоде при электролизе расплавленной соли.— В кн.: Физическая химия расплавленных солей. М.: Металлургия, 1965, с. 262—270.
3. Некоторые закономерности электрокристаллизации металлов из расплавленных солей / А. Н. Барбошкин, Л. Т. Косихин, Н. А. Салтыкова, К. П. Лебедева.— Там же, с. 271—275.
4. Барбошкин А. Н., Косихин Л. Т., Салтыкова Н. А. Изучение образования зародышей при электролизе расплавленных солей. II. Электролиз чистого расплавленного нитрата серебра.— Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1965, вып. 7, с. 47—58.
5. Барбошкин А. Н., Калиев К. А. Изучение начальной стадии электрокристаллизации двуокиси урана из хлоридного расплава.— Атомная энергия, 1968, 25, вып. 3, с. 193—196.
6. Барбошкин А. Н., Косихин Л. Т., Калиев К. А. Пассивирование катодных осадков при электролизе расплавленных солей.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Киев: Наук. думка, 1969, с. 209—212.
7. Барбошкин А. Н., Косихин Л. Т. Гетерогенное образование зародышей кристаллов при электролизе расплавленных солей.— В кн.: Кристаллизация и фазовые превращения. Минск: Наука и техника, 1971, с. 118—125.
8. Калиев К. А., Захарьяш С. М. Образование метастабильных фаз на катоде при электролизе вольфраматных расплавов.— В кн.: Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по электрохимии. Т. 1. М.: ВИНТИ, 1982, с. 233.
9. Салтыкова Н. А., Барбошкин А. Н. Электрокристаллизация меди из хлоридных расплавов. I. Электролиз чистой однохлористой меди.— Тр. Ин-та электрохимии УФ АН СССР, 1964, вып. 5, с. 101—110.

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. Полярография 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  
АН УССР, Киев

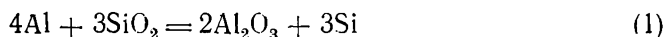
Поступила  
22.12.82

УДК 639.713.7

## 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 установившейся 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