

Электрорафинирование ванадия и синтез сплавов ванадий-титан в солевых расплавах

О. С. Казакова, О. В. Макарова, С. А. Кузнецов

Проведено электрорафинирование ванадия и электрохимический синтез сплавов ванадий-титан в солевом расплаве NaCl – KCl – K₂TiF₆ (20 масс.%). Выполнен сравнительный анализ содержания металлических примесей и примесей внедрения в ванадии до и после электрорафинирования. Изучено влияние параметров электролиза на размер кристаллов электролитического ванадия и сплавов ванадий – титан.

Ключевые слова: сплавы ванадий-титан, электрорафинирование, электрохимический синтез, расплавленные соли.

Results on electrorefining and electrochemical synthesis of vanadium-titanium alloys in the NaCl – KCl – K₂TiF₆ (20 wt.%) melt have been discussed. Comparative analysis of metallic impurities content and interstitial impurities in vanadium before and after electrorefining has been done. Influence of electrolysis parameters on the size of crystals of electrolytic vanadium and vanadium-titanium alloys was studied.

Key words: vanadium-titanium alloys, electrorefining, electrochemical synthesis, molten salts.

Введение

Водородная энергетика невозможна без решения проблемы эффективного хранения водорода как топлива. Хранение водорода в твердом состоянии за счет взаимодействия с металлами и сплавами с образованием гидридов металлов является очень перспективным методом. Действительно, этот тип хранения показал большую эффективность, чем хранение водорода в жидком или газообразном состоянии в форме чистого элемента. Емкость по водороду металлов и сплавов зависит от многих факторов, среди которых природа поверхности и микроструктура материала. Широко известны сплавы с высокой емкостью по водороду, такие как: LaNi₅, Mg₂Ni, Mg₂Co, Mg₂Fe, сплавы циркония с никелем и титаном, цинка с никелем, натрия с алюминием [1].

Металлический ванадий — один из немногих элементов, который поглощает водород при комнатной температуре и атмосферном давлении [2]. Перспективными для хранения водорода являются сплавы ванадия с титаном [3]. Одной из практических проблем получения титановых сплавов является высокая стоимость их изготовления. Титан получают

магнийтермическим восстановлением тетрахлорида титана [4], а ванадий металлтермическим восстановлением оксидов или хлоридов [5]. Затем металлы смешивают, выплавляют при высокой температуре в виде слитков, сплав гомогенизируют длительное время при определенной температуре, переводят в порошок нужного гранулометрического состава и, наконец, активируют в потоке сухого водорода.

Многочисленность процесса получения сплавов, наличие отходов и большие затраты энергии делают актуальным поиск других подходов для производства сплавов для хранения водорода. В последнее время для производства сплавов титана успешно используется механическое легирование [6].

Известно, что свойства сплавов в значительной степени зависят от их состава и гомогенности, в то же время, при производстве соединений титана традиционными металлургическими методами трудно получить сплавы с постоянным соотношением компонентов, не говоря уже о получении сплавов строго стехиометрического состава.

Этот недостаток может быть преодолен применением электрохимических методов формирования сплавов с использованием расплавленных солей.

Использование электролита, содержащего K_2TiF_6 , позволяет получить соли ванадия *in situ* и в зависимости от величины катодной плотности тока, на катоде осаждать металлический ванадий или ванадий-титановый сплав. Таким образом, электрохимическим методом можно получать сплав V – Ti для хранения водорода в одну стадию при существенном уменьшении энергетических затрат и времени.

Цель настоящей работы — электролитическое рафинирование ванадия и синтез сплавов V – Ti в расплаве $NaCl - KCl - K_2TiF_6$ (20 масс.%).

Методика эксперимента

Методика приготовления солей заключалась в следующем. Хлориды натрия и калия марки ч.д.а. подвергали перекристаллизации, прокаливали в муфельной печи, смешивали в необходимом соотношении и помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до 473, 673, 873 К. После этого ее заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фоновый солевой расплав $NaCl - KCl$, подготовленный таким образом, помещали в контейнер из стеклоуглерода марки СУ-2000, переносили в электрохимическую ячейку, где повторяли вышеописанные операции вакуумирования и плавления.

Использовали гексафторотитанат калия, полученный перекристаллизацией из растворов плавиковой кислоты товарного продукта марки “Ч”. Основные примеси в K_2TiF_6 после перекристаллизации, в масс. %: Si — $1 \cdot 10^{-2}$; Fe — $1 \cdot 10^{-2}$; Al — $3 \cdot 10^{-3}$; Mg — $3 \cdot 10^{-4}$.

Исследования проводили с использованием метода циклической вольтамперметрии с помощью потенциостата “VoltaLab 40” и пакета прикладных программ “VoltaMaster 4” (версия 6). Скорость развертки потенциала (v) варьировали от 0,050 до 2,0 В·с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовали тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же был вспомогательным электродом. Тигель помещали в герметичную реторту (толстостенный стакан из нержавеющей стали марки Х18Н10Т). Вольт-амперные кривые регистрировали на платиновом электроде диаметром 1 мм относительно квази-электрода сравнения из стеклоуглерода (СУ-2000).

Электрорафинирование проводили в электролизере (рис. 1), который состоит из четырех основных частей: реторты (5), переходной камеры (4), крышки (9), печи с резистивным нагревом (6). В тигель (13)

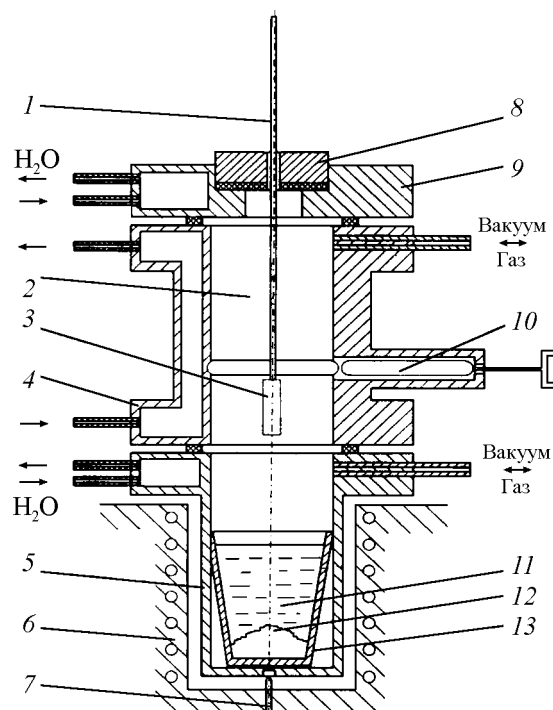


Рис. 1. Схема электролизера для электрорафинирования ванадия в солевых расплавах.

загружали электролит (11) и на дно помещали рафинируемый металл в виде насыпного анода (12). Температуру фиксировали с помощью термопары (7). Катод (3), закрепленный на токоподводе (1), после пропускания заданного количества электричества медленно поднимали из электролита в шлюзовую камеру (2) для полного охлаждения. Герметичная задвижка (10) перекрывала пространство между шлюзовой камерой и ретортой для сохранения инертной атмосферы над расплавом. Фланец реторты, переходную часть и крышку охлаждали водой во избежание пригорания вакуумных прокладок и для более быстрого охлаждения катода. После смены катода шлюзовую камеру вакуумировали и заполняли инертным газом, открывали задвижку (10) и катод погружали в расплав. Уплотнительная гайка (8) служила для фиксирования положения катода и герметизации электролизера.

Анодный материал для электролитического рафинирования — металлический ванадий в виде порошка марки ВЭЛ-II, а материал катода — пруток металлического молибдена диаметром 6 мм.

В качестве электролита использовали эквимольную смесь $NaCl - KCl$, содержащую 20 масс.% K_2TiF_6 . Начальная катодная плотность тока составляла 0,3 – 1,5 А·см⁻², температуру электролиза варьировали в пределах 973 – 1073 К.

Анализ исходного ванадия после электрорафинирования, а также сплавов ванадий-титан проводили методами спектрального полуколичественного и химического анализов. При химическом анализе использовали масс-спектрометрическую систему с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) с динамической реакционной системой ELAN 9000 (Perkin Elmer), а также плазменный эмиссионный спектрометр ICPS-9000 (Shimadzu). Погрешность результатов анализа не превышала 1,0 %.

Фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-2 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении, графитовым монохроматором, со скоростью движения счетчика $2 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$.

Гранулометрический состав порошков изучали по металлографическим шлифам с помощью системы автоматического анализатора изображения Thixomet для панорамных исследований микроструктуры материалов. В качестве характеристики размера кристаллов был выбран параметр — максимальный размер диаметра кристалла.

Результаты исследований и обсуждение

Эксперимент

Циклическая вольтамперограмма, полученная на платиновом электроде после введения K_2TiF_6 в эквимольный расплав $\text{NaCl} - \text{KCl}$ представлена на рис. 2. Процесс электровосстановления комплексов TiF_6^{2-} в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl}$, в том числе при использовании платинового электрода подробно исследован в работе [7].

Полученная нами вольтамперная кривая имеет такой же вид, как и в исследовании [7]. Поэтому, опираясь на данные исследования [7], пик R_1 может быть отнесён к электровосстановлению: $\text{Ti(IV)} + e^- \rightarrow \text{Ti(III)}$, а пик Ox_1 отвечает окислению Ti(III) в Ti(IV) .

Катодный пик R_2 и анодные пики растворения Ox_2^I , Ox_2^{II} , Ox_2^{III} соответствуют образованию и последующему растворению интерметаллических соединений платины с титаном (рис. 2). Процесс образования интерметаллидов в области потенциалов волны R_2 был подтверждён потенциостатическим электролизом, так у подножия волны R_2 было получено соединение TiPt_3 . Процесс образования сплавов титана с платиной характеризуется при данной скорости поляризации одной катодной волной R_2 , хотя при более медленной скорости развертки потенциала ($0,5 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$) можно, по крайней мере, выделить две катодные волны, отвечающие образованию интерметаллидов платины с титаном. В то же время, единственной катодной волне R_2 в анодной полцикле отвечают три волны растворения интер-

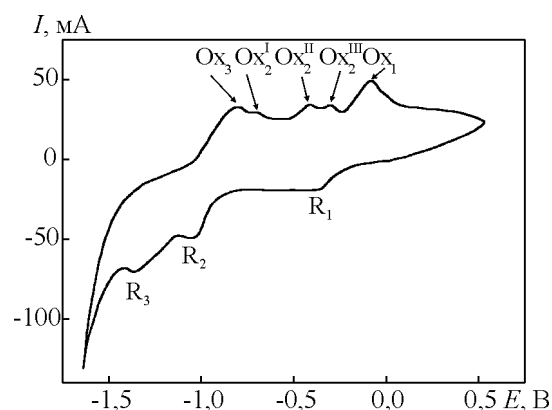


Рис. 2. Циклическая вольтамперная кривая на платиновом электроде в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$. $S = 0,322 \text{ см}^2$; $\nu = 1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$; $T = 1023 \text{ К}$; $C_{\text{K}_2\text{TiF}_6} = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$; квази-электрод сравнения: стеклоуглерод.

металлидов разного состава, что согласуется с равновесной диаграммой состояния $\text{Pt} - \text{Ti}$, на которой имеются соединения Ti_3Pt , TiPt , TiPt_3 [8, 9]. Поскольку потенциалы растворения сплавов, содержащих больше титана, имеют более отрицательные потенциалы растворения, то волны Ox_2^I , Ox_2^{II} , Ox_2^{III} могут быть соотнесены к растворению Ti_3Pt , TiPt и TiPt_3 , соответственно. Пики R_3 и Ox_3 отвечают электровосстановлению $\text{Ti(III)} + 3e^- \rightarrow \text{Ti}$ [7] и его последующему растворению.

На рис. 3 представлена вольтамперная кривая расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$, находящегося в контакте с ванадием. Как видно из рис. 3 наряду с присущими для K_2TiF_6 волнами (R_1 , Ox_1 и R_3 , Ox_3) на вольтамперограмме по сравнению с поляризационной кривой (рис. 2) появляются три новых волны (R_4 , Ox_4 , R_5 , Ox_5 и R_6 , Ox_6). При введении металлического ванадия в

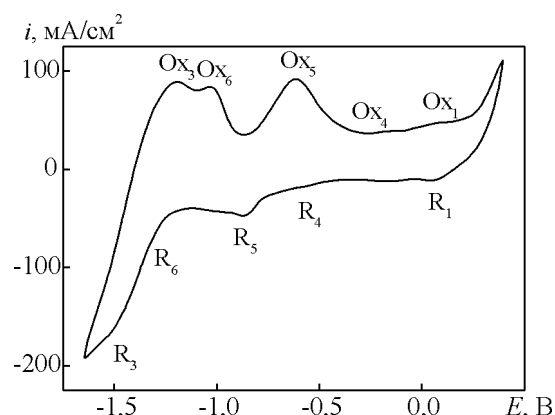
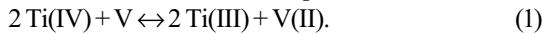


Рис. 3. Циклическая вольтамперная кривая расплава $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$ в контакте с металлическим ванадием, полученная на электроде из платины. $\nu = 0,1 \text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$; $T = 1023 \text{ К}$; $C_{\text{K}_2\text{TiF}_6} = 2,04 \cdot 10^{-4} \text{ моль}\cdot\text{см}^{-3}$; квази-электрод сравнения: стеклоуглерод.

расплав волна R_1 становится катодно-анодной (рис. 3), что указывает на появление в расплаве комплексов $Ti(III)$ вследствие взаимодействия $Ti(IV)$ с металлическим ванадием по реакции:



При увеличении времени выдержки ванадия с расплавом $NaCl - KCl - K_2TiF_6$ волна R_1 полностью переходит в анодную область, что свидетельствует о присутствии в расплаве лишь комплексов $Ti(III)$.

Пик R_4 соответствует разряду ионов ванадия на электроде из платины с образованием интерметаллического соединения VPt_3 , а его растворение характеризуется пиком Ox_4 . Образование интерметаллида данного состава при потенциале волны R_4 подтверждено потенциостатическим электролизом с последующим анализом продукта рентгенофазовым анализом (РФА). При использовании рабочих электродов из молибдена или вольфрама волны R_4 и Ox_4 на вольтамперограммах не фиксируются, поскольку ванадий не образует интерметаллических соединений с вышеуказанными электродами. Потенциостатический электролиз при потенциалах, отвечающих волнам R_5 и R_6 , приводит к формированию на электроде ванадия и твердых растворов титана в ванадии, соответственно (данные РФА).

Прогнозирование процесса электрорафинирования ванадия в солевых расплавах с различным анионным составом

Образование твердого раствора в системе ванадий-титан находится в согласии с равновесной диаграммой состояния [8, 9]. Из данных вольтамперометрии можно рассчитать константу равновесия реакции (1) с использованием уравнения [10, 11]:

$$\log K^* = \frac{2F}{2,303RT} (E_{Ti(IV)/Ti(III)}^* - E_{V(II)/V}^*), \quad (2)$$

где $E_{Ti(IV)/Ti(III)}^*$ и $E_{V(II)/V}^*$ — условные стандартные потенциалы, V, R — универсальная газовая постоянная ($8,314 \text{ Дж} \cdot \text{град}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$), F — число Фарадея ($96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Как было показано в [10, 11] условный стандартный потенциал для обратимого процесса с образованием растворимой формы в расплаве может быть рассчитан по уравнению:

$$E_{Ti(IV)/Ti(III)}^* = E_p^{Ti(IV)/Ti(III)} + 1,11 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{D_{Ti(IV)}}{D_{Ti(III)}} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где $E_p^{Ti(IV)/Ti(III)}$ — потенциал пика электровосстановления, $D_{Ti(IV)}$ и $D_{Ti(III)}$ — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм.

Поскольку коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм имеют близкие значения

$$[7], \text{ тогда } \left(\frac{D_{Ti(IV)}}{D_{Ti(III)}} \right)^{1/2} \cong 1 \text{ и уравнение (3) может быть}$$

представлено в следующем виде:

$$E_{Ti(IV)/Ti(III)}^* = E_p^{Ti(IV)/Ti(III)} + 1,11 \frac{RT}{F}. \quad (4)$$

В случае обратимого процесса с образованием нерастворимого продукта, например металла, условный стандартный потенциал при использовании метода линейной вольтамперометрии описывается уравнением [12]:

$$E_{V(II)/V}^* = E_p^V - \frac{RT}{2F} \ln N_V + 0,854 \frac{RT}{2F}, \quad (5)$$

где E_p^V — потенциал пика процесса разряда с образованием металлического ванадия, N_V — концентрация ионов ванадия в расплаве в мольных долях.

Для расчета констант равновесия использовали значения потенциалов пиков, полученные при скорости поляризации $0,1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 3), поскольку при данной скорости процесс разряда $V(II)$ до металла протекает обратимо. С использованием уравнения (2) был рассчитан логарифм константы равновесия реакции (1), который при температуре 1023 К составил $11,5$. Таким образом, реакция (1) нацело сдвинута вправо. Действительно концентрация ванадия, рассчитанная по реакции (1) и определенная химическим анализом совпадали.

Электроосаждение сплавов ванадий-титан можно осуществить в так называемом “кинетическом” режиме [13] из-за значительной разности условных стандартных потенциалов $E_{V(II)/V}^* - E_{Ti(III)/Ti}^*$. Схема электроосаждения ванадия из расплава $NaCl - KCl - K_2TiF_6$, находящегося в контакте с металлическим ванадием представлена на рис. 4.

Как видно из схемы, для получения металлического ванадия необходимо использовать катодную плотность тока ниже предельной диффузионной процесса R_5 .

Предельная диффузионная плотность тока разряда ионов ванадия (i_{lim}^V) зависит от концентрации ванадия в расплаве, температуры, гидродинамических условий в электролизере. При катодной плотности тока выше предельной диффузионной

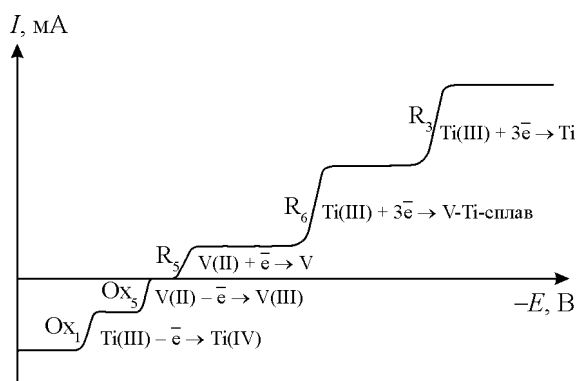


Рис. 4. Схема электроосаждения ванадия и Ti – V сплава из расплава NaCl – KCl – K₂TiF₆, находящегося в контакте с металлическим ванадием.

разряда ионов ванадия (волна R₅) на электроде будет формироваться сплав V – Ti (волна R₆).

Для определения предельной диффузионной плотности тока (i_{lim}^V) разряда ионов ванадия в расплаве NaCl – KCl – K₂TiF₆ (20 масс.%) – VCl₂ использовали вольтамперометрию в стационарных условиях ($\nu = 5 \cdot 10^{-3}$ В·с⁻¹) и концентрации VCl₂ (0,52 – 5,40 масс.%). При постоянной температуре i_{lim}^V можно рассчитать по уравнению классической вольтамперометрии [14]:

$$i_{lim}^V = kC_{V(II)}, \quad (6)$$

где k — диффузионная константа предельного тока, А·см⁻²·масс.%⁻¹), $C_{V(II)}$ — концентрация ионов ванадия в расплаве, масс. %.

Зависимость диффузионной константы от температуры определяется следующим уравнением [15]:

$$k = A \cdot 10^{-B/T}. \quad (7)$$

Подставляя k в уравнение (6), получим расчётное уравнение для предельной диффузионной плотности тока:

$$i_{lim}^V = A \cdot 10^{-B/T} C_{V(II)}, \quad (8)$$

где A, B — постоянные величины.

Было определено, что предельная диффузионная плотность тока разряда ионов ванадия описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$i_{lim}^V = 10,7 \cdot 10^{-2148/T} C_{V(II)}. \quad (9)$$

Полученное уравнение (9) позволяет рассчитать предельные диффузионные плотности тока электролиза ванадия для электролита данного состава в зависимости от температуры и концентрации ванадия в электролите.

Известно, что при электрорафинировании наиболее затруднена очистка от примесей, имеющих

условные стандартные потенциалы близкие к условному стандартному потенциалу рафинируемого металла. Условные стандартные потенциалы ряда металлов и ванадия в расплаве NaCl – KCl при 1000 К представлены в табл. 1 [13]. В нашем случае использовали расплав NaCl – KCl, содержащий 20 масс.% K₂TiF₆, то есть в расплаве возможно появление свободных анионов фтора (повышение основности расплава) [16]. В [17 – 19] показано, что для прогнозирования коэффициентов разделения рафинируемого металла и примесей при переходе от хлоридного расплава к электролитам с большей основностью может служить показатель

$$K = \frac{Z_{Me}^{n+}}{r_{Me}} / \frac{Z_P^{m+}}{Z_P},$$

то есть отношение ионных моментов металлов примесей к ионному моменту рафинируемого металла. Ионные радиусы взяты из [20]. В табл. 1 приведены значения показателя K , а также указано сближение или удаление условных стандартных потенциалов примесей с условным стандартным потенциалом ванадия при повышении основности расплава.

Как видно из данных табл. 1, для электроположительных примесей при $K > 1$ наблюдается сближение условных стандартных потенциалов примесей с условным стандартным потенциалом рафинируемого металла и, следовательно уменьшение коэффициента разделения, поскольку смещение в область отрицательных потенциалов примесей больше, чем соответствующее смещение для рафинируемого металла. Для электроотрицательных примесей при $K > 1$ их смещение в катодную область также больше смещения потенциала рафинируемого металла, но в этом случае наблюдается увеличение коэффициентов разделения. Показатель K не учитывает ряд факторов, например процесс сплавообразования примесей с рафинируемым металлом с формированием интерметаллических соединений, но в силу своей простоты может быть полезным для прогноза коэффициентов разделения.

Описанные положения могут быть проиллюстрированы и графически, так на рис. 5 по оси ординат приведены ионные моменты металлов примесей и ванадия (длина отрезков пропорциональна ионным моментам). Для электроположительных примесей при большем, чем у ванадия значении ионного момента (большей длине отрезка, чем у ванадия на рис. 5) наблюдается сближение условных стандартных потенциалов примесей с условным стандартным потенциалом рафинируемого металла. Таким обра-

Таблица 1

Условные стандартные потенциалы $E_{Me^{n+}/Me}^*$ в расплаве NaCl – KCl относительно хлорного электрода сравнения, ионные моменты катионов, значения показателя K и направление движения по отношению к условному стандартному потенциалу $E_{V(II)/V}^*$

Me^{n+}/Me	E^*/B	$\frac{Z_{Me}^{n+}}{r_{Me}^{n+}}, \text{ нм}^{-1}$	$K = \frac{Z_{Me}^{n+}}{r_{Me}^{n+}} / \frac{Z_r^{m+}}{r_r}$	Направление движения
Электроотрицательные примеси				
Mg(II)/Mg	-2,67	27,78	1,10	↑
Mn(II)/Mn	-2,02	24,10	0,95	↓
Al(III)/Al	-1,97	55,56	2,19	↑
Ti(II)/Ti	-1,90	23,26	0,92	↓
Si(IV)/Si	-1,74	100	3,95	↑
Zn(II)/Zn	-1,69	27,03	1,07	↑
Рафинируемый металл				
V(II)/V	-1,63	25,32	1	↔
Электроположительные примеси				
Cr(II)/Cr	-1,59	27,40	1,01	↑
Fe(II)/Fe	-1,34	32,8	1,30	↑
Pb(II)/Pb	-1,22	16,81	0,66	↓
Sn(II)/Sn	-1,20	19,60	0,77	↓
Co(II)/Co	-1,16	30,77	1,22	↑
Cu(I)/Cu	-1,13	12,99	0,51	↓
Ni(II)/Ni	-0,97	28,98	1,14	↑
Sb(III)/Sb	-0,95	39,47	1,56	↑
As(III)/As	-0,93	51,72	2,04	↑
Bi(III)/Bi	-0,86	29,13	1,15	↑
Ag(I)/Ag	-0,84	8,70	0,34	↓
Mo(III)/Mo	-0,79	43,49	1,72	↑

Для электроотрицательных примесей: ↑ — удаление и ↓ — сближение с условным стандартным потенциалом рафинируемого металла. Для электроположительных примесей: ↑ — сближение и ↓ — удаление с условным стандартным потенциалом рафинируемого металла

зом, должно наблюдаться уменьшение коэффициента очистки (отношение концентраций примесей в ванадии до и после электрорафинирования), поскольку смещение в область отрицательных потенциалов примесей больше, чем соответствующее смещение для рафинируемого металла.

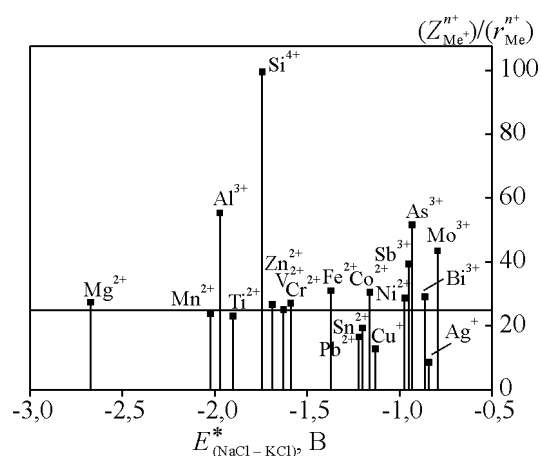


Рис. 5. Условные стандартные потенциалы ряда металлов и ванадия в расплаве NaCl – KCl при 1000 К и их ионные моменты.

Такие примеси как Zn(II), Cr(II), имеют ионные моменты близкие к ванадию и поэтому переход от хлоридного к хлоридно-фторидному расплаву не влияет на содержание этих примесей в ванадии. Для электроотрицательных примесей с большим ионным моментом, чем у ванадия их смещение в область отрицательных потенциалов больше смещения потенциала рафинируемого металла и в этом случае наблюдается увеличение коэффициентов очистки.

В табл. 2 приведено содержание металлических примесей и примесей внедрения в исходном ванадии и после электрорафинирования в расплаве NaCl – KCl – K₂TiF₆ (20 масс.%), а также значения коэффициентов очистки. Как видно из табл. 2 в результате электрорафинирования происходит значительная очистка от таких электроотрицательных примесей как магний, алюминий, кремний кальций. Содержание титана в ванадии увеличилось, по-видимому, за счёт использования в электролите K₂TiF₆. Для тугоплавких металлов, таких как цирконий, ниобий, молибден, тантал, вольфрам коэффициент очистки не превышает десяти и это связано с тем, что содержание примесей этих металлов в исходном ванадии находилось на низком уровне.

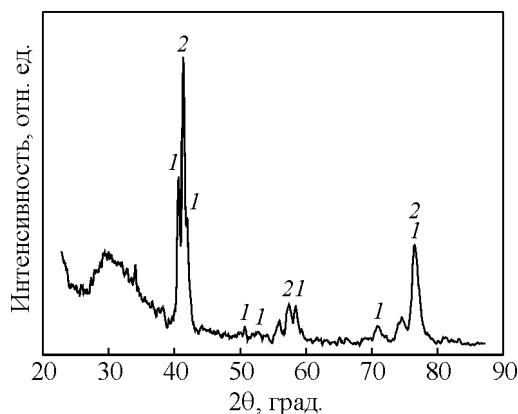


Рис. 6. Рентгенограмма катодного осадка металлического ванадия. Параметры электролиза: $i = 0,7 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$; $t = 2,13 \text{ ч}$, $T = 1023 \text{ К}$; 1 – ванадий металлический; 2 – гидрид ванадия состава V_2H .

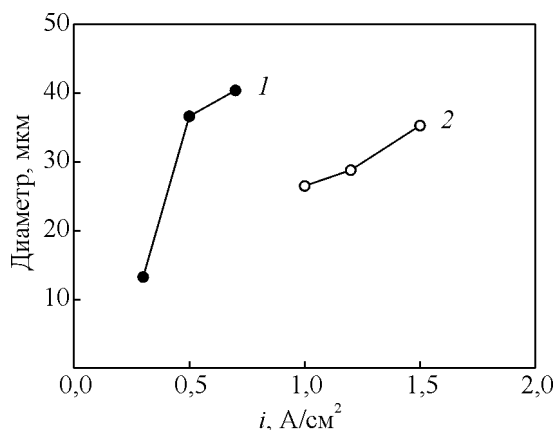


Рис. 7. Зависимости диаметра кристаллов: 1 – ванадия (начальная катодная плотность тока $0,3 - 0,7 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$) и 2 – сплавов ванадий-титан (начальная катодная плотность тока $1,0 - 1,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$) от катодной плотности тока, $T = 1023 \text{ К}$.

Таблица 2

Содержание примесей в ванадии до и после электрорафинирования в расплаве $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{TiF}_6$ (20 масс.%). Температура 1023 К , катодная плотность тока $0,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$

Примесь	Исходный ванадий, $10^4 \text{ масс.}\%$	После электрорафинирования, $10^4 \text{ масс.}\%$	Коэффициент очистки
Mg	34,5	2,2	15,7
Al	407,9	5,5	74,1
Si	1570,3	9,8	160,2
Ca	534,0	19,4	27,5
Ti	170,8	255,7	0,7
Cr	666,7	78,2	8,5
Mn	7,1	0,6	11,8
Fe	470,8	93,0	5,1
Co	18,6	0,6	31,0
Ni	20,9	3,5	6,0
Cu	2227,8	95,4	23,3
Zr	1,1	0,1	11,0
Nb	3,2	0,9	3,6
Mo	5,1	0,7	7,3
Ta	<0,1	<0,1	1,0
W	0,4	0,2	2,0
C	200	10	20,0
N_2	200	5	40
O_2	500	5	100

Концентрация электроположительных примесей также снизилась в процессе электрорафинирования, и коэффициент очистки для железа составлял 5,1, кобальта — 31,0, никеля — 6,0 и меди — 23,3.

В ходе электрорафинирования происходит значительная очистка от примесей внедрения (C , N_2 , O_2), и содержание каждой из них не превышает $1 \cdot 10^{-3} \text{ масс.}\%$. Анализ рентгенограмм катодных осадков, как металлического ванадия, так и ванадий-

титанового сплава показал, что в процессе водной отмывки осадков от электролита наблюдается наводороживание ванадия с образованием гидридов состава V_2H (рис. 6).

В результате электрорафинирования и синтеза сплавов ванадий-титан на катоде были получены электролитические осадки, форма которых может быть разделена на три типа: конгломераты, дендриты и пленки. Зависимости максимального диаметра кристаллов ванадия и сплавов ванадий-титан от катодной плотности тока представлены на рис. 7. Как видно из рис. 7 при увеличении катодной плотности тока от $0,3$ до $0,7 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ наблюдается увеличение размера кристаллов ванадия. Образование сплавов ванадия с титаном ведет к уменьшению размеров кристаллов по сравнению с чистым ванадием. В тоже время, как и для ванадия, повышение катодной плотности тока от $1,0$ до $1,5 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$ приводит к получению более крупных кристаллов $\text{V} - \text{Ti}$ сплавов. По-видимому, на размер формирующихся кристаллов оказывает влияние не только плотность тока, но и повышение концентрации титана в сплаве с 2,1 до 9,2 ат.%. Известно, что концентрация в сплаве более электроположительного компонента — ванадия уменьшается с увеличением катодной плотности тока по уравнению [13]:

$$N_V = \frac{z_{\text{Ti}} F i_{\text{lim}}^V}{i}, \quad (10)$$

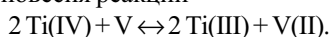
где N_V — атомно-долевая концентрация ванадия в сплаве; $z_{\text{Ti}} = 3$; i — катодная плотность тока.

Данное уравнение хорошо работает в случае формирования покрытий на катоде вследствие

незначительного изменения площади поверхности. В нашем случае установлено существенное расхождение экспериментальных и расчетных данных из-за значительного развития поверхности электрода, что в свою очередь приводит к уменьшению истинной катодной плотности тока.

Выводы

1. Исследованы электродные процессы в расплаве NaCl – KCl – K₂TiF₆, находящемся в контакте с металлическим ванадием. С использованием метода линейной вольтамперометрии определена константа равновесия реакции



2. Установлено, что в зависимости от параметров электролиза из расплава NaCl – KCl – K₂TiF₆ – V возможно получение, как металлического ванадия, так и ванадий-титанового сплава.

3. На основании представлений о комплексообразовании проведено прогнозирование процесса электрорафинирования ванадия в солевых расплавах с различным анионным составом. Показано, что в результате электрорафинирования ванадия происходит значительная очистка от таких электроотрицательных примесей как магний, алюминий, кремний, кальций. В то время как содержание титана в ванадии увеличилось, по-видимому, за счёт использования в электролите K₂TiF₆. Для тугоплавких металлов, таких как цирконий, ниобий, молибден, тантал, вольфрам коэффициент очистки не превышает десяти и это связано с тем, что содержание примесей этих металлов в исходном ванадии находилось на низком уровне.

4. Изучено влияние параметров электролиза на размер кристаллов электролитического ванадия и сплавов ванадий-титан. При получении ванадия и ванадий-титановых сплавов отмечена одна и та же закономерность влияния катодной плотности тока на размер кристаллов, а именно повышение катодной плотности тока приводит к увеличению размера кристаллов.

Литература

1. Libowitz G.G. Metallic hydrides; fundamental properties and applications. J. Physics and Chem. Solid. 1994, v. 55, p. 1461 – 1470.
2. Maeland A.J., Libowitz G.G., Lynch J.F. Hydride formation rates of titanium-based b.c.c. solid solution alloys. J. Less-Common Met., 1984, v. 104, p. 361 – 364.
3. Ono S., Nomura K., Ikeda Y. The reaction of hydrogen with alloys of vanadium and titanium. J. Less-Common Met. 1980, v. 72, p. 159 – 185.
4. Парфенов О.Г., Пашков Г.А. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: СО РАН, 2008, 279 с.
5. Gupta G.K., Krishnamurthy N. Extractive Metallurgy of Vanadium. Amsterdam: Elsevier, 1992, p. 103 – 138.
6. Hotta H., Abe M., Kuji T., Uchida H. Synthesis of Ti-Fe alloys by mechanical alloying. Alloys and Compd. 2007, v. 439, p. 221 – 226.
7. Lantelme F., Kuroda K., Barhoun A. Electrochemical and thermodynamic properties of titanium chloride solutions in various alkali chloride mixtures. Electrochim. Acta. 1998, v. 44, no. 2 – 3, p. 421 – 431.
8. Massalski T.B. (Ed.) Binary Alloy Phase Diagrams, ASM International, Materials Park, OH, 1990, 3589 p.
9. Elliot R.P. Constitution of Binary Alloys. New-York: Genium Publishing, 1991, 896 p.
10. Кузнецов С.А., Поляков Е.Г. Стангрит П.Т. Линейная вольтамперометрия реакций металл-соль в расплавленных электролитах. ДАН СССР. 1983, т. 273, № 3, с. 653 – 656.
11. Кузнецов С.А. Определение констант равновесия обменных реакций и коэффициентов разделения в солевых расплавах методом линейной вольтамперометрии. Электрохимия. 1999, т. 35, № 11, с. 1318 – 1326.
12. Delahay P., New Instrumental Methods in Electrochemistry Theory, Instrumentation and Application to Analytical: and Physical Chemistry. New-York: Interscience, 1954, 437 p.
13. Барабошкин А.Н. Электрорафинирование металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976, 280 с.
14. Гейровский Я., Кута Я. Основы полярографии. М.: Мир, 1965, 559 с.
15. Галос З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974, 552 с.
16. Кузнецов С.А. Глаголевская А.Л. Гриневиц В.В. Стангрит П.Т. Кинетические параметры электровосстановления ниобия из фторидных и оксифторидных комплексов на фоне расплава NaCl – KCl. Электрохимия. 1992, т. 28, № 9, с. 1344 – 1351.
17. Кузнецов С.А. Коэффициенты разделения и очистки хрома от примесей при электролитическом рафинировании в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. Журн. прикл. химии. 1999, т. 72, № 11, с. 1804 – 1812.
18. Kuznetsov S.A., Kazakova O.S., Makarova O.V. Electrochemical behavior and electrorefining of cobalt in NaCl-KCl-K₂TiF₆ melt. Z. Naturforsch. 2009, v. 64 a, no. 7 – 8, p. 485 – 491.
19. Казакова О.С., Кузнецов С.А. Получение пластичного кобальта электрорафинированием в солевых расплавах. Цветные металлы, 2011, № 11, с. 4 – 8.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. 1976, v. A32, p. 751 – 759.

Статья поступила в редакцию 20.02.2013 г.

Казакова Ольга Сергеевна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (г. Апатиты Мурманской обл.), аспирант. Специалист в области электрометаллургии. E-mail: lab36@chemy.kolasc.net.ru

Макарова Ольга Викторовна — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (г. Апатиты Мурманской обл.), кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Специалист в области материаловедения. E-mail: makarova@chemy.kolasc.net.ru

Кузнецов Сергей Александрович — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН (г. Апатиты Мурманской обл.), доктор химических наук, профессор. Специалист в области высокотемпературной химии и электрохимии, электрометаллургии, синтезе композиционных материалов. E-mail: kuznet@chemy.kolasc.net.ru