



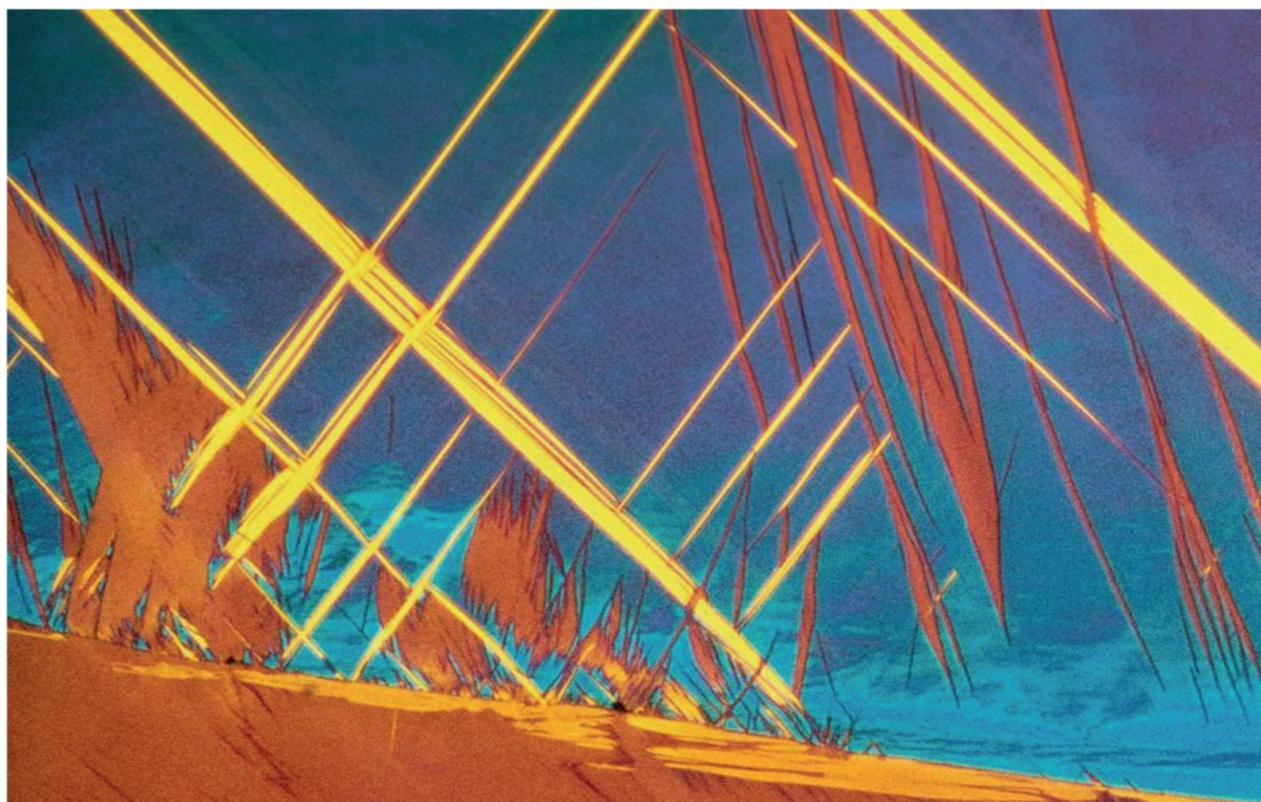
КОЛЬСКИЙ
НАУЧНЫЙ
ЦЕНТР



Российская Академия Наук

С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова

**ГАФНИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ:
ХИМИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЯ,
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ**



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР
«КОЛЬСКИЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК» (ФИЦ КНЦ РАН)
ИНСТИТУТ ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
И МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ИМ. И.В. ТАНАНАЕВА (ИХТРЭМС КНЦ РАН)

С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова

**ГАФНИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ:
ХИМИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ**

Апатиты
Издательство Кольского научного центра
2024

УДК 541.135
ББК 35.79(24.427.17)
К89

Печатается по решению Редакционного совета по книжным изданиям
ФИЦ КНЦ РАН.

Рецензенты:

Агафонов Д. В. — кандидат технических наук, доцент,
заведующий кафедрой технологии электрохимических производств
Санкт-Петербургского государственного технологического института
(Технического университета);

Никитина Е. В. — кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник
лаборатории коррозии Института высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Кузнецов, Сергей Александрович

К89 Гафний в солевых расплавах: химия, электрохимия, электроосаждение :
монография / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова. — Апатиты : Изд-во Кольского
научного центра, 2024. — 177 с. : ил.

ISBN 978-5-91137-532-4

Рассмотрены теоретические основы получения покрытий и порошков гафния в солевых расплавах. Большое внимание уделено исследованию катодных и анодных реакций в галогенидных расплавах, процессам сплавообразования при электроосаждении гафния на различные подложки, изучению химических реакций, сопровождающих осаждение гафния. Представлены результаты по электроосаждению покрытий гафния, электрохимическому синтезу композиционных материалов на его основе и получению электролитических порошков гафния.

Издание предназначено для аспирантов, научных работников и специалистов в области высокотемпературной физической химии и электрохимии, получения редких тугоплавких металлов и создания новых функциональных материалов.

УДК 541.135

ББК 35.79 (24.427.17)

Фото на обложке: микрофотография монокристалла гафния
после травления и термообработки
<https://mendeleev.info/photos/ostryj-i-nagretyj-gafnij/>

ISBN 978-5-91137-532-4
doi:10.37614/978.5.91137.532.4

© Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., 2024
© ИХТРЭМС КНЦ РАН, 2024
© ФИЦ КНЦ РАН, 2024

MINISTRY OF SCIENCE AND HIGHER EDUCATION OF THE RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL RESEARCH CENTRE
“KOLA SCIENCE CENTRE OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES”

TANANAEV INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
OF RARE ELEMENTS AND MINERAL RAW MATERIALS

S. A. Kuznetsov, S. V. Kuznetsova

**HAFNIUM IN MOLTEN SALTS:
CHEMISTRY, ELECTROCHEMISTRY,
ELECTRODEPOSITION**

Apatity
Publishing House of FRC KSC RAS
2024

UDC 541.135
BBC 35.79(24.427.17)
K96

Published by the decision of the Editorial Council of FRC KSC RAS.

Reviewers:

Agafonov D. V. — PhD (Tech.), Assistant Professor,
Head of the Department of Electrochemical Production Technology,
St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University);
Nikitina E. V. — PhD (Chem.), Assistant Professor, Senior Researcher
of Corrosion Laboratory, Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS

Kuznetsov, Sergey A.
K96 Hafnium in molten salts: chemistry, electrochemistry,
electrodeposition : monograph / S. A. Kuznetsov, S. V. Kuznetsova. —
Apatity : Publishing House of FRC KSC RAS, 2024. — 177 p.: il.

ISBN 978-5-91137-532-4

The monograph examines the theoretical foundations of hafnium coatings and powders production in molten salts. Much attention is paid to the study of cathodic and anodic processes in halide melts, alloy formation processes during hafnium electrodeposition on various substrates, and the study of chemical reactions accompanying hafnium deposition. The results on the electrodeposition of hafnium coatings, electrochemical synthesis of composite materials based on it, and the production of hafnium electrolytic powders are presented.

The book is intended for graduate students, researchers and specialists in the field of high temperatures physical chemistry and electrochemistry, the production of rare refractory metals and the creation of new functional materials.

UDC 541.135
BBC 35.79 (24.427.17)

Cover photo: micrograph of hafnium single crystal
after etching and heat treatment
<https://mendeleev.info/photos/ostryj-i-nagretyj-gafnij/>

ISBN 978-5-91137-532-4
doi:10.37614/978.5.91137.532.4

© Kuznetsov S. A., Kuznetsova S. V., 2024
© Tananaev Institute of Chemistry and Technology
of Rare Elements and Mineral Raw Materials, 2024
© Federal Research Centre “Kola Science Centre
of the Russian Academy of Sciences”, 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|---|----|
| Основные символы..... | 8 |
| Список сокращений..... | 9 |
| Введение..... | 10 |
| Глава 1. Гафний: общие сведения..... | 13 |
| 1.1. Запасы и основные потребители..... | 13 |
| 1.2. Физические и технологические свойства..... | 13 |
| 1.3. Химические свойства..... | 14 |
| 1.4. Применение гафния..... | 15 |
| 1.4.1. Атомная энергия..... | 15 |
| 1.4.2. Твёрдые сплавы и режущие инструменты..... | 17 |
| 1.4.3. Космос..... | 18 |
| 1.4.4. Суперсплавы..... | 18 |
| 1.4.5. Тугоплавкие сплавы..... | 19 |
| 1.4.6. Электроника..... | 19 |
| 1.4.7. Керамика..... | 20 |
| 1.4.8. Фторидные стёкла..... | 20 |
| 1.5. Переработка циркона..... | 20 |
| 1.5.1. Разложение циркона..... | 20 |
| 1.5.2. Разделение гафния и циркония..... | 21 |
| 1.5.3. Производство металлического гафния..... | 22 |
| 1.5.4. Рафинирование гафния..... | 22 |
| 1.6. Методы получения металлического гафния..... | 23 |
| 1.6.1. Процесс Кролла..... | 23 |
| 1.6.2. Приготовление тетрахлорида гафния и его очистка..... | 23 |
| 1.6.3. Восстановление тетрахлорида гафния металлическим магнием..... | 24 |
| 1.6.4. Удаление магния и хлористого магния дистилляцией в вакууме..... | 24 |
| 1.7. Другие способы получения гафния..... | 25 |
| 1.7.1. Восстановление фторидов гафния..... | 25 |
| 1.7.2. Восстановление оксида гафния..... | 25 |
| 1.7.3. Электролитическое получение гафния в солевых расплавах..... | 26 |
| 1.8. Процессы очистки металлического гафния..... | 27 |
| 1.8.1. Очистка гафния методом Ван Аркеля..... | 27 |
| 1.8.2. Очистка гафния электролизом расплавленных солей..... | 27 |
| 1.9. Получение компактного металла..... | 29 |
| 1.9.1. Плавка гафния в дуговой печи с нерасходуемым электродом..... | 29 |
| 1.9.2. Плавка гафния в дуговой печи с расходуемым электродом..... | 30 |
| 1.9.3. Электронно-лучевая плавка..... | 30 |
| Выводы по главе 1..... | 31 |
| Глава 2. Синтез и очистка солей гафния..... | 32 |
| 2.1. Получение гексафторгафната калия из тетрахлорида гафния..... | 32 |
| 2.2. Получение гексафторгафната калия из металлического гафния..... | 36 |
| 2.3. Очистка тетрахлорида гафния..... | 36 |
| Выводы по главе 2..... | 37 |
| Глава 3. Электровосстановление гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах..... | 38 |
| 3.1. Методика эксперимента..... | 38 |
| 3.1.1. Методы электрохимических исследований и аппаратура..... | 38 |
| 3.1.2. Выбор материала электродов и отдельных элементов электрохимической ячейки..... | 38 |
| 3.1.3. Конструкция электрохимической установки..... | 38 |

| | |
|---|-----|
| 3.2. Катодные процессы при электровосстановлении гафния в хлоридных расплавах..... | 40 |
| 3.2.1. Электровосстановление тетрахлорида гафния в хлоридных расплавах... | 40 |
| 3.2.2. Кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl..... | 48 |
| 3.2.3. Константы равновесия реакции $\text{Hf(IV)} + \text{Hf} \leftrightarrow 2\text{Hf(II)}$ в расплаве NaCl-KCl..... | 52 |
| 3.2.4. Влияние второй координационной сферы на электровосстановление хлоридных комплексов гафния..... | 56 |
| 3.2.5. Электровосстановление тетрахлорида гафния в расплаве CsCl..... | 57 |
| 3.3. Катодные процессы при электровосстановлении гафния в хлоридно-фторидных расплавах..... | 60 |
| 3.3.1. Катодный процесс при электролизе гексафторгафната калия в расплаве NaCl-KCl..... | 62 |
| 3.3.2. Катодный процесс в расплаве NaCl-KCl-CsCl-K ₂ HfF ₆ | 66 |
| 3.4. Электровосстановление гафния во фторидных расплавах..... | 69 |
| 3.5. Электровосстановление гафния в оксихлоридных и оксифторидных расплавах | 69 |
| 3.6. Коэффициенты диффузии комплексов гафния..... | 70 |
| 3.7. Гетерогенные константы скорости переноса заряда комплексов гафния... | 76 |
| Выводы по главе 3..... | 77 |
| Глава 4. Анодные процессы при растворении гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах..... | 78 |
| 4.1. Методика эксперимента..... | 78 |
| 4.2. Коррозия гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах..... | 79 |
| 4.3. Анодные процессы при растворении гафния в расплавах NaCl-KCl и NaCl-KCl-HfCl ₄ | 81 |
| 4.4. Анодные процессы при растворении гафния в хлоридно-фторидных расплавах | 88 |
| Выводы по главе 4..... | 96 |
| Глава 5. Процессы сплавообразования при электроосаждении гафния на металлические и графитовые подложки..... | 98 |
| 5.1. Методика эксперимента..... | 98 |
| 5.2. Сплавообразование при электроосаждении гафния на ниобиевом катоде... | 98 |
| 5.3. Сплавообразование при электроосаждении гафния на медном катоде..... | 100 |
| 5.4. Сплавообразование при электроосаждении гафния на стальные и графитовые подложки..... | 105 |
| Выводы по главе 5..... | 109 |
| Глава 6. Бестоковый перенос гафния в солевых расплавах..... | 110 |
| Выводы по главе 6..... | 111 |
| Глава 7. Электроосаждение покрытий гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов..... | 112 |
| 7.1. Электроосаждение гафниевых покрытий из галогенидных расплавов на ниобиевую подложку..... | 112 |
| 7.1.1. Методика эксперимента..... | 113 |
| 7.1.2. Влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на катодный выход по току..... | 115 |
| 7.1.3. Влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на шероховатость гафниевых покрытий..... | 117 |
| 7.1.4. Влияние параметров электролиза и катионного состава электролита на шероховатость гафниевых покрытий..... | 120 |

| | |
|---|-----|
| 7.1.5. Определение пористости композиции ниобий-гафний коррозионным и электрохимическим методами..... | 122 |
| 7.1.6. Жаростойкость покрытий ниобий-гафний..... | 124 |
| 7.2. Электроосаждение гафниевых покрытий из расплава NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %) на медную подложку..... | 125 |
| 7.3. Электроосаждение покрытий гафния из солевых расплавов на стальную подложку..... | 125 |
| 7.3.1. Электроосаждение покрытий гафния из хлоридно-фторидного расплава NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %)..... | 126 |
| 7.3.2. Электроосаждение гафниевых покрытий на стальную подложку из расплава NaCl-KCl-HfCl ₄ (10 мас. %)..... | 126 |
| 7.4. Электроосаждение покрытий гафния на подложку из молибдена..... | 132 |
| Выводы по главе 7..... | 134 |
| Глава 8. Синтез жаростойких покрытий на основе гафния..... | 136 |
| 8.1. Синтез жаростойких покрытий ниобий-гафний на изделиях из боросилицированного графита..... | 136 |
| 8.1.1. Экспериментальная часть..... | 136 |
| 8.1.2. Электроосаждение защитных покрытий гафния на изделия из боросилицированного графита..... | 137 |
| 8.1.3. Прецизионное поверхностное легирование ниобиевого покрытия на графите гафнием..... | 139 |
| 8.1.4. Электрохимический синтез покрытий ниобий-гафний..... | 139 |
| 8.2. Электрохимический синтез покрытий диборида гафния..... | 141 |
| 8.3. Электрохимический синтез силицидов гафния..... | 143 |
| 8.3.1. Электрохимическое поведение комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)..... | 144 |
| 8.3.2. Электрохимическое поведение комплексов кремния и гафния в хлоридно-фторидном расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)..... | 145 |
| Выводы по главе 8..... | 148 |
| Глава 9. Электролитическое получение порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов..... | 149 |
| 9.1. Методика экспериментов..... | 149 |
| 9.2. Влияние катодной плотности тока на выход по току гафния при электролизе хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов..... | 150 |
| 9.3. Влияние состава электролита и катодной плотности тока на гранулометрический состав порошков..... | 151 |
| 9.4. Влияние состава расплава на содержание примесей в порошках гафния.... | 153 |
| 9.5. Получение порошков гафния в электролизёрах циркониевого производства.... | 154 |
| 9.6. Получение слитков гафния из электролитического порошков..... | 155 |
| Выводы по главе 9..... | 157 |
| Заключение..... | 158 |
| Библиографический список..... | 161 |

ОСНОВНЫЕ СИМВОЛЫ

- a — активность катионов в расплаве
 C — концентрация
 d — плотность расплава
 $D_{\text{Me}^{n+}}$ и $D_{\text{Me}^{m+}}$ — коэффициенты диффузии окисленной и восстановленной форм в расплаве
 E — потенциал
 E^0 — стандартный потенциал
 $E_{1/2}$ — потенциал полуволны
 $E_{\text{п}}$ — потенциал пика
 $E_{\text{п}/2}$ — потенциал полупика
 E^* — условный стандартный потенциал
 $E_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал
 f — коэффициент активности металла в жидкометаллическом катоде
 I — ток
 I_a — анодный ток
 I_k — катодный ток
 $I_{\text{п}}$ — ток пика
 I_d — предельный диффузионный ток
 $i_{\text{корр}}$ — ток коррозии
 i_0 — ток обмена
 K_s — стандартная константа скорости переноса заряда
 M — молекулярная масса
 Me^{n+} и Me^{m+} — катионы металла (Me) в высшей (n^+) и низшей (m^+) валентности
 n — число электронов, участвующих в процессе
 N — концентрация в мольных долях
 R_a — среднеарифметическое отклонение профиля
 t — время
 ΔG — энергия Гиббса
 ΔH — энтальпия
 ΔS — энтропия
 ΔU — энергия активации
 α — коэффициент переноса катодного процесса
 δ — толщина диффузионного слоя
 $\gamma_{\text{Me}^{n+}}$ и $\gamma_{\text{Me}^{m+}}$ — коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм в расплаве
 β — коэффициент переноса анодного процесса
 v — скорость поляризации
 τ — переходное время в хронопотенциометрии

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ДПП — реакция диспропорционирования
ИХТРЭМС КНЦ РАН — Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук
КПП — реакция конпропорционирования
ЛВА — линейная вольтамперометрия
МВВ — реакция межвалентного взаимодействия
МГД — магнитогидродинамический
МИБК — метилизобутилкетон
ОАО «ЧМЗ» — открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод
ПС СУЗ — поглощающие стержни системы управления и защиты
ПЭЛ — поглощающие элементы
РХП — реверсивная хронопотенциометрия
ХА — хроноамперометрия
ХП — хронопотенциометрия
ЦВА — циклическая вольтамперометрия
ЭИС — электрохимическая импеданс-спектроскопия
ЭДС — электродвижущая сила
ЭИС — электрохимическая импеданс-спектроскопия
ЭХАЧ — электрохимически активные частицы
EDX — энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В последние три десятилетия редкие тугоплавкие металлы находят разнообразное применение в отраслях, определяющих фундамент научно-технического прогресса, однако их высокая стоимость — препятствие для более широкого использования. Одним из наиболее эффективных путей экономии редких тугоплавких металлов является отказ от производства изделий непосредственно из металлов и от объёмного легирования редкими металлами конструкционных материалов. В настоящее время даже детали ответственного назначения заменяют композиционными материалами. Эффективным оказывается создание на поверхности изделия сплошного покрытия редкого металла, который и будет определять поверхностные свойства всей конструкции.

Интерес к гафнию не случаен. Этот металл отличается ограниченным производством и потреблением, но в то же время перспективными областями применения. Диапазон возможных областей применения гафния, если судить по многочисленным патентам и разработкам, в последние годы интенсивно расширяется, причём большинство из них относится к новейшим достижениям техники и технологии.

В ближайшем будущем рост спроса на гафний произойдет за счёт расширения его применения в атомной энергетике, создания суперсплавов, жаростойких материалов, керамики и, в частности, использования защитных покрытий. Покрытия гафния находят применение в композитах благодаря своей жаростойкости, поскольку при окислении на поверхности образуются плотные плёнки оксидов. На сегодняшний день гафний, безусловно, дорогой металл, но при этом необходимо учитывать его малый расход при поверхностном легировании, а также то, что его стоимость определяется отсутствием ёмкого постоянного потребления. Покрытия из гафния могут быть получены различными методами: плазменным и детонационным напылением, осаждением из газовой фазы. Однако покрытия, полученные плазменным и детонационным методами, являются пористыми. Газофазное осаждение не обеспечивает равномерного нанесения покрытия на изделия сложной конфигурации, к тому же этот способ сложен технологически из-за использования легкогидролизующихся веществ. Очевидные преимущества при нанесении покрытий на изделия сложной формы имеет метод электроосаждения из расплавленных солей. Он же при осаждении гафниевых покрытий значительной толщины позволяет получать гафниевые изделия, например, катоды мощных электронных ламп методом гальванопластики.

В монографии рассмотрено электрохимическое осаждение гафния из галогенидных расплавов на металлические подложки: ниобий, медь, СтЗ и подложки на основе графита.

Задача электроосаждения гафния на ниобиевую подложку вызвана необходимостью кратковременной защиты ниобия от окисления на воздухе при температуре до 873 К. При этом защитный слой должен сохранить пластичность, обеспечивающую изгиб без разрушения полученной композиции. Известно, что для защиты от высокотемпературного окисления ниобия используется алитирование и силицирование, но при сравнительно низких температурах 823–1000 К интерметаллиды ниобия с алюминием и кремнием подвержены «чумному» окислительному распаду. Для защиты ниобиевых

сплавов от низкотемпературного окисления предложено покрытие, включающее в состав титан, молибден, кремний, алюминий, однако для решения данной задачи эта сложная композиция не может быть использована из-за её хрупкости. Поэтому усилия были направлены на поиски композиций, имеющих, наряду с жаростойкостью, ещё и достаточно высокую пластичность. Этим требованиям должны удовлетворять композиции на основе твёрдых растворов. Гафний, обладая высокой жаростойкостью, образует с ниобием ряд твёрдых растворов с высокими механическими характеристиками.

Электроосаждение гафния на медную подложку преследовало цель получения биметаллической композиции медь-гафний, которая является высокотемпературным припоем для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов.

Самостоятельной задачей исследования являлось электроосаждение покрытий гафния толщиной до 200 мкм для получения изделий из гафния — катодов электронных ламп методом гальванопластики. Наиболее подходящей в данном случае является подложка из Ст3, поскольку она доступна, имеет низкую стоимость, хорошо обрабатывается механически, подвергается полировке и электрополировке, легко растворяется в растворах минеральных кислот и не образует толстых слоёв интерметаллидов.

Электроосаждение гафния на подложку из боросилицированного графита и электрохимический синтез бориды и силицида гафния связаны с проблемой повышения стойкости графита к окислению в интервале температур 1473–1973 К.

Основной промышленный способ получения гафния — магниетермическое восстановление тетрахлорида гафния с последующей электронно-лучевой плавкой металла или йодидного рафинирования. Недостатки вышеуказанной технологии — многопередельность, получение и необходимость переработки промежуточных продуктов, содержащих значительное количество посторонних примесей и отходов, содержащих ценные компоненты. Следствием этого является удорожание технологии, высокая себестоимость металла.

Более перспективными следует рассматривать те методы, при использовании которых можно получать металл нужных свойств и качества (порошки или компактные слитки) при минимальном числе переделов от гафнийсодержащего сырья до конечного продукта технологии (металлический порошок или слиток гафния после электронно-лучевой или дуговой плавок).

К числу таких методов следует отнести электролитическое получение гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных солевых расплавов. Известно, что внедрение электролитического способа позволяет снизить расход электроэнергии на 1 т титана на 30–40 % (по сравнению с магниетермическим восстановлением $TiCl_4$). Приведённый пример и выводы относительно перспективности электролиза титана в полной мере применимы к гафнию, если на стадии электролиза галогенидного расплава можно будет получать металлический порошок, годный для изготовления необходимых изделий. Действительно, при проведении опытно-промышленных испытаний на ОАО «Чепецкий механический завод» был получен электролитический порошок гафния, пригодный для использования в ядерной энергетике.

Несмотря на разнообразные задачи и результаты исследований, представленные в монографии, все они связаны с электроосаждением гафния из солевых расплавов. Конечно, получение покрытий гафния, композиционных материалов на его основе и электролитических порошков гафния невозможно без знания катодных и анодных процессов в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, процессов сплавообразования при электроосаждении гафния на различные подложки, а также без исследования сопровождающих осаждение гафния химических реакций и выбора оптимальных параметров электролиза.

Монография включает результаты многолетней совместной работы со Светланой Владимировной Кузнецовой (1951–2008), кандидатом технических наук, старшим научным сотрудником лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук.

Надеемся, что выход книги в свет будет способствовать более широкому применению электрохимических методов получения металлов в солевых расплавах.

Выражаем признательность рецензентам — доценту, кандидату технических наук Д. В. Агафонову и доценту, кандидату химических наук Е. В. Никитиной за рекомендации, учтённые при подготовке рукописи к изданию.

Отдельная благодарность Н. А. Соболевой и С. Ю. Мотиной за помощь в оформлении рисунков.

Глава 1. ГАФНИЙ: ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

1.1. Запасы и основные потребители

Гафний в природе не имеет собственных промышленных минералов, но всегда сопутствует цирконию в его соединениях. Его содержание в промышленных цирконийсодержащих минералах обычно не превышает 1–2 %, то есть соотношение Hf:Zr колеблется от 1:100 до 1:50. Единственный минерал гафния — гафнон $(\text{Hf, Zr})\text{SiO}_4$ имеется лишь в виде минералогических находок [1].

Извлекаемые запасы гафния оцениваются приблизительно в 450 тыс. т, из них более 57 % приходится на ЮАР, 25 % — на Австралию и около 7 % — на Соединённые Штаты Америки. Россия по запасам гафния входит в число мировых лидеров, однако её ресурсы в значительной степени составляют неосвоенные промышленностью редкометалльные щелочные граниты, тогда как за рубежом основная часть сырьевой базы — это циркон прибрежных морских россыпей. На производство гафния используется не более 3 % добываемого в мире циркона. При существующем мировом производстве реакторного циркония около 7 тыс. т/год выпускается около 70 т гафния ежегодно [1, 2].

Крупнейшими потребителями гафния являются США (более 50 т/год), страны Западной Европы (Франция, Великобритания, Германия), а также Япония (в совокупности около 10 т/год), возможно, Китай и Индия. Ограниченное количество гафния потребляют другие развитые страны, владеющие высокими технологиями. В настоящее время мировой первичный рынок гафниевой продукции контролируют компании США (Teledine WahChang — примерно 40 %, Western Zirconium Co — примерно 20 %) и Франции (Cezus — примерно 40 %) [2].

Специфика металлургии циркония и гафния связана не только с особенностями состава сырья, но и с незначительными различиями в химических свойствах, которые делают задачи получения и рафинирования этих металлов достаточно сложными. Наиболее традиционные методы разделения циркония и гафния — методы фракционной кристаллизации, дробного осаждения и ионного обмена, а в последние годы — экстракция органическими растворителями. Для переработки концентрата используют методы хлорирования, фторирования и выщелачивания.

1.2. Физические и технологические свойства

Гафний — один из самых молодых элементов. Он был открыт в 1923 г. Дж. Говеши и Д. Костером в цирконе, полученном из Скандинавии. Его атомный номер — 72, атомный вес — 178,49, атомный объём — 13,37.

Металлический гафний существует в двух модификациях: при комнатной температуре он обладает гексагональной кристаллической решёткой с плотной упаковкой; при температуре, равной 1743 °С, он претерпевает аллотропическое превращение, то есть гексагональная решётка переходит в объёмно-центрированную кубическую [3, 4]. Радиус атома гафния равен 1,59 Å. Наиболее достоверное значение плотности — $13,312 \pm 0,01$ г/см³ при температуре 20 °С, температура плавления — 2233 °С, температура кипения — 4603 °С, удельная теплоёмкость при 20 °С составляет 0,033 кал/г·град. Коэффициент линейного расширения в интервале температур 0–1000 °С составляет $5,9 \cdot 10^{-6}$ мм/м.

Температура перехода в сверхпроводимое состояние равна $-255\text{ }^{\circ}\text{C}$ [5]. Работа выхода электронов гафния — $3,53\text{ эВ}$, при температуре ниже 1700 К составляет $3,2\text{ эВ}$, эффект Холла для гафния высокой чистоты — $1,62 \cdot 10^{-12}\text{ В}\cdot\text{см}/\text{А}\cdot\text{Гс}$ [3, 4]. Следует иметь в виду, что физические константы гафния сильно зависят от степени его чистоты.

Методы получения металлического гафния аналогичны методам получения циркония (магнетермический способ с последующим йодидным рафинированием). В настоящее время йодидное рафинирование вытесняется электронно-лучевой плавкой в глубоком вакууме. Компактный металлический гафний получают дуговой плавкой в водоохлаждаемых медных тиглях в атмосфере инертного газа и электронно-лучевой плавкой в вакууме.

Полученный йодидным методом чистый металлический гафний, содержащий $0,5\%$ Zr, весьма пластичен, легко куётся и прокатывается. После обработки давлением в холодном состоянии его прочность возрастает значительно, чем прочность циркония. Деформация гафния в холодном состоянии при степени обжатия 60% повышает его твёрдость по Роквеллу от 78 до 112 RB . При степени холодного обжатия, большей, чем 30% , образец гафния при изгибе ломается. Однако гафний можно обрабатывать давлением до степени обжатия 65% без растрескивания краёв листа. При исследовании ковкости полученного в дуговой печи йодидного гафния было установлено, что значительной разницы в свойствах холоднокованных и холоднокатаных образцов нет. Металлический гафний труднее поддаётся обработке давлением, чем цирконий, но он более стоек против окисления при высокой температуре ($950\text{ }^{\circ}\text{C}$). Благодаря высокому сопротивлению окислению гафний может быть подвергнут горячей обработке на воздухе при температурах выше температуры его кристаллизации [3, 4]. Горячая ковка проводится при температуре $920\text{--}930\text{ }^{\circ}\text{C}$, а горячая прокатка — при $900\text{--}925\text{ }^{\circ}\text{C}$, чистовая прокатка — при температуре не ниже $750\text{ }^{\circ}\text{C}$. Гафний поддаётся обработке выдавливанием при $1095\text{ }^{\circ}\text{C}$, а его сварку производят в атмосфере инертного газа вольфрамовым электродом с применением присадочного металла. Как правило, перед механической обработкой гафний подвергают отжигу при $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, он обрабатывается резанием легче, чем цирконий, с помощью инструмента из быстрорежущей стали.

1.3. Химические свойства

Гафний при хранении на воздухе при обыкновенной температуре покрывается с поверхности оксидной плёнкой, предохраняющей его от последующего окисления. При нагревании в кислороде при высоких температурах он сгорает с образованием двуокси гафния (HfO_2). Гафний реагирует при нагревании с галогенами и азотом, образуя соответствующие соединения, а при нагревании в атмосфере водорода поглощает его. Глубина проникновения зоны окисления равна $0,15\text{ мм}$ при нагревании на воздухе в течение 2 часов при температуре $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ [3, 4].

Химическая стойкость металлического гафния в различных кислотах и щелочах изучалась на образцах в виде полос, полученных холодной обработкой йодидного металла при степени обжатия 28% .

Образцы полностью погружались в растворы кислот объёмом 50 см^3 и выдерживались в них в течение двух недель при температуре $35 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$

в спокойном состоянии. Установлено, что гафний обладает хорошей коррозионной стойкостью, несколько меньшей, чем цирконий, в тех же средах. Под воздействием плавиковой кислоты он корродирует [2]. Гафний превосходит цирконий по коррозионной стойкости в воде, а также в водяном паре при температуре 400 °С и давлении 1,05 кг/см² [3].

В отличие от циркония на коррозионную стойкость гафния мало влияют небольшие количества примесей, таких, например, как азот [3].

1.4. Применение гафния

1.4.1. Атомная энергия

Основное конечное применение гафния — это стержни управления для ядерных реакторов на кипящей воде (BWR) и реакторов на воде под давлением (PWR) [1, 2]. Стержни управления помещаются в активную зону реактора (область с топливом) для поглощения свободных нейтронов, тем самым контролируя скорость утечки нейтронов и, следовательно, скорость цепной ядерной реакции.

Гафний является идеальным материалом для стержней управления из-за его высокого сечения поглощения тепловых (медленных) нейтронов. По этой причине его необходимо удалять из циркония, используемого в качестве оболочки, который имеет низкое поглощение тепловых нейтронов. Более того, сечение поглощения гафния, в отличие от многих других поглотителей нейтронов, включая бор, заметно не уменьшается после длительного воздействия радиации. Это связано с тем, что поглощение нейтронов гафнием приводит к образованию последовательных изотопов, которые также имеют высокие сечения поглощения.

Гафний также имеет:

- высокое сопротивление коррозии, в отличие от других поглощающих материалов позволяющее использовать его без защитной оболочки в контакте с водой и паром в активной зоне реактора;
- достаточный для удовлетворения требований, предъявляемых к элементам регулирования, уровень механических свойств;
- высокий уровень термической и радиационной стойкости при длительном облучении;
- технологические свойства (механическая обрабатываемость, свариваемость, возможность обработки давлением и другими традиционными способами) позволяют изготавливать из него изделия практически любой формы;
- сравнительная доступность, так как гафний является попутным материалом в производстве циркония.

Благодаря этим характеристикам он считается идеальным материалом для стержней управления реакторами и указан как единственный материал стержней управления, который будет использоваться в программе реакторов ВМС США. До недавнего времени 85 % производимого в США металлического гафния использовалось в ядерных реакторах, главным образом на подводных лодках [1, 2].

В прошлом гафний не нашёл широкого применения в коммерческих ядерных энергетических реакторах, где он конкурировал с рядом других

контрольных материалов, включая сплавы серебра, индия и кадмия, карбид бора и оксид гадолиния. Компания Westinghouse Electric Corp. (США) объявила, что будет использовать гафний в качестве регулирующих стержней во всех своих новых реакторах и заменит гафнием существующие поглотительные материалы в действующих реакторах по мере возникновения необходимости [2]. Такое изменение в практике произошло из-за коррозии и других технических проблем, возникших при использовании сплавов серебра, индия и кадмия и регулирующих стержней из карбида бора, а также в результате решения получать гафний на циркониевом заводе Western Zirconium (США), которым управляет дочерняя компания Westinghouse Electric Corp. В 1981 г. Western Zirconium было продано более 3,5 т гафниевых регулирующих стержней компании Texas Utilities Co. для использования в двух реакторах. Однако неподтвержденные сообщения о возникших в конце 1988 г. проблемах, связанных с коррозией гафниевых регулирующих стержней, побудили компанию Westinghouse пересмотреть свою политику выбора гафния в качестве предпочтительного регулирующего материала.

Другой основной производитель реакторов в США — компания General Electric — с 1982 г. использует гафний для стержней управления всех своих новых реакторов ВВР и для замены существующих поглотительных материалов в своих действующих реакторах ВВР. Гафний предпочтительнее других материалов, поскольку имеет последовательные изотопы с высоким поглощением тепловых нейтронов и служит дольше, чем другие материалы, из-за его высоких коррозионных свойств.

Реакторные испытания гафния в качестве поглощающего материала в отечественном реакторе ВВЭР-1000 позволили получить сравнительные характеристики снижения физической эффективности, обусловленного изменением изотопного состава как в случае комбинированных поглощающих элементов (ПЭЛ), так и для ПЭЛ, состоящих целиком из гафния [5]. Преимущества гафния по сравнению с традиционным материалом — карбидом бора — проявляются при длительном облучении. В этих условиях снижение эффективности гафния составляет всего 15 %, в то время как для карбида бора оно превышает 50 %. Несмотря на высокую эффективность гафния как поглощающего материала, он до последнего времени практически не применялся в отечественных атомных реакторах.

В связи с задачей по продлению срока эксплуатации одной загрузки активной зоны до 5–6 лет, а реактора в целом — до 40–50 лет появилась необходимость в таких органах регулирования, работоспособность и эффективность которых мало меняется в течение продолжительного времени. Уже сейчас можно говорить о создании регулирующих органов с использованием гафния, работающих в течение всего срока службы реактора (более 30 лет). За последние 25 лет в России проведён комплекс научных исследований и технологических разработок, позволяющих с полным основанием рекомендовать применение гафния в серийных ПЭЛ отечественных энергетических и транспортных реакторов [5]. В последние годы разработана и с 2000 г. эксплуатируется в энергетических реакторах ВВЭР-440 модернизированная автоматическая регулирующая кассета (АРК) с гафниевыми элементами в конструкции стыковочного узла. Пластины из нелегированного гафния для модернизированных кассет АРК регулярно производятся на опытно-промышленном производстве ФГУП ВНИИНМ по собственной технологии [5].

Как свидетельствуют зарубежные экспериментальные данные и опыт эксплуатации, гафний является идеальным материалом для регулирующих стержней в водо-водяных реакторах. Он может с успехом использоваться в поглощающих элементах в качестве поглощающих стержней системы управления и защиты (ПС СУЗ) реакторов ВВЭР-1000. Например, проект ПЭЛ для органов регулирования и аварийной защиты реактора ВВЭР-1000 с использованием изготовленных во ФГУП ВНИИНМ гафниевых прутков реализован для Ровенской АЭС.

Органы регулирования из гафния могут быть использованы в других типах реакторов (РБМК, БН) и в транспортных энергетических установках. Одним из перспективных направлений применения гафния в атомной технике является изготовление ядерно-безопасной и коррозионностойкой аппаратуры для транспортировки и переработки отработавшего ядерного топлива, так как благодаря большому сечению захвата тепловых нейтронов гафний препятствует возникновению цепной реакции деления при высоком содержании урана и плутония в растворах, а высокая коррозионная стойкость гафния увеличивает ресурс работы аппаратуры. В зарубежных обзорах рынка гафния это направление его использования отмечают как активно развивающееся и имеющее перспективы стать одним из ведущих по мере увеличения объёмов переработки отработавшего топлива [2].

1.4.2. Твёрдые сплавы и режущие инструменты

Использование гафния в твердосплавных инструментах началось в 1959 г., когда он был включён в качестве карбида в спечённый сплав на основе карбида вольфрама (WC) WC-TiC-NfC-Co, причём кобальт обеспечивал прочную «связующую» матрицу. Первоначально практически все твердосплавные инструменты имели напаянные наконечники, и при необходимости инструменты перетачивались до тех пор, пока почти не оставалось твёрдого сплава.

Увеличение затрат на рабочую силу ускорило появление одноразовых наконечников (известных как вставки), которые выбрасываются при изнашивании режущих кромок. Поскольку для резки используется только поверхность, пластины имеют твёрдую, износостойкую поверхность (покрытие, первоначально использовался карбид титана) на менее твёрдой, но гораздо более прочной основе, такой как карбид вольфрама или сплав карбида вольфрама/тантала. Карбид гафния NfC (температура плавления 3959 ± 84 °C) и нитрид гафния NfN (3310 °C), а также другие твердосплавные покрытия для инструментов на основе карбида вольфрама, используемых для резки стали и чугуна на высоких скоростях, были разработаны в период с 1965 по 1978 гг. Покрытия из нитрида гафния, применяемые отдельно, уменьшают силы трения и износостойкость, увеличивая срок службы инструмента в 6–8 раз. Типичное покрытие «третьего поколения» состоит из последовательных слоёв карбида титана, карбонитрида, нитрида титана, карбида гафния и (верхнего) слоя оксида алюминия Al_2O_3 для термической защиты. Наконечник «четвёртого поколения» может включать более десяти слоёв грунтовки, увенчанных оксинитридом алюминия AlON. Покрытия чаще всего наносятся методом химического осаждения из паровой фазы (CVD). Менее дорогостоящие и сложные методы включают физическое осаждение из паровой фазы (PVD), а в последнее время — распыление, ионный перенос и электрохимические методы. На инструменты с покрытием приходится около 65 % общего рынка режущих инструментов, то есть токарных, фрезерных и сверлильных. В настоящее время покрытия NfN производит только компания

Teledyne Firth Sterling (США), типичная толщина покрытия — 8 мкм. Покрытия HfN составляют лишь небольшую часть общего рынка подобных режущих инструментов, оставаясь стабильным на уровне менее 20 %.

В 1977 г. началась разработка нового двойного карбида гафния и ниобия в качестве замены карбида тантала в режущих инструментах. Разработку осуществила компания Teledyne Wah Chang Albany (США) — крупный производитель гафния и ниобия и единственный лицензиат основного патента, уполномоченный продавать двойной карбид. Различные количественные сочетания гафния и ниобия были смешаны, науглерожены и добавлены в режущие инструменты.

Обнаружено, что для эквивалентных легированных марок сплавов стойкость к краевому и кратерному износу модифицированных сплавов (Hf, Nb)C превосходит коммерческие сплавы, содержащие TaC. Термическая деформация эквивалентна или немного лучше, а прочность и твёрдость немного выше.

Интерес к карбиду гафния-ниобия возник в 1979–1980 гг. из-за роста цен на карбид тантала. В начале 1979 г. котировочная цена за 1 фунт TaC составляла 56 долл. США, (Hf, Nb)C — 30,25 долл.; к июню 1980 г. стоимость 1 фунта TaC доходила 150 долл., в то время цена (Hf, Nb)C почти не изменилась — около 40 долл. Тем не менее снижение цен на TaC (с августа 1980 г. цены на тантал упали примерно до 30 долл. за фунт к 1985 г., после чего колебались около этого уровня) остановило замену TaC на (Hf, Nb)C. Последней сделкой TWCA была продажа около 4,5 т (Hf, Nb)C в период с 1981 по 1983 гг. TRW продала свой бизнес по производству режущих инструментов в 1983 г., и никаких дальнейших сообщений о потреблении (Hf, Nb)C не поступало.

В 1989 г. компания Sumitomo Cement Co. (Япония) в сотрудничестве с Университетом Осаки нанесла плёнки (Ti-Hf)N на инструменты из WC. Плёнки, толщина которых достигала 10 мкм, считаются сверхтвёрдыми — 4200 HV, что сопоставимо с плёнками нитрида бора) и обладают высокой устойчивостью к окислению. Их цвет можно варьировать от серебряного до красно-золотого путём изменения содержания азота. Другие потенциальные направления использования — украшения и оптические отражатели.

1.4.3. Космос

В 1987 г. аэрокосмическая компания Aerojet Tech Systems (США) предложила вводить карбид гафния в углерод-углеродный композит, в двигатель космического перехватчика (SBI), который планируется использовать в том числе и для поражения межконтинентальных баллистических ракет на этапе разгона. Добавка HfC позволит выдерживать высокие температуры сгорания топлива с дифторидом кислорода.

В настоящее время НАСА спонсирует исследования износостойкости твёрдых нитридных покрытий, включая HfN, для возможного использования в подшипниках главного двигателя космических кораблей.

1.4.4. Суперсплавы

Добавление гафния в суперсплавы на основе никеля, особенно в сплавы со столбчатыми зёрнами направленной закалки, используемые в лопатках газотурбинных двигателей, способствовало значительному улучшению высокотемпературной пластичности, а также прочности на растяжение и ползучести. Гафний, как бор и цирконий, действует как упрочнитель границ

зёрен, а его присутствие повышает поперечную пластичность за счёт уменьшения склонности к растрескиванию по границам зёрен.

Использование монокристаллических турбинных лопаток, впервые разработанных компанией Pratt and Whitney (США), может снизить потребление гафния в газотурбинных двигателях, поскольку не требуется упрочнения границ зёрен. Каждая монокристаллическая лопатка турбины на самом деле представляет собой монокристалл в форме аэродинамического профиля, который может нагреваться сильнее, чем обычные лопатки, что увеличивает коэффициент расхода топлива для тяги. В настоящее время Pratt and Whitney использует монокристаллические лопатки турбины в своих двигателях для Boeing 757 и для двигателя F 100, эксплуатируемого в истребителях F15 и F16. Компания также использует собственный сплав MERL 76, содержащий 0,4 % гафния, для изготовления монокристаллических деталей. Ниобий-гафниевый сплав, применяемый в настоящее время в двигателях F15 и F16, не рассматривается так серьёзно, как другие сплавы на основе ниобия для двигателей Advanced Tactical Fighter (ATF). Необходимость снизить зависимость США от импорта стратегических элементов, таких как кобальт и хром, используемых в основном в аэрокосмических компонентах, дала толчок к разработке серии суперсплавов из алюминидов никеля с небольшим количеством гафния.

Монокристаллические алюминиды никеля по своей природе ограничены, поскольку основная упрочняющая фаза Ni_3Al имеет более низкую температуру плавления, чем никель (1453 °С). Потребность в ещё более высоких температурных характеристиках, особенно для современных двигателей военных истребителей, сместила исследовательские усилия в сторону других структурных интерметаллидов, многие из которых имеют температуру плавления, превышающую 1600 °С. Рассматриваются гафнийсодержащие соединения: Cr_2Hf (1700 °С), W_2Hf (2512 °С), Mo_2Hf (2170 °С) и CoHf (1640 °С). Однако эти интерметаллиды, вероятно, будут дорогими.

Небольшие количества HfO_2 используются в качестве высокотемпературной упрочняющей фазы в суперсплавах с усиленной дисперсией оксидов (ODS), обработанных методом механического легирования порошковой металлургии, при этом гамма-фаза обеспечивает прочность при промежуточных температурах.

1.4.5. Тугоплавкие сплавы

Гафний действует как упрочняющая добавка в тугоплавких металлах и сплавах. В сплавах ниобия, молибдена, тантала и вольфрама небольшие добавки гафния реагируют с углеродом с образованием карбида гафния, который действует как дисперсный упрочнитель второй фазы. Эти сплавы обладают повышенной жаропрочностью и находят ограниченное применение в высокопроизводительных авиа- и ракетных двигателях. Суспензия силицида гафния использовалась для покрытия некоторых тугоплавких сплавов для придания стойкости к окислению.

1.4.6. Электроника

В Японии диоксид гафния используется в ламинированных керамических конденсаторах. Добавки от 0,2 до 0,3 % диоксида гафния заменяют оксиды

циркония и олова в конденсаторах типа диоксид бария-титана, а оксиды гафния и ниобия изучаются как возможные добавки к танталовым конденсаторам.

Использование диоксида гафния в японской электронной промышленности в настоящее время очень незначительно и составляет менее 1 т в год. Если гафний действительно найдёт применение в танталовых конденсаторах, спрос на него значительно возрастёт. Другое применение в электронике включает распыление мишеней из гафния для осаждения его из паровой фазы.

1.4.7. Керамика

Диоксид гафния, как и его аналог диоксид циркония, представляет собой полиморфный керамический материал, то есть он имеет ряд стабильных кристаллических форм, каждой из них свойственна разная структура. Они образуются при высоких температурах, этот процесс обычно сопровождается изменениями объёма. Чтобы использоваться в качестве керамики, диоксид гафния должен быть стабилизирован.

Гафний обычно стабилизируют оксидом иттрия (Y_2O_3), используют и оксид тербия Tb_4O_7 . Полученная стабилизированная керамика плотна и непроницаема, её применяют в свечах зажигания в качестве высокотемпературного изолятора, а также в токосъёмниках в магнетогидродинамических (МГД) генераторах.

Диоксид гафния можно использовать в эмалях и керамических глазурях, хотя он, скорее всего, может быть заменён диоксидом циркония, который намного дешевле.

1.4.8. Фторидные стёкла

Известны неорганические стёкла на основе легкоплавких тетрафторидов ZrF_4 и HfF_4 с типичным составом: 8,7 LaF_3 , 33,8 BaF_2 , 57,5 HfF_4 . Их относительно низкие частоты среза инфракрасного диапазона делают стёкла привлекательными кандидатами для применения в инфракрасных окнах и инфракрасных волоконно-оптических системах связи. В отличие от обычных оксидных стёкол, их образование не связано с наличием большой мольной доли, соединений с низким координационным числом, таких как SiO_2 , BeF_2 и B_2O_3 , образующих сетчатую структуру.

1.5. Переработка циркона

На рис. 1.1 представлены упрощённые технологические схемы основных процессов извлечения гафния и циркония из цирконового песка, которые состоят из четырёх основных этапов [2].

1.5.1. Разложение циркона

Циркон обрабатывают для удаления кремния, который составляет около 35 % циркона. Это достигается либо прямым хлорированием, либо плавлением каустика. В первом процессе циркон смешивается с коксом и хлорируется в режиме между 1000 и 1100 °С, обычно в реакторе с псевдоожиженным слоем. Это эндотермический процесс, поэтому необходимо дополнительное тепло. Тетрахлорид циркония-гафния конденсируется и отделяется от пара тетрахлорида кремния, который очищается и продаётся. В менее распространённом процессе сплавления каустика циркон плавится с каустической или кальцинированной

содой при температуре 600 и 900 °С соответственно. Промывка удаляет большую часть натрия и диоксида кремния, оставляя водный оксид циркония, который растворяется в соляной кислоте с получением тетрахлорида циркония/гафния.



Рис. 1.1. Технологические схемы извлечения гафния и циркония из цирконового песка

1.5.2. Разделение гафния и циркония

Существует два основных метода разделения тетрахлоридов циркония-гафния. Наиболее широко используемый коммерческий метод представляет собой противоточный процесс экстракции растворителем с использованием метилизобутилкетона (МИБК). Тетрахлорид циркония-гафния растворяют в воде

и смешивают с МИБК, содержащим тиоцианат аммония в качестве комплексного реагента. Гафний предпочтительно экстрагируют и извлекают промывкой серной кислотой. Полученный раствор сульфата гафния нейтрализуют до оксида гафния, который затем фильтруют и прокалывают. Тетрахлорид циркония кальцинируется, и оба оксида отдельно хлорируются в псевдооживленном слое с получением не содержащего гафния тетраоксида циркония и тетраоксида гафния без циркония. Teledyne WAH Chang Albany (TWCA) и Western Zirconium используют вышеуказанный процесс экстракции.

Компании CEZUS (Франция) и Zirconium Industries (Япония) разработали процесс дистилляции для разделения тетраоксида циркония-гафния. В процессе Zirconium Industries, разработанном Научно-исследовательским институтом Исидзука Хиратасука (Япония), хлориды отделяют фракционной перегонкой при температуре 400–500 °С и давлении 25 атм. При этом принят во внимание тот факт, что при температуре 437 °С давление паров HfCl_4 в 1,7 раза выше, чем у ZrCl_4 . Тетрахлорид циркония, полученный этим методом, позволяет производить цирконий ядерного качества, содержащий 30–80 ppm гафния. В процессе CEZUS тетраоксида циркония-гафния смешивают с хлоридами алюминия и калия и перегоняют при температуре 350–400 °С и давлении 1 атм. Полученный тетраоксида циркония содержит менее 50 ppm гафния. В настоящее время такая же операция используется для разделения тетраоксида циркония от тетраоксида гафния на Чепецком механическом заводе (г. Глазов).

1.5.3. Производство металлического гафния

Металлический гафний получают из его очищенного тетраоксида восстановлением магния по процессу Кролла:



Реакция протекает при температуре 900 °С в атмосфере аргона в реторте из нержавеющей стали, содержащей слитки магния. После восстановления губчатый гафний под действием большой массы хлорида магния перегоняют под вакуумом, получая пористую губку, которую затем можно переработать в слитки в электродуговой печи.

CEZUS также использует более эффективный процесс — прямой электролиз тетраоксида гафния. Образующиеся электролитические кристаллы называются чешуйками гафния, они имеют более высокую чистоту, чем губка.

1.5.4. Рафинирование гафния

Губка гафния, полученная методом Кролла, или электролитический гафний при несоответствии требованиям по коррозионной стойкости и твердости, необходимым для стержней управления ядерными реакторами, или чистоте, необходимой для легирования сплавов, подвергаются рафинированию. Очистка осуществляется в промышленных масштабах либо электронно-лучевой плавкой, либо йодидным процессом Ван Аркеля. Электронно-лучевая плавка осуществляется в условиях высокого вакуума, при котором удаляются все остаточные соли и магний, а также следы примесей с низким давлением пара. Все примеси, кроме углерода, азота и тугоплавких металлов, могут быть удалены. TWCA и Western Zirconium в настоящее время используют этот метод.

В йодидном процессе губка или электролитические кристаллы помещаются в вакуумированную камеру. Йод добавляется в камеру, нагреваемую до 300 °С. Образовавшиеся таким образом летучие йодиды гафния перемещаются к молибденовой нити, нагретой до температуры от 1300 до 1700 °С, где они разлагаются, осаждавая гафний. Этот метод позволяет получить чистый, пластичный кристаллический пруток гафния. CEZUS применяет обе технологии рафинирования: 1) электронно-лучевая плавка — для изготовления слитков гафния, чтобы в последующем их преобразовать в измельченные продукты с использованием электролитического гафния в качестве стартовой шихты; 2) процесс Ван Аркеля — для изготовления губки и электролитических кристаллов, тем самым обеспечивается высокая чистота гафния, необходимая для создания высококачественных суперсплавов.

Ниже более подробно остановимся на методах получения металлического гафния.

1.6. Методы получения металлического гафния

1.6.1. Процесс Кролла

В основу процесса положена экзотермичная реакция (1.1).

Процесс Кролла включает в себя следующие операции:

1. Приготовление тетрахлорида гафния.
2. Очистка HfCl_4 сублимацией.
3. Восстановление HfCl_4 магнием.
4. Удаление MgCl_2 дистилляцией в вакууме.

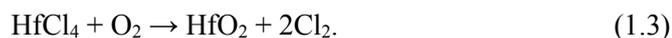
1.6.2. Приготовление тетрахлорида гафния и его очистка

Тетрахлорид гафния получали прямым хлорированием двуокиси, для чего в печь хлорирования загружали обожжённые брикеты, которые содержали 85,5 мас. % HfO_2 , 9,5 мас. % порошкообразного углерода и 5 мас. % сахара. Далее высушивали в течение 72 часов при температуре 150 °С. Подаваемый в печь хлор нагревался до 95 °С, и реакция хлорирования HfO_2 происходила в интервале температур 750–1150 °С. Полученный HfCl_4 конденсировался при 150–250 °С. В результате реакции хлорирования за 1 час получается 5 кг HfCl_4 с расходом энергии 0,75 кВт·ч.

В присутствии избытка углерода равновесие между концентрациями CO и CO_2 устанавливается по реакции



Тетрахлорид гафния HfCl_4 , как и ZrCl_4 , легко гидролизуется на воздухе, образуя оксихлорид гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; HfCl_4 , взаимодействуя с кислородом воздуха, образует HfO_2 по реакции



Для очистки HfCl_4 от водяных паров, газов и окисных соединений гафния проводится его сублимация в защитной атмосфере гелия.

Очистка производится в камере из нержавеющей стали. Черновой хлорид помещался на площадке приёмника из инконеля, снабжённого перегородкой. На крышке камеры укреплен змеевик. Герметичность между крышкой и камерой

обеспечивается жидким затвором из сплава Pb-Sb. Различают три зоны нагрева: в первой фазе очистки нижняя часть приёмника нагревается до 200–250 °С в атмосфере He и выдерживается в течение 1 часа при этой температуре. Затем камера вновь вакуумируется. При этом удаляются водяной пар, газы (N₂, O₂, CO, CO₂, Cl₂, HCl, COCl₂) и происходит дистилляция летучих хлоридов TiCl₄ и SiCl₄. Неудалённый остаточный водяной пар полностью взаимодействует с HfCl₄, образуя оксихлорид.

Во второй фазе очистки температура нижней зоны повышается до 575 °С, в то время как конденсор охлаждается вначале посредством циркуляции воздуха, а затем — воды.

Тетрахлорид гафния возгоняется, а оксидные соединения HfO₂, HfOCl₂ и малолетучие хлориды остаются в осадке. Выход составляет 93,7 %, осадок оксида — примерно 5 %. Температура сублимации HfCl₄ (575 °С) ниже таковой для ZrCl₄ (600 °С) во избежание сублимации оксихлорида гафния.

1.6.3. Восстановление тетрахлорида гафния металлическим магнием

Перенос очищенного HfCl₄ сублимацией на змеевике в камеру восстановления должен производиться чрезвычайно быстро.

Тигель восстановительной камеры, содержащий магний, изготовлен из мягкой стали и расположен под экраном, позволяющим избежать загрязнений губки твёрдыми примесями или частицами HfO₂, падающими с конденсора, покрытого HfCl₄. Количество магния на 40–60 % превышает его теоретический расход на реакцию восстановления. В камере создается вакуум 1–3 мм ртутного столба. Затем камера заполняется гелием. Эту операцию повторяют несколько раз.

Нижняя часть камеры нагревается до 775 °С, верхняя — до 450 °С. Когда магний плавится, начинают возгонку HfCl₄, нагревая промежуточную зону. Скорость сублимации HfCl₄ и скорость реакции с магнием изменяется посредством регулировки температуры промежуточной зоны и температуры охлаждения змеевика. Отмечено, что получается губка лучшего качества, если в начале реакции в течение 4–5 часов поддерживать температуру тигля на 50 °С ниже максимальной температуры для получения Zr губки (875 °С). В конце процесса восстановления рекомендуется в течение 1 часа поднимать температуру до 920 °С и этим уменьшить пирофорность побочных продуктов восстановления.

1.6.4. Удаление магния и хлористого магния дистилляцией в вакууме

Для получения чистой гафниевой губки необходимо удалить образующийся хлористый магний и избыток магния. Тигель с продуктами восстановления помещают в горячую зону печи. Вакуум при дистилляции достигает $5 \cdot 10^{-5}$ мм ртутного столба. Вначале температура тигля поддерживается на уровне 850 °С, при этом большая часть магния и MgCl₂ плавится и поступает в нижний приёмник, после чего температура поднимается до 960 °С — для дистилляции в течение 24 часов остаточного хлорида магния и металлического магния, пропитывающего поры губки.

По окончании процесса камера охлаждается до 600 °С и заполняется гелием. После полного охлаждения камеры губку переносят в бокс, заполненный аргоном или гелием, и только тогда используют её по назначению.

1.7. Другие способы получения гафния

1.7.1. Восстановление фторидов гафния

Проведённые в Горном бюро США исследования по восстановлению фторида гафния кальцием либо кальцием в присутствии цинка показали, что этим способом можно получить гафний [3].

Восстановление фторида производилось в тигле из стали, футерованного CaF_2 . Добавление цинка имеет целью получение гафния в виде расплавленного слитка сплава Hf-Zn с низкой температурой плавления, затем цинк удалялся дистилляцией в вакууме при 180 °С в графитовом тигле. Выход основного продукта после удаления цинка составляет примерно 97 %. Губка либо переплавляется в дуговой печи, либо подвергается очистке по способу Ван Аркеля. Характеристика образцов, полученных этими двумя методами, дана в табл. 1.1.

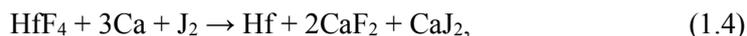
Таблица 1.1

Гафний после очистки плавлением в дуговой печи йодидным рафинированием

| Показатель | Губка, переплавленная в дуговой печи | Губка, очищенная по методу Ван Аркеля |
|---|--------------------------------------|---------------------------------------|
| Точка плавления, °С | 2235 | 2150 |
| Твёрдость по Роквеллу | 69 | 60 |
| Измеренная плотность, г/см ³ | 13,19 | 13,25 |
| Концентрация углерода, % | 0,070 | 0,030 |
| Концентрация азота, % | 0,050 | 0,009 |

Содержание кальция, железа, магния, кремния и цинка не превышало 0,01 %, а цинка было менее 0,002 %. Содержание кислорода не определялось, но оно должно быть значительным, так как губка получалась хрупкой и не могла прокатываться на холоде.

Были предприняты попытки [3] восстановить HfF_4 кальцием без добавки цинка. Несмотря на значительное выделение тепла при реакции восстановления



расплавленный слиток получить не удалось, чистота Hf была значительно ниже таковой в присутствии цинка.

1.7.2. Восстановление оксида гафния

Де Бур и Фаст впервые в 1926 г. получили чистый гафний восстановлением HfO_2 металлическими смесями Ca-Na и Mg-Na [3]. Полученный металл затем подвергался очистке по методу Ван Аркеля. Было также подробно изучено восстановление HfO_2 в смеси с Al, CaSi_2 , Si в электронно-лучевой печи в высоком вакууме. Al_2O_3 — менее устойчивый окисел, чем HfO_2 . Восстановление Al всё же возможно благодаря летучести образующихся Al_2O и AlO, но расход Al очень велик из-за его летучести при высоких температурах. При восстановлении Si образуется HfO и SiO (оба летучие) и весь кислород удаляется в виде этих окислов. Таким способом можно получить ковкий гафний.

В патенте [7] для получения Hf и других редких металлов или их сплавов предлагается смешивать чистые порошки окислов металлов с порошком металла-восстановителя (Al, Ca, Ce, Mg, V или Si, предпочтительно Al) и нагреть смесь до температуры начала реакции, пропуская электрический ток через спиральную проволоку, помещённую в смесь, или нагрев осуществляют ацетиленокислородным пламенем. Полученный сплав с избытком металла-восстановителя следует рафинировать плавкой в высоком вакууме в электронно-лучевой печи.

В другом патенте [8] предлагается способ получения порошков Cr, Be, Ti, V, Zr, Sm, Hf, Ta, U чистотой 96,5–98,5 %. Окислы металла восстанавливаются магниетермическим методом в парах Mg. Для проведения реакции под слоем порошкообразного окисла помещают слой прокалённой магнезии, поглощающей избыток паров Mg, поступающих снизу через слой шихты. Удаление MgO производят обработкой продуктов реакции разбавленной HNO₃ или HCl. Реакцию осуществляют в атмосфере Ar при температуре 1000 °C. Появление избытка Mg на поверхности слоя MgO свидетельствует об окончании реакции восстановления.

Металлотермическое восстановление оксида гафния изучалось как альтернатива процессу Кролла. И. Г. Шарма [Sharma] и Г. К. Гупта [Gupta] исследовали получение гафния кальцийтермическим восстановлением его оксида [9]. Металлический порошок был получен восстановлением при температуре 1506 °C при избытке 70 % кальция. Металл содержал 6900 ppm кислорода и 250 ppm азота. И. Г. Шарма коллегами [10] также изучали алюминотермическое восстановление HfO₂ при получении некоторых сплавов гафния с ниобием и танталом. В настоящее время способ восстановления HfO₂ применяется редко.

1.7.3. Электролитическое получение гафния в солевых расплавах

В исследовании [11] оксид гафния восстанавливался до металла с использованием кальция, растворённого в расплавленной смеси CaCl₂-NaCl. Температура процесса была ниже температуры плавления кальция, что обеспечивало минимальные потери восстановителя за счёт испарения. Содержание кислорода в полученном металле составляло около 1000 ppm и зависело от количества кальция и соли.

В работе [12] способность FFC-Кембриджского процесса [13] производить металлические порошки была изучена для получения порошка гафния. Концепция электрораскисления была проверена на HfO₂ в расплавленном хлориде кальция. Результаты, полученные при электрораскислении таблетки HfO₂ при постоянной разности потенциалов, показали: восстановление блокируется в ядре окатыша, что связано с образованием CaHfO₃. Катодный потенциал смещался в менее отрицательные значения при формировании перовскитной фазы, что обусловлено переходом от металлизации HfO₂ на поверхности к перовскитизации HfO₂ в ядре гранулы. Интересным выводом настоящей работы является эффект смешения HfO₂ с Nb₂O₅ в исходной таблетке. Заряд был выше, чем наблюдалось с нелегированным HfO₂. Таблетка, полученная после 36 часов электрораскисления, представляла собой сплав Hf-Nb с содержанием кислорода 0,8 мас. %.

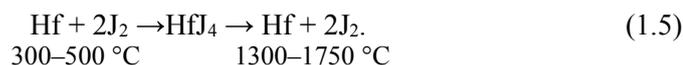
Полученный порошок имел кубическую морфологию с размерами частиц от 5 до 20 мкм, что предохраняло его от обратного окисления при воздействии воздуха или во время отмывки электролита.

1.8. Процессы очистки металлического гафния

1.8.1. Очистка гафния методом Ван Аркеля

Этот способ позволил Ван Аркелю, де Буру и Фасту в 1925 г. получить первые образцы металлического циркония высокой чистоты, пластичные и ковкие на холоде [14]. Этот же метод использовался для получения ковких образцов металлического гафния, на которых были изучены физико-химические и другие свойства гафния.

В основе метода Ван Аркеля лежит реакция



Хлориды и бромиды гафния почти не используются, так как они очень трудно диссоциируют.

Температура реакции йода с загрязнённым гафнием в значительной степени зависит от природы обрабатываемого материала. Важным фактором является и температура молибденовой нити, на которой происходит осаждение гафния. Считается, что оптимальной является температура порядка 1600 °С, хотя мнения разных авторов по этому вопросу расходятся: одни предпочитают проводить процесс осаждения гафния при 1700–1750 °С, в то время как другие — при температуре порядка 1300–1400 °С. Методика эксперимента при получении гафния аналогична таковой для циркония, но необходимо сделать два замечания:

1) несмотря на то, что по способу Ван Аркеля очистка производится в изолированной камере, в случае гафния продолжают откачку через пористую йодидную пробку в процессе его переноса диссоциацией: таким образом постепенно удаляются газы и, в частности, водород;

2) значительно легче осаждать гафний, чем цирконий, по причине его повышенной температуры плавления и более слабой реакционной способности к молибдену, а также из-за меньшей ползучести при повышенной температуре.

Чистота гафния, полученного по методу Ван Аркеля, аналогична чистоте других металлов, полученных этим же способом.

Состав йодидного компактного гафния представлен в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Содержание примесей в йодидном гафнии

| Элемент | Химический состав, мас. % | Элемент | Химический состав, мас. % |
|---------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| Zr | 0,53–0,87 | Mn | 0,001–0,004 |
| Fe | 0,007–0,024 | Mg | Менее 0,004 |
| Si | 0,005 и менее | Cr | Менее 0,003 |
| Ti | 0,003–0,004 | Ni | 0,002–0,0087 |
| Al | 0,005–0,008 | Ca | 0,01 и менее |
| Mo | 0,09–0,14 | N ₂ | 0,002–0,005 |
| C | 0,01–0,025 | | |

1.8.2. Очистка гафния электролизом расплавленных солей

Электролиз расплавленных солей был одним из первых методов получения циркония в лабораторных условиях, поэтому он использовался и для получения гафния. В обзорной статье М. Е. Зиберта [Sibert] говорится, что гафний может

осаждаться из расплава K_2HfF_6 или $HfCl_4$, растворённых в хлоридах щелочных или щелочноземельных металлов [15]. Известно, что гафний может быть получен электролитическим осаждением из расплава хлористого натрия, содержащего 30 мас. % K_2HfF_6 , при температуре 850 °С. Параметры процесса осаждения гафния и циркония сравнимы. Из всех возможных соединений гафний восстанавливается из Hf^{4+} до металлического гафния в одну стадию.

В Горном бюро были проведены исследования по очистке гафния электролизом [3]. Необходимо было найти возможности регенерации гафния электрорафинированием его в расплавленных солях. Ячейка, применяемая для этой цели, ничем не отличалась от таковой для титана и циркония, она изготовлена из графита или стали. Катод — стальной.

Вначале электролит состоял из смеси K_2HfF_6 и хлоридов натрия и лития. Гафний вводился в электролит в виде K_2HfF_6 или чаще посредством прямого хлорирования металлического гафния в ванне из хлоридов. Если электролит состоял из смеси $HfCl_4$ и $NaCl$, то вследствие сильной летучести постоянство концентрации невозможно было поддерживать в процессе электролиза. Добавление второй соли (KCl или $LiCl$) снижает летучесть. Лучшие результаты были получены из смеси 95 мас. % $NaCl$ и 5 мас. % KCl с содержанием 5,1 мас. % Hf в расплаве.

Напряжение на ванне составляло 0,3 В, температура электролита — 840 °С. В табл. 1.3 приведены параметры процесса электролитического рафинирования в указанном расплаве. В электролите, состоящем из 45 мас. % $NaCl$ и 55 мас. % KCl и содержащем 4,5 мас. % Hf в расплаве при температуре 700 °С, можно получить плотные осадки металлического гафния. Опыты проводились с начальной катодной плотностью тока $\sim 0,2$ А/см². Выход по току составлял 85–95 % из расчёта на Hf^{4+} . Электролизом смеси (45 мас. % $LiCl$, 55 мас. % KCl и 3 мас. % Hf в виде $HfCl_4$) при температуре 700–750 °С, i_k — 0,03–0,07 А/см² и напряжении 0,2–0,5 В получен катодный осадок с $N_B = 132$ –152 кг/мм² при выходе по току 76–97 %.

Таблица 1.3

Параметры процесса электролитического рафинирования.
Начальная плотность тока — 20 А/дм²

| Выход по току, вычисленный из расчёта разряда Hf^{4+} , мас. % | Разность потенциалов, В | Вес осаждённого гафния, г | Твёрдость по Бринеллю |
|--|-------------------------|---------------------------|-----------------------|
| 85,5 | 0,28 | 358 | 148 |
| 92,8 | 0,30 | 533 | 158 |

Отмечено, что твёрдость металла, полученного при дуговой плавке стружки, используемой при электролизе в качестве анода, составляет 268–323 Н_В. Проведённая таким образом очистка является эффективной в удалении кислорода, Mg, Fe, Cr и, возможно, С, N, как это видно из результатов анализа (табл. 1.4). Посредством электролитического рафинирования можно получать гафний высокой чистоты, но необходимо достаточно хорошо изучить условия получения металла высокой чистоты, как это было сделано в случае циркония и урана. Гафний осаждается на катоде в форме дендритов, осадки обычно обрабатываются в вакуумной печи для удаления остаточных солей.

Таблица 1.4

Сравнительные анализы электролитического гафния ($\text{Hf}_{\text{электр}}$) и стружки (анод), растворяемой в электролите

| Элемент | Si | Mg | Fe | Mn | Cr | Al | Cu | Na | O |
|---------------------------------|------|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|
| Стружка, (анод), % | 0,01 | 0,125 | 0,005 | 0,056 | 0,08 | 0,04 | 0,05 | – | 0,175 |
| $\text{Hf}_{\text{электр}}$, % | 0,01 | 0,009 | 0,001 | 0,015 | 0,001 | – | 0,034 | 0,005 | 0,039 |

В патентах [16, 17] описывается способ электролитического получения Ti, Zr, Hf, Th, Nb, U, Mo, Ta, V, W, Cr, не загрязнённых углеродом, из их карбидов электролизом в расплавленных средах, проводимом в инертной атмосфере (аргон). Электролиз ведётся в расплавленной солевой ванне, состоящей из смеси галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов с 0,1–15 мас. % галогенида вышеуказанного металла. Растворимые аноды готовят из смеси карбида металла и каменноугольного пека. Гомогенная смесь обжигается при температуре 1000 °C для получения пористого анода. В качестве анода можно также использовать угольный или графитовый стержень, погружённый в измельчённый карбид. В данном случае стержень служит токоподводом. Очистка полученного металла от электролита ведётся различными методами в зависимости от применяемого карбида и состава ванны.

Большинство описанных выше работ об электролитическом получении металла представляют собой краткие сообщения, в основном патентного характера.

1.9. Получение компактного металла

Плавка гафния, полученного в виде губки, стержней йодидного гафния или электролитических дендритов, является сложной проблемой из-за их высокой реакционной способности в контакте с кислородом, азотом или углеродом и вследствие его высокой температуры плавления (2233 °C).

Если цирконий можно плавить в высокочастотной печи в графитовом тигле (это приводило к незначительному загрязнению Zr углеродом), то плавка гафния в графитовом тигле невозможна.

Для получения компактного гафния можно применять дуговую плавку с медным водоохлаждаемым подом или плавку в электронно-лучевой печи.

Электронно-лучевая плавка позволяет получить значительную очистку черного гафния путём испарения в высоком вакууме некоторых примесей.

1.9.1. Плавка гафния в дуговой печи с нерасходуемым электродом

Были проведены многочисленные исследования по плавке тугоплавких металлов, в частности титана и циркония, в дуговой печи.

В дальнейшем этот способ был использован для плавки гафния. Печь вакуумируется до остаточного давления 10 мм ртутного столба и заполняется смесью из 5 частей гелия и 1 части аргона до атмосферного давления. Добившись устойчивой дуги, гафний начинают подавать в кристаллизатор. Плавку ведут с минутными перерывами через каждые 5 минут.

Ток дуги составляет 1000–1100 А при напряжении 48–50 В. Средняя скорость плавки составляет около 80 г/мин для слитков диаметром 10–12 см, вес которых достигает 25 кг.

Основной недостаток плавки гафния с вольфрамовым электродом — маленькая скорость плавки и возможность оставить пористость в слитках и даже нерасплавленные блоки включений. Для устранения этих проблем разработана технология двойной плавки: первая — более быстрая плавка слитков меньшего размера (диаметр 6 см) в печи с W-электродом; вторая, при которой к электроду прикрепляется стержень, приготовленный при первой плавке и являющийся расходуемым электродом.

1.9.2. Плавка гафния в дуговой печи с расходуемым электродом

Процесс двойной дуговой плавки не даёт возможности избежать загрязнений вольфрамовым электродом, и это загрязнение значительно, если производится плавка измельчённой губки «Кролла». Быстрая дегазация вызывает выплеск металла на электрод и образование расплавленного сплава, который попадает в тигель. Кроме того, нерациональной является прокатка и резка стержней гафния, очищенного по методу Ван Аркеля, для плавки. Во время этих обработок металл может быть загрязнён кислородом и азотом, даже если предприняты все дорогостоящие меры предосторожности.

Наиболее простой и эффективный метод изготовления расходуемого электрода состоит в сборке путём точечной сварки стержней гафния, очищенных йодидным способом. Сварка производится через каждые 10 см по длине стержней гафниевой нитью, затем электрод выдерживается в течение 1 часа при 850 °С в высоком вакууме для устранения внутренних напряжений. Условия плавки те же, что и указанные выше, но интенсивность плавки несколько выше (2800–2900 А). Для выравнивания поверхности слитков проводится поверхностная плавка при силе тока 250–300 А и напряжении 17–24 В. Качество металла, получаемого при плавке с расходуемым электродом, значительно выше, чем при плавке с W-электродом; твёрдость образцов составляет соответственно 171 и 184 Н_В при нагрузке 3000 кг.

При двойной дуговой плавке с расходуемым электродом устраняется неоднородность, которая имеется в исходных стержнях йодидного металла.

Преимуществом дуговой плавки с расходуемым электродом является и то, что она, в отличие от плавки с нерасходуемым электродом, позволяет получать слитки значительных размеров.

1.9.3. Электронно-лучевая плавка

Плавка электронным лучом интересна тем, что она позволяет объединить значительно легче, чем в дуговой печи, условия, наиболее благоприятные для тщательной очистки металлов, имеющих высокую точку плавления и низкую упругость пара:

- 1) плавка производится в вакууме (10^{-4} мм рт. ст.);
- 2) контроль температуры расплавленного металла значительно легче и можно получить температуры более высокие, чем температура плавления металла;
- 3) металл в расплавленном состоянии можно поддерживать в течение необходимого времени, требуемого для удаления наименее летучих примесей,

образующих с металлом твёрдые растворы или особенно устойчивые химические соединения;

4) в случае примесей, которые составляют в металле идеальные растворы, можно с высокой точностью вычислить условия, необходимые для их удаления.

Гафний, расплавленный и очищенный электронно-лучевой плавкой, легко прокатывается на холоде в листы толщиной 0,3 мм и имеет те же механические характеристики, что и металл, полученный при дуговой плавке гафния, очищенного по методу Ван Аркеля.

Выводы по главе 1

На основании вышеизложенного материала становится ясным, что, применив комбинацию различных способов получения гафния, можем получить металл достаточно высокой чистоты.

Обращает внимание на себя тот факт, что содержание циркония в металлическом гафнии изменяется в широких пределах 0,5–2,9 ат. %. Это связано с использованием исходных продуктов, содержащих значительное количество циркония. Показано, что во всех случаях для получения губки высокого качества требуется тщательная очистка HfCl_4 , герметичность используемой аппаратуры и проведение процесса в защитной атмосфере.

Как показывают результаты исследований по получению гафния высокой чистоты, металл можно получить различными путями. Хорошие результаты по чистоте получаются при йодидном рафинировании гафниевой губки, но по причине того, что йодидный металл осаждается на молибденовую нить, в нём присутствует значительное количество молибдена. Наиболее чистый металлический гафний получен при плавке в электронно-лучевой печи. Содержание по всем контролируемым примесям (кроме циркония и кислорода) не превышало тысячных долей процента.

Существующая технология гафния является многопередельной. Получение и необходимость переработки промежуточных продуктов, содержащих значительное количество посторонних примесей, и отходов, содержащих ценные компоненты, приводит к высокой себестоимости металла.

Перспективным и малозатратным является метод электролитического получения и электрорафинирования гафния, но этот процесс требует дополнительного изучения.

Глава 2. СИНТЕЗ И ОЧИСТКА СОЛЕЙ ГАФНИЯ

При электролитическом получении гафния в качестве металлсодержащего компонента чаще всего используется тетрахлорид гафния или гексафторгафнаты щелочных металлов. Однако использование HfCl_4 сопряжено с технологическими трудностями, вызванными летучестью, гигроскопичностью этой соли. С этой точки зрения гексафторгафнат калия технологически более выгодный компонент. Соль K_2HfF_6 малогигроскопична, в меньшей степени подвержена гидролизу при повышенных температурах и может быть очищена от ряда примесей, включая кислород, путём перекристаллизации из водных растворов. С галогенидами щелочных металлов гексафторгафнат калия образует легкоплавкие композиции, к настоящему моменту отечественной промышленностью не выпускается.

2.1. Получение гексафторгафната калия из тетрахлорида гафния

Известно, что растворы гексафторгафнатов, не содержащие других солей, могут быть получены обработкой гидроокисей, гидрооксо- или тетрафторидов гафния смесью плавиковой кислоты и фторидов щелочных металлов [19–21].

В настоящей работе для получения K_2HfF_6 использовалась обработка тетрахлорида гафния марки х. ч. или металлического гафния марки ГФИ-1 плавиковой кислотой и фторидом калия.

Для получения K_2HfF_6 приблизительно 100 г тетрахлорида гафния растворяли в 1 л HF (1:1) марки о. с. ч. Раствор подогревали до полного растворения HfCl_4 и отфильтровывали. Затем вводили расчётное количество (~ 60 г) соли $\text{KF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки х. ч., тщательно перемешивали, упаривали до появления кристаллов соли, давали отстояться. Раствор отфильтровывали на нутч-фильтре.

Кристаллооптический анализ выделенных фаз проводился иммерсионным методом. Для термического анализа использовались приборы НТР-62М и ПРТ-100М с Pt-Pt/Rh термopарами. Точность измерения температуры составляла ± 5 °С, скорость нагрева — 10 град/мин. Исследуемые соли помещались в платиновые тигли, эталоном служила прокалённая окись алюминия. Потерю массы образцов определяли на торсионных весах ВТ-1000. ИК-спектры записывали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне частот 400–3600 cm^{-1} . Образцы для съёмки готовили прессованием таблеток исследуемого вещества с бромистым калием. Рентгенографический анализ проводили с помощью дифрактометра ДРОН-2. Химический анализ выполняли по стандартным методикам.

При растворении тетрахлорида гафния в сильноокислых растворах плавиковой кислоты с последующим осаждением фторидом калия на первой стадии кристаллизации выделен кислый гексафторгафнат калия K_2HfF_7 . Результаты химического анализа соединения, полученного на первой стадии кристаллизации, представлены в табл. 2.1.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о синтезе и свойствах кислых гексафторгафнатов щелочных металлов, полученное соединение изучено методами физико-химического анализа. Соединение K_2HfF_7 имеет двусосные кристаллы ромбической сингонии, оптический знак (–), $2V \sim 40 \pm 10^\circ$, $N_g' = 1,400 \pm 0,003$, N_m близко к N_g' , а $N_p' = 1,390 \pm 0,003$.

Размеры элементарной ячейки: $a = 13,394(6)$, $b = 11,486(8)$, $c = 8,540(6)$ Å; пространственная группа D_{2h}^{15} равна Pb_{Ca} ; объём элементарной ячейки составляет

1313,7±2,4 Å³; рентгеновская расчётная плотность равна 3,948(7) г/см³. Определены межплоскостные расстояния, относительные интенсивности, индексы отражения соединения K₂NHfF₇ [22, 23]. Эти данные приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.1

Результаты химического анализа

| Соединение | K, мас. % | Hf, мас. % | F, мас. % | H по формуле, мас. % | Σ |
|---|--------------|---------------|--------------|-------------------------|-------|
| По формуле K ₂ NHfF ₇ | 19,96 | 45,67 | 34,04 | 0,256 | 99,9 |
| Продукт первой стадии кристаллизации | 19,67 | 46,37 | 34,00 | – | 100,3 |

Таблица 2.2

Дифрактограмма K₂NHfF₇ (снята на аппарате ДРОН-2, трубка БСВ-22, графитовый монохроматор, Si_α-измерения) [23]

| NN | I/I ₀ | D _α | hkl | NN | I/I ₀ | D _α | hkl |
|----|------------------|----------------|----------|----|------------------|----------------|---------------|
| 1 | 73 | 6,104 | 111 | 25 | 21 | 2,553 | 213, 023 |
| 2 | 63 | 5,735 | 020, 210 | 26 | 6 | 2,524 | 241, 430 |
| 3 | 59 | 4,793 | 211 | 27 | 15 | 2,496 | 511 |
| 4 | 15 | 4,486 | 121 | 28 | 13 | 2,392 | 422 |
| 5 | 10 | 4,362 | 220 | 29 | 5 | 2,336 | 521 |
| 6 | 7 | 4,270 | 002 | 30 | 5 | 2,323 | 341 |
| 7 | 34 | 4,069 | 102 | 31 | 8 | 2,227 | 512 |
| 8 | 5 | 3,867 | 221 | 32 | 17 | 2,199 | 610 |
| 9 | 17 | 3,834 | 112 | 33 | 27 | 2,175 | 440, 250 |
| 10 | 50 | 3,739 | 311 | 34 | 27 | 2,160 | 233 |
| 11 | 21 | 3,427 | 022, 212 | 35 | 19 | 2,135 | 004, 413 |
| 12 | 25 | 3,376 | 131 | 36 | 20 | 2,125 | 531, 611 |
| 13 | 66 | 3,344 | 400 | 37 | 40 | 2,109 | 104 |
| 14 | 100 | 3,317 | 122, 230 | 38 | 6 | 2,080 | 620 |
| 15 | 12 | 3,264 | 321 | 39 | 5 | 2,070 | 114 |
| 16 | 8 | 3,214 | 410 | 40 | 7 | 2,021 | 043, 621 |
| 17 | 44 | 3,087 | 302 | 41 | 43 | 1,9993 | 143, 152, 024 |
| 18 | 20 | 2,980 | 312 | 42 | 24 | 1,9513 | – |
| 19 | 44 | 2,892 | 420 | 43 | 18 | 1,9356 | – |
| 20 | 8 | 2,872 | 420 | 44 | 24 | 1,9286 | – |
| 21 | 29 | 2,788 | 132 | 45 | 8 | 1,9130 | – |
| 22 | 23 | 2,722 | 041, 322 | 46 | 4 | 1,8710 | – |
| 23 | 4 | 2,666 | 141 | 47 | 31 | 1,8450 | – |
| 24 | 10 | 2,637 | 240, 402 | | | | |

На рис. 2.1–2.2 представлены ИК-спектр, термограмма и кривая потери массы кислого гексафторгафната калия.

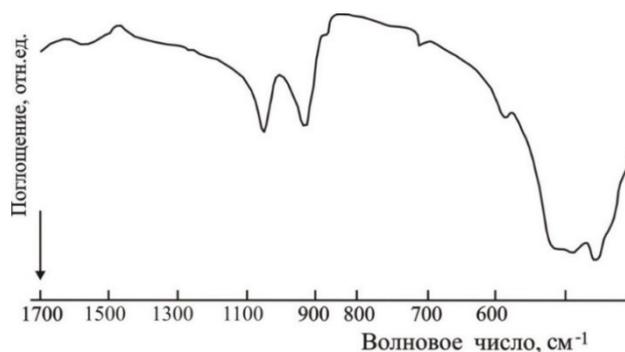


Рис. 2.1. ИК-спектр поглощения промежуточной фазы (K_2NHfF_7)

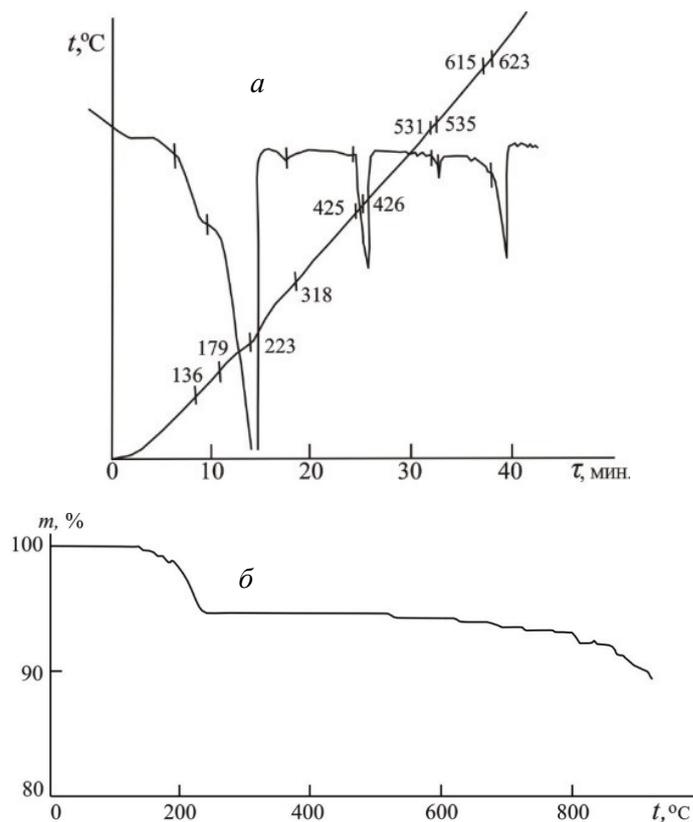


Рис. 2.2. Термограмма (а) и термогравиграмма (б) фазы K_2NHfF_7

Установлено [23], что процесс удаления плавиковой кислоты из K_2NHfF_7 начинается при температуре 130 °С и заканчивается при 230 °С. Термограмма соединения после температуры 230 °С имеет эндотермические эффекты, которые могут быть отнесены к образующемуся после этой температуры гексафторгафнату калия.

Прокалка K_2NHfF_7 в интервале температур 250–600 °С или перекристаллизация из слабокислых растворов плавиковой кислоты приводит к образованию K_2HfF_6 . Значения межплоскостных расстояний, ИК-спектр K_2HfF_6

очень хорошо согласуются с литературными данными [24], значения межплоскостных расстояний, полученные в настоящей работе и по данным [24], не согласуются с результатами работы [20], которые занесены в картотеку ASTM за № 22-466.

Термической устойчивости K_2HfF_6 посвящены работы [25–29], однако разными авторами отмечено различное число полиморфных превращений; имеется несходство и в определении температуры полиморфных превращений и плавления гексафторгафната калия. Литературные данные и результаты термографического исследования K_2HfF_6 настоящей работы сведены в табл. 2.3. Термограмма, полученного в данной работе гексафторгафната калия, представлена на рис. 2.3.

Таблица 2.3

Результаты термографического исследования K_2HfF_6

| Литературный источник | Температура, °С | | | | | |
|-----------------------|-------------------------|---------|-----|---------|-----|-----------|
| | полиморфных превращений | | | | | плавления |
| [25] | – | 235 | 328 | 424 | 500 | 586 |
| [26] | – | 230 | 300 | 425 | – | 595 |
| [27] | – | 230 | 300 | 450 | – | 595 |
| [28] | 155 | 200 | – | 430 | – | 593 |
| [29] | – | 220–245 | – | 440–445 | 545 | 635–640 |
| Наши данные | – | 236 | 325 | 424 | 531 | 620 |

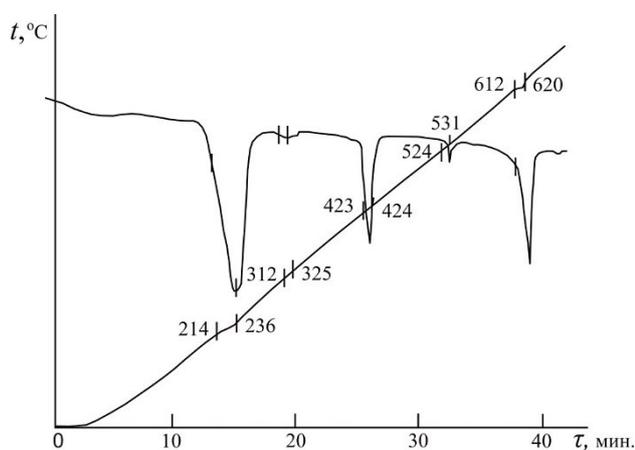


Рис. 2.3. Термограмма K_2HfF_6

Для полиморфного превращения при температуре 325 °С установлен наименьший эндотермический эффект. При сравнении термограмм K_2NHfF_7 и K_2HfF_6 (рис. 2.2а и 2.3) очевидно, что большой эндотермический эффект (рис. 2.2) при температуре 220 °С связан и с полиморфным превращением, и с процессом удаления HF, который и вызывает небольшое изменение температуры второго полиморфного превращения.

Основной примесью в гексафторгафнате калия, по данным спектрального полуколичественного анализа, является $Zr = 3 \cdot 10^{-3}$ мас. %, что на порядок ниже

его содержания в исходном продукте — тетрахлориде гафния. Спектральный полуколичественный анализ тетрахлорида гафния и полученного гексафторгафната калия представлен в табл. 2.4.

Таблица 2.4
Содержание примесей в гексафторгафнате калия, мас. %

| Примесь | Черновой HfCl ₄ | K ₂ HfF ₆ | Очищенный HfCl ₄ |
|---------|--|---------------------------------|--|
| Mg | 1·10 ⁻³ | 3·10 ⁻⁴ | 1·10 ⁻⁴ –3·10 ⁻⁴ |
| Si | 3·10 ⁻² | 1·10 ⁻³ | 3·10 ⁻³ |
| Fe | 3·10 ⁻⁴ | 3·10 ⁻⁴ | Не обнаружено |
| Al | 1·10 ⁻³ | 1·10 ⁻³ | 1·10 ⁻³ |
| Mo | 3·10 ⁻⁴ | 1·10 ⁻⁴ | Не обнаружено |
| Ti | 1·10 ⁻³ –3·10 ⁻³ | 3·10 ⁻⁴ | То же |
| Zr | 3·10 ⁻² –1·10 ⁻¹ | 1·10 ⁻² | 1·10 ⁻² |
| Ca | 3·10 ⁻² | 1·10 ⁻² | Не обнаружено |

Примечание. Содержание Si, Mg, Ti завышено, поскольку эти элементы присутствуют в электродах, содержание остальных металлических примесей ниже предела обнаружения при полуколичественном спектральном анализе.

2.2. Получение гексафторгафната калия из металлического гафния

Для получения гексафторгафната калия из металлического гафния (марка ГФИ-1) металлическую стружку последнего (100 г) растворяли в 2 л раствора плавиковой кислоты (1:5) марки о. с. ч. Раствор отфильтровывали, добавляли несколько капель концентрированной HNO₃. В полученный раствор вводили расчётное количество (106–110 г) соли KF·2H₂O, перемешивали в течение 40 мин, упаривали до появления кристаллов соли, отстаивали. Раствор отфильтровывали на нутч-филт্রে. Продукт первой стадии кристаллизации — кислая соль K₂HHfF₇, методика приготовления гексафторгафната калия из которой аналогична ранее описанной.

При получении гексафторгафната калия из металлического гафния либо тетрахлорида гафния при использовании слабокислых растворов плавиковой кислоты с последующим добавлением расчётного количества KF·2H₂O удаётся избежать образования кислого гексафторгафната калия и сразу получается соль K₂HfF₆.

2.3. Очистка тетрахлорида гафния

Несмотря на летучесть и гигроскопичность тетрахлорида гафния, оказалось целесообразным использовать его в качестве металлсодержащего компонента при электроосаждении гафниевых покрытий значительной толщины (до 200 мкм). Для очистки промышленного тетрахлорида гафния использовался метод, описанный в работе [30], где показано, что смесь с 19 мол. % KCl и 19 мол. % NaCl и 62 мол. % HfCl₄ плавится при температуре 270–290 °С. При нагревании до 600 °С происходит сублимация 60–70 % растворенного HfCl₄. При повторном

растворении HfCl_4 в остатке последний выделяется с выходом 90–97 % при новой сублимации его при температуре 600 °С. Отмечена высокая степень очистки HfCl_4 от металлических примесей.

В настоящей работе для очистки тетрахлорида гафния использовалась солевая смесь, содержащая 20 мас. % NaCl-KCl , взятых в равных количествах, и 80 мас. % HfCl_4 ; солевая смесь плавится при температуре 350 °С. Сублимация проводилась при 575 °С во избежание сублимации оксихлоридов гафния.

Из результатов спектрального полуколичественного анализа HfCl_4 до и после очистки методом солевых расплавов (см. табл. 2.4) видно, что в тетрахлориде гафния снижено содержание следующих примесей: Mg, Si, Ca, Ti. Достигнуто также незначительное снижение концентрации циркония. Невозможность более глубокой очистки тетрахлорида гафния от циркония объясняется близостью температуры сублимации HfCl_4 (575 °С) и ZrCl_4 (600 °С).

Выводы по главе 2

При растворении тетрахлорида гафния или металлического гафния в сильноокислых растворах плавиковой кислоты с последующим осаждением фторидом калия впервые выделен кислый гексафторгафнат калия K_2HfF_7 . Полученное соединение изучено химическим, кристаллооптическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализа.

Показано, что термическая прокалка соли K_2HfF_7 в интервале температур 250–600 °С или перекристаллизация из слабоокислых растворов плавиковой кислоты приводит к образованию гексафторгафната калия K_2HfF_6 . Определены температуры полиморфных превращений и плавления гексафторгафната калия, и проведено их сравнение с имеющимися литературными данными.

Установлена возможность очистки тетрахлорида гафния методом дистилляции HfCl_4 из солевого расплава, содержащего 20 мас. % NaCl-KCl и 80 % HfCl_4 , для использования его в качестве металлсодержащего компонента при электролизе.

Приведены процедуры подготовки солей галогенидов щелочных металлов, описаны аппаратура и конструкция электрохимической ячейки, методика электрохимических исследований солевых расплавов.

Глава 3. ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ ГАФНИЯ В ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

3.1. Методика эксперимента

3.1.1. Методы электрохимических исследований и аппаратура

Представленные экспериментальные результаты исследования солевых расплавов получены с применением широкого комплекса электрохимических методов: линейной и циклической вольтамперометрии, хроноамперометрии, хронопотенциометрии и электрохимической импеданс-спектроскопии. Теоретические основы этих методов и особенности применения расчётных уравнений изложены в ряде монографий и статей [31–50].

3.1.2. Выбор материала электродов и отдельных элементов электрохимической ячейки

Для достижения достоверных и воспроизводимых результатов необходим правильный выбор материалов для элементов ячейки. Термостойкое стекло и кварц не могут быть использованы при исследовании хлоридно-фторидных или фторидных расплавов.

В качестве контейнера для расплава применялся тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000. Перед началом эксперимента его травили в смеси плавиковой и азотной концентрированных кислот в соотношении 3:1. Затем тигель промывали дистиллированной водой, сушили и прокаливали в печи при температуре 473–673 К с одновременным вакуумированием. Стальную реторту подвергали механической очистке для удаления окалины, возгонов солей предыдущих экспериментов и продуктов их взаимодействия с материалом реторты, а затем при необходимости её внутреннюю поверхность травили смесью азотной и плавиковой кислот. Далее реторту промывали, просушивали в токе сжатого воздуха, протирали ацетоном и просушивали с нагреванием до 353–363 К.

Представления о сплавообразовании с индикаторным электродом в процессе катодного разряда ионов металла изложены в работах [51–55]. Поэтому необходима тщательность при выборе материала электрода, в особенности при температурах расплава выше 773–873 К. Некоторые электроды могут вступать во взаимодействие с компонентами расплава, восстанавливая ионы исследуемого металла до более низких степеней окисления, либо образовывать соединения с компонентами расплава (окисление, коррозия), в связи с чем потенциал электрода меняется. Необходимо учитывать возможность образования карбидов исследуемого металла на индикаторном электроде из стеклоуглерода [53, 56].

3.1.3. Конструкция электрохимической установки

Электрохимическая ячейка (рис. 3.1), представляющая собой герметичную толстостенную реторту из нержавеющей стали марки Х18Н10Т (1), помещалась в силитовую печь (2). Заданная температура в ячейке поддерживалась с точностью ± 1 К при помощи регулятора «Термодат 17Е3» и контролировалась термопарой (3). В качестве контейнера для расплава (4) использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000 (5), он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался внутрь стальной реторты с холодильником (6). Электрохимические кривые регистрировали на рабочем электроде (молибден,

вольфрам, платина, серебро, стеклоглерод СУ-2000) диаметром 1–2 мм (7) относительно электрода сравнения или квазиэлектрода сравнения из платины и стеклоглерода (8).

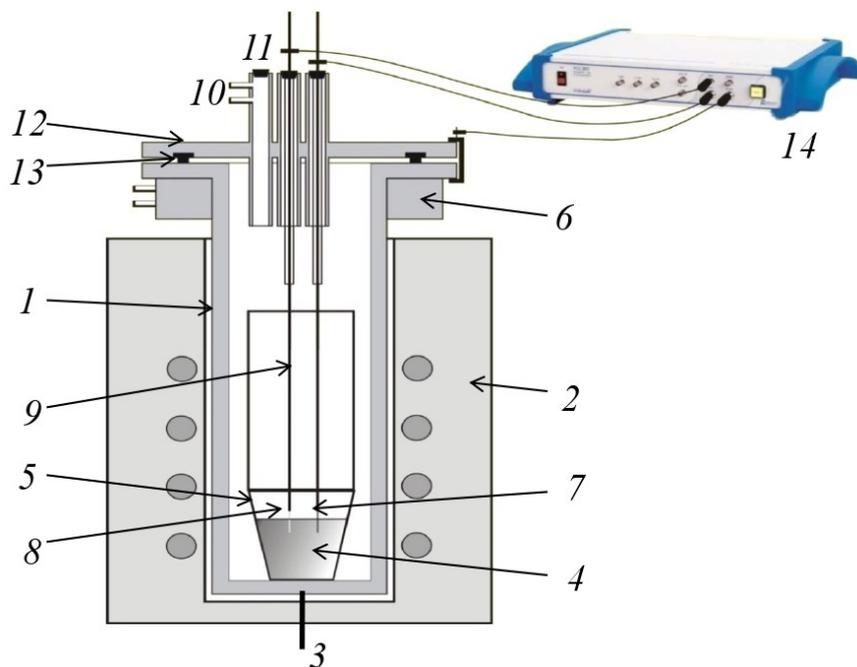
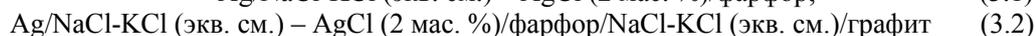
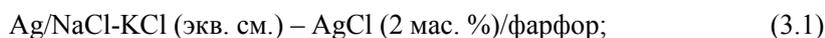


Рис. 3.1. Принципиальная схема электрохимической ячейки (обозначения в тексте)

В качестве электрода сравнения использовали полуэлементы:



Использование полуэлемента (3.1) позволяет надёжно измерять значения потенциалов в большинстве хлоридных расплавах, однако длительное его нахождение в хлоридно-фторидных расплавах приводит к изменению их состава из-за коррозии фарфора. К использованию полуэлемента (3.2) в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих поливалентные металлы, следует относиться с известной осторожностью. Поскольку графитовая диафрагма обладает электронной проводимостью, то на ней устанавливается окислительно-восстановительный потенциал системы. Поэтому даже в хлоридно-фторидных расплавах использование полуэлемента (3.1)¹, помещённого в расплав на короткое время измерений, является более предпочтительным, чем использование полуэлемента (3.2) [57–59].

ЭДС полуэлемента (3.1) относительно хлорного электрода сравнения описывается уравнением [57]

$$E = -1,111 - 1,31 \cdot 10^{-4} T \pm 0,001 \text{ В}. \quad (3.3)$$

¹ Электрод сравнения находится над расплавом и имеет ту же температуру, что и расплав.

Электроды прикреплялись к молибденовым токоподводам (9). Металлические электроды полировали до зеркального блеска. При такой подготовке поверхности истинную площадь рабочей поверхности электрода можно считать равной площади геометрической поверхности, так как размеры шероховатостей в этом случае получаются много меньше толщины диффузионного слоя. Ячейка вакуумировалась до остаточного давления 0,66 Па сначала при комнатной температуре, а затем при постепенном ступенчатом нагревании до нужной температуры с помощью вакуумной системы, включающей в себя пластинчато-роторный насос 2НВР-5ДМ, и заполнялась очищенным и осушенным инертным газом (аргоном) через отверстие (10), после чего расплавляли электролит.

Очистка проводилась с помощью колонны газоочистки марки ПГ, обеспечивающей получение газов чистотой $1 \cdot 10^{-4}$ мг/м³ по Н₂O и $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-6}$ мг/м³ по O₂ с последующим пропусканием через слой титановой губки, нагретой до 973–1023 К. Добавки в электролит вводили через специальное отверстие (11) в крышке реторты (12), соединённой со стальной ретортой через уплотнение из вакуумной резины (13).

Электрохимические исследования проводили с помощью динамической электрохимической лаборатории VoltaLab-40 PGZ301 (14), с программным обеспечением VoltaMaster-4 (версия 6). Эксперименты проводились в интервале температур 973–1223 К.

3.2. Катодные процессы при электровосстановлении гафния в хлоридных расплавах

3.2.1. Электровосстановление тетрахлорида гафния в хлоридных расплавах

Первым исследованием, посвящённым катодному восстановлению тетрахлорида гафния при электролизе хлоридных расплавов, является работа советских исследователей [60]. Опыты проводились в ячейках из кварцевого стекла. В качестве катода использовался молибденовый цилиндрок с площадью поверхности около 1 см². Анодом был либо пруток йодидного гафния, либо пруток спектрально чистого графита. Газовое пространство электрохимической ячейки заполняли очищенным аргоном. Растворителем служила эквимольная смесь хлоридов натрия и калия. По мнению авторов, на катоде происходит перезаряд:



но на стационарной вольт-амперной кривой фиксируется лишь одна волна (рис. 3.2).

Авторы работы [60] объясняют этот факт тем, что выделение металла начинается до того, как достигается предельный диффузионный ток перезаряда $\text{Hf(IV)} \rightarrow \text{Hf(II)}$. Остаточные токи, наблюдаемые при плотности тока ниже $5 \cdot 10^{-3}$ А/см², исследователи относят к восстановлению на катоде примесей, в частности ионов молибдена, неизбежно попадающих в электролит за счёт коррозии молибденовых токоподводов и электрода.

Продолжая исследования электровосстановления гафния в расплаве NaCl-KCl М. В. Смирнов с сотрудниками с помощью хронопотенциометрического метода определяли коэффициенты диффузии Hf(IV) [61]. Концентрация тетрахлорида

гафния в расплаве контролировалась химическим анализом и составляла 0,75–2,85 мас. % ($0,7\text{--}2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³). При определении коэффициентов диффузии авторы [61] учитывали, что при продолжительном эксперименте концентрация гафния в электролите могла измениться по сравнению с первоначальной вследствие летучести HfCl₄, поэтому опыты проводили, как правило, при одной температуре с последующим анализом электролита на содержание гафния.

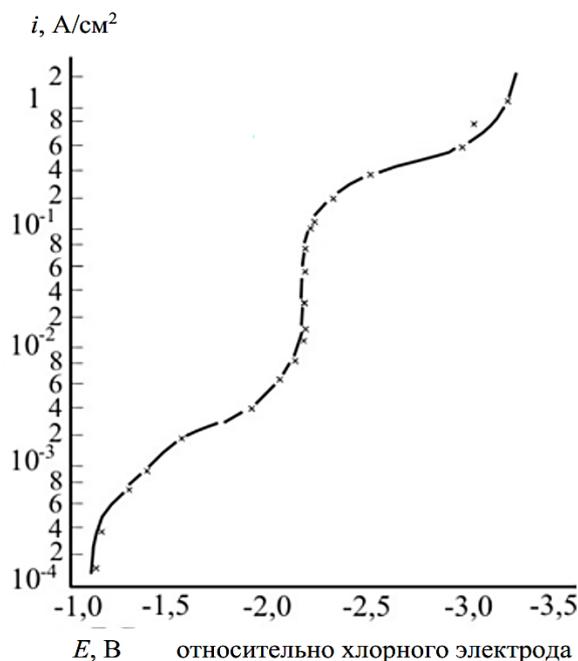


Рис. 3.2. Поляризация молибденового катода при температуре 1073 К в расплаве NaCl-KCl, содержащем 4,1 мас. % HfCl₄

Коэффициенты диффузии Hf(IV) в эквимольной смеси NaCl-KCl описываются уравнением

$$\lg D_{\text{Hf(IV)}} = -2,08 - \frac{2610}{T} \pm 0,06. \quad (3.5)$$

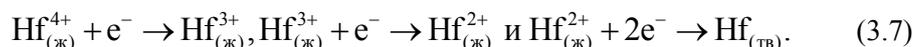
Потенцируя уравнение (3.5), авторы получили выражение для коэффициентов диффузии в виде:

$$D_{\text{Hf(IV)}} = 8,2 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-11900}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}, \quad (3.6)$$

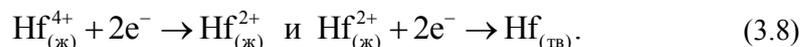
где $R = 1,987$ кал/моль·град, а значение под экспонентой — энергия активации процесса диффузии, кал/моль.

В более поздней работе [62] электровосстановление HfCl₄ в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl исследовано хронопотенциометрическим методом в интервале температур 973–1173 К и концентрации тетраоксида гафния $2,99 \cdot 10^{-3}$ мольной доли (м. д). Определено, что в интервале температур 973–

1023 К и концентрации ниже чем 10^{-3} м. д. электровосстановление происходит в три стадии:



В интервале температур 1123–1173 К наблюдаются лишь две стадии электровосстановления:



Такой переход к двухстадийному механизму электровосстановления, по мнению авторов, связан с тем, что при температуре 1073 К трихлорид разлагается на ди- и тетрахлорид гафния.

Японские исследователи отметили: влияние реакций диспропорционирования на механизм электровосстановления возрастает с увеличением температуры и концентрации тетрахлорида гафния в расплаве.

В статье [62] определены коэффициенты диффузии Hf(IV) , которые описываются уравнением

$$D_{\text{Hf(IV)}} = (4,4 \pm 0,7)10^{-3} \exp\left(\frac{9200 \pm 300}{RT}\right) \text{ см}^2/\text{с}. \quad (3.9)$$

Все упомянутые выше работы относятся к электровосстановлению гафния в эквимольной смеси NaCl-KCl . В то же время исследованиям в других хлоридах щелочных металлов внимания уделялось гораздо меньше. Так, в работе [63] исследовано электровосстановление тетрахлорида гафния в эвтектической смеси LiCl-KCl полярографическим методом. В качестве рабочих электродов использовали микроэлектроды из платины и серебра. Потенциалы измеряли относительно Pt(II)/Pt электрода сравнения. Полярограммы при температурах 723, 773 и 823 К имели лишь одну волну электровосстановления (рис. 3.3).

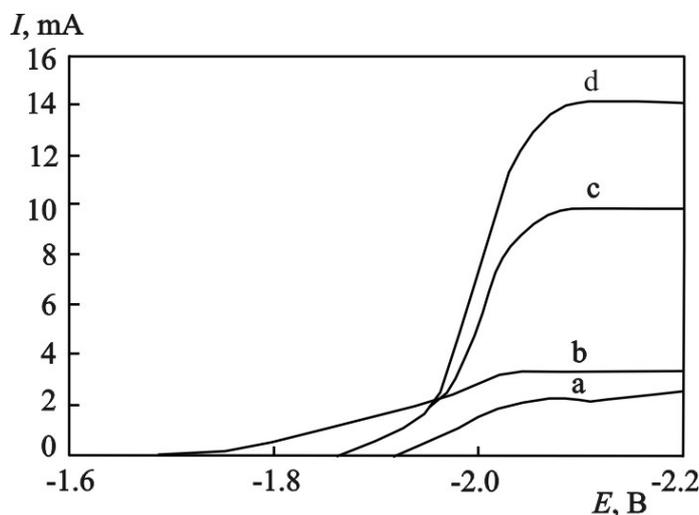


Рис. 3.3. Полярограммы восстановления Hf(IV) в эвтектическом расплаве LiCl-KCl при 723 К: *a* — $0,44 \cdot 10^{-4}$ м. д. Hf(IV) ; *b* — $0,87 \cdot 10^{-4}$ м. д. Hf(IV) ; *c* — $1,96 \cdot 10^{-4}$ м. д. Hf(IV) ; *d* — $2,61 \cdot 10^{-4}$ м. д. Hf(IV) . Рабочий электрод из платины, площадь электрода $0,88 \text{ мм}^2$. Потенциалы приведены относительно Pt(II)/Pt (0) электрода сравнения

Полярограммы на твёрдых электродах описывает уравнение Кольтгофа — Лингейна, если восстанавливаемый металл растворяется в материале катода с образованием сплава.

В данной работе зависимость $E - \lg(i_d - i)$ является криволинейной, а экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую в полулогарифмических координатах $E - \lg \frac{i}{i_d - i}$. Это показывает, что процесс

электровосстановления Hf(IV) сопровождается образованием сплава с материалом катода. Рассчитанные по уравнению Гейровского — Ильковича наклоны в расчёте на одностадийный четырёхэлектронный переход при температурах 723,

773 и 823 К составили 0,036, 0,038 и 0,041, а экспериментальные — 0,040, 0,044, 0,047 В, что соответствует следующему числу электронов: 3,59, 3,49 и 3,47.

В других галогенидах щелочных металлов данных по электрохимическому восстановлению Hf(IV) нами не обнаружено. Как основной метод исследования катодного восстановления гафния нами была использована линейная и циклическая вольтамперометрия [64, 65].

Вольт-амперные кривые расплава NaCl-KCl-HfCl₄ при разной скорости поляризации приведены на рис 3.4. На вольтамперограммах, полученных при скорости поляризации 0,125–3,0 В/с и интервале температур 973–1123 К, всегда наблюдается два пика восстановления.

На циклических вольтамперных кривых им соответствует два пика электроокисления гафния (рис. 3.5). Потенциостатический электролиз при потенциалах первого пика не приводит к образованию на электроде твёрдой фазы, электрод видимых изменений не претерпевал, то есть продукт первой стадии восстановления растворим в расплаве. Электролиз при потенциалах, соответствующих второму пику, по данным рентгенофазового анализа, приводит к образованию на электроде металлического гафния.

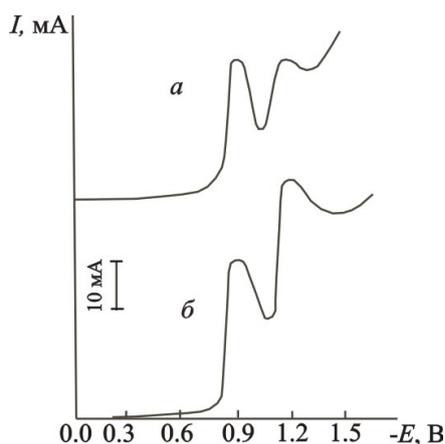


Рис. 3.4. Вольт-амперные кривые расплава NaCl-KCl-HfCl₄ при различных скоростях поляризации v : *a* — 0,3 В/с; *б* — 0,7 В/с; $T = 1023\text{K}$; $C_{\text{HfCl}_4} = 6,20 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

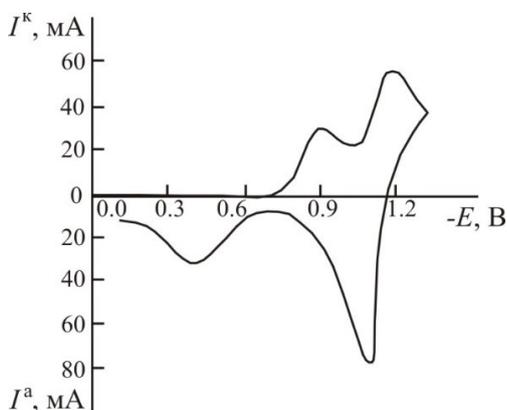


Рис. 3.5. Циклическая вольтамперная кривая расплава NaCl-KCl-HfCl₄ при скорости поляризации $v = 0,7$ В/с; $T = 1023\text{K}$; $C_{\text{HfCl}_4} = 6,20 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, $A = 0,294$ см²

Как видно из рис. 3.4, при скорости поляризации меньше 0,7 В/с и концентрации $\text{HfCl}_4 \geq 6,09 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ соотношение высоты первого и второго пиков зависит от скорости поляризации и при уменьшении скорости отношение тока пика первой волны $I_{\text{п}}^1$ к току пика второй волны $I_{\text{п}}^{\text{II}}$ возрастает.

Были изучены зависимости потенциала пика $E_{\text{п}}^1$ и тока пика $I_{\text{п}}^1$ от скорости поляризации v . Зависимости тока пика от скорости поляризации в координатах $I_{\text{п}}^1 - v^{1/2}$ укладываются на прямую лишь при $v \geq 0,7$ В/с, то есть значения $I_{\text{п}}^1/v^{1/2}$ остаются постоянными в интервале скорости поляризации 0,7–3,0 В/с, а при $v < 0,7$ В/с с уменьшением скорости поляризации отношение $I_{\text{п}}^1/v^{1/2}$ растёт (рис. 3.6). Анализ циклических вольтамперограмм первой волны, полученных при разной скорости поляризации (рис. 3.7), проводили с использованием полуэмпирического уравнения [66]

$$\frac{i_a}{i_c} = \frac{(i_a)_0}{(i_c)_0} + 0,484 \frac{(i_{\text{sp}})_0}{(i_c)_0}. \quad (3.10)$$

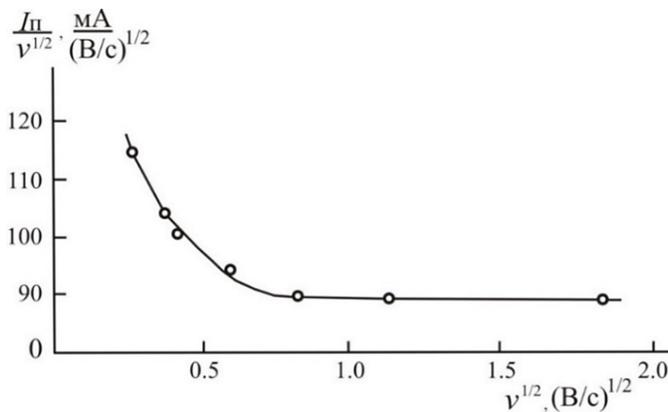


Рис. 3.6. Зависимость $I_{\text{п}}/v^{1/2} - v^{1/2}$ первой стадии электровосстановления в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 при $T = 1023$ К; $C_{\text{HfCl}_4} = 6,20 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $A = 0,544$ см²

Установлено, что отношение i_a/i_c увеличивается с ростом скорости поляризации и при $v = 0,7$ В/с становится равным единице.

Потенциал пика $E_{\text{п}}^1$ с уменьшением скорости поляризации смещался в область отрицательных потенциалов, а использование высоких v приводит к независимости $E_{\text{п}}^1$ от v . Повышение скорости поляризации ведёт к увеличению разности $E_{\text{п}/2}^1 - E_{\text{п}}^1$, а при $v \geq 0,7$ В/с разность пика и полупика остаётся постоянной (табл. 3.1).

Постоянство значений $I_{\text{п}}^1/v^{1/2}$, независимость $E_{\text{п}}^1$ от v и $I_a/I = 1$ при высоких скоростях поляризации позволяют на основании диагностических критериев Никольсона — Шейна [42] сделать вывод о том, что при $v \geq 0,7$ В/с электродный процесс не осложнён химическими реакциями в объёме расплава, а процесс электровосстановления протекает обратимо с образованием растворимой

формы в расплаве. Расчёт числа электронов n на первой стадии проводился по уравнению [39]

$$E_{n/2}^I - E_n^I = 2,2 \frac{RT}{nF}. \quad (3.11)$$

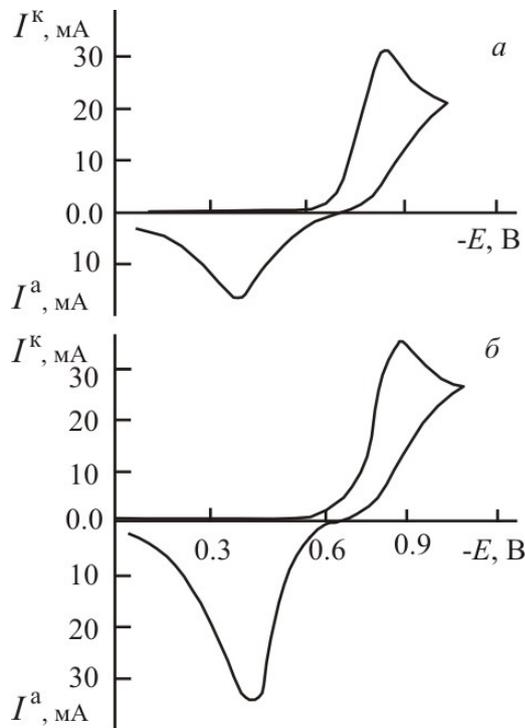


Рис. 3.7. Циклические вольт-амперные кривые первой стадии электровосстановления при различных скоростях поляризации: *a* — 0,3 В/с; *б* — 0,7 В/с.
 T — 1023 К; C_{HfCl_4} — $6,20 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; A — 0,321 см²

Таблица 3.1

Влияние скорости поляризации на потенциалы пиков электровосстановления тетрахлорида гафния.
 Концентрация HfCl_4 $6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/см³, температура 1023 К

| v , В/с | E_n^I , В | $E_{n/2}^I$, В | $E_{n/2}^{II}$, В | E_n^{II} , В | Число электронов согласно уравнению | |
|-----------|-------------|-----------------|--------------------|----------------|-------------------------------------|--------|
| | | | | | (3.19) | (3.11) |
| 0,125 | 0,872 | 0,807 | 0,065 | 1,154 | 2,17 | 2,97 |
| 0,25 | 0,884 | 0,816 | 0,068 | 1,176 | 2,07 | 2,84 |
| 0,5 | 0,902 | 0,814 | 0,088 | 1,198 | 1,60 | 2,19 |
| 1,0 | 0,911 | 0,818 | 0,093 | 1,221 | 1,52 | 2,08 |
| 2,0 | 0,909 | 0,814 | 0,095 | 1,236 | 1,48 | 2,03 |

Результаты расчётов (см. табл. 3.1) показали, что n равно 2. Коэффициенты диффузии Hf(IV) определялись при использовании высоких скоростей

поляризации, то есть в условиях независимой диффузии электрохимически активных частиц по уравнению Рэндлса — Шевичика [39]:

$$I_n^1 = 0,447 \frac{F^{3/2}}{R^{1/2}T^{1/2}} n^{3/2} ACD^{1/2}v^{1/2}. \quad (3.12)$$

Экспериментальные величины в координатах $\lg D - 1/T$ для исследованного интервала температур 973–1123 К укладывается на прямую, описываемую эмпирическим уравнением

$$\lg D = -2,36 - \frac{2243}{T} \pm 0,03. \quad (3.13)$$

Наши экспериментальные данные и результаты других исследований по определению коэффициентов диффузии Hf(IV) расплаве NaCl-KCl представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Коэффициенты диффузии Hf(IV) в расплаве NaCl-KCl

| Литературный источник | Метод | Коэффициенты диффузии D , $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$ | | | Энергия активации процесса диффузии, кДж/моль |
|-----------------------|-------|---|--------|--------|---|
| | | 973 К | 1023 К | 1073 К | |
| [60] | ПВ | 1,73 | 2,34 | 3,07 | 49,9 |
| [61] | ПВ | 4,00 | 5,03 | 6,15 | 38,5 |
| Наши данные | ЛВА | 2,16 | 2,80 | 3,55 | 42,9 |

Наблюдаемое нами возрастание отношения $I_n^1/v^{1/2}$ с уменьшением скорости поляризации может быть вызвано нарушением условий линейной диффузии и переходом к цилиндрической диффузии.

Условия линейной диффузии выполняются до тех пор, пока величина

$$\frac{I}{r_0} \left[\frac{D}{nv} \right]^{1/2} < 0,2, \quad (3.14)$$

где r_0 — радиус цилиндрического электрода.

Однако анализ уравнения (3.14) показывает, что нарушение пропорциональности I_n^1 от $v^{1/2}$ при низких скоростях поляризации не следует связывать с нарушением условий линейной диффузии.

Совокупность экспериментальных данных, полученных из нестационарных вольт-амперных кривых при невысоких скоростях поляризации: зависимость потенциала пика от скорости поляризации; отношение тока анодного пика к катодному меньше единицы; анодный сдвиг потенциала с повышением концентрации тетрахлорида гафния; возрастание $I_n^1/v^{1/2}$ с уменьшением v — позволяет сделать вывод о том, что при $v \geq 0,7$ В/с процесс электровосстановления Hf(IV) + $2e^- \rightarrow$ Hf(II) осложнён диспропорционированием двухвалентного гафния.

В расплаве хлоридов натрия и калия, содержащем тетрахлорид гафния, наиболее вероятно образование комплексов HfCl_6^{2-} , поэтому реакции перезаряда и диспропорционирования могут быть записаны следующим образом:



В работе [67] установлено, что двуххлористый гафний в расплавах KCl-LiCl и KCl-NaCl неустойчив и диспропорционирует по реакции



Известно, что образующийся монохлорид гафния не взаимодействует и не растворяется в хлоридных электролитах, однако рентгенофазовый анализ данной части электролита, выполненный нами, указывает на отсутствие монохлорида гафния.

Для случая обратимого электродного процесса с последующей реакцией ДПП в работе [38] показано, что при температуре 298 К разность потенциала пика и полупика составляет:

$$E_{n/2}^I - E_n^I = \frac{0,041}{n}. \quad (3.18)$$

Расчёт числа электронов на первой стадии при T , равной 1023 К, проводился по уравнению

$$E_{n/2}^I - E_n^I = -1,597 \frac{RT}{nF}. \quad (3.19)$$

Уравнение (3.19) получено из уравнения (3.18), но возможность экстраполяции последнего на высокие температуры ни в одной из известных нам работ не установлена. Расчёт по уравнению (3.19) при низкой скорости поляризации показывает, что число электронов близко к двум (см. табл. 3.1). Константа скорости реакции ДПП при 1023 К определялась по уравнениям, приведённым в работе [68].

Для нахождения функции тока использовалось уравнение

$$\chi(\lambda_\alpha) = 0,446 \frac{i_k}{i_p}, \quad (3.20)$$

где 0,446 — значение функции тока для диффузионного процесса; i_k — ток пика кинетического процесса; i_p — ток пика, вычисленный по уравнению Рэндлса — Шевчика.

Зная значения кинетического тока (см. рис. 3.6), по уравнению (3.20) определяли функцию тока $\chi(\lambda_\alpha)$, которая связана с параметром λ_α графической зависимостью [68]:

$$K_I = \frac{\lambda_\alpha n F v}{C_{\text{ox}}^0 RT}. \quad (3.21)$$

Константа K_I носит условный характер, поскольку относится к объёму расплава в приэлектродном слое и составляет $2,4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{моль}$ при температуре 1023 К.

Анализ зависимости потенциала и тока пика второй стадии от скорости поляризации показал, что в интервале скоростей поляризации 0,7–3,0 В/с отношение $I_{\text{п}}^{\text{II}} / v^{1/2}$ остаётся постоянным, а потенциал $E_{\text{п}}^{\text{II}}$ при возрастании v смещался в область отрицательных потенциалов (см. табл. 3.1).

Согласно диагностическим критериям ЛВА [42], электровосстановление комплексов HfCl_4^{2-} до металла протекает необратимо и контролируется скоростью переноса заряда. Определение произведения электрокинетического коэффициента переноса на число электронов (an_{α}) второй стадии с использованием уравнения Мацуды — Аябе [44] (соотношение для полуширин пиков) имеет определённые трудности. Для второй необратимой стадии значение an_{α} определяли по угловому коэффициенту (K) в координатах $E_{\text{п}} - \lg v$ по уравнению [45]

$$an_{\alpha} = \frac{2,303RT}{2KF}. \quad (3.22)$$

Найдено, что при температуре 1023 К коэффициент an_{α} равен 1,51. Все кинетические параметры электровосстановления комплексов $\text{Hf}(\text{II})$ до металла могут быть определены в расплаве, содержащем лишь эти комплексы.

Стационарная вольт-амперная кривая расплава NaCl-KCl-HfCl_4 при скоростях поляризации $5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$ В/с характеризуется лишь одной волной, то есть наблюдается кажущееся изменение механизма электровосстановления $\text{Hf}(\text{IV}) + 4e^- \rightarrow \text{Hf}$. Такой переход к кажущемуся одностадийному восстановлению связан с тем, что время жизни частиц $\text{Hf}(\text{II})$ мало и за время съёмки поляризационной кривой весь двухвалентный гафний диспропорционирует на металл и тетрахлорид. По нашему мнению, именно ДПП объясняется отсутствие на стационарной вольт-амперной кривой волны перезаряда, отмеченное в работе [60]. Обработка стационарной вольт-амперной кривой в полулогарифмических координатах $E - \lg(I_d - I)$ и $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$ показывает,

что восстановление до металла протекает необратимо и при 1073 К коэффициент an_{α} равен 2,12. Необходимо отметить, что точность определения an_{α} в данном случае невелика, поскольку имеются трудности в нахождении предельного диффузионного тока.

3.2.2. Кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl

Кинетические параметры электровосстановления HfCl_2 определялись лишь в одной известной нам работе Т. Сакакуры и Т. Кирихары [69]. Хронопотенциометрическим методом было определено, что процесс катодного восстановления дихлорида гафния до металла протекает необратимо в интервале температур 973–1173 К. В эквимолярном расплаве NaCl-KCl , содержащем 0,12–1,1 мас. % HfCl_2 , реакций ДПП не наблюдается. Авторами измерены коэффициенты диффузии $\text{Hf}(\text{II})$ в широком интервале температур, описываемые уравнением

$$D = (2,73 \pm 0,39)10^{-3} \exp \left[-\frac{7950 \pm 200}{RT} \right], \quad (3.23)$$

где $R = 1,987$ ккал/моль·град.

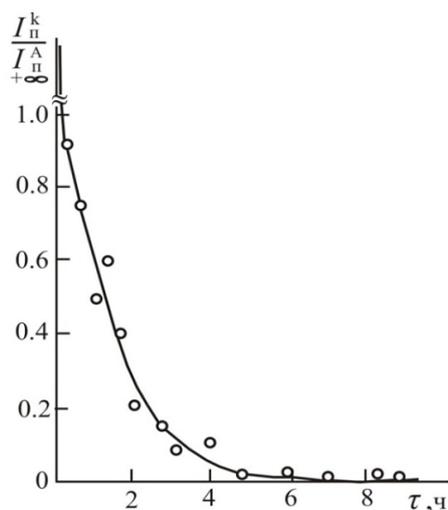


Рис. 3.8. Зависимость соотношения I_n^k / I_n^a процесса электровосстановления-окисления Hf(IV) \leftrightarrow Hf(II) от времени выдержки с тетрахлоридом гафния. $T = 1023$ К; $C_{\text{HfCl}_4} = 1,98 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-3}$

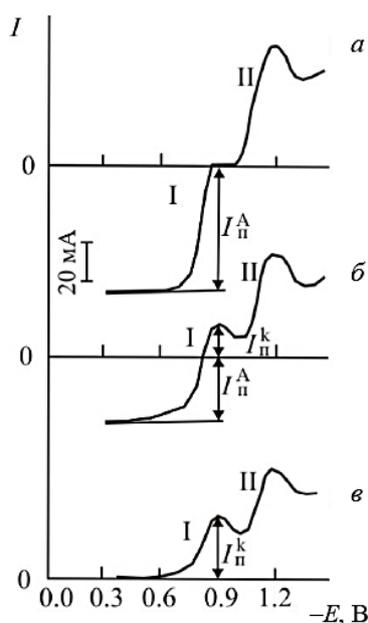


Рис. 3.9. Трансформация вольт-амперных кривых при взаимодействии гафния с тетрахлоридом гафния в расплаве NaCl-KCl. $T = 1023$ К; $C_{\text{HfCl}_4} = 6,21 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot см $^{-3}$; а — до введения в расплав металла; б и в — время взаимодействия 2 и 8 часов

Дихлорид гафния готовили методом *in situ* в расплаве при длительной выдержке (8–10 часов) металлического гафния с тетрахлоридом либо с расплавом NaCl-KCl [70, 71].

На рис. 3.8 приведён график зависимости катодного пика от анодного I_n^k / I_n^a процесса электровосстановления — окисления Hf(IV) \leftrightarrow Hf(II), которое в расплаве связано со значениями I_n^k и I_n^a простой зависимостью

$$\frac{C_{\text{Hf(IV)}}}{C_{\text{Hf(II)}}} = \frac{I_n^k \cdot D_{\text{Hf(II)}}^{1/2}}{I_n^a \cdot D_{\text{Hf(IV)}}^{1/2}}, \quad (3.24)$$

где $D_{\text{Hf(II)}}$ и $D_{\text{Hf(IV)}}$ — коэффициенты диффузии двух- и четырёхвалентного гафния.

Съёмкой вольт-амперных кривых контролировали полноту протекания взаимодействия. Четырёхвалентный гафний переводился металлом в двухвалентное состояние, при этом катодная волна Hf(IV) + 2e $^-$ \rightarrow Hf(II) трансформируется в волну окисления Hf(II) до Hf(IV), а в катодной области остаётся волна электровосстановления Hf(II) до металла (рис. 3.9).

В области концентрации HfCl $_2$ $\leq 4 \cdot 10^{-5}$ моль/см 3 Hf(II) устойчив в расплаве, его концентрация остаётся постоянной, по крайней мере, в течение 6–7 часов, что указывает на отсутствие реакций ДПП при температуре 973–1123 К.

Были изучены зависимости тока пика восстановления гафния до металла от скорости поляризации (v) и концентрации дихлорида гафния. Найдена пропорциональная зависимость тока пика от концентрации Hf(II) для концентраций HfCl $_2$ $3 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см 3 и линейная I_n от $v^{1/2}$ (рис. 3.10). В то же время потенциал пика с ростом концентрации практически

не менялся, а с ростом скорости поляризации смещался в область отрицательных потенциалов (рис. 3.11).

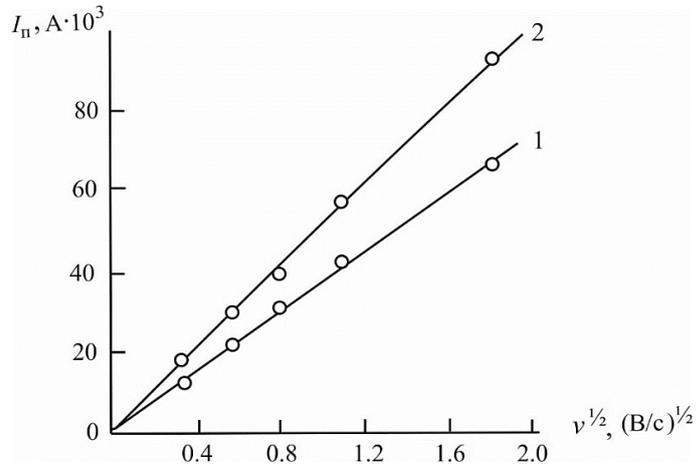


Рис. 3.10. Зависимость тока пика от скорости поляризации процесса электровосстановления (3.25): 1 — $3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 2 — $4 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. $T = 1023$ К; $A = 0,479$ см²

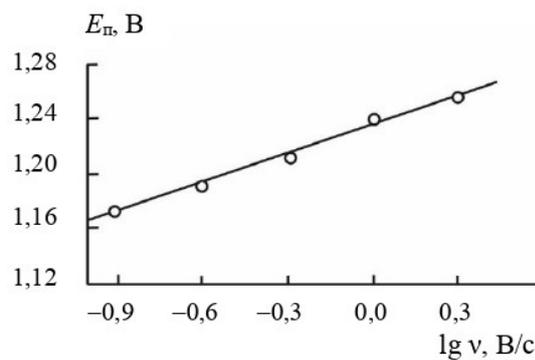


Рис. 3.11. Зависимость потенциала пика от скорости поляризации.
 $T = 1023$ К; $C_{\text{HfCl}_2} = 3 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

На основании полученных диагностических критериев [42] процесс электровосстановления хлоридных комплексов Hf(II) до металла можно классифицировать как необратимый, то есть контролируемый скоростью переноса заряда. Данный вывод находится в соответствии с результатами работы [69].

Наиболее вероятно образование в расплаве комплексов HfCl_4^{2-} , поэтому реакция электровосстановления гафния может быть записана:



Значения an_a — произведение электрокинетического коэффициента переноса на число электронов в стадии, определяющей скорость электродного процесса, находили по уравнению Мацуды — Аябе [44]:

$$E_n - E_{n/2} = -1,857 \frac{RT}{an_a F}, \quad (3.26)$$

где E_n и $E_{n/2}$ — потенциалы пика и полупика.

Значения an_a , полученные нами при скорости поляризации (v) 0,7 В/с, заметно отличались от данных работы [69].

Для уточнения значений электрокинетического коэффициента переноса они определялись по угловым коэффициентам (K) прямых в координатах $E_n - \lg v$ по уравнению [45]

$$K = \frac{2,303RT}{2\alpha n_a F}. \quad (3.27)$$

При температуре 1023 К, согласно рис. 3.11, угловой коэффициент K равен 0,067, тогда αn_a составляет 1,51.

Для определения αn_a использовалась зависимость $E_n - \lg I_n$, поскольку, как следует из уравнения тока пика необратимого процесса [38]:

$$I_n = 0,227nFAC_oK_s \exp\left[\frac{\alpha n_a F}{RT}(E_n - E_o)\right]. \quad (3.28)$$

Таблица 3.3
Значения αn_a реакции
электровосстановления (3.25)

| Зависимость | Температура, К | | |
|-----------------|----------------|------|------|
| | 973 | 1023 | 1073 |
| $E_n - E_{n/2}$ | 1,45 | 1,48 | 1,52 |
| $E_n - \lg v$ | 1,50 | 1,51 | 1,54 |
| $E_n - \lg I_n$ | 1,42 | 1,47 | 1,55 |

Зависимость I_n от E_n должна быть линейной с наклоном $\frac{\alpha n_a F}{2,303RT}$. Значения, полученные

по различным зависимостям, были сведены в табл. 3.3.

Коэффициенты диффузии определяли в интервале температур 973–1123 К при скорости поляризации 0,7 В/с. Для их расчёта использовали уравнение Деллахея,

справедливое для случая необратимого электрохимического процесса [39]:

$$I_n = 0,496nFCAD^{1/2} \left[\frac{\alpha n_a F}{RT}\right]^{1/2}. \quad (3.29)$$

Экспериментальные величины в координатах $\lg D - 1/T$ хорошо укладываются на прямую, которая описывается следующим эмпирическим уравнением

$$\lg D = -2,40 - \frac{2019}{T} \pm 0,03. \quad (3.30)$$

Коэффициенты диффузии, измеренные нами, сравнивались, с приведёнными в работе [60] показателями для концентрации HfCl_2 $3,85 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (табл. 3.4). Значения коэффициентов диффузии использовали для определения гетерогенных констант скорости переноса заряда, отнесённых к потенциалу серебряного электрода сравнения [38]:

$$E_n = -1,14 \frac{RT}{\alpha n_a F} + \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \frac{K_{\text{н}}^o}{D_{\text{ок}}^{1/2}} - \frac{RT}{2\alpha n_a F} \ln \alpha n_a v. \quad (3.31)$$

Константы скорости переноса заряда рассчитаны также по уравнению Гохштейнов [72]:

$$K_{\text{н}}^o = 4,35 \frac{I_n}{nFCA} \exp\left[\frac{\alpha n_a F}{RT} E_n\right]. \quad (3.32)$$

Таблица 3.4

Коэффициенты диффузии Hf(II) в расплаве NaCl-KCl

| Источник | Метод | Коэффициенты переноса an_α | | | Коэффициенты диффузии D , $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$ | | | Энергия активации процесса диффузии, кДж/моль |
|-------------|-------|-----------------------------------|--------|--------|---|--------|--------|---|
| | | 973 К | 1023 К | 1073 К | 973 К | 1023 К | 1073 К | |
| [60] | XII | 0,63 | 0,68 | 0,69 | 4,52 | 5,56 | 6,64 | 33,3 |
| Наши данные | ЛВА | 1,45 | 1,48 | 1,52 | 3,35 | 4,23 | 5,23 | 38,6 |

Все кинетические параметры процесса электровосстановления сведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Кинетические параметры электровосстановления (3.25): $A = 0,479 \text{ см}^2$, $v = 0,7 \text{ В/с}$

| T , К | E_p , В | Ток пика I_p , $\text{А} \cdot 10^3$ | Концентрация C , $\text{моль}/\text{см}^3 \cdot 10^5$ | an_α | Коэффициенты диффузии D , $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$ | Константы скорости K_m^o , $\text{см}/\text{с}$ | |
|---------|-----------|--|---|-------------|---|---|-----------------------|
| | | | | | | по (3.31) | по (3.32) |
| 973 | -1,245 | 27,5 | 3,05 | 1,45 | 3,35 | $7,89 \cdot 10^{-12}$ | $1,91 \cdot 10^{-11}$ |
| 1023 | -1,224 | 30,0 | 3,00 | 1,48 | 4,23 | $2,39 \cdot 10^{-11}$ | $5,60 \cdot 10^{-11}$ |
| 1073 | -1,214 | 32,5 | 2,94 | 1,52 | 5,23 | $4,82 \cdot 10^{-11}$ | $1,12 \cdot 10^{-10}$ |

3.2.3. Константы равновесия реакции $\text{Hf(IV)} + \text{Hf} \leftrightarrow 2\text{Hf(II)}$ в расплаве NaCl-KCl

Для определения констант равновесия реакции металл-соль необходимо знать условные стандартные потенциалы $E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^*$ и $E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*$. Условные стандартные потенциалы гафния в эквимольной смеси NaCl-KCl могут быть определены из стационарных вольт-амперных кривых. Стационарная вольт-амперная кривая расплава NaCl = KCl – HfCl₄ при концентрации тетрахлорида гафния $1,07 \cdot 10^{-3}$ м. д. (такая низкая концентрация позволяет избежать осложнения стадии перезаряда реакцией ДПП) характеризуется наличием двух волн. Был проведён полулогарифмический анализ $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$ и $E - \lg (I_d - I)$ этих волн. Для первой волны перезаряда (рис. 3.12) прямолинейной является зависимость $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$, то есть полярограмма первой волны описывается уравнением Гейровского — Ильковича [40]. Расчёт числа электронов для волны I с учётом углового коэффициента в координатах $E - \lg \frac{I_d - I}{I}$ показывает, что число электронов на первой стадии близко к двум. Таким образом, первая стадия электровосстановления является обратимой, с образованием растворимого продукта в расплаве.

Потенциал полуволны процесса перезаряда описывается уравнением [44]

$$E'_{1/2} = E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^o - \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{Hf(IV)}}}{D_{\text{Hf(II)}}}} + \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{\gamma_{\text{Hf(IV)}}}{\gamma_{\text{Hf(II)}}}}. \quad (3.33)$$

где $D_{\text{Hf(IV)}}$, $D_{\text{Hf(II)}}$ и $\gamma_{\text{Hf(IV)}}$, $\gamma_{\text{Hf(II)}}$ — коэффициенты диффузии и коэффициенты активности окисленной и восстановленной форм соответственно.

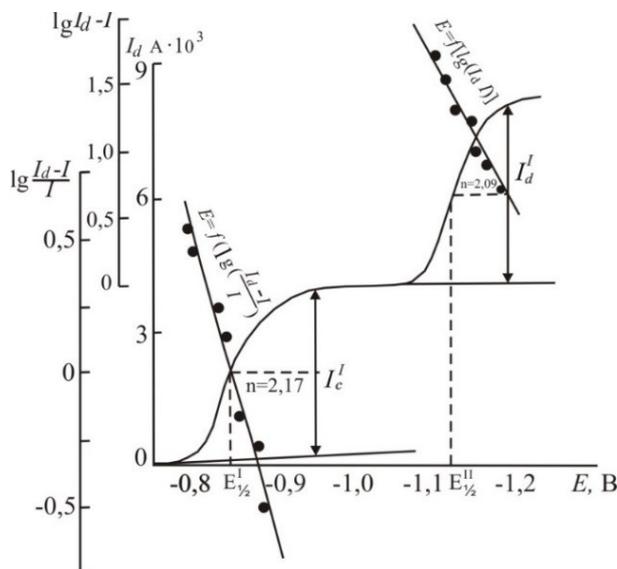


Рис. 3.12. Стационарная вольт-амперная кривая расплава NaCl-KCl-HfCl₄ и графики зависимости $E - \lg(I_d - I)/I$ и $E - \lg(I_d - I)$.
 $T = 973$ К; $C_{\text{HfCl}_4} = 1,07 \cdot 10^{-3}$ м. д.; $\nu = 0,005$ В/с

В солевых расплавах в области концентраций металлов с мольной долей N не выше $(3-5) \cdot 10^{-2}$ коэффициенты активности остаются постоянными, их можно вводить в величины условных стандартных потенциалов [73]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{\gamma_{\text{Hf(IV)}}}{\gamma_{\text{Hf(II)}}}}. \quad (3.34)$$

Довольно часто [74] можно приближённо считать, что $\sqrt{\frac{D_{\text{Hf(IV)}}}{D_{\text{Hf(II)}}}} \approx 1$, поэтому

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* \approx E_{1/2}^I.$$

Как видно из рис. 3.12, для второй волны линейной является зависимость $E - \lg(I_d - I)$, то есть для волны разряда справедливо уравнение Кольтгофа — Лингейна [49]. Расчёт числа электронов по этому уравнению позволяет сделать вывод о переносе двух электронов на второй стадии электровосстановления. Таким образом, при низкой скорости поляризации, отвечающей стационарным процессам, стадия разряда $\text{Hf(II)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf}$ является обратимой. С помощью уравнения Кольтгофа — Лингейна [49], нетрудно показать, что

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = E_{1/2}^{II} - \frac{RT}{2F} \ln \frac{N}{2}. \quad (3.35)$$

С использованием экспериментальных данных потенциалов полуволн по уравнениям (3.33) и (3.35) получены следующие эмпирические зависимости [75, 76]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = -2,475 + 3,6 \cdot 10^{-4} T \pm 0,003; \quad (3.36)$$

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = -2,579 + 4,6 \cdot 10^{-4} T \pm 0,001, \quad (3.37)$$

а по правилу Лютера [77]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = -2,527 + 4,1 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002. \quad (3.38)$$

Условные стандартные потенциалы гафния в эквимольной смеси NaCl-KCl могут быть определены и из нестационарных вольт-амперных кривых. Отметим, что при скорости поляризации $v < 0,7$ В/с и концентрации тетрахлорида гафния $\geq 6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ процесс перезаряда $\text{Hf(IV)} + 2e^- \rightarrow \text{Hf(II)}$ осложнён реакцией диспропорционирования комплексов Hf(II) . Поэтому потенциалы пиков, отвечающие процессам электровосстановления комплексов Hf(IV) измеряли при скорости поляризации $v \geq 0,7$ В/с. При таких условиях съёмки электродный процесс не осложнён химическими реакциями в объёме расплава и является обратимым [65]. Потенциал пика связан с условным стандартным потенциалом следующей зависимостью [44]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = E_n^I + 1,11 \frac{RT}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \sqrt{\frac{D_{\text{Hf(IV)}}}{D_{\text{Hf(II)}}}}. \quad (3.39)$$

На основании экспериментальных данных E_n^I в интервале температур 973–1123 К с использованием уравнения (3.39) и значений коэффициентов диффузии Hf(IV) и Hf(II) [65, 70] установлена следующая зависимость [75, 76]:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* = -2,528 + 4,0 \cdot 10^{-4} T \pm 0,001. \quad (3.40)$$

Электровосстановление комплексов Hf(II) до металла протекает необратимо и контролируется скоростью переноса заряда. В этом случае справедливо уравнение [38]

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = E_n^{II} + \frac{RT}{2\alpha F} \left[0,78 + \ln \left(\frac{2\alpha D_{\text{Hf(II)}}}{RT} \right)^{1/2} - \ln ks \right]. \quad (3.41)$$

Из уравнения (3.41) следует, что для определения условных стандартных потенциалов необходимо знание стандартных констант скорости переноса заряда (ks). В случае образования нерастворимого продукта на электроде, например металла, метод Никольсона [38] для определения стандартных констант скорости переноса заряда не может быть использован. Это связано с тем, что разница потенциалов катодного и анодного пика зависит от количества осаждённого на электроде металла в катодном полуцикле, то есть от потенциала реверса при катодной поляризации. В этом случае для квази- и необратимого процесса константы скорости могут быть определены методом электрохимической импеданс-спектроскопии [48].

Типичная комплексная диаграмма импеданса (кривая Найквиста) на вольфрамовом электроде, полученная в расплаве NaCl-KCl-HfCl₂, представлена на рис. 3.13. Она состоит из двух частей: одна ёмкостная петля

на более высокой частоте обусловлена кинетическим контролем за счёт электрохимического переноса заряда на границе электрод-электролит, прямая линия с наклоном около 45° на низкой частоте относится к диффузии частиц Hf(II).

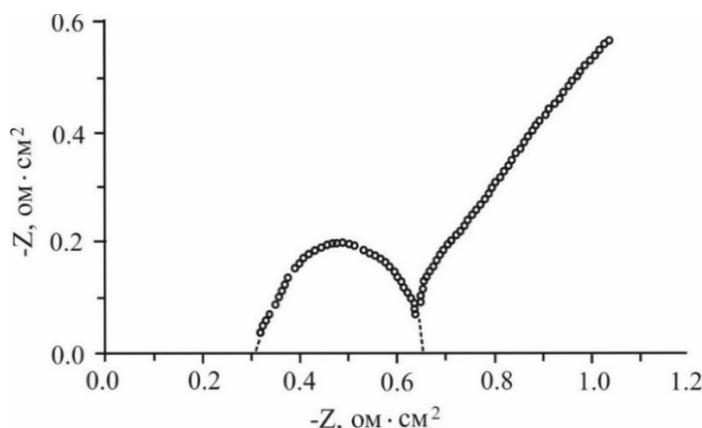


Рис. 3.13. Найквист-кривая, полученная на вольфрамовом электроде в расплаве NaCl-KCl-HfCl₂ при потенциале разомкнутой цепи 0,95 В относительно хлор-серебряного электрода сравнения. C_{HfCl_2} — $5,02 \cdot 10^{-5}$ моль см^{-3} , интервал частоты — $100 \text{ мГц} \leq \omega \leq 100 \text{ кГц}$

Следующее уравнение может быть использовано для сопротивления переноса заряда (R_{CT}) при потенциале разомкнутой цепи [48]:

$$R_{CT} = RT/nFi_0 = RT/n^2F^2ksC_{\text{Hf(II)}}^\alpha. \quad (3.42)$$

Как видно из рис. 3.13, сопротивление переноса заряда (R_{CT}) при температуре 1073 К равно $0,34 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$. Расчёт по уравнению (3.42) показал, что $ks = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ [76]. Были определены стандартные константы скорости переноса и затем условные стандартные потенциалы $E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*$ с использованием уравнения (3.41), которые описывались следующей зависимостью [76]:

$$E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* = -2,690 + 5,3 \cdot 10^{-4} T \pm 0,002. \quad (3.43)$$

Условный стандартный потенциал $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$ определялся по уравнению Лютера [77]:

$$2E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^* + E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*. \quad (3.44)$$

Значения $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$ при различных температурах аппроксимировались:

$$E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* = -2,604 + 4,6 \cdot 10^{-4} T \pm 0,001. \quad (3.45)$$

Константы равновесия реакции металл-соль рассчитывались по уравнению

$$\lg K^* = \frac{8 \cdot 10^4}{1,984T} (E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* - E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*). \quad (3.46)$$

Расчётные значения логарифма константы равновесия линейно зависят от обратной температуры и описываются уравнением

$$\lg K^* = A + \frac{B}{T} \pm \Delta. \quad (3.47)$$

Значения коэффициентов A и B , полученные нами, сведены в табл. 3.6.

Таблица 3.6

Константы равновесия реакции $\text{Hf(IV)} + \text{Hf} \leftrightarrow 2\text{Hf(II)}$
в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl

| Работа [76] | A | B | $\pm\Delta$ |
|----------------|--------|------|-------------|
| Нестационарный | -2,747 | 3388 | 0,06 |
| Стационарный | -1,971 | 2057 | 0,03 |

Условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов разбавленных растворов HfCl_2 и HfCl_4 в расплавленной эквимольной смеси определялись по уравнениям:

$$\Delta \bar{G}_{\text{HfCl}_2}^* = 2F \cdot E_{\text{Hf(II)/Hf}}^* \quad (3.48)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{HfCl}_4}^* = 4F \cdot E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* \quad (3.49)$$

В табл. 3.7 приведены условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов ди- и тетрахлорида гафния в расплаве NaCl-KCl.

Первые члены уравнений (табл. 3.7) представляют собой энтальпии, а температурные коэффициенты — энтропии, взятые с обратным знаком.

Таблица 3.7

Условные стандартные величины изменения парциальной энергии Гиббса при реакциях образования из элементов HfCl_2 и HfCl_4 в эквимольной смеси NaCl-KCl

| Работа [76] | Реакция образования, кДж/моль | |
|----------------|---|--|
| | $\text{Hf}_{(\text{тв})} + \text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{HfCl}_{2(\text{распл})}$ | $\text{Hf}_{(\text{тв})} + 2\text{Cl}_{2(\text{г})} = \text{HfCl}_{4(\text{распл})}$ |
| Нестационарный | $-519+94 \cdot 10^{-3}T$ | $-1005+178 \cdot 10^{-3}T$ |
| Стационарный | $-498+89 \cdot 10^{-3}T$ | $-975+158 \cdot 10^{-3}T$ |

3.2.4. Влияние второй координационной сферы на электровосстановление хлоридных комплексов гафния

Изменение катионного состава расплава, определяющего состав второй координационной сферы, позволяет контролировать и управлять процессами электроосаждения тугоплавких металлов [78–80], поэтому изучение влияния этого фактора на стадийность и кинетические параметры электровосстановления является важным. В основном влияние катионного состава расплава в рамках

одной и той же солевой системы связывалось с фактором термической стабильности расплавов. Так, парциальные давления хлоридов Ti(IV), Zr(IV) и Hf(IV) над расплавом хлорида лития достигают величины $1,3 \cdot 10^5$ Па при 1000 К, а над расплавом CsCl давление паров — около $1,3 \cdot 10^2$ Па [81].

Имеются данные по влиянию катионного состава на коэффициенты диффузии комплексов тугоплавких металлов [79]. В то же время сведения о влиянии состава второй координационной сферы на стадийность, обратимость и дискретность разряда комплексов тугоплавких металлов в солевых расплавах практически отсутствуют.

На рис. 3.14а приведена вольт-амперная кривая расплава эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащего тетрахлорид гафния.

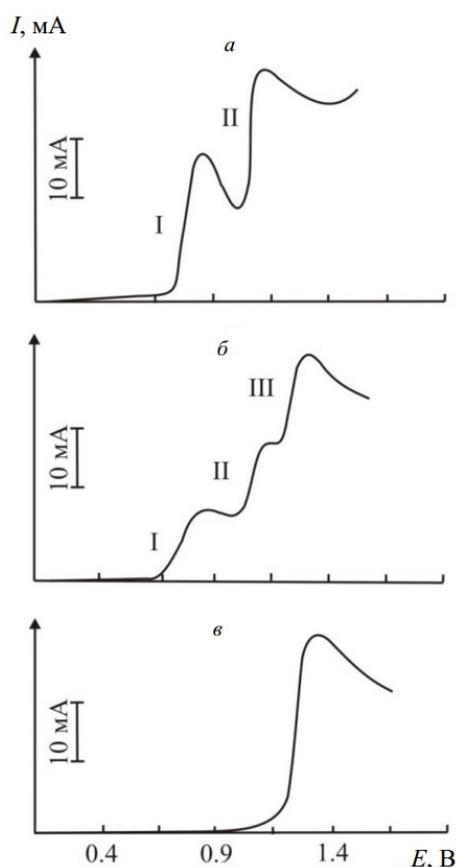


Рис. 3.14. Вольт-амперные кривые, полученные в солевых расплавах: *a* — NaCl (50 мол. %)-KCl (50 мол. %)-HfCl₄. $T = 1023$ К, $C_{\text{HfCl}_4} = 6,20 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³, $\nu = 1,0$ В/с, $A = 0,246$ см²; *б* — NaCl (15 мол. %)-KCl (15 мол. %)-CsCl (70 мол. %)-HfCl₄. Параметры съёмки, что и в расплаве (*a*); *в* — CsCl-HfCl₄. $T = 1023$ К, $C_{\text{HfCl}_4} = 4,82 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³, $\nu = 1,0$ В/с, $A = 0,283$ см²

На вольтамперограмме волна I отвечает контролируемому диффузией процессу перезаряда (3.15), а волна II соответствует контролируемому переносом заряда процессу разряда комплексов Hf(II) до металла (3.25).

При введении в данный расплав хлорида цезия в количестве 70–75 мол. % на вольт-амперных кривых отмечается уменьшение волн, отвечающих процессам (3.15) и (3.25), и наблюдается появление волны III при потенциале $-1,33$, $-1,37$ В (рис. 3.14б). Потенциостатический электролиз при потенциалах волны III, как и в случае электролиза на волне II, приводит к образованию гафния металлического [82].

3.2.5. Электровосстановление тетрахлорида гафния в расплаве CsCl

Работ, непосредственно посвящённых изучению электровосстановления гафния в расплаве хлорида цезия, нам не известно. Лишь в работах [83–84], если исходить из того предположения, что в расплаве хлорида цезия в равновесии с металлом присутствуют двух- и четырёхвалентные комплексы гафния, определены условные

стандартные потенциалы $E_{\text{Hf(II)/Hf}}^*$, $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^*$ и условный окислительно-восстановительный потенциал $E_{\text{Hf(IV)/Hf(II)}}^*$.

На рис. 3.15 приведена вольтамперограмма расплава хлорида цезия, содержащего тетрахлорид гафния.

Относительно серебряного электрода нестационарные вольт-амперные кривые имели один чёткий пик $-1,37$ В, а также хорошую воспроизводимость (рис. 3.15). Кроме того, один острый пик фиксируется на дифференциальной вольт-амперной кривой (рис. 3.16). Потенциостатический электролиз при потенциалах единственной волны приводит к образованию на электроде металлического гафния, что позволяет предположить одностадийный разряд хлоридных комплексов Hf(IV) в расплаве CsCl. В расплаве хлорида цезия, содержащего тетрахлорид гафния, наиболее вероятно образование комплексов HfCl_6^{2-} , на что указывают расчёты, выполненные по методу Шредера [85]. Поэтому реакция электровосстановления комплексов гафния может быть записана следующим образом [86–87]:

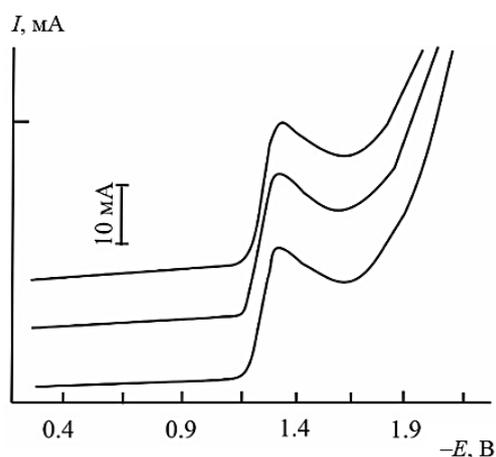
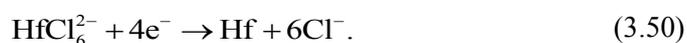


Рис. 3.15. Вольт-амперные кривые расплава CsCl-HfCl₄: ν — 1,0 В/с; T — 1023 К; C_{HfCl_4} — $3,56 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; A — 0,290 см². Кривые сняты с интервалом 30 с и смещены по оси токов

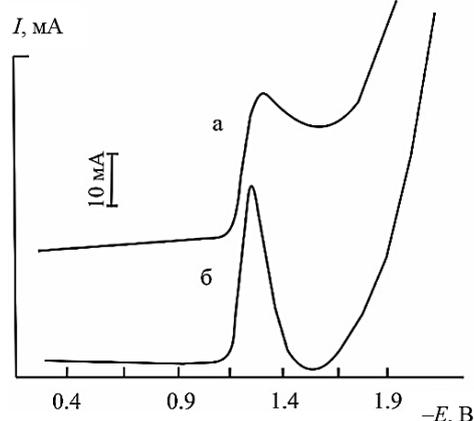


Рис. 3.16. Вольт-амперные кривые расплава CsCl-HfCl₄: a — интегральная; b — дифференциальная; ν — 1,0 В/с; T — 1023 К; C_{HfCl_4} — $3,56 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; A — 0,290 см²

Циклические вольт-амперные кривые электровосстановления-электроокисления гафния при различных скоростях приведены на рис. 3.17.

По данным вольтамперограмм (рис. 3.17) можно сделать следующие выводы:

1) форма циклических вольт-амперных кривых имеет вид, который характерен для электровосстановления комплексов до металла с последующим его растворением с поверхности электрода при анодной поляризации;

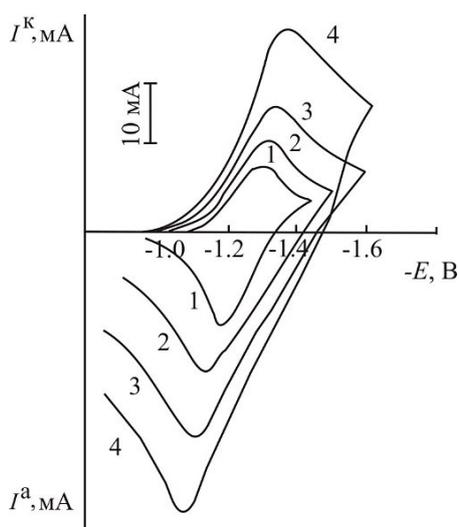


Рис. 3.17. Циклические вольтамперограммы расплава CsCl-HfCl₄: 1 — 0,05 В/с; 2 — 0,1 В/с; 3 — 0,2 В/с; 4 — 0,5 В/с. T — 1023 К; C_{HfCl_4} — $5,02 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; A — 0,447 см²

2) потенциалы катодных пиков смещаются в область отрицательных потенциалов с увеличением скорости поляризации;

3) ток катодного пика пропорционален корню квадратному из скорости поляризации, поскольку при увеличении скорости поляризации в 2 раза ток возрастает в 1,4 раза.

В общем говоря, циклические вольтамперограммы расплава CsCl-HfCl₄ позволяют сделать вывод о необратимом характере электровосстановления процесса (3.50). Прямая пропорциональная зависимость тока пика от концентрации HfCl₄, по крайней мере, до значений $1 \cdot 10^{-4}$ моль/см³ и независимость потенциала пика от концентрации указывают на то, что необратимый электродный процесс не осложнён химическими реакциями в объёме расплава [42].

Разность потенциалов пика при различных скоростях поляризации для необратимого электрохимического восстановления определяется уравнением [43]

$$E_{n_2} - E_{n_1} = \frac{RT}{\alpha n_a F} \ln \left[\frac{v_1}{v_2} \right]^{1/2}, \quad (3.51)$$

где E_{n_1} и E_{n_2} — потенциал пика при скорости поляризации v_1 и v_2 соответственно; αn_a — произведение электрокинетического коэффициента переноса на число электронов в стадии, определяющей скорость электродного процесса.

Используя уравнение (3.51) и экспериментальные значения потенциалов пиков при скорости поляризации 0,2 и 0,5 В/с (см. рис. 3.17), находим, что αn_a равно 1,65. Полученное хорошо согласуется с параметром αn_a , найденным из данных по полуширине пиков [44]. Значения αn_a при скорости поляризации 1,0 В/с и температуре 973, 1023, 1073 К приведены в табл. 3.8.

Коэффициенты диффузии HfCl_6^{2-} рассчитывались по уравнению Делакса, справедливому для случая необратимого электрохимического процесса с выделением на катоде нерастворимого осадка [39]. Коэффициенты диффузии определяли в интервале температур 973–1123 К при скорости поляризации 1,0 В/с. Экспериментальные значения коэффициентов диффузии описываются эмпирическим уравнением

$$\lg D = -2,03 - \frac{2942}{T} \pm 0,02. \quad (3.52)$$

Коэффициенты диффузии при температуре 973, 1023, 1073 К приведены в табл. 3.8, с использованием этих значений рассчитывались гетерогенные

константы переноса заряда, отнесённые к потенциалу серебряного электрода (3.31). Константы скорости переноса заряда были рассчитаны и по уравнению Гохштейнов (3.32). Все кинетические параметры процесса электровосстановления сведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Кинетические параметры процесса $\text{HfCl}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Hf} + \text{Cl}^-$
($A = 0,29 \text{ см}^2$, $v = 1,0 \text{ В/с}$)

| Показатель | 973 К | 1023 К | 1073 К |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| Потенциал пика E_p , В | -1,397 | -1,374 | -1,356 |
| Ток пика $I_p \cdot 10^3$, А | 25,6 | 29,8 | 34,3 |
| Концентрация $C \cdot 10^5$, моль/см ³ | 3,63 | 3,59 | 3,49 |
| αn_a | 1,54 | 1,62 | 1,71 |
| Коэффициент диффузии $D \cdot 10^5$, см ² /с | 0,88 | 1,24 | 1,69 |
| Константа скорости $K_{\text{н}}^0$, см/с | | | |
| по (3.31) | $0,9 \cdot 10^{-13}$ | $1,5 \cdot 10^{-13}$ | $2,7 \cdot 10^{-13}$ |
| по (3.32) | $2,0 \cdot 10^{-13}$ | $3,5 \cdot 10^{-13}$ | $4,9 \cdot 10^{-13}$ |

3.3. Катодные процессы при электровосстановлении гафния в хлоридно-фторидных расплавах

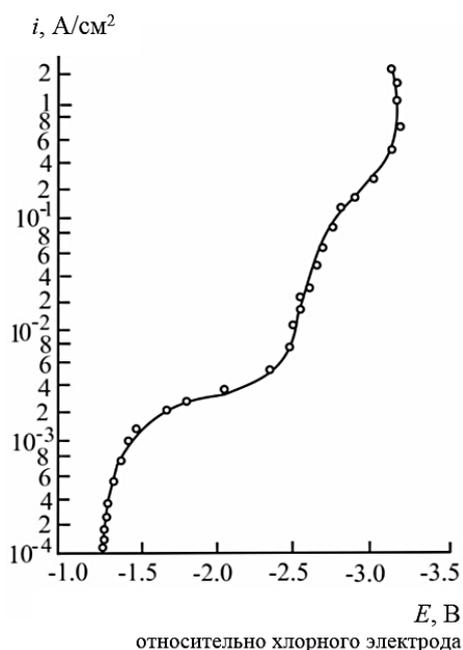


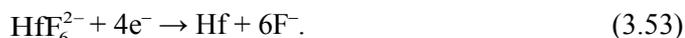
Рис. 3.18. Поляризация молибденового катода при 1073 К в расплаве NaCl-KCl, содержащем K_2HfF_6

В литературе мало работ, посвящённых изучению катодного процесса при электроосаждении гафния из хлоридно-фторидных расплавов [88–89]. Первые результаты по катодному восстановлению гафния в хлоридно-фторидных расплавах приведены в работе [88]. Методика съёмки поляризационных кривых, электрохимическая ячейка и электроды были такими же, как и в хлоридных расплавах.

Результаты измерения катодной поляризации работы [88] в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавкой 2,9 мас. % K_2HfF_6 приведены на рис. 3.18.

Сравнивая рис. 3.1 и 3.18, можем отметить, что в хлоридно-фторидных расплавах гафний выделяется на катоде при более отрицательных потенциалах, чем из чисто хлоридных расплавов. Остаточные токи, имеющиеся на вольтамперных кривых, относятся также к восстановлению примесей.

Из измерений равновесных потенциалов было установлено [88], что в расплавах с отношением $[F]/[Hf] > 6$ гафний находится в виде прочных комплексов HfF_6^{2-} , поэтому процесс разряда комплексов гафния в хлоридно-фторидных расплавах может быть записан следующим образом:



Коэффициенты диффузии комплексов HfF_6^{2-} определены в работе [61]. Гафний вводили в электролит в виде гексафторгафната калия. Расплав помещали в алундовый тигель. Катодная плотность тока при съёмках хронопотенциограмм составляла 0,2–0,4 А/см².

Установлено, что коэффициенты диффузии HfF_6^{2-} в расплаве хлоридов натрия и калия описываются эмпирическим уравнением

$$\lg D_{HfF_6^{2-}} = -2,02 - \frac{2790}{T} \pm 0,06. \quad (3.54)$$

В работе [89] исследованы катодные процессы при осаждении гафния на жидком цинковом катоде в хлоридно-фторидных расплавах. Эксперименты проводили при концентрации гексафторгафната калия 2,42 и 9,69 мас. % и содержании избыточного фтора 2,42 и 10 мас. % NaF. На поляризационных кривых авторами [89] наблюдались токи перезаряда четырёхвалентного гафния (рис. 3.19), однако не указано, конкретно какому процессу они отвечают. Отмечено лишь, что, в отличие от циркония, при электролизе хлоридно-фторидной ванны гафний не образует на катоде каких-либо осадков двойных солей низшей валентности.

О. Г. Циклаури с коллегами [90] предлагают следующий механизм электровосстановления комплексов гафния на фоне расплава NaCl-KCl:



По данным работы [90], электрохимически активными частицами (ЭХАЧ) являются молекулярные фториды, образующиеся в результате термической диссоциации фторидных комплексов. Однако молекулярные фториды имеют высокое давление пара, поэтому неясно, как предложенный механизм согласуется с известным фактом низкого давления пара в системе NaCl-KCl. Указывается [90], что при потенциалах первой волны образуется дифторид гафния, а реакция записывается с образованием растворимых комплексов.

Таким образом, единой точки зрения на механизм разряда гафния из хлоридно-фторидных расплавов нет.

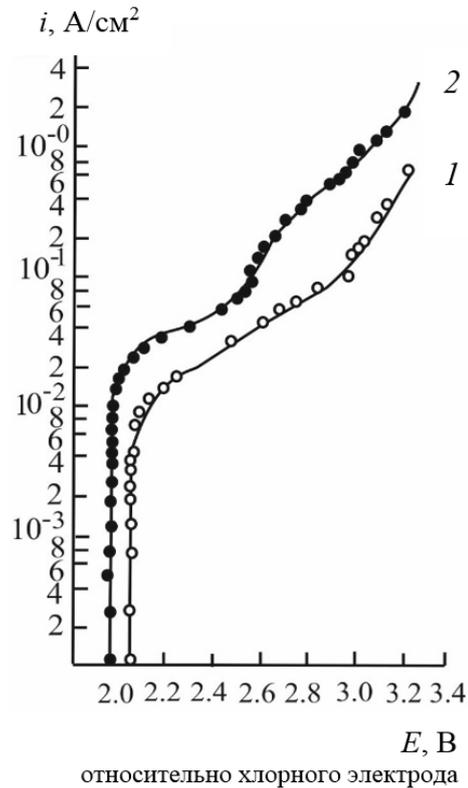


Рис. 3.19. Поляризация цинкового катода в эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с добавками (мас. %): 1 — 6 NaF, T — 1105 К; 2 — 2,42 NaF и 9,69 K_2HfF_6 , T — 1095 К

3.3.1. Катодный процесс при электролизе гексафторгафната калия в расплаве NaCl-KCl

Типичные вольтамперограммы расплава $NaCl-KCl-K_2HfF_6$ приведены на рис. 3.20 (кривые сняты через 30 с и смещены по оси токов). Нестационарные вольт-амперные кривые имели один чёткий пик при потенциале $-1,57$ В относительно серебряного электрода сравнения, отличались хорошей воспроизводимостью (рис. 3.20). Потенциостатический электролиз при потенциалах, отвечающих этой волне, по данным рентгенофазового анализа, приводит к образованию на катоде металлического гафния, что позволяет сделать заключение об одностадийном разряде комплексов HfF_6^{2-} по реакции (3.53). Были изучены зависимости тока пика и его потенциала от скорости поляризации и концентрации фторгафната калия [91, 92].

Наблюдалась прямо пропорциональная зависимость между током и концентрацией фторгафната калия (рис. 3.21). На рис. 3.22 приведены зависимости тока пика от скорости поляризации, представляющие собой прямые в координатах ток пика — корень квадратный из скорости поляризации, то есть значения $I_n/v^{1/2}$ остаются постоянными в интервале скорости поляризации 0,125–2,0 В/с. Прямо пропорциональная зависимость тока от концентрации фторгафната, а также постоянство значения $I_n/v^{1/2}$ указывает на то, что

электродный процесс не осложнён химическими реакциями в объёме расплава [42] и ни один из продуктов реакции (3.53) не адсорбируется на поверхности электрода [93]. Потенциал пика с увеличением концентрации фторгафната калия практически не менялся, а с ростом скорости поляризации становился всё более отрицательным (рис. 3.23).

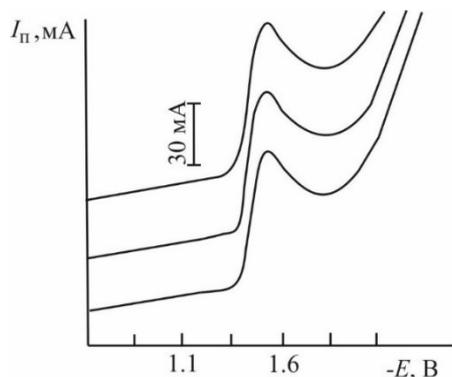


Рис. 3.20. Вольт-амперная кривая расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆. Скорость поляризации — 1,0 В/с; T — 1023 К; $C_{K_2HfF_6}$ — $2,06 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; A — 1,380 см²

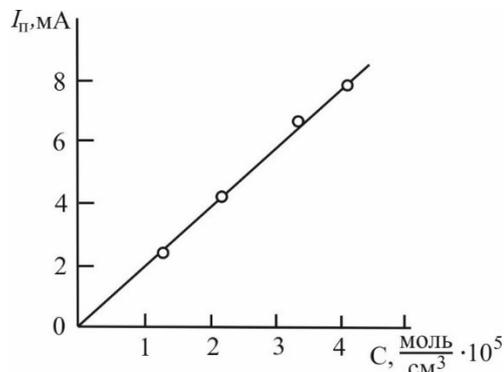


Рис. 3.21. Зависимость между силой тока и концентрацией фторгафната калия. T — 1023 К

Совокупность экспериментальных данных, полученных из нестационарных вольт-амперных измерений, позволяет сделать вывод, что электродный процесс (3.52) контролируется скоростью переноса заряда [42]. Х. Мацудой и Я. Аябе [44] показано, что для случая необратимого электрохимического восстановления разность потенциалов пика и полупика связана с параметром al_a простой зависимостью (3.27).

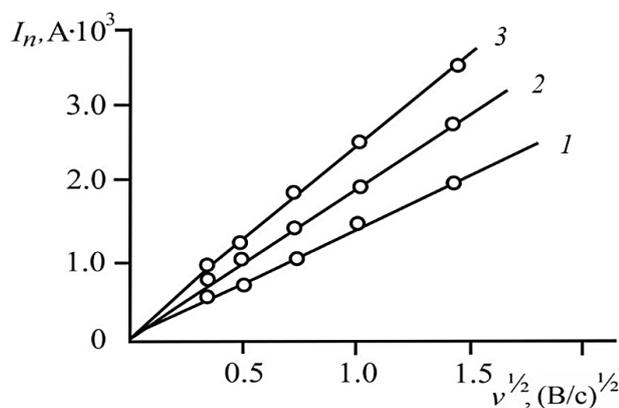


Рис. 3.22. Зависимость силы тока пика от скорости поляризации:
1 — $2,06 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 2 — $2,81 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; 3 — $3,62 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. T — 1023 К

Значения al_a могут быть также определены по угловому коэффициенту (K) прямой в координатах $E_p = \lg v$ из уравнения (3.27), согласно рис. 3.23, при температуре 1023 К, $K = 0,059$, тогда

$$\alpha n_{\alpha} = \frac{2,303RT}{2\alpha n_{\alpha}F} = \frac{0,203}{2 \cdot 0,039} = 1,72. \quad (3.60)$$

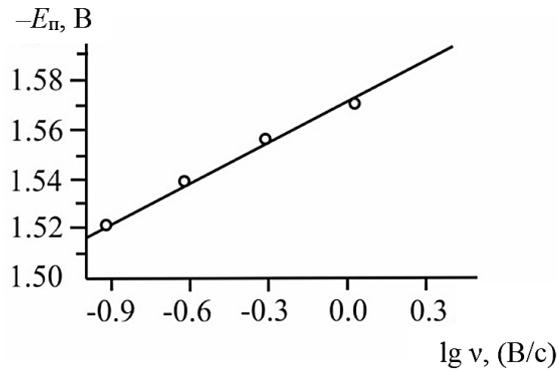


Рис. 3.23. Зависимость потенциала пика от скорости поляризации.
 T — 1023 К; $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6}$ — $2,06 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

Таблица 3.9

Значение αn_{α} реакции восстановления $\text{HfF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Hf} + 6\text{F}^-$

| Скорость поляризации v , В/с | 973 К | | 1023 К | | 1073 К | |
|--------------------------------|---|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Значения αn_{α} по зависимости | | | | | |
| | Мацуды — Аябе | $E_p - \lg v$ | Мацуды — Аябе | $E_p - \lg v$ | Мацуды — Аябе | $E_p - \lg v$ |
| 0,125 | 1,86 | 1,64 | 1,99 | 1,72 | 2,12 | 1,85 |
| 0,250 | 1,82 | | 1,88 | | 1,97 | |
| 0,500 | 1,57 | | 1,66 | | 1,79 | |
| 1,0 | 1,43 | | 1,47 | | 1,53 | |
| 2,0 | 1,41 | | 1,49 | | 1,53 | |

Показатели произведения электрокинетического коэффициента переноса на число электронов при разной температуре и скорости поляризации приведены в табл. 3.9. Используя значения αn_{α} (табл. 3.9), можем определить коэффициенты диффузии гафния в изученном расплаве. Для случая необратимого электрохимического процесса с выделением на электроде нерастворимого осадка справедливо уравнение Деллахея (3.29).

Коэффициенты диффузии определяли в интервале температур 973–1073 К при скорости поляризации 1,0 В/с. Экспериментальные величины в координатах $\lg D - 1/T$ хорошо укладываются на прямую, описываемую следующим эмпирическим уравнением, полученным с использованием метода наименьших квадратов [92]:

$$\lg D = -2,14 - \frac{2583}{T} \pm 0,003. \quad (3.61)$$

Определённые экспериментально значения коэффициентов диффузии сравнивали с приведёнными в работе [88] (табл. 3.10).

С использованием значений коэффициентов диффузии определяли гетерогенные константы скорости переноса заряда, отнесённые к потенциалу электрода сравнения по уравнению (3.31). Константа скорости переноса заряда рассчитана также по уравнению Гохштейнов (3.32). Все электрокинетические параметры процесса электровосстановления (3.53) сведены в табл. 3.11.

Таблица 3.10

Коэффициенты диффузии комплексов гафния в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆

| Температура, К | Коэффициенты диффузии, см ² /с·10 ⁵ | | Энергия активации процесса диффузии, кДж/моль | |
|----------------|---|------------------|---|------------------|
| | Данные работы [88] | Наши данные [92] | Данные работы [88] | Наши данные [92] |
| 973 | 1,30 | 1,60 | 53,4 | 49,4 |
| 1023 | 1,79 | 2,16 | | |
| 1073 | 2,40 | 2,84 | | |

Таблица 3.11

Кинетические параметры процесса
 $\text{HfF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Hf} + 6\text{F}^-$ ($A = 1,380 \text{ см}^2$, $v = 1,0 \text{ В/с}$)

| Потенциал пика E_p , В | Ток пика I_p , А·10 ³ | Концентрация C , моль/см·10 ⁵ | αn_a | Коэффициенты диффузии, см ² /с·10 ⁵ | Константы скорости K_m^0 , см/с | |
|--------------------------|------------------------------------|--|--------------|---|-----------------------------------|----------------------|
| | | | | | по (3.31) | по (3.32) |
| Температура 973 К | | | | | | |
| -1,568 | 92 | 2,11 | 1,43 | 1,60 | $3,6 \cdot 10^{-14}$ | $8,6 \cdot 10^{-14}$ |
| Температура 1023 К | | | | | | |
| -1,574 | 103 | 2,06 | 1,47 | 2,16 | $7,1 \cdot 10^{-14}$ | $1,6 \cdot 10^{-13}$ |
| Температура 1073 К | | | | | | |
| -1582 | 116 | 2,03 | 1,53 | 2,84 | $8,8 \cdot 10^{-14}$ | $2,0 \cdot 10^{-13}$ |

Одностадийный четырёхэлектронный механизм восстановления гафния в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆, установленный с помощью электрохимических измерений, подтверждается и коррозионными испытаниями гафния в расплавах системы NaCl-KCl-K₂HfF₆ [94, 95].

Таким образом, исследование электровосстановления HfF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl позволило однозначно выяснить его механизм и определить кинетические параметры электродного процесса.

В предыдущем разделе установлен одностадийный необратимый разряд комплексов HfF_6^{2-} в расплаве хлорида цезия [86, 87]. Используя представление Люкса [96] о кислотно-основных свойствах, можем сделать следующий вывод о том, что повышение основности расплава за счёт изменения анионного или катионного состава приводит к переходу от двустадийного (по два электрона на каждой стадии) процесса в расплаве NaCl-KCl-HfCl₄ [65] к одностадийному необратимому в расплавах CsCl-HfCl₄ [87] и NaCl-KCl-K₂HfF₆ [92].

3.3.2. Катодный процесс в расплаве NaCl-KCl-CsCl-K₂HfF₆

Типичные вольтамперограммы расплава NaCl-KCl-CsCl эвтектического состава, содержащего фторгафнат калия, приведены на рис. 3.24 [97].

Нестационарные вольт-амперные кривые имели один чёткий пик при потенциале $-1,67$ В относительно серебряного электрода сравнения и хорошо воспроизводились. Один чёткий пик растворения металлического гафния до Hf(IV) наблюдается и на циклической вольт-амперной кривой (рис. 3.25). Потенциостатический электролиз при потенциалах, отвечающих единственной волне, по данным рентгенофазового анализа, приводит к образованию на катоде металлического гафния, что позволяет сделать вывод, как и в случае расплава NaCl-KCl, об одностадийном разряде комплексов HfF_6^{2-} до металла.

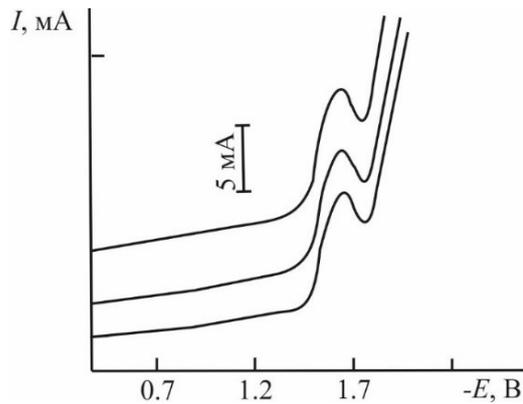


Рис. 3.24. Вольт-амперные кривые расплава NaCl-KCl-CsCl-K₂HfF₆:
 $T = 1023$ К; $\nu = 1,0$ В/с; $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6} = 2,18 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $A = 0,202$ см².
Кривые сняты с интервалом 30 с и смещены по оси токов

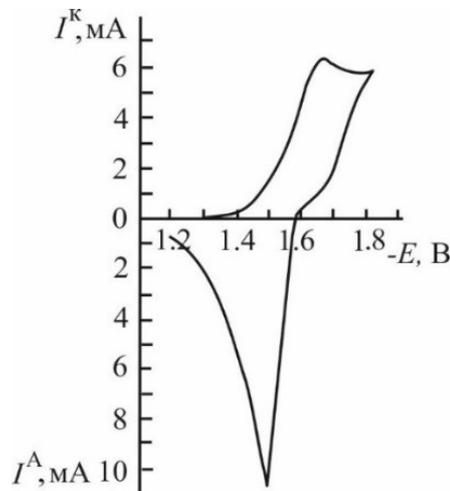


Рис. 3.25. Циклическая вольтамперограмма расплава NaCl-KCl-CsCl-K₂HfF₆.
 $T = 1073$ К; $\nu = 1,0$ В/с; $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6} = 2,12 \cdot 10^{-5}$ моль/см³; $A = 0,202$ см²

Критерии, необходимые для определения стадии, лимитирующей протекание электродного процесса, приведены на рис. 3.26–3.28. Наблюдалась

прямая пропорциональная зависимость между током пика и концентрацией фторгафната калия (рис. 3.26). Зависимости тока пика от скорости поляризации представляют собой прямые в координатах ток пика — корень квадратный из скорости поляризации, то есть значения $I_{\text{п}}/v^{1/2}$ остаются постоянными в интервале скорости поляризации 0,125–2,0 В/с (рис. 3.27).

Прямо пропорциональная зависимость тока от концентрации K_2HfF_6 , а также постоянство значений $I_{\text{п}}/v^{1/2}$ указывают на то, что электродный процесс не осложнён химическими реакциями в объёме расплава. Потенциал пика с увеличением концентрации фторгафната калия практически не менялся, а с ростом скорости поляризации становился все более отрицательным (рис. 3.28).

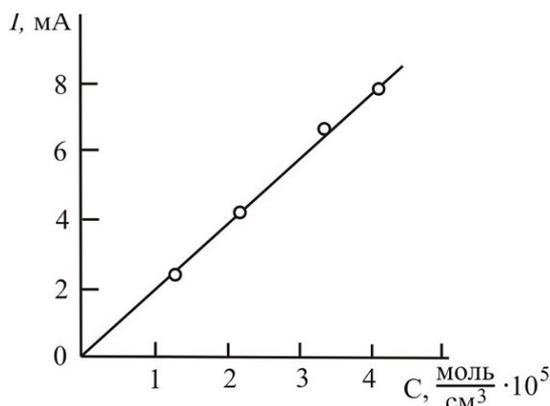


Рис. 3.26. Зависимость между силой тока пика и концентрацией гексафторгафната калия в расплаве $\text{NaCl-KCl-CsCl-K}_2\text{HfF}_6$. T — 1073 К; v — 1,0 В/с; A — 0,202 см²

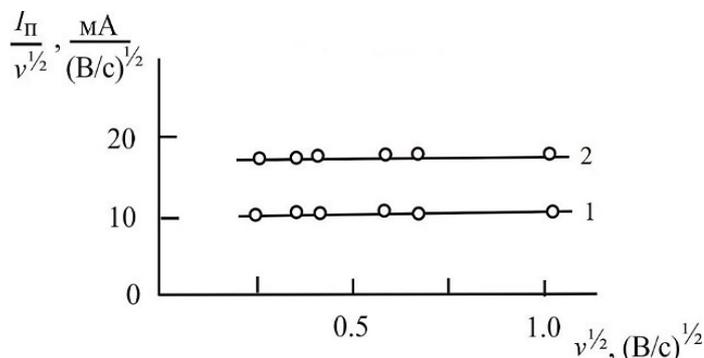


Рис. 3.27. Зависимость $I_{\text{п}}/v^{1/2} - v^{1/2}$ электровосстановления комплексов гафния HfF_6^{2-} в расплаве $\text{NaCl-KCl-CsCl-K}_2\text{HfF}_6$: $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6}$ — $2,14 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (1); $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6}$ — $3,48 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ (2); T — 1023 К; A — 0,202 см²

Совокупность полученных диагностических критериев (рис. 3.26–3.28) позволяет заключить, что электродный процесс (3.53) в расплаве NaCl-KCl-CsCl контролируется скоростью переноса заряда. Значения электрокинетического коэффициента на число электронов в стадии, определяющей скорость электродного процесса, находились по уравнению Мацуды — Аябе (3.26).

Значения an_{α} рассчитывались также по угловому коэффициенту (K) прямой в координатах $E_{\text{п}} - \lg v$ с использованием уравнения (3.27).

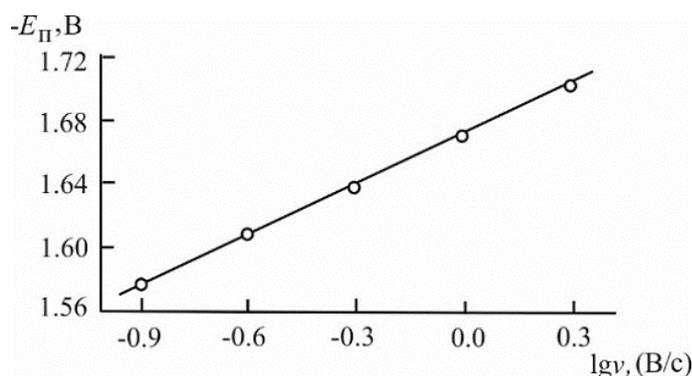


Рис. 3.28. Зависимость потенциала пика от скорости поляризации.
 T — 1073 К; $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6}$ — $2,12 \cdot 10^{-5}$ моль/см³

Согласно рис. 3.28, при температуре 1073 К угловой коэффициент равен 0,072, тогда

$$an_\alpha = \frac{2,303RT}{2KF} = \frac{0,213}{2 \cdot 0,072} = 1,48. \quad (3.62)$$

Показатели произведения электрокинетического коэффициента переноса на число электронов при разной температуре и скорости поляризации приведены в табл. 3.12.

Таблица 3.12

Значения an_α в реакции восстановления $\text{HfF}_6^{2-} + 4e^- \rightarrow \text{Hf} + 6\text{F}^-$

| Скорость поляризации v , В/с | 973 К | | 1023 К | | 1073 К | |
|--------------------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| | $E_p - E_{p/2}$ | $E_p - \lg v$ | $E_p - E_{p/2}$ | $E_p - \lg v$ | $E_p - E_{p/2}$ | $E_p - \lg v$ |
| 0,125 | 1,46 | 1,36 | 1,52 | 1,44 | 1,58 | 1,48 |
| 0,25 | 1,43 | | 1,48 | | 1,53 | |
| 0,50 | 1,37 | | 1,41 | | 1,47 | |
| 1,0 | 1,33 | | 1,38 | | 1,45 | |
| 2,0 | 1,32 | | 1,38 | | 1,44 | |

Коэффициенты диффузии рассчитывались по уравнению Делакхея (3.28), справедливому для случая необратимого электрохимического процесса. Экспериментальные величины в координатах $\lg D - 1/T$ хорошо укладываются на прямую, которая аппроксимируется следующим уравнением

$$\lg D = -1,85 - \frac{3182}{T} \pm 0,04. \quad (3.63)$$

Все кинетические параметры процесса электровосстановления (3.53) сведены в табл. 3.13.

Сравнивая кинетические параметры электровосстановления HfF_6^{2-} (табл. 3.11 и 3.13), можем сделать вывод: появление во второй координационной сфере крупных катионов цезия влияет как на термодинамику — потенциал процесса,

так и на кинетические параметры электровосстановления HfF_6^{2-} (гетерогенная константа скорости переноса заряда) [97].

Таблица 3.13

Кинетические параметры процесса электровосстановления HfF_6^{2-}
в расплаве NaCl-KCl-CsCl ($A = 0,202 \text{ см}^2$, $v = 1,0 \text{ В/с}$)

| Показатель | 973 К | 1023 К | 1073 К |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|
| Потенциал пика E_p , В | -1,681 | -1,677 | -1,671 |
| Ток пика I_p , $\text{А} \cdot 10^3$ | 9,4 | 11,0 | 12,8 |
| Концентрация C , $\text{моль/см} \cdot 10^5$ | 2,12 | 2,18 | 2,14 |
| al_a | 1,33 | 1,38 | 1,45 |
| Коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с} \cdot 10^5$ | 0,76 | 1,09 | 1,53 |
| Константа скорости K_n^0 , см/с | | | |
| по (3.31) | $2,6 \cdot 10^{-14}$ | $4,8 \cdot 10^{-14}$ | $6,2 \cdot 10^{-14}$ |
| по (3.32) | $6,2 \cdot 10^{-14}$ | $1,1 \cdot 10^{-13}$ | $1,4 \cdot 10^{-13}$ |

3.4. Электровосстановление гафния во фторидных расплавах

Принято считать, что гафний так же, как и в хлоридно-фторидных расплавах, восстанавливается в одну четырёхэлектронную стадию $\text{Hf(IV)} \rightarrow \text{Hf}$ [98–99]. Такое заключение основывается на патентах Г. Мэллорса и С. Сендероффа [100–101], где в качестве растворителя использовалась эвтектическая смесь фторидов лития, натрия и калия, а металлосодержащий компонент вводился в расплав в виде тетрафторида гафния или гексафторгафната калия. Однако вывод об одностадийном механизме электровосстановления гафния в работах [100–101], по-видимому, базируется на технологических показателях процесса электроосаждения, поскольку данных по электрохимическому исследованию катодного восстановления гафния во фторидных расплавах нет.

При исследовании электровосстановления K_2HfF_6 в расплаве эвтектики фторидов Na-KF на вольт-амперных кривых нами наблюдалась одна волна, причем чётко потенциал пика удаётся фиксировать лишь на дифференциальных кривых, вследствие близости потенциалов разряда гафния и щелочных металлов. Кинетические параметры процесса (3.53) в данном случае не определялись, так как для корректного их определения необходимо учитывать и разряд щелочных металлов.

3.5. Электровосстановление гафния в оксихлоридных и оксифторидных расплавах

Сведения об электрохимическом поведении в данных солевых расплавах отсутствуют, по-видимому, из-за очень низкой растворимости, о чём будет сказано ниже. В то же время знание влияния анионов кислорода на механизм электровосстановления комплексов гафния очень важно для процесса электролиза расплава.

В наших опытах кислород вводился в расплав в виде оксидов кальция или бария. Известно, что эти оксиды, введённые в небольших количествах, растворимы в хлоридных расплавах и полностью диссоциированы, поэтому являются строго дозированной добавкой ионов кислорода [102].

Введение анионов кислорода в расплав NaCl-KCl-HfCl_4 не приводит к появлению дополнительных волн на вольт-амперной кривой, но вызывает уменьшение высоты волн электровосстановления гафния. Наконец, при молярном отношении оксида кальция к тетрахлориду гафния, близком к единице, на вольт-амперной кривой волны электровосстановления гафния не фиксируются, а концентрация гафния в расплаве отвечает следовым количествам, что указывает на низкую растворимость оксихлоридных соединений гафния [65].

Введение анионов кислорода в расплавы $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) без добавок и с добавками анионов фтора 5 и 10 мас. % NaF в виде оксидов бария или кальция приводит к постепенному уменьшению концентрации гексафторгафната калия в расплаве. Высота пика электровосстановления HfF_6^{2-} до металла уменьшается и, при определённых соотношениях CaO к K_2HfF_6 , вовсе не фиксируется на вольтамперограммах. Концентрация гафния в расплавах без добавок NaF составляет 0,002–0,003 мас. % HfO_2 , а с добавками 0,006–0,008 мас. % HfO_2 [102]. Таким образом, в данных электролитах образуются малорастворимые оксифторидные соединения, причём их растворимость несколько возрастает с добавками NaF .

Необходимо отметить, что в донном осадке рентгенофазовым анализом идентифицируются не оксифторидные соединения, а HfO_2 . По-видимому, образующиеся оксифторидные соединения термически неустойчивы и при температурах эксперимента разлагаются с образованием диоксида гафния.

Важным выводом проведённых исследований является то, что солевые ванны, содержащие тетрахлорид гафния или гексафторгафнаты щелочных металлов, при попадании в них кислорода не образуют растворимых оксосоединений, которые могли бы участвовать в катодном процессе и загрязнять гафний кислородом [65, 102].

Вероятно, этим фактом объясняется правильный вывод о механизме катодного восстановления HfF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl , несмотря на использование в работах [88, 89] кварцевого и алундового контейнеров, поскольку они взаимодействуют с солевыми расплавами, содержащими гексафторгафнат калия.

3.6. Коэффициенты диффузии комплексов гафния

Изучение переноса вещества в расплавленных электролитах представляет интерес как для кинетики электродных процессов и строения расплавов, так и для определения оптимальных условий электролиза поливалентных металлов.

Известно, что при определении коэффициентов диффузии в расплавленных солях довольно часто наблюдаются значительные расхождения между значениями коэффициентов диффузии, полученными разными методами [74]. Нами коэффициенты диффузии комплексов гафния определены методом линейной вольтамперометрии. Большая часть экспериментальных значений коэффициентов диффузии в солевых расплавах получена хронопотенциометрическим методом. Вольтамперометрический метод, по-нашему мнению, имеет преимущества

перед хронопотенциометрическим, поскольку при последнем очень часто имеются трудности в нахождении переходного времени.

В работе [103] при изучении процесса диффузии ионов серебра в расплаве $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ при использовании платинового микроэлектрода (площадь $1 \cdot 10^{-2}$ см^2) между значениями коэффициентов диффузии, полученными методами ХП и ЛВА, наблюдались существенные различия (в 2,5 раза). По мнению авторов [103], они обусловлены искажением реальной рабочей поверхности микроэлектрода из-за образования дендритов серебра.

В исследовании [104] показано, что применение платинового макрокатода (площадь 0,48 см^2) позволяет значительно уменьшить ошибку, связанную с определением рабочей поверхности катода, и достичь хорошо согласующихся значений коэффициентов диффузии. Аналогичные результаты получены и в нашей работе [105], где при использовании макрокатода (площадь 0,26–0,42 см^2) коэффициенты диффузии Cr(III) и Cr(II) в расплаве NaCl-KCl , рассчитанные методом ЛВА, хорошо согласуются со значениями, установленными методами ХП и реверсивной хронопотенциометрии.

В предыдущих подглавах нами экспериментально определены коэффициенты диффузии комплексов гафния в эквимольной смеси NaCl-KCl , в расплаве CsCl и эвтектической смеси NaCl-KCl-CsCl . В то же время большое внимание исследователей привлекает возможность расчёта коэффициентов диффузии, к сожалению, на сегодняшний день для этого нет общепризнанного уравнения, полученного исходя из модели строения расплавленных ионных жидкостей.

По-видимому, первым уравнением, предложенным для расчёта коэффициентов диффузии в расплавленных солях [106] является уравнение Стокса — Эйнштейна, которое связывает коэффициент диффузии с вязкостью расплава простым соотношением

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot r_k \cdot \eta}, \quad (3.64)$$

где k — постоянная Больцмана; r_k — радиус диффундирующего катиона; η — вязкость среды.

Уравнение Стокса — Эйнштейна строго применимо к диффузии частицы радиуса r в среде с вязкостью η , если среда воспринимается этой частицей как непрерывная, то есть когда радиус значительно превышает размеры частиц среды.

Анализ экспериментальных данных [107] показывает: для многозарядных ионов ($Z \geq 2$) расчётный коэффициент диффузии больше экспериментального, если в уравнении использовать радиус голого катиона, и меньше экспериментального, если считать, что ионы движутся в виде неразрушаемых комплексных анионов, а радиус такого комплексного аниона:

$$r_A = r_k + r_x, \quad (3.65)$$

где r_x — радиус лиганда.

Многочисленными работами по экспериментальному определению коэффициентов диффузии показано, что уравнение Стокса — Эйнштейна позволяет оценить правильно лишь порядок величины коэффициентов диффузии и плохо описывает их изменения в зависимости от состава соли растворителя и заряда диффундирующей частицы.

В работе [108] предложена поправка, учитывающая прочность комплексных группировок через отношение заряда к радиусу центрального иона по уравнению

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot r_k \cdot \eta} \cdot \left[\frac{2r_k}{\sqrt{z^3}} \right]^{1/2}. \quad (3.66)$$

Данная поправка является эмпирической, и каких-либо модельных соображений относительно неё не высказывалось.

В работе [109] с точки зрения, что движение ионов в расплавленных солях можно отождествлять с движением частиц в сплошной среде, поскольку мощное силовое поле, в котором находится ион, уподобляет его окружение сплошной среде, и с учётом величины времени релаксации атмосферы противоионов вокруг перемещающегося иона получено уравнение для трансляционного переноса, например, комплексного иона:

$$D = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i + (q_i^2 \cdot q_j^2 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{m_j}) / (6\epsilon \cdot r_2^2 \cdot e^2 \sqrt{kT})}, \quad (3.67)$$

где r_i и q_i — радиус и заряд соответственно дрейфующего комплексного иона $[\text{MeX}_n]^{(n-K)-}$; q_j и m_j — заряд и масса катиона во второй координационной сфере; ϵ — диэлектрическая постоянная среды, в которой находятся свободные катионы соли-растворителя вперемешку с вакансиями, окружающими комплексные ионы; e — заряд электрона.

Необходимо отметить, что для расплавленных солей нет экспериментальных значений диэлектрических постоянных, поэтому диэлектрическую постоянную среды рассчитывают из поляризуемости ионов [110].

Расчёт по уравнению (3.67) даёт, как правило, несколько заниженные значения коэффициентов диффузии по сравнению с экспериментальными, расчёт по уравнениям (3.64, 3.66, 3.67) показывает, что коэффициенты диффузии возрастают в ряду от хлорида натрия к хлориду цезия, а экспериментальные уменьшаются [111]. Это связано с тем, что при выводе уравнений учитывается только сопротивление жидкости трансляционному переносу комплексных группировок. В то же время из автокомплексной модели расплавленных солей [109, 110] следует, что, наряду с трансляционным переносом движение происходит и по механизму «перескока» перехода диффундирующего катиона из одной комплексной группировки в другую и вклад которого уменьшается по мере возрастания относительной прочности комплекса.

В работе [112] предложено в уравнение (3.67) ввести эмпирический множитель, учитывающий прочность образующихся комплексов:

$$\Delta = \frac{m \cdot r^1}{r \cdot |\Delta H|} 10^2, \quad (3.68)$$

где ΔH — энтальпия образования хлорида исследуемого металла в данном растворителе, ккал/моль; m — координационное число комплекса; r^1 — радиус центрального катиона; r — радиус соли-растворителя.

Уравнение (3.67) с учётом эмпирического множителя (3.68) имеет следующий вид:

$$D_i = \frac{kT}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i + \frac{q_i^2 \cdot q_j^2 \cdot \sqrt{2\pi} \cdot \sqrt{m_j}}{6\epsilon \cdot r_2^2 \cdot e^2 \cdot \sqrt{kT}}} \cdot \frac{m \cdot r^1}{r \cdot |\Delta H|} \cdot 10^2. \quad (3.69)$$

В работах [113–115] установлена корреляция коэффициентов диффузии от обратной величины радиуса катиона соли-растворителя ($1/r_{R^+}$) и ионным моментом диффузанта (отношение заряда к радиусу Z/r) в расплавленных хлоридах щелочных металлов. При постоянной температуре значения коэффициентов диффузии уменьшаются в ряду от NaCl к CsCl и между значениями $D_{Me^{z+}}$ и $1/r_{R^+}$ имеет место линейная зависимость и её можно использовать для оценки $D_{Me^{z+}}$ в тех хлоридах щелочных металлов или их смесях, в которых они не определены экспериментально.

Исследователи [116] на основе анализа большого массива экспериментальных значений коэффициентов диффузии получили эмпирические уравнения изменения коэффициентов диффузии от ионного момента диффузанта и температуры в интервале 1000–1100 К в следующих галогенидах щелочных металлов, см²/с:

NaCl

$$D = \left[\frac{145,44 - 132490/T + (6,84 - 6606/T)Z/r}{1 + (1,46 - 1320/T)Z/r} \pm 0,07 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (3.70)$$

NaCl-KCl

$$D = \left[\frac{105,57 - 84630/T + (5,56 - 5280/T)Z/r}{1 + (0,77 - 470/T)Z/r} \pm 0,67 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (3.71)$$

KCl

$$D = \left[\frac{-351,39 + 461290/T - (10,16 - 12600/T)Z/r}{1 - (11,12 - 13200/T)Z/r} \pm 0,47 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (3.72)$$

CsCl

$$D = \left[\frac{275,27 - 265020/T - (0,043 + 1209/T)Z/r}{1 + (2,92 - 2780/T)Z/r} \pm 0,33 \right] \cdot 10^{-5}. \quad (3.73)$$

Установленные корреляционные соотношения в работе [116] предлагается использовать в указанных растворителях для оценки коэффициентов диффузии катионов других металлов, которые не были измерены экспериментально.

Коэффициенты диффузии Hf(IV) и Hf(II), рассчитанные по уравнениям (3.64, 3.66, 3.67, 3.70–3.73), и экспериментальные значения, полученные нами в расплавах NaCl-KCl и CsCl, приведены в табл. 3.14. При расчётах использовались данные по плотности солевых расплавов [117], вязкости [118], по энтальпии образования дихлорида и тетрахлорида гафния в галогенидах щелочных металлов [119].

Как видно из табл. 3.14 экспериментальные значения коэффициентов диффузии в расплаве NaCl-KCl [120] хорошо согласуются с рассчитанными по уравнению (3.71). Поэтому для определения коэффициентов диффузии в индивидуальных расплавах NaCl и KCl при температурах выше температуры плавления и до 1100 К без большой погрешности могут использоваться зависимости (3.70, 3.72).

Таблица 3.14

Экспериментальные [120] и рассчитанные величины коэффициентов диффузии ($D \cdot 10^5$ см²/с) в расплавленных хлоридах щелочных металлов при температуре 1100 К

| Диффузانت | Расплав | Уравнения | | | | Эксперимент |
|-----------|----------|-----------|--------|--------|-------------|-------------|
| | | (3.64) | (3.66) | (3.67) | (3.70–3.73) | |
| Hf(IV) | NaCl | 7,48 | 3,38 | 3,74 | 4,8 | – |
| | NaCl-KCl | 9,14 | 4,12 | 3,24 | 3,8 | 3,99 |
| | KCl | 9,83 | 4,44 | 2,81 | 3,3 | – |
| | CsCl | 12,0 | 5,44 | 1,95 | 1,6 | 1,97 |
| Hf(II) | NaCl | 6,04 | 5,11 | 5,92 | 6,7 | – |
| | NaCl-KCl | 7,38 | 6,24 | 5,20 | 5,8 | 5,82 |
| | KCl | 7,94 | 6,71 | 4,49 | 5,5 | – |
| | CsCl | 9,73 | 8,22 | 3,19 | 3,8 | – |

Наблюдаемая диффузия включает в себя, по крайней мере, два слагаемых — трансляционный и перескоковый механизмы:

$$D = D_{т.п} + D_{п.} \quad (3.74)$$

Коэффициент диффузии за счёт трансляционного переноса может быть рассчитан по уравнению (3.4). Теория абсолютных скоростей реакций даёт для активационной диффузии частиц, происходящей по механизму перескока, уравнение [109]

$$D_i^{неп} = 2,78\lambda_i^2 \cdot \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{R}\right) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right), \quad (3.75)$$

где h — постоянная Планка.

В него входят три структурно зависимые величины: длина элементарного шага диффундирующей частицы (λ_i), энтропия (ΔS) и энергия активации процесса диффузии (ΔE). Однако эти величины оценить трудно, поэтому в работе [121] для оценки составляющей, связанной с перескоковым механизмом, было введено эмпирическое уравнение

$$D_{п.} = \frac{6,0 \cdot 10^{-3}}{100 + \Delta U} \left[\frac{2}{r_{R^+}} - 1 \right], \quad (3.76)$$

где ΔU — величина, характеризующая изменение энергии связи комплексов с радиусом катионов щелочных металлов солевой среды.

Как следует из работы [119], ΔU для комплексов Hf(IV) и Hf(II) составляет 82,7 и 29,3 ккал/моль соответственно. Рассчитанные по уравнениям (3.67, 3.76) и экспериментальные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 3.15.

Как видно из таблицы, для комплексов Hf(IV) сумма $D_{т.п} + D_{п.}$ даёт значения, хорошо согласующиеся с экспериментальными в расплавах NaCl-KCl, CsCl и рассчитанные по уравнениям (3.71–3.73) в NaCl и KCl. Согласование результатов для комплексов Hf(II) значительно хуже. При переходе от хлорида натрия к хлориду цезия вклад перескоковой составляющей сильно уменьшается, так,

в расплаве NaCl для комплексов Hf(IV) он составляет 71,3 %, а CsCl — 35,5 %. Данное изменение обусловлено упрочнением хлоридных комплексов гафния за счёт снижения контрполяризующего действия катионов второй координационной сферы.

Таблица 3.15

Экспериментальные [120] и рассчитанные величины коэффициентов диффузии ($D \cdot 10^5$ см²/с) в расплавленных хлоридах щелочных металлов при температуре 1100 К

| Диффузонт | NaCl | | | NaCl-KCl | | |
|-----------|------------------|--------------|------------|------------------|--------------|-----------|
| | $D_{т.п}$ (3.67) | D_n (3.76) | D (3.70) | $D_{т.п}$ (3.67) | D_n (3.76) | D эксп. |
| Hf(IV) | 1,59 | 3,42 | 4,8 | 1,66 | 2,40 | 3,99 |
| Hf(II) | 1,61 | 4,83 | 6,7 | 1,66 | 3,39 | 5,80 |
| | KCl | | | CsCl | | |
| | $D_{т.п}$ (3.67) | D_n (3.76) | D (3.72) | $D_{т.п}$ (3.67) | D_n (3.76) | D эксп. |
| Hf(IV) | 1,72 | 1,65 | 3,3 | 1,49 | 0,70 | 1,97 |
| Hf(II) | 1,71 | 2,33 | 5,5 | 1,48 | 0,98 | 3,80* |

* Расчёт по уравнению (3.73).

В исследовании [122] для определения в расплавленных солях коэффициентов диффузии за счёт трансляционного переноса (коллективная составляющая диффузии) было использовано уравнение Фишера [123], полученное для коллективной составляющей самодиффузии в жидких металлах:

$$D_{\text{кол.}} = \frac{kT \cdot \sqrt{G \cdot \rho}}{16\pi \cdot \eta^2}, \quad (3.77)$$

где ρ — плотность; η — вязкость; G — высокочастотный модуль сдвига.

Высокочастотный модуль сдвига можно оценить по уравнению

$$G = \rho \cdot U^2, \quad (3.78)$$

где U — скорость ультразвука в диффузионной сфере.

Для расчёта использовались значения скорости ультразвука в галогенидах щелочных металлов, полученные в работе [124]. Не трудно видеть из уравнения (3.78), что коллективная составляющая диффузии является гидродинамической характеристикой данного растворителя, вследствие этого её величина будет одинаковой как для само-, так и для гетеродиффузии. Из расчёта по уравнению (3.78) имеем следующие значения коллективной составляющей диффузии, см²/с: NaCl — $0,46 \cdot 10^{-5}$; NaCl-KCl — $0,64 \cdot 10^{-5}$; KCl — $0,69 \cdot 10^{-5}$; CsCl — $1,19 \cdot 10^{-5}$. Использование данных результатов приводит к значительному расхождению экспериментальных и расчётных значений коэффициентов диффузии.

Таким образом, проведённые исследования показывают, что для определения коэффициентов диффузии Hf(IV) в индивидуальных расплавах NaCl и KCl в интервале температуры плавления и до 1100 К можно использовать уравнения (3.70, 3.72), а для уточнения коэффициентов диффузии Hf(II) необходимо

экспериментальное исследование. Оценён вклад в значения коэффициентов диффузии Hf(IV) и Hf(II) трансляционной и перескоковой составляющих.

При добавлении в расплав NaCl-KCl небольших количеств NaF ($[F]/[Hf] = 6$), когда физико-химические параметры среды заметно не изменяются, а гафний связан во фторидный HfF_6^{2-} и хлоридно-фторидный HfF_5Cl^{2-} комплексы [92, 125], коэффициенты диффузии Hf(IV) заметно уменьшаются, что связано с изменением состава первой координационной сферы — замены анионов хлора на более сильные лиганды анионы фтора, которые образуют с гафнием более прочные комплексы, что снижает вклад перескоковой составляющей [109] в значения коэффициентов диффузии.

Ещё меньшие значения коэффициентов диффузии получены для комплексов HfF_6^{2-} в эвтектической смеси NaCl-KCl-CsCl [97]. В данном случае уменьшение уже вызвано влиянием второй координационной сферы. Снижение контрполяризующего воздействия катионов второй координационной сферы за счёт появления в ней крупных катионов цезия приводит к упрочнению связей гафний-фтор, что ведёт к уменьшению перескоковой составляющей и значений коэффициентов диффузии.

3.7. Гетерогенные константы скорости переноса заряда комплексов гафния

Таблица 3.16

Гетерогенные константы скорости переноса заряда комплексов гафния в солевых расплавах

| Температура, К | C , моль/см ³ ·10 ⁵ | E_p , В | αn_a | Коэффициенты диффузии D , см ² /с·10 ⁻⁵ | Константы скорости переноса заряда, K_{th}^0 , см/с | |
|---|---|-----------|--------------|---|---|----------------------|
| | | | | | по (3.31) | по (3.32) |
| NaCl-KCl-HfCl₂ | | | | | | |
| 973 | 3,05 | 1,245 | 1,45 | 3,35 | $7,9 \cdot 10^{-12}$ | $1,9 \cdot 10^{-11}$ |
| 1023 | 3,00 | 1,224 | 1,48 | 4,23 | $2,4 \cdot 10^{-11}$ | $5,6 \cdot 10^{-11}$ |
| 1073 | 2,94 | 1,214 | 1,52 | 5,23 | $4,8 \cdot 10^{-11}$ | $1,1 \cdot 10^{-10}$ |
| CsCl-HfCl₄ | | | | | | |
| 973 | 3,63 | 1,397 | 1,54 | 0,88 | $0,9 \cdot 10^{-13}$ | $2,0 \cdot 10^{-13}$ |
| 1023 | 3,56 | 1,374 | 1,62 | 1,24 | $1,5 \cdot 10^{-13}$ | $3,5 \cdot 10^{-13}$ |
| 1073 | 3,49 | 1,356 | 1,71 | 1,69 | $2,7 \cdot 10^{-13}$ | $4,9 \cdot 10^{-13}$ |
| NaCl-KCl-K₂HfF₆ | | | | | | |
| 973 | 2,11 | 1,568 | 1,43 | 1,60 | $3,6 \cdot 10^{-14}$ | $8,6 \cdot 10^{-14}$ |
| 1023 | 2,06 | 1,574 | 1,47 | 2,16 | $7,1 \cdot 10^{-14}$ | $1,6 \cdot 10^{-13}$ |
| 1073 | 2,03 | 1,582 | 1,53 | 2,84 | $8,8 \cdot 10^{-14}$ | $2,0 \cdot 10^{-13}$ |
| NaCl-KCl-CsCl-K₂HfF₆ | | | | | | |
| 973 | 2,18 | 1,681 | 1,33 | 0,76 | $2,6 \cdot 10^{-14}$ | $6,2 \cdot 10^{-14}$ |
| 1023 | 2,14 | 1,677 | 1,38 | 1,09 | $4,8 \cdot 10^{-14}$ | $1,1 \cdot 10^{-13}$ |
| 1073 | 2,12 | 1,671 | 1,45 | 1,53 | $6,2 \cdot 10^{-14}$ | $1,4 \cdot 10^{-13}$ |

В ряде солевых систем (особенно хлоридно-фторидных) комплексы тугоплавких металлов разряжаются с образованием на катоде металла необратимо. Использование одного и того же электрода сравнения, в данном случае Ag/NaCl-KCl-AgCl (2 мас. %), для расплавов разного состава одного и того же металла или расплавов одного состава, но содержащих комплексы разных тугоплавких металлов позволяет сравнить гетерогенные константы скорости переноса заряда. Гетерогенные константы рассчитывались по уравнениям (3.31) и (3.32). Ниже в сводной табл. 3.16 приведены гетерогенные константы скорости переноса заряда комплексов гафния в расплавах разного анионного и катионного состава [126].

Из табл. 3.16 видно, что гетерогенные константы скорости переноса заряда возрастают с повышением температуры. Введение в расплав крупных катионов цезия или замена хлоридных комплексов на фторидные приводит к уменьшению значений $K_{\text{н}}^{\circ}$. Таким образом, можно сделать вывод, что повышение основности расплава ведёт к уменьшению гетерогенных констант скорости переноса заряда комплексов гафния. Этот вывод является справедливым и для комплексов других тугоплавких металлов.

Выводы по главе 3

Установлено, что катодный процесс электровосстановления тетрахлорида гафния в эквимольном расплаве NaCl-KCl в интервале температуры 973–1123 К происходит в две последовательные стадии:



При низкой скорости поляризации $v \leq 0,7$ В/с и $C_{\text{HfCl}_4} \geq 6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ процесс перезаряда осложнён реакцией диспропорционирования: $2\text{Hf(II)} \leftrightarrow \text{Hf(IV)} + \text{Hf}$. Константа скорости реакции ДПП при температуре 1023 К составляет $2,4 \cdot 10^4$ см³/моль·с. При скорости $v \geq 0,7$ В/с процесс протекает обратимо с образованием растворимой формы в расплаве.

Определены кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl: электрокинетические коэффициенты переноса, коэффициенты диффузии, гетерогенные константы скорости переноса заряда.

Вольтамперометрическим методом и химическим анализом установлена низкая растворимость оксихлоридных и оксифторидных соединений гафния в расплаве NaCl-KCl.

Исследование электровосстановления HfF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl подтвердило одностадийный механизм разряда Hf(IV). Анализ диагностических критериев по методу ЛВА показал, что процесс этот необратим, контролируется скоростью переноса заряда. Определены кинетические параметры разряда HfF_6^{2-} до металла при температуре 973–1073 К.

Изучено влияние состава второй координационной сферы на процессы электровосстановления комплексов гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах.

Определены коэффициенты диффузии комплексов гафния Hf(II) и Hf(IV) в хлоридных расплавах и комплексов Hf(IV) в хлоридно-фторидных солевых системах. Проведено сравнение экспериментальных значений коэффициентов диффузии с расчётными.

Глава 4. АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ГАФНИЯ В ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

4.1. Методика эксперимента

Исследование анодных процессов при растворении гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах и анодного выхода по току проводилось в электрохимической ячейке, описанной ранее (см. рис. 3.1). Контейнером для расплава служил молибденовый тигель. В качестве анодов использовались полированные пластины гафния, площадью 0,3–0,5 см². Вспомогательные электроды — молибденовый или графитовый стержни диаметром 3–5 мм, электрод сравнения — серебряный. Анодный выход по току и среднюю валентность ионов гафния, перешедших в расплав, определяли по убыли веса гафниевого анода. При расчётах учитывалась величина скорости коррозии в расплаве NaCl-KCl. Продукты, образующиеся на аноде при электролизе, идентифицировали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-2, а также термографическим и химическим анализами. Морфология поверхности гафниевого анода изучалась с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-405 A.

При проведении коррозионных испытаний большое внимание уделяется чистоте исходных солей, стандартизированной методике при подготовке образцов и выбору индифферентного контейнера для расплава.

Коррозионные испытания проводились в тигле из стеклоуглерода марки СУ-2000. Использование данного контейнера не лишено недостатков, однако применение тиглей из оксидных материалов невозможно из-за их взаимодействия с расплавами, содержащими гексафторгафнат калия [127], металлические контейнеры, например, из платины или молибдена, также имеют ряд недостатков [128]. В качестве подвески образцов использовалась тонкая молибденовая проволока, площадь образцов составляла примерно 3 см²; время коррозионных испытаний — 6 часов. Образцы коррозионных испытаний — это пластины, изготовленные из йодидного гафния марки ГФИ-1 (ГОСТ 22517-77) и нагартованных листов гафния (ТУ 48-0533-211-85). Пластины полировали до зеркального блеска, обрабатывали в смеси азотной и плавиковой кислот, промывали водой, затем спиртом. Среднеарифметическое отклонение профиля, характеризующее уровень шероховатости образцов R_a , составляло 0,14 мкм. Содержание металлических и газовых примесей в нагартованном и йодидном гафнии практически одинаково (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Содержание основных примесей в гафнии, ppm

| Fe | Ni | Mg | Mn | Si | Al | Cr | Mo | Zr | Ti | Ca | C | N | O |
|----------------------|-----|----|----|-----|----|----|-----|------|----|-----|-----|----|-----|
| ГФИ-1 | | | | | | | | | | | | | |
| 200 | 200 | 30 | 5 | 50 | 50 | 30 | 500 | 5000 | 50 | 100 | 100 | 50 | 100 |
| Гафний нагартованный | | | | | | | | | | | | | |
| 200 | 200 | 30 | 1 | 100 | 50 | 10 | 500 | 4000 | 50 | 100 | 100 | 50 | 100 |

4.2. Коррозия гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах

Отдельных работ, посвящённых взаимодействию гафния с хлоридными и хлоридно-фторидными расплавами, в литературе не встречается. В то же время эти данные являются необходимыми для правильной интерпретации процессов анодного растворения гафния в солевых расплавах, поскольку при низкой анодной плотности тока коррозионные потери могут быть соизмеримы с электролитическими.

В начале было исследовано взаимодействие металлического гафния с расплавом эквимолярной смеси NaCl-KCl [94, 95]. Скорость коррозии определяли гравиметрическим методом и из величины стационарных потенциалов гафния. Съёмка вольт-амперных кривых показала, что гафний переходит в расплав в двухвалентном состоянии, поскольку вольт-амперная кривая в анодной области имеет волну окисления $\text{Hf(II)} - 2e \rightarrow \text{Hf(IV)}$, а в катодной — электровосстановления $\text{Hf(II)} + 2e \rightarrow \text{Hf}$. Если коррозия имеет электрохимическую природу и контролируется диффузией её продуктов от поверхности гафния в глубинные слои солевого расплава, то между скоростью процесса, выраженной в виде тока коррозии ($i_{\text{корр}}$), выполняется соотношение [128]:

$$\lg i_{\text{корр}} = 5040 \frac{2}{T} (E_{\text{ст}} - E_{\text{Hf}^{2+}/\text{Hf}}^*) + \lg \frac{2F \cdot D_{\text{Hf}^{2+}} \cdot d}{\delta \cdot M}, \quad (4.1)$$

где $E_{\text{ст}}$ — стационарный потенциал, В; $E_{\text{Hf}^{2+}/\text{Hf}}^*$ — условный стандартный потенциал гафния, В; $D_{\text{Hf}^{2+}}$ — коэффициент диффузии Hf(II), см²/с; δ — толщина диффузионного слоя, см; d и M — плотность и молекулярная масса соли растворителя, г/см³ и г; T — температура, К.

Температурная зависимость $E_{\text{ст}}$ в расплаве NaCl-KCl относительно хлорного электрода сравнения описывается следующим уравнением

$$E_{\text{ст}} = -2,728 + 3,8 \cdot 10^{-4} T \pm 0,005 \text{ В}. \quad (4.2)$$

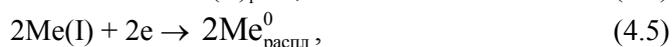
Значения $E_{\text{Hf}^{2+}/\text{Hf}}^*$ взяты из монографии М. В. Смирнова [73]. Толщина диффузионного слоя для температуры 973 К рассчитывалась по предельному току стационарной вольт-амперной кривой с использованием уравнения

$$\frac{D}{\delta} = \frac{i_{\text{пр}}}{n \cdot F \cdot C}. \quad (4.3)$$

Толщина диффузионного слоя составила $7,3 \cdot 10^{-2}$ см, что хорошо совпадает со значениями, полученными из соотношения $\delta \sim D^{1/4}$ [129]. Поэтому вышеприведенное соотношение (4.3) использовалось для определения толщины диффузионного слоя при температуре 1023 и 1073 К. Коррозионные потери по убыли массы образцов, а также из значений стационарных потенциалов приведены в табл. 4.2.

Удовлетворительное совпадение скорости взаимодействия гафния с расплавом, полученное разными способами, подтверждает электрохимический механизм протекающих процессов на границе гафний — расплав, которые контролируются диффузией ионов окислителя и продуктов реакции в расплаве.

В роли окислителя выступают катионы солевой среды, а взаимодействие гафния с расплавом происходит по реакциям:



где Me — Na или K.

Таблица 4.2

Скорость коррозии гафния в расплаве NaCl-KCl

| Температура, К | Скорость взаимодействия, г·см ⁻² ·ч ⁻¹ ·10 ⁻⁴ | | |
|----------------|--|---------------|---|
| | по убыли массы | | из значений <i>E</i> _{ст} (4.1) |
| | ГФИ-1 | нагартованный | |
| 973 | 10.7 | 2.54 | 6.13 |
| 1023 | 13.7 | 6.56 | 8.12 |
| 1073 | 20.3 | 10.4 | 9.82 |

Как видно из табл. 4.2, скорость взаимодействия гафния увеличивается при повышении температуры, что связано с увеличением скорости диффузии как окислителя, так и продуктов реакции.

Поскольку в результате взаимодействия гафния с расплавом выделяется щелочной металл по реакции



то образующийся натрий/калий может взаимодействовать со стеклоуглеродным контейнером с образованием карбидов, что должно привести к смещению реакции (4.6) вправо и к некоторому увеличению скорости взаимодействия. Однако взаимодействие щелочного металла с материалом контейнера, по-видимому, не оказывает серьёзного влияния на скорость коррозии гафния, поскольку замена стеклоуглеродного контейнера на молибденовый (молибден не взаимодействует со щелочными металлами) не приводит к её заметному изменению.

Результаты коррозионных испытаний гафния (ГФИ-1) в хлоридно-фторидных расплавах, содержащих гексафторгафнат калия [95], приведены в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Скорость взаимодействия гафния (г·см⁻²·ч⁻¹)·10⁻⁴ с расплавами, содержащими гексафторгафнат калия

| Расплав | Температура, К | | |
|--|----------------|------|------|
| | 973 | 1023 | 1073 |
| NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆ (5 мас. %) | 14,0 | 17,6 | 23,2 |
| NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆ (10 мас. %) | 16,2 | 18,3 | 24,6 |
| NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %) | 19,2 | 22,4 | 32,8 |
| NaCl-KCl-K ₂ HfF ₆ (10 мас. %)-NaF (10 мас. %) | 25,2 | 31,2 | 46,1 |

Как видно из табл. 4.2 и 4.3, скорость коррозии металлического гафния (ГФИ-1) в расплавах, содержащих гексафторгафнат калия соизмерима со скоростью коррозии гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия. Это указывает на практически полное отсутствие взаимодействия гафния с комплексами HfF_6^{2-} с образованием его низших валентных форм. Полученные данные находятся в соответствии с результатами электрохимических исследований [92, 97], в которых установлен одностадийный, необратимый разряд комплексов HfF_6^{2-} до металла. Коррозионные потери гафния возрастают с увеличением температуры и содержания фторида натрия. Увеличение коррозионных потерь с повышением концентрации NaF связано, по-видимому, с возрастанием химической активности гафния, обусловленной растворением оксидных плёнок, которые всегда присутствуют в таком активном металле, как гафний, а также со сдвигом его стационарного потенциала в область отрицательных значений.

При проведении аналогичных исследований в расплаве NaCl-KCl, содержащем тетрахлорид гафния, скорость коррозии резко возрастает (табл. 4.4) за счёт реакции межвалентного взаимодействия:



Таблица 4.4

Убыль массы гафния в расплаве NaCl-KCl, содержащем тетрахлорид гафния.
Время выдержки — 6 час, температура — 1073 К

| Концентрация HfCl_4 , мас. % | Убыль массы образца, г | Расчётная убыль массы образца по (4.7), г |
|---------------------------------------|------------------------|---|
| 0,5 | 0,156 | 0,167 |
| 1,8 | 0,634 | 0,602 |
| 2,7 | 0,959 | 0,903 |

Как видно из табл. 4.4, убыль массы образцов гафния при концентрации тетрахлорида гафния 1,8 и 2,7 мас. % превышает расчётную по реакции (4.7). Полученные результаты объясняются тем, что Hf(II) при исходной концентрации тетрахлорида гафния 1,8 и 2,7 мас. % диспропорционирует на металл и Hf(IV) [65], причём часть металла взаимодействует со стенками контейнера с образованием карбидов гафния, а Hf(IV) снова принимает участие в реакции межвалентного взаимодействия.

4.3. Анодные процессы при растворении гафния в расплавах NaCl-KCl и NaCl-KCl-HfCl₄

Известен целый ряд исследований по анодному растворению гафния в солевых расплавах [130–135]. В статье [130], касающейся анодного поведения гафния в расплаве NaCl-KCl, при измерении равновесных потенциалов и выхода по току при анодном растворении металла показано, что гафний переходит в солевую фазу с валентностью ниже четырёх. Выше плотности тока 0,1 А/см² средняя валентность достигает величины 3,8 и при дальнейшем увеличении

плотности тока меняется незначительно. При плотности тока ниже $0,1 \text{ А/см}^2$ средняя валентность гафния довольно быстро уменьшается с плотностью тока, что, по мнению авторов, связано с коррозией металла, которая не учитывалась. На основании полученных авторами данных [130] сделан вывод, что в расплаве образуется смесь ионов Hf(II) и Hf(IV), равновесная с металлом.

Позднее японскими исследователями установлено, что средняя валентность переходящих в расплав ионов гафния в эквимольном расплаве NaCl-KCl при плотности тока от $0,01$ до $0,1 \text{ А/см}^2$ изменилась от $3,67$ до 4 , возрастая с плотностью тока и достигая значения 4 при плотности тока, большей $0,06 \text{ А/см}^2$ [131]. Растворение, полагают Т. Сакакура [Sakakura] и Т. Кирихара [Kirichara], происходит с образованием Hf(III) и Hf(IV) комплексов [131].

Этими же учёными измерены равновесные потенциалы Hf(II), Hf(III) и Hf(IV) в расплаве NaCl-KCl [132]. Рассчитаны константы равновесия различных реакций между металлическим гафнием и его хлоридами в этом расплаве. Сделан вывод о стабильности дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl при $973\text{--}1173 \text{ К}$, а трихлорид гафния, по мнению авторов, распадается на ди- и тетрахлорид гафния при температуре выше 1073 К .

В последующей их работе [133] определена средняя валентность ($n_{\text{ср}}$) при растворении гафния в зависимости от концентрации его в расплаве от $2,1 \cdot 10^{-2}$ до $2,4 \cdot 10^{-4}$ м. д. При температуре 1073 К средняя валентность меняется от $1,44$ до $3,81$. С ростом температуры наблюдалось увеличение $n_{\text{ср}}$, что находится в противоречии с многочисленными данными по влиянию температуры на среднюю валентность металлов, переходящих в расплав при растворении [130, 134].

Результаты измерения выхода по току при анодном растворении гафния в расплаве NaCl-KCl приведены в статье [135]. Они были сопоставлены с данными, полученными другими методами: метод ЭДС, наклон изотерм равновесных потенциалов (табл. 4.5). Установлено, что в интервале температур $1010\text{--}1153 \text{ К}$ значение n изменялось от $2,3$ до $2,4$ при концентрации гафния в расплаве $0,8\text{--}2,4$ мол. %.

Таблица 4.5

Средняя валентность ионов гафния, найденная различными способами в эквимольной смеси NaCl-KCl [135]

| Температура, К | Концентрация Hf, мол. % | Средняя валентность гафния $n_{\text{ср}}$ | | |
|----------------|-------------------------|--|---------------|--------------------|
| | | из выхода по току | по методу ЭДС | из наклона изотерм |
| 1010 | 0,78–2,24 | 2,36 | 2,36 | 2,35 |
| 1093 | 0,79–2,27 | 2,30 | 2,33 | 2,33 |
| 1153 | 0,81–2,38 | 2,27 | 2,28 | 2,32 |

В работах [136, 137] методом измерения магнитной восприимчивости установлено, что в расплаве KCl-HfCl₄, находящемся в контакте с металлическим гафнием, присутствуют лишь диамагнитные частицы Hf(II) и Hf(IV), а парамагнетики Hf(I) и Hf(III) не обнаружены. Магнитные измерения подтверждают результаты электрохимических исследований, которыми установлено,

что в расплавах галогенидов щелочных металлов в равновесии с гафнием находятся ионы Hf(II) и Hf(IV) [75, 76].

Анализ литературных источников показывает, что между данными разных исследований имеются довольно большие расхождения. В значительной части работ определялась лишь средняя валентность гафния при анодном растворении в солевых расплавах и мало внимания уделялось съёмке вольт-амперных кривых при анодной поляризации гафния. Общим недостатком является отсутствие учёта коррозии гафния, что при низкой анодной плотности тока приводит к уменьшению значений средней валентности.

Нами были изучены анодные процессы и определён анодный выход по току в расплавах NaCl-KCl и NaCl-KCl-HfCl₄ [138–140].

Анодные потенциодинамические кривые растворения гафния в расплаве NaCl-KCl, полученные при скорости поляризации $5 \cdot 10^{-3}$ В/с и температуре 973 К, представлены на рис. 4.1.

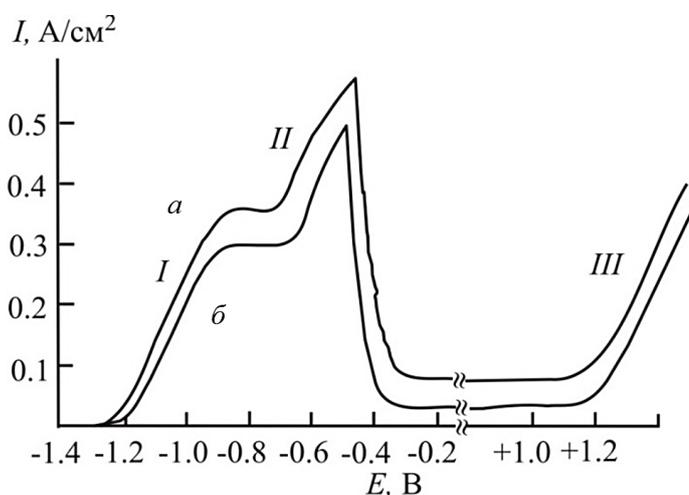


Рис. 4.1. Вольт-амперные кривые анодного растворения гафния в расплаве NaCl-KCl: а — $C_{\text{HfCl}_4} = 0$; б — $C_{\text{HfCl}_4} = 10$ мас. %; $v = 5 \cdot 10^{-3}$ В/с; $T = 973$ К

Вольт-амперные кривые характеризуются наличием трёх волн. На начальном участке (I) кривой подъём тока обусловлен активным растворением гафния со средней валентностью ионов, переходящих в расплав близкой к двум. Среднюю валентность гафния рассчитывали из экспериментальных данных по убыли веса анода с использованием уравнения [73]

$$n_{\text{ср}} = \frac{A \cdot Q}{26,8 \cdot a}, \quad (4.8)$$

где A — атомный вес гафния; Q — количество пропущенного электричества, А·ч; a — вес металла, перешедшего в расплав при анодном растворении гафния.

Процесс анодного растворения проводили при низкой плотности тока — $5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-2}$ А/см², чтобы свести к минимуму влияние концентрационной поляризации. Экспериментальные и расчётные данные процесса анодного растворения гафния в расплаве NaCl-KCl сведены в табл. 4.6.

Таблица 4.6

Выход по току и средняя валентность гафния при анодном растворении в расплаве NaCl-KCl, температура 973 К

| Показатель | Анодная плотность тока i , А/см ² | | | | |
|---|--|---------|---------|---------|--------|
| | 0,005 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,7 |
| Площадь электрода A , см ² | 3,123 | 2,897 | 3,456 | 3,212 | 1,212 |
| Ток I , А | 0,0156 | 0,02897 | 0,0691 | 0,1606 | 0,8484 |
| Время τ , ч | 4 | 2 | 1 | 0,5 | 0,2 |
| Количество электричества Q , а·ч | 0,06246 | 0,05794 | 0,06912 | 0,0803 | 0,1697 |
| Убыль веса a , г | 0,18654 | 0,16778 | 0,19842 | 0,22661 | 0,2297 |
| Выход по току η , г/а·ч | 2,98866 | 2,8957 | 2,8707 | 2,8221 | 1,3537 |
| Средняя валентность $n_{\text{ср}}$ | 2,23 | 2,30 | 2,32 | 2,36 | 4,92 |

Анализ диагностических критериев [42] процесса анодного растворения:



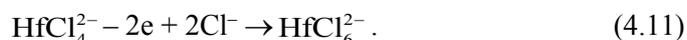
указывает на его необратимость при скорости поляризации 0,125–1,0 В/с, поскольку наблюдается линейная зависимость между током пика I_n^1 и $v^{1/2}$, а потенциал пика с увеличением скорости поляризации смещается в область положительных потенциалов.

Расчёт коэффициентов переноса по уравнению [141]:

$$E_n^1 - E_{n/2}^1 = 1,857 \frac{RT}{\beta \cdot n_1 \cdot F}, \quad (4.10)$$

справедливого для процессов, контролируемых скоростью переноса заряда, даёт при температуре 973, 1023, 1073 К значения β — 0,24, 0,27 и 0,28 соответственно. Полученные низкие значения в какой-то мере подтверждают необратимость процесса анодного растворения (4.9). Ранее для процесса электровосстановления (3.25) для этих же температур определены значения α , которые составляют 0,73, 0,74 и 0,76 соответственно [70]. Значения суммы коэффициентов переноса близки к единице, что говорит о достаточно высокой точности определения параметров α и β .

Следующий подъём тока (см. рис. 4.1 и 4.2, участок II) при потенциале 0,7 В связан с протеканием другого электрохимического процесса — окисления комплексов Hf(II) до Hf(IV):



Резкое падение тока после второго пика обусловлено превышением произведения растворимости соли четырёхвалентного гафния с образованием на поверхности анода солевой пленки. Волна III отвечает выделению хлора.

На анодной потенциодинамической кривой при температуре 973–1023 К наблюдаются все три пика и в расплавах, содержащих гафний, однако при повышении концентрации комплексов гафния высота волн уменьшается по сравнению с фоновым расплавом NaCl-KCl (рис. 4.1б).

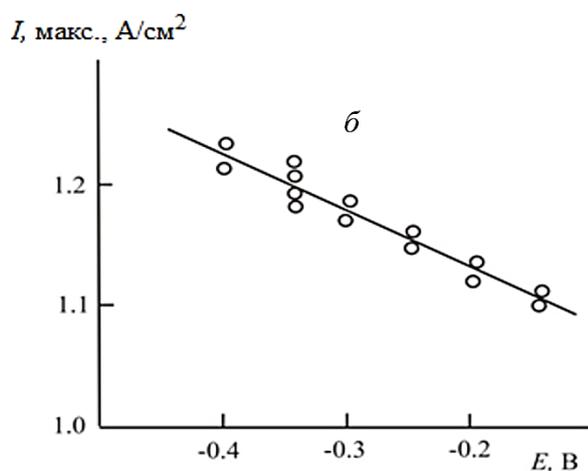
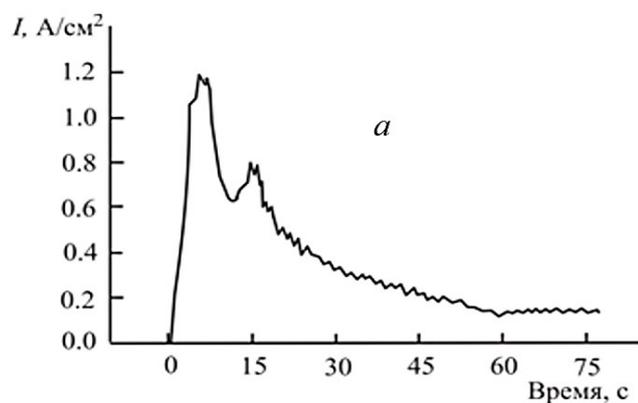


Рис. 4.2. Типичная потенциостатическая кривая I - τ при потенциале $-0,4$ В (а) и зависимость тока пика от потенциала (б). Расплав NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %); $T = 973$ К

Оценить концентрацию гафния, при которой начинается образование солевой плёнки, можно исходя из стационарных вольт-амперных кривых анодного растворения металла. Если считать, что толщина диффузионного слоя и концентрация насыщения одинакова в расплаве, содержащем гафний, и в чистом фоновом расплаве, а резкое падение тока обусловлено превышением растворимости соли гафния у анода, то согласно работе [142]:

$$C_{\text{пр}} = C_{\text{Hf}}^0 \frac{i_{\text{пр}(\text{Ф})}}{i_{\text{пр}(\text{Ф})} - i_{\text{пр}(\text{Hf})}}. \quad (4.12)$$

Используя значения предельной плотности тока в расплаве NaCl-KCl и в том же расплаве, содержащем 10 мас. % HfCl₄ (рис. 4.1б), получим:

$$C_{\text{пр}} = 5,53 \frac{0,56}{0,56 - 0,47} \approx 34,4 \text{ мас. \%}. \quad (4.13)$$

На основании экспериментальных потенциостатических кривых плотность тока — время можно оценить сопротивление солевых плёнок в момент их

образования, так как максимум тока на кривых связан с началом пассивации анода [143]. Типичная потенциостатическая кривая, полученная при потенциале $-0,4$ В относительно серебряного электрода сравнения, представлена на рис. 4.2а.

Из наклона линейной зависимости максимума тока от приложенного анодного потенциала (рис. 4.2б) можно определить сопротивление, которое включает в себя сопротивление солевой плёнки, электролита, электродов и контактов к ним. Исключая сопротивление электролита, электродов и контактов к ним, которое было определено предварительно и составило при температуре 973 К величину $0,48$ Ом, получили сопротивление солевой плёнки (~ 2 Ом). По мере роста солевой плёнки её сопротивление возрастает, достигая своего максимального значения в области спада тока на потенциостатической кривой.

Из величины минимумов тока рассчитано сопротивление пассивной плёнки, в области потенциалов $-0,4$ до $+0,4$ В оно практически не зависит от значения анодного потенциала и составляет $11,27$ Ом.

Несмотря на образование солевой плёнки на электроде, наблюдается ток в области пассивации, по-видимому, это связано с пористостью солевой плёнки.

Рентгенофазовый анализ солевой плёнки, полученной на гафниевом аноде, показывает, что в ней, кроме соединения, вызывающего пассивацию электрода, присутствует и фоновый электролит NaCl-KCl . Это в значительной степени затрудняет расшифровку рентгенограмм, но все же большинство дифракционных максимумов может быть отнесено к соединению K_2HfF_6 [144, 145], которое, по данным работы [146], имеет температуру плавления 1075 К. Термографическое исследование солевой плёнки тоже показывает наличие в ней включений фонового электролита — эквимольной смеси хлоридов калия и натрия, так как на термограмме наблюдается эндотермический эффект при температуре 932 К (рис. 4.3).

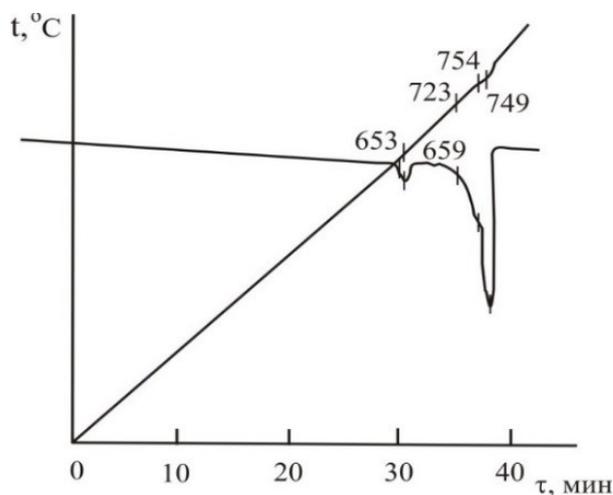


Рис. 4.3. Термограмма солевой корки, полученной на гафниевом аноде в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %). $T = 973$ К

По-видимому, плавление фонового электролита приводит к его взаимодействию с соединением K_2HfF_6 , что вызывает появление

эндотермического эффекта при температуре 1027 К — меньшей, чем температура плавления соединения K_2HfF_6 .

Эндотермический эффект при 932 К может быть отнесён и к соединению Na_2HfF_6 , имеющему температуру плавления такую же, как и эквимольная смесь $NaCl-KCl$ [146]. Однако соединение Na_2HfF_6 не идентифицируется РФА, и, кроме того, наличие его в солевой плёнке должно было привести к появлению эффектов на термограмме при 657, 713 и 757 К, отвечающих полиморфным превращениям.

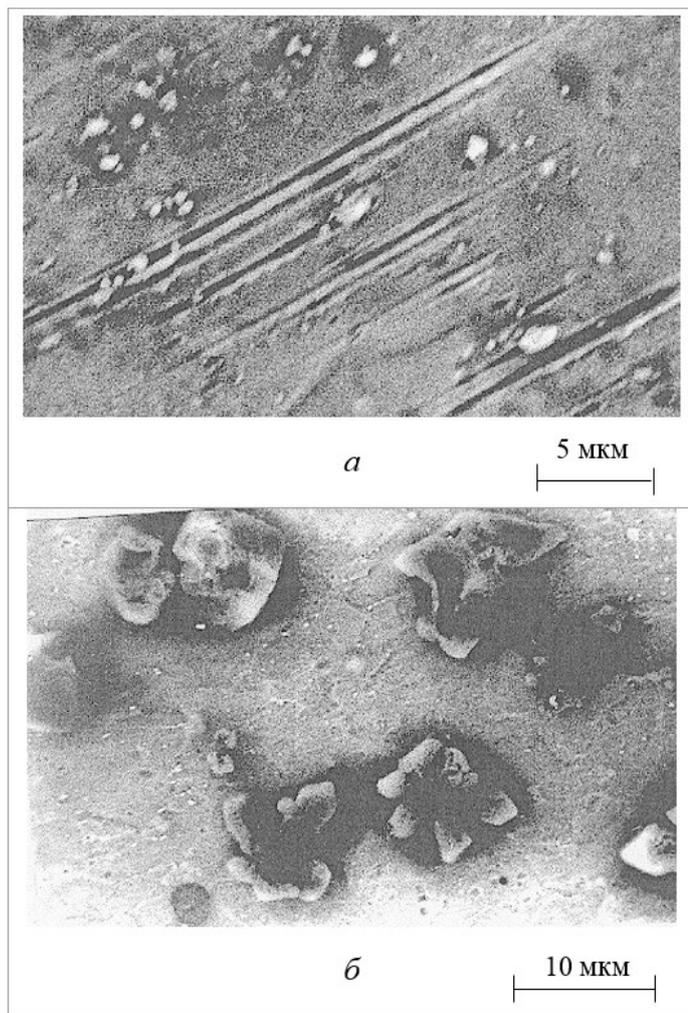


Рис. 4.4. Изменение морфологии гафниевого анода в зависимости от анодной плотности тока: *a* — 0,4 А/см²; *б* — 0,6 А/см²; расплав $NaCl-KCl-HfCl_4$ (10 мас. %); $T = 973$ К

Исследование влияния условий электролиза на морфологию поверхности анода, проведённое с помощью электронной спектроскопии, показало, что при низкой плотности тока растворение анода происходит достаточно равномерно. При увеличении плотности тока равномерность растворения нарушается, а на поверхности гафниевого анода обнаруживаются кристаллы соли, блокирующие поверхность анода (рис. 4.4*a*). Проведение электролиза

при режимах, отвечающих образованию солевой плёнки приводит к растворению гафния лишь с отдельных участков электрода с образованием «кратеров» на аноде. На этих участках создаётся высокая плотность тока, а в «кратере» образуются кристаллы соли, поскольку оказывается превышенным произведение растворимости соединения K_2HfF_6 . Кристаллы соли остаются в «кратере» после отмывки электрода в дистиллированной воде (рис. 4.4б).

При высокой плотности тока, наряду с растворением гафния, происходит и другой электрохимический процесс — выделение хлора на поверхности солевой плёнки, покрывающей электрод. Выделение хлора приводит к падению анодного выхода по току и кажущемуся увеличению средней валентности гафния, большей четырёх (см. табл. 4.6).

Солевая пассивация в хлоридных расплавах отмечена при температурах 973 и 1023 К. Анодная потенциодинамическая кривая при температуре 1073 К характеризуется наличием лишь первых двух волн, причём вторая волна не имеет предельного тока и растворение идёт вплоть до полного расхода гафниевого электрода. По-видимому, повышение температуры приводит к уменьшению диффузионных затруднений в отводе ионов $Hf(IV)$ от поверхности анода и солевой пассивации электрода не происходит.

4.4. Анодные процессы при растворении гафния в хлоридно-фторидных расплавах

Смешанные по анионному составу галогенидные расплавы, особенно хлоридно-фторидные, находят широкое применение при электролизе с растворимыми анодами [134]. Так как при электролизе во многих случаях желательно поддерживать определённую величину средней валентности, близкую к равновесию, то это легче осуществить в хлоридно-фторидных расплавах вследствие большой прочности фторидных комплексов. Кроме того, образование прочных комплексов снижает упругость паров соединений получаемого металла. Для хлоридно-фторидных расплавов наблюдаются более высокие токи саморастворения (коррозии) металлов, вызванные в первую очередь их высокими отрицательными потенциалами. Важную роль играет и способность анионов фтора растворять поверхностные пассивирующие плёнки на металле и таким образом увеличивать активную его поверхность. Следовательно, учёт потерь металла за счёт саморастворения для интерпретации результатов по анодному растворению в хлоридно-фторидных расплавах имеет ещё большее значение, чем в чисто хлоридных расплавах.

По данным работы [135], средняя валентность гафния при растворении в расплаве $NaCl-KCl-NaF$ (4,6 мас. %) практически не меняется при плотности тока больше $0,13 \text{ A/cm}^2$ и составляет 3,7. При плотности тока $0,06$ и $0,08 \text{ A/cm}^2$ значение n_{cp} составляет 2,3 и 3,3 соответственно. Авторы считают, что значения средней валентности, особенно при низкой плотности тока, занижены, так как не учитывалось бестоковое растворение гафния.

Кроме того, в работе [135] приведены поляризационные кривые растворения гафния, снятые при 1073 К в эквимольной смеси $NaCl-KCl$, без добавок и с добавкой 1 и 10 мас. % NaF . При введении 1 мас. % NaF потенциал гафния становится на $0,42 \text{ В}$ отрицательнее по сравнению с хлоридным расплавом, при добавке 10 мас. % — на $0,56 \text{ В}$. Анод практически не поляризуется в широком интервале плотности тока, причём этот интервал тем больше, чем выше

концентрация фторида натрия в расплаве. Затем наблюдается быстро растущая поляризация до тех пор, пока анодный потенциал не достигнет значений, которые он имел при данной плотности тока в чисто хлоридном расплаве. Наблюдаемые явления объясняются тем, что в смешанных хлоридно-фторидных расплавах гафний образует прочные комплексные группировки с анионами фтора. Вследствие этого потенциал гафниевого анода зависит не только от концентрации ионов гафния, но и в большей степени от концентрации свободных, не связанных в комплексы анионов фтора, согласно уравнению [134]

$$E = \text{const} + \frac{RT}{nF} \ln [\text{MeF}_6^{2-}] - \frac{3}{2} \frac{RT}{F} \ln [F^-]. \quad (4.14)$$

Работ, непосредственно посвящённых анодному растворению гафния в расплавах, содержащих гексафторгафнат калия, в литературе не встречается, поэтому в настоящей работе были изучены анодные процессы и определен анодный выход по току в расплавах: NaCl-KCl-NaF (2 мас. %); NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 и 10 мас. %) [139, 140, 147].

Анодная потенциодинамическая вольт-амперная кривая, полученная в эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащей 2 мас. % NaF, приведена на рис. 4.5.

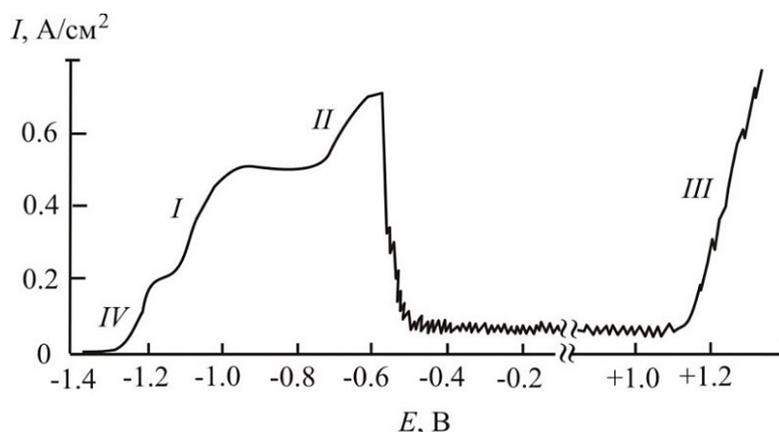
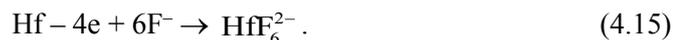


Рис. 4.5. Вольт-амперная кривая анодного растворения гафния в расплаве NaCl-KCl-NaF (2 мас. %). T — 973 К; v — $5 \cdot 10^{-3}$ В/с

Волны I, II, III отвечают тем же процессам, что и в расплаве NaCl-KCl, только несколько изменились предельные плотности тока процессов растворения, что связано с изменением физико-химических свойств расплава и толщиной диффузионного слоя. При более отрицательных потенциалах на вольт-амперных кривых появляется дополнительная волна IV. Её появление следует отнести к растворению гафния в составе фторидных или фторидно-хлоридных комплексов:



Добавки анионов фтора в расплав в виде NaF (по крайней мере, до 5 мас. %) приводят к пропорциональному увеличению предельной плотности тока растворения волны IV, что доказывает правомерность вышепредложенного

соотнесения этой волны. Определение средней валентности гафния, переходящего в расплав NaCl-KCl-NaF (2 мас. %) при низкой плотности тока до 0,2 А/см², даёт близкое к четырём значение (табл. 4.7). Дальнейшее повышение анодной плотности тока приводит к описанной в работе [130] ситуации, когда количество ионов гафния, переходящих в расплав при анодном растворении, превышает количество анионов фтора, необходимое для связывания их в комплексы HfF_6^{2-} или $\text{HfF}_5\text{Cl}^{2-}$. Вследствие этого растворение при анодной плотности тока ($> 0,2 \text{ А/см}^2$) сопровождается образованием в расплаве разновалентных комплексов Hf(IV) и Hf(II), что приводит к уменьшению значений средней валентности гафния (табл. 4.7).

Таблица 4.7

Выход по току и средняя валентность гафния при анодном растворении в расплаве NaCl-KCl-NaF (2 мас. %), температура — 973 К

| Анодная плотность тока i , А/см ² | Площадь электрода A , см ² | Ток I , А | Время τ , ч | Количество электричества Q , а·ч | Убыль веса a , г | Выход по току η , г/а·ч | Средняя валентность $n_{\text{ср}}$ |
|--|---|-------------|------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| 0,005 | 3,224 | 0,016 | 6,0 | 0,0967 | 0,1634 | 1,6903 | 3,94 |
| 0,01 | 2,982 | 0,030 | 3,0 | 0,0895 | 0,1482 | 1,657 | 4,02 |
| 0,02 | 3,102 | 0,062 | 1,5 | 0,0931 | 0,1523 | 1,6364 | 4,07 |
| 0,05 | 4,342 | 0,217 | 0,6 | 0,1303 | 0,2153 | 1,6526 | 4,08 |
| 0,1 | 2,911 | 0,291 | 0,3 | 0,0873 | 0,1483 | 1,6990 | 3,92 |
| 0,2 | 2,542 | 0,508 | 0,15 | 0,0763 | 0,1258 | 1,648 | 4,04 |
| 0,3 | 2,312 | 0,694 | 0,15 | 0,1040 | 0,1861 | 1,7903 | 3,72 |
| 0,4 | 2,432 | 0,961 | 0,15 | 0,144 | 0,2812 | 1,9531 | 3,41 |

Были изучены зависимости тока пика процесса (4.15) и его потенциала от скорости поляризации (0,125–2,0 В/с). Установлено, что зависимость тока пика $I_{\text{п}}^{\text{IV}}$ от корня квадратного скорости поляризации является линейной, а потенциал пика с увеличением скорости поляризации смещается в анодную область. На основании данных диагностических критериев можно сделать вывод, что процесс анодного растворения лимитируется скоростью переноса заряда. В случае необратимого переноса заряда при анодном растворении гафния для нахождения коэффициентов переноса справедливо уравнение

$$\frac{dE_{\text{п}}^{\text{IV}}}{d \lg v} = 2,303 \frac{RT}{\beta \cdot n_{\text{IV}} \cdot F}. \quad (4.16)$$

При температуре 1023 К $\frac{dE_{\text{п}}^{\text{IV}}}{d \lg v} = 0,081$, тогда βn_{IV} равно 2,50. Значения

βn_{IV} для процесса растворения, полученные по уравнению (4.10) при скорости поляризации 1,0 В/с и по зависимости (4.16), сведены в табл. 4.8.

Значения коэффициентов диффузии Hf(IV) в составе комплексов HfF_6^{2-} определены ранее [92]. Потенциал пика необратимого процесса описывается [38]:

$$E_n = E_0 + \frac{RT}{\beta n_{IV} \cdot F} \left\{ 0,780 - \ln K_s + \ln \left[\frac{\beta n_{IV} \cdot F \cdot v \cdot D_{\text{Hf(IV)}}}{RT} \right]^{1/2} \right\}. \quad (4.17)$$

Таблица 4.8

Значения βn_{IV} реакции электроокисления (4.15)
 $\text{Hf} - 4e + 6\text{F}^- \rightarrow \text{HfF}_6^{2-}$

| Зависимость | Температура, К | | |
|---------------------------|----------------|------|------|
| | 973 | 1023 | 1073 |
| $E_n^{IV} - E_{n/2}^{IV}$ | 2,46 | 2,48 | 2,51 |
| $E_n^{IV} - \lg v$ | 2,44 | 2,50 | 2,52 |

Для определения стандартной константы скорости электродного процесса по этому уравнению необходимо знать стандартный потенциал, но поскольку он часто неизвестен, то уравнение (4.17) преобразовано в выражение [38]

$$E_n = 1,14 \frac{RT}{\beta n_{IV} \cdot F} - \frac{RT}{\beta n_{IV} \cdot F} \ln \frac{K_{\text{Hf}}^{\circ}}{D_{\text{Hf(IV)}}^{1/2}} + \frac{RT}{2\beta n_{IV} \cdot F} \lg \beta n_{IV} v. \quad (4.18)$$

С использованием уравнения (4.18) определяли гетерогенные константы скорости переноса заряда (K_{Hf}°), отнесённые к потенциалу серебряного электрода сравнения. Кинетические параметры процесса электроокисления (4.15) представлены в табл. 4.9.

Таблица 4.9

Кинетические параметры процесса (4.15)

| Кинетические параметры | Температура, К | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 973 | 1023 | 1073 |
| $E_n^A, \text{В}$ | -1,169 | -1,151 | -1,137 |
| βn_{IV} | 2,46 | 2,48 | 2,51 |
| K_{Hf}° | $6,64 \cdot 10^{-14}$ | $3,62 \cdot 10^{-13}$ | $1,43 \cdot 10^{-12}$ |

Ранее, при изучении процесса электровосстановления комплексов HfF_6^{2-} , были определены гетерогенные константы (см. табл. 3.16). Сравнительный анализ показывает, что гетерогенные константы скорости переноса заряда для процесса электроокисления (4.15) при температуре 973, 1023, 1073 К в 2, 5 и 16 раз соответственно выше, чем для процесса электровосстановления (3.53).

Из показателей предельного диффузионного тока волны IV можно оценить коэффициенты диффузии ионов фтора по уравнению [130]

$$D_{\text{F}^-} = \frac{3M\delta}{2Fd} \frac{i_{\text{np}}}{[F^-]}. \quad (4.19)$$

Предельные диффузионные токи волны IV определялись для расплава с 2 мас. % NaF. При такой концентрации предельный диффузионный ток определяется достаточно точно, в то же время без большой ошибки можно использовать в расчётах средний молекулярный вес и плотность эквимольной смеси NaCl-KCl.

Толщина диффузионного слоя принималась равной $2,5 \cdot 10^{-2}$ см [76]. Для температур 973, 1023, 1073 К коэффициенты диффузии составили $1,0 \cdot 10^{-4}$, $1,4 \cdot 10^{-4}$ и $1,7 \cdot 10^{-4}$ см²·с соответственно, энергия активации процесса диффузии ионов фтора — 46,2 кДж/моль. Анодная потенциодинамическая вольт-амперная кривая гафниевого электрода в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) при 973–1023 К имеет, как и в расплаве NaCl-KCl-NaF, четыре волны (рис. 4.6).

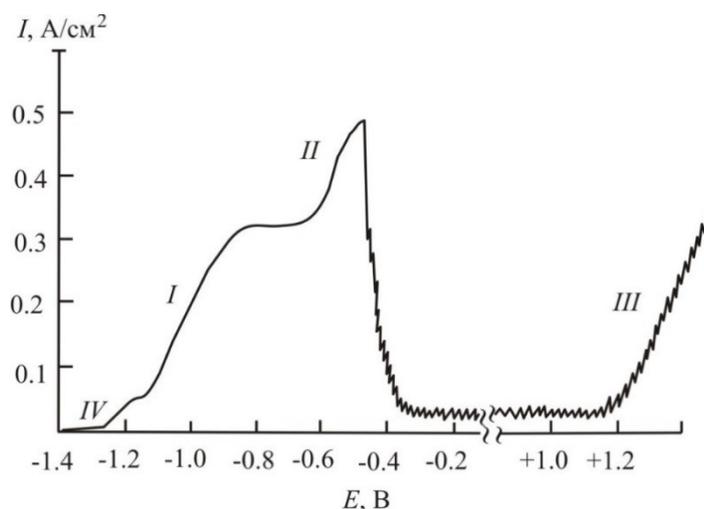
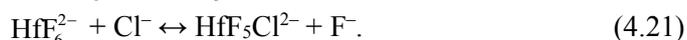


Рис. 4.6. Вольт-амперная кривая анодного растворения гафния в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %); $\nu = 5 \cdot 10^{-3}$ В/с; $T = 973$ К

Волна IV в данном расплаве связана с наличием «свободных» (не связанных в комплексы с гафнием) анионов фтора, которые появляются в расплаве либо за счёт диссоциации комплексов HfF_6^{2-} , либо за счёт реакции обмена лигандами:



При съёмках циклических вольт-амперных кривых на стеклографитовом электроде (рис. 4.7а) хорошо проявляются «свободные» анионы фтора в данном расплаве [139, 140, 147].

На анодной кривой кроме основного пика растворения гафния (I) имеется небольшой пик при более положительных потенциалах (2), а также пик при потенциалах, близких к потенциалу выделения хлора. Наличие двух пиков при растворении металла в водных растворах связывают с его растворением из разных энергетических состояний [148]. При съёмке циклических вольт-амперных кривых в солевых расплавах также неоднократно отмечалось наличие двух пиков в анодном цикле, в то время как при катодной поляризации

наблюдается лишь один пик [149–152]. Два пика растворения гафния в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ могут быть вызваны образованием при растворении различных комплексов гафния, например, HfF₆²⁻ и HfF₅Cl²⁻. Комплексы разного анионного состава должны в этом случае существовать и при катодной поляризации, но на катодной кривой они не проявляются, по-видимому, вследствие близости потенциалов разряда. Поэтому можно высказать предположение о бóльшей разрешающей способности анодной составляющей циклической вольтамперограммы по отношению к разным по составу комплексам.

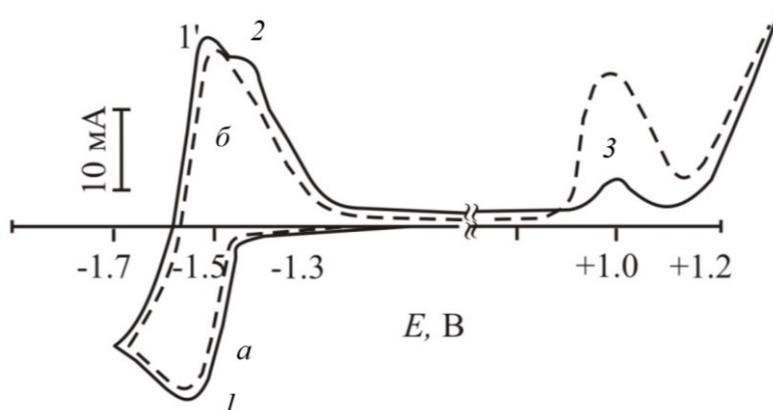


Рис. 4.7. Циклические вольт-амперные кривые расплавов:
a — NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %); *б* — NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) + 1 мас. % NaF;
 $v = 1,0$ В/с; $T = 1023$ К; $A = 0,240$ см²

«Свободные» анионы фтора на стеклографитовом электроде разряжаются при потенциалах, примерно на 0,1–0,2 В более отрицательных (пик 3), чем потенциал выделения хлора вследствие деполяризации за счёт образования газообразного CF₄ или фреонов разного состава по реакции [134]:



Введение небольшого количества NaF до 1 мас. % приводит к исчезновению пика 2 и возрастанию пика 3 (рис. 4.7*б*). Установлено, что зависимость тока пика процесса (4.22) от концентрации анионов фтора является линейной, что позволяет определить начальную концентрацию «свободных» анионов фтора в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %). При температуре 973 К она составляет приблизительно 0,22 мас. %. Если бы реакции (4.20) и (4.21) были нацело сдвинуты вправо, то концентрация «свободных» анионов фтора составила приблизительно 0,51 мас. %.

Значения средней валентности (n_{cp}) и выхода по току при анодном растворении гафния в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) представлены в табл. 4.10, из которой видно, что n_{cp} при низкой анодной плотности тока до 0,02 А/см² близка к четырём. Это связано с тем, что данная плотность тока не превышает предельную диффузионную для процесса растворения гафния в составе фторидных комплексов HfF₆²⁻.

Таблица 4.10

Выход по току и средняя валентность гафния при анодном растворении
в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)

| Анодная плотность тока i , А/см ² | Убыль веса a , г | Количество электричества Q , а·ч | Выход по току η , г/а·ч | Средняя валентность $n_{ср}$ |
|--|--------------------|------------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Температура 973 К | | | | |
| 0,005 | 0,2518 | 0,1554 | 1,6205 | 4,11 |
| 0,01 | 0,2657 | 0,1572 | 1,6904 | 3,94 |
| 0,02 | 0,2125 | 0,1270 | 1,6733 | 3,98 |
| 0,05 | 0,3241 | 0,1776 | 1,8247 | 3,65 |
| 0,10 | 0,2372 | 0,1236 | 1,9193 | 3,47 |
| 0,20 | 0,2216 | 0,1118 | 1,9820 | 3,36 |
| Температура 1023 К | | | | |
| 0,005 | 0,2793 | 0,1644 | 1,6990 | 3,92 |
| 0,01 | 0,2819 | 0,1710 | 1,6485 | 4,04 |
| 0,02 | 0,2734 | 0,1650 | 1,6567 | 4,02 |
| 0,05 | 0,2965 | 0,1674 | 1,7713 | 3,76 |
| 0,10 | 0,2986 | 0,1596 | 1,8708 | 3,56 |
| 0,20 | 0,2428 | 0,1265 | 1,9190 | 3,47 |
| Температура 1073 К | | | | |
| 0,005 | 0,2729 | 0,1590 | 1,7165 | 3,88 |
| 0,01 | 0,2920 | 0,1710 | 1,7077 | 3,90 |
| 0,02 | 0,2818 | 0,1680 | 1,6776 | 3,97 |
| 0,05 | 0,2283 | 0,1296 | 1,7619 | 3,78 |
| 0,10 | 0,2887 | 0,1578 | 1,8297 | 3,64 |
| 0,20 | 0,2356 | 0,1256 | 1,8761 | 3,55 |

При плотности тока выше предельной гафний растворяется и в составе хлоридных комплексов $HfCl_4^{2-}$, что приводит к закономерному уменьшению средней валентности гафния. При одинаковой плотности тока, большей 0,02 А/см², $n_{ср}$ возрастает с повышением температуры, что вызвано увеличением предельной диффузионной плотности тока процесса (4.15) и возрастанием значения $i_{HfF_6^{2-}} / i_{HfCl_4^{2-}}$.

Введение в данный расплав 5 мас. % NaF приводит к тому, что на вольт-амперной кривой основной остаётся волна IV, поскольку анионов фтора оказывается достаточно для растворения гафния с поверхности электрода в составе фторидных комплексов Hf(IV). Определение выхода по току и средней валентности гафния в данном расплаве (табл. 4.11) показывает, что, по крайней мере, до анодной плотности тока $\leq 0,02$ А/см² гафний растворяется практически лишь в составе фторидных комплексов Hf(IV). Аналогичные результаты получены и для расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (10 мас. %), которые представлены в табл. 4.12.

Таблица 4.11

Выход по току и средняя валентность гафния при анодном растворении
в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %)

| Анодная плотность тока i , А/см ² | Площадь электрода A , см ² | Сила тока I , А | Время τ , ч | Количество электричества Q , а·ч | Убыль веса a , г | Выход по току η , г/а·ч | Средняя валентность $n_{ср}$ |
|--|---|-------------------|------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------|------------------------------|
| Температура 973 К | | | | | | | |
| 0,005 | 5,500 | 0,0275 | 6,0 | 0,1650 | 0,2761 | 1,673 | 3,98 |
| 0,01 | 3,295 | 0,0329 | 3,2 | 0,0987 | 0,1619 | 1,640 | 4,06 |
| 0,02 | 4,043 | 0,0808 | 1,5 | 0,121 | 0,1992 | 1,646 | 4,04 |
| 0,05 | 2,397 | 0,120 | 0,6 | 0,072 | 0,1204 | 1,672 | 3,98 |
| 0,05 | 4,240 | 0,212 | 0,6 | 0,127 | 0,2092 | 1,648 | 4,04 |
| 0,1 | 2,516 | 0,251 | 0,36 | 0,090 | 0,1486 | 1,651 | 4,03 |
| 0,1 | 2,317 | 0,231 | 0,30 | 0,0693 | 0,1172 | 1,691 | 3,94 |
| 0,2 | 2,939 | 0,588 | 0,15 | 0,0882 | 0,1502 | 1,703 | 3,91 |
| Температура 1023 К | | | | | | | |
| 0,005 | 5,500 | 0,0275 | 6,0 | 0,1650 | 0,2761 | 1,673 | 3,98 |
| 0,01 | 3,295 | 0,0329 | 3,2 | 0,0987 | 0,1619 | 1,640 | 4,06 |
| 0,02 | 4,043 | 0,0808 | 1,5 | 0,121 | 0,1992 | 1,646 | 4,04 |
| 0,05 | 2,397 | 0,120 | 0,6 | 0,072 | 0,1204 | 1,672 | 3,98 |
| 0,05 | 4,240 | 0,212 | 0,6 | 0,127 | 0,2092 | 1,648 | 4,04 |
| 0,1 | 2,516 | 0,251 | 0,36 | 0,090 | 0,1486 | 1,651 | 4,03 |
| 0,1 | 2,317 | 0,231 | 0,30 | 0,0693 | 0,1172 | 1,691 | 3,94 |
| 0,2 | 2,939 | 0,588 | 0,15 | 0,0882 | 0,1502 | 1,703 | 3,91 |
| Температура 1073 К | | | | | | | |
| 0,005 | 2,801 | 0,014 | 6,0 | 0,084 | 0,1373 | 1,634 | 4,07 |
| 0,01 | 4,588 | 0,0458 | 3,0 | 0,137 | 0,2346 | 1,712 | 3,89 |
| 0,02 | 2,680 | 0,0536 | 1,5 | 0,080 | 0,1355 | 1,694 | 3,93 |
| 0,05 | 4,437 | 0,221 | 0,6 | 0,132 | 0,2266 | 1,716 | 3,88 |
| 0,05 | 2,482 | 0,124 | 0,6 | 0,0744 | 0,1263 | 1,697 | 3,92 |
| 0,1 | 4,552 | 0,455 | 0,3 | 0,136 | 0,2295 | 1,687 | 3,94 |
| 0,2 | 2,615 | 0,522 | 0,15 | 0,0783 | 0,1305 | 1,667 | 3,99 |

Таким образом, проведённые исследования показали, что процесс растворения гафния при высокой анодной плотности тока осложняется солевой пассивацией анода. В хлоридно-фторидном расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ процесс растворения может сопровождаться образованием в расплаве разновалентных комплексов HfF₆²⁻, HfF₄²⁻.

Таблица 4.12

Выход по току и средняя валентность гафния при анодном растворении в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (10 мас. %)

| Анодная плотность тока i , А/см ² | Площадь электрода A , см ² | Сила тока I , А | Время τ , ч | Количество электричества Q , а·ч | Убыль веса a , г | Выход по току η , г/а·ч | Средняя валентность $n_{\text{ср}}$ |
|--|---|-------------------|------------------|------------------------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------------|
| Температура 973 К | | | | | | | |
| 0,05 | 2,381 | 0,012 | 6,0 | 0,00714 | 0,012 | 1,657 | 4,02 |
| 0,01 | 4,232 | 0,042 | 3,0 | 0,127 | 0,2135 | 1,681 | 3,96 |
| 0,02 | 4,008 | 0,080 | 1,533 | 0,147 | 0,2426 | 1,650 | 4,03 |
| 0,05 | 4,170 | 0,208 | 0,6 | 0,125 | 0,2035 | 1,628 | 4,09 |
| 0,1 | 3,095 | 0,309 | 0,3 | 0,093 | 0,1565 | 1,686 | 3,95 |
| 0,2 | 3,561 | 0,712 | 0,15 | 0,107 | 0,1818 | 1,699 | 3,92 |
| Температура 1023 К | | | | | | | |
| 0,005 | 0,013 | 2,513 | 6,0 | 0,078 | 0,129 | 1,661 | 4,01 |
| 0,01 | 1,870 | 0,0187 | 3,0 | 0,058 | 0,0978 | 1,675 | 3,97 |
| 0,02 | 2,557 | 0,0511 | 1,5 | 0,0767 | 0,1270 | 1,657 | 4,02 |
| 0,05 | 4,052 | 0,202 | 0,6 | 0,121 | 0,1973 | 1,630 | 4,08 |
| 0,05 | 2,646 | 0,132 | 0,6 | 0,0792 | 0,1333 | 1,683 | 3,95 |
| 0,1 | 3,137 | 0,313 | 0,3 | 0,094 | 0,15264 | 1,622 | 4,10 |
| 0,2 | 3,218 | 0,643 | 0,15 | 0,096 | 0,16310 | 1,699 | 3,92 |

Выводы по главе 4

Установлен электрохимический механизм саморастворения гафния в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl, контролирующийся диффузией ионов окислителя и продуктов коррозии в расплаве. Показано, что скорость коррозии металлического гафния ГФИ-1 в расплавах, содержащих гексафторгафнат калия, соизмерима со скоростью коррозии гафния в расплаве NaCl-KCl. Это указывает на практически полное отсутствие взаимодействия гафния с комплексами HfF_6^{2-} с образованием его низших валентных форм. Коррозионные потери гафния возрастают с увеличением температуры и содержания фторида натрия. В солевых расплавах NaCl-KCl, содержащих тетрагидрид гафния, скорость коррозии значительно выше, чем в расплавах с гексафторгафнатом калия, за счёт реакции межвалентного взаимодействия $\text{Hf} + \text{Hf(IV)} \leftrightarrow 2\text{Hf(II)}$.

Анализ диагностических критериев процесса анодного растворения гафния в расплавах NaCl-KCl и NaCl-KCl-HfCl₄ при скоростях поляризации 0,125–1,0 В/с указывает на его необратимость. Средняя валентность гафния при низкой анодной плотности тока, определённая по убыли веса анода с учётом коррозионных потерь, близка к двум. Проведённые исследования показали, что процесс растворения гафния в расплавах NaCl-KCl и NaCl-KCl-HfCl₄ при высокой анодной плотности тока и температуре 973–1023 К осложнён солевой пассивацией анода. Соединением, вызывающим солевую пассивацию анода,

по данным рентгенофазового анализа и термографического исследования, является K_2HfF_6 . На основании экспериментальных потенциостатических кривых плотность тока — время рассчитано сопротивление пассивной плёнки. Оно практически не зависит от показателя анодного потенциала в области значений $+0,4 \dots -0,4$ В и составляет 11–27 Ом.

Показано, что процесс анодного растворения гафния в расплаве NaCl-KCl-NaF (2 мас. %) необратим. В интервале температур 973–1073 К определены кинетические параметры электроокисления гафния: коэффициенты переноса, гетерогенные константы скорости переноса заряда.

Установлено, что в расплаве NaCl-KCl- K_2HfF_6 (10 мас. %) при низкой анодной плотности тока ($\leq 0,02$ А/см²) гафний растворяется в составе фторидных комплексов Hf(IV), при более высокой плотности тока процесс растворения сопровождается образованием в расплаве разновалентных комплексов — хлоридных Hf(II) и фторидных Hf(IV).

Глава 5. ПРОЦЕССЫ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИИ ГАФНИЯ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ И ГРАФИТОВЫЕ ПОДЛОЖКИ

Исследование процессов сплавообразования на твёрдых электродах позволяет получать данные, необходимые для осуществления поверхностного прецизионного легирования, то есть при электроосаждении одного металла на другой можно получать на подложки сплав необходимого состава (например, твёрдый раствор, интерметаллическое соединение), так как различные фазы обладают и разными свойствами. Для точного определения момента образования новой фазы гравиметрический метод непригоден. Методы металлографического и рентгеноспектрального анализов поверхностного слоя применимы лишь при достаточной его толщине. Высокой чувствительностью к изменению фазового состава поверхностного слоя при электроосаждении обладает электрохимический метод [153–155].

5.1. Методика эксперимента

Исследование проводилось методом хронопотенциометрии. Процесс сплавообразования изучался при выделении гафния на различных катодах в расплаве эквимолярной смеси NaCl-KCl, содержащей 10 мас. % K_2HfF_6 и 5 мас. % NaF, при температуре 973–1123 К.

При исследовании сплавообразования на ниобиевом катоде в качестве электрода использовался пруток диаметром 2 мм, полученный из слитка электронно-лучевой плавки. В качестве медного катода использовалась пластина из электролитической меди марки ОСЧ-11-4. Катодами при исследовании сплавообразования на стальных и графитовых подложках служили соответственно: пластина Ст3, пруток диаметром 2 мм высокоуглеродистой стали У10, стержень из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 1 мм и спектрально чистый графитовый стержень диаметром 2 мм. Регистрация потенциала катода проводилась относительно гафниевого электрода сравнения (пластина из ГФИ-1 площадью 5 см²).

5.2. Сплавообразование при электроосаждении гафния на ниобиевом катоде

При проведении исследования снимались кривые заряжения (катодные хронопотенциограммы). На кривых заряжения (рис. 5.1), представленных в координатах потенциал-время и построенных с учётом омической составляющей [51, 156], различаются четыре участка изменения потенциала, что находится в соответствии с равновесной диаграммой ниобий-гафний [157], представленной на рис. 5.2. На участке 0– τ_1 (рис. 5.1) происходит образование β -твёрдого раствора гафния в ниобии и повышается концентрация гафния в нём, на участках τ_1 – τ_2 и τ_2 – τ_3 происходит образование $\alpha + \beta$ - и α -твёрдых растворов гафния в ниобии соответственно. После достижения предельной концентрации гафния в α -твёрдом растворе (момент τ_3) образуется фаза гафния и происходит её рост. В двухфазной области $\alpha + \beta$ наблюдается независимость потенциала от состава (времени электролиза), что определяется постоянством

активности гафния в пределах двухфазной области. В пределах α -фазы обнаружено резкое изменение потенциала, то есть активность гафния в ней существенно зависит от концентрации.

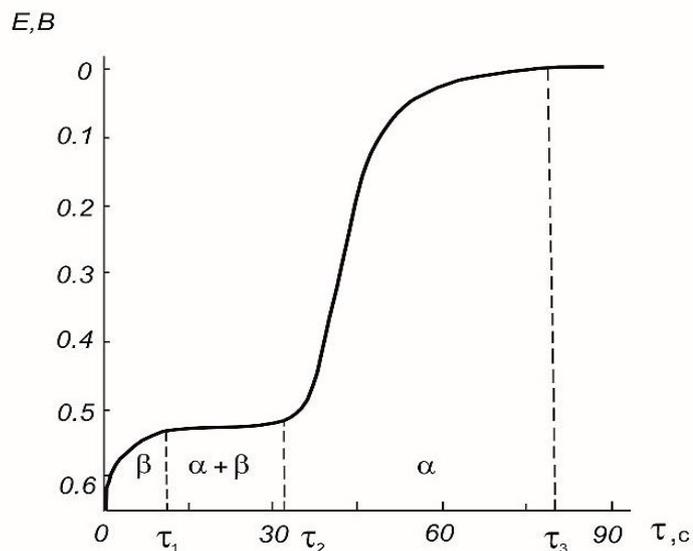


Рис. 5.1. Зависимость потенциала $E(V)$, образующегося на поверхности катода сплава Nb-Hf, от продолжительности электролиза. Катодная плотность тока — $8,3 \cdot 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, температура — 1023 K

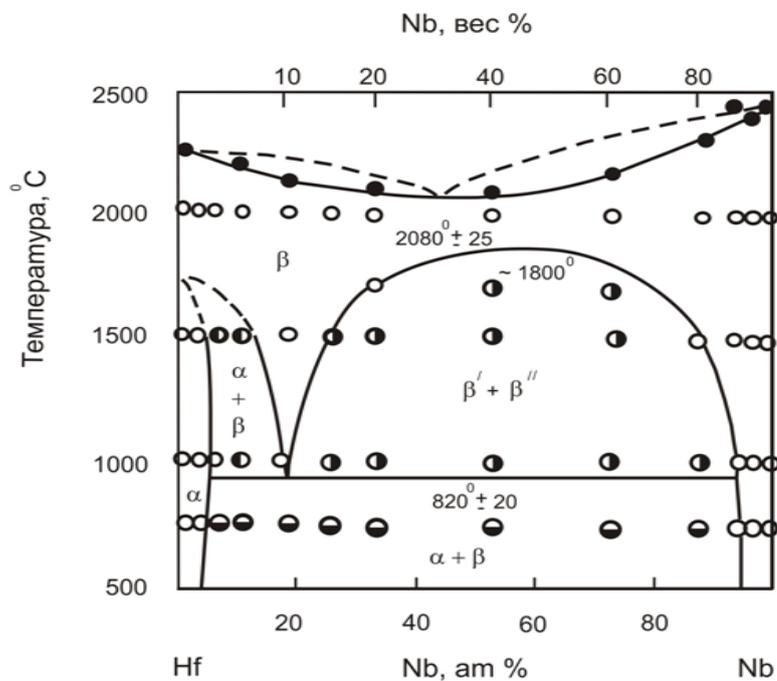


Рис. 5.2. Диаграмма состояния системы гафний-ниобий [157]

Были сняты кривые заряжения при электроосаждении гафния на ниобий при постоянной плотности тока в интервале $4 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ А/см². На основании этих кривых построены зависимости времени достижения предельной концентрации гафния в β -, $\alpha + \beta$ -, α -фазе, представленные на рис. 5.3. Полученные кривые позволяют установить изменение фазового состава при электроосаждении гафния на ниобий и определить временные интервалы образования и роста фаз на поверхности катода при различной плотности тока и температуре 1023 К. Из рис. 5.3 следует, что для получения на поверхности ниобия β -твёрдого раствора гафния в ниобии необходимо вести процесс электролиза при очень низкой плотности тока, не превышающей $1\text{--}2 \cdot 10^{-3}$ А/см². В интервале плотности тока $4 \cdot 10^{-3}$ – $3 \cdot 10^{-3}$ А/см² можно получить гафниевые покрытия на ниобиевой подложке с промежуточными слоями твёрдых растворов гафния в ниобии [51, 158–161]. Образование промежуточных слоёв твёрдых растворов обеспечивает хорошее сцепление гафниевого покрытия с ниобиевой подложкой. Использование плотности тока выше $3 \cdot 10^{-2}$ А/см² приводит к формированию на ниобиевой подложке лишь фазы металлического гафния.

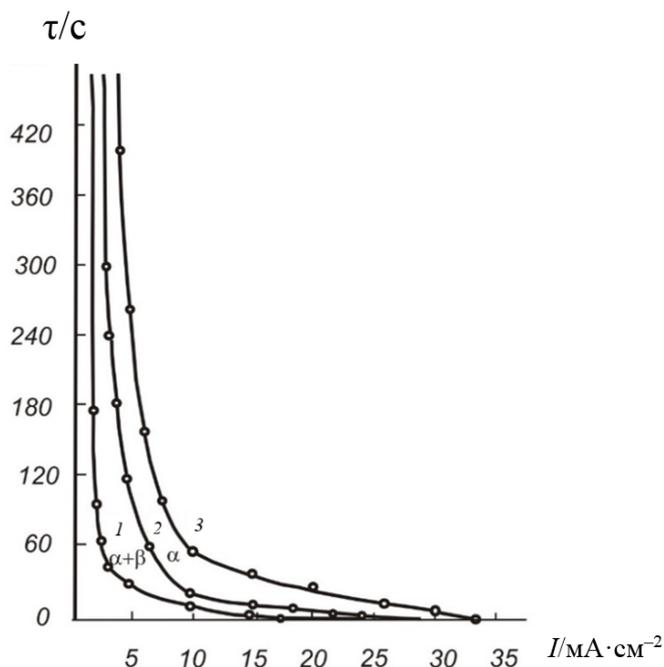


Рис. 5.3. Зависимость времени τ (с) достижения предельной концентрации гафния на поверхности ниобиевого катода от плотности тока I (А/см²).

Концентрация Hf (ат. %) на участках: 1 — $C(0-\tau_1) = 5,9$, β -твёрдый раствор; 2 — $C(\tau_1-\tau_2) = 95,9$, $(\alpha + \beta)$ -твёрдый раствор; 3 — $C(\tau_2-\tau_3) = 100$, α -твёрдый раствор

5.3. Сплавообразование при электроосаждении гафния на медном катоде

Исследование процессов сплавообразования при катодной поляризации меди в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия, содержащей гексафторгафнат калия и фторид натрия, также проводилось методом снятия

хронопотенциометрических кривых. Хронопотенциометрия в качестве экспресс-метода позволяет определять термодинамические свойства образующихся сплавов, если компоненты образуют ряд интерметаллических соединений с пренебрежимо малыми областями гомогенности [162]. На рис. 5.4 приведена диаграмма состояния медь-гафний. Она построена авторами [163] в области концентраций 85–100 ат. % Hf с использованием данных [164], а в области составов 0–85 ат. % Hf на основе данных [165]. В нижней части рисунка показано строение диаграммы до 2 мас. % Hf по результатам работы [166]. Сопоставление диаграмм показывает разногласия по составу ближайшего к меди соединения.

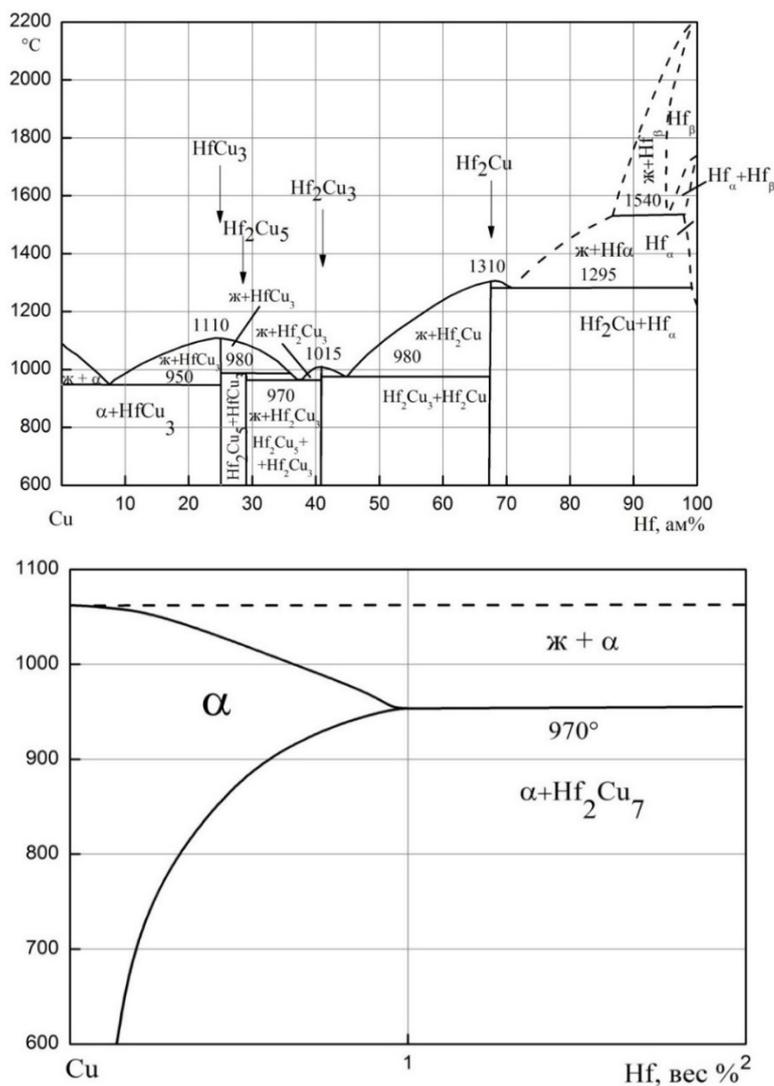


Рис. 5.4. Диаграмма состояния системы медь-гафний [163, 166]

Кривые заряжения (хронопотенциограммы) снимались при плотности тока 0,003–0,005 А/см² до тех пор, пока разница потенциалов медного катода и гафниевого анода становилась равной нулю. После этого электролитическая

ячейка отключалась и при самопроизвольном растворении сплава в электролите чётко наблюдались задержки спада потенциала в виде горизонтальных площадок. Наличие площадок связано с тем, что в поверхностном слое электрода образуются двухфазные области, в которых активности компонентов имеют постоянные значения [153–155].

Разрядная кривая (хронопотенциограмма) для системы медь-гафний при температуре 1023 К представлена на рис 5.5 [52]. Предпочтение отдано съёмке кривых отключения, поскольку они обладают лучшей воспроизводимостью, чем кривые заряжения. В общем случае число участков с постоянным значением потенциала должно соответствовать числу двух фазных областей на диаграмме состояния. Однако в нашем случае их оказывается на одну больше, если следовать диаграмме состояния [163] (рис. 5.4), и совпадает, если считать, как и в работе [166], что ближайшим к меди является соединение Hf_2Cu_7 или соединение другого состава.

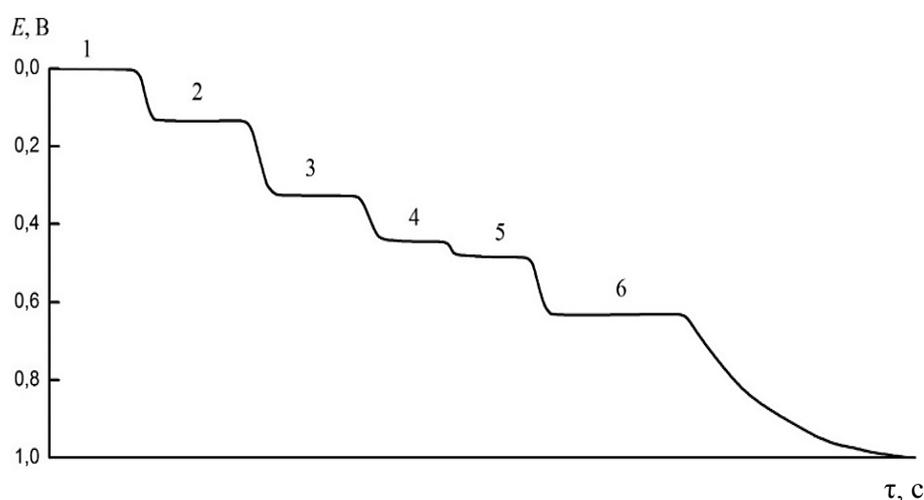


Рис. 5.5. Разрядная кривая Cu-Hf-электрода при температуре 1023 К

Сплавообразование в системе медь-гафний может происходить не только за счёт электрохимического внедрения, но и вследствие взаимной диффузии данной пары. Установлено, что при плотности тока $\geq 0,02 \text{ А/см}^2$ на поверхности медного катода сразу образуется фаза гафния [52, 167], поэтому для предотвращения катодного внедрения в медную подложку давался катодный импульс тока плотностью $0,1 \text{ А/см}^2$ в течение 2 мин. Затем процесс электролиза проводился при постоянной плотности тока $0,015 \text{ А/см}^2$ (общее время — 11 часов). Изучение биметаллической композиции, полученной при вышеуказанных параметрах электролиза методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа на анализаторе MS-46 Cameca, показало наличие между медью и гафнием трёх интерметаллических соединений (рис. 5.6а).

Эти интерметаллиды хорошо видны и на снимке поперечного шлифа биметалла (рис. 5.6б), полученном с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200. Слои 1 и 2 (рис. 5.6б) имеют толщину 24 и 8 мкм соответственно, а третий слой очень тонкий — 2–3 мкм. Локальный микроанализ слоя 1 даёт значения концентрации меди и гафния, близкие к составу соединения HfCu_4 ,

а слоя 2 — к составу HfCu_3 . Определить концентрацию меди и гафния в слое 3 данным методом не представляется возможным из-за соизмеримости его толщины с диаметром зонда [52].

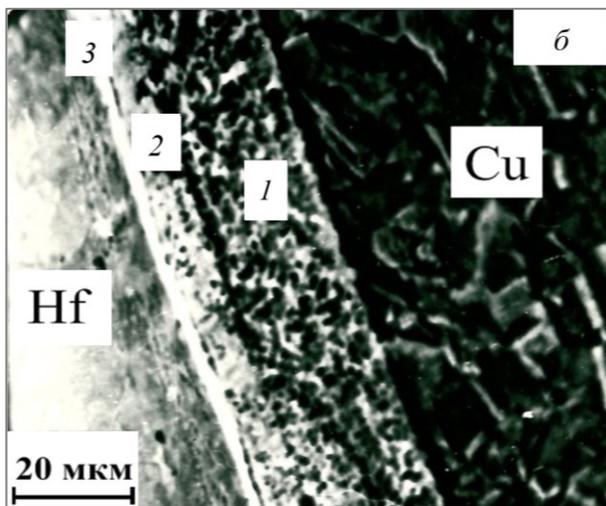
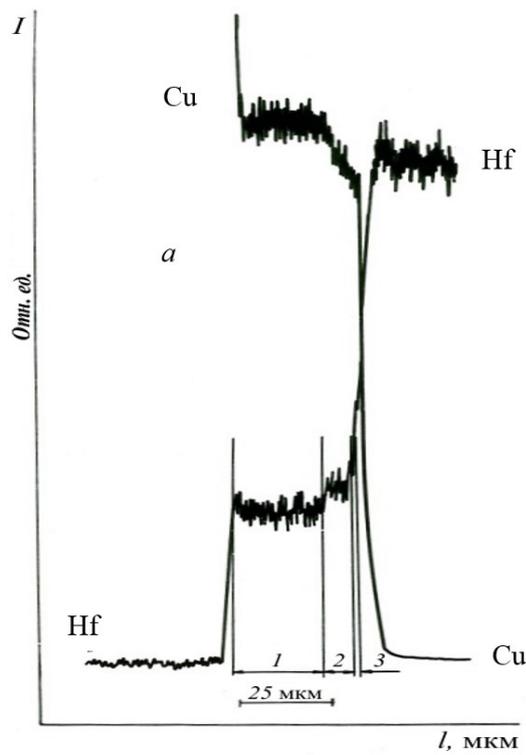


Рис. 5.6. Концентрационная кривая распределения элементов композиции медь-гафний (а), растровая электронная фотография композиции медь-гафний (б)

Локальный микрорентгеноспектральный анализ слоя 1 данного образца и ещё пяти образцов, полученных при разных условиях электроосаждения

и на различных участках композиции, показал, что концентрация меди и гафния в блилежащем к медной подложке соединении составляет $58,9 \pm 0,6$ мас. % Cu и $40,7 \pm 0,8$ мас. % Hf. Этот показатель отвечает таковому интерметаллического соединения HfCu_4 ($58,75$ мас. % Cu и $41,25$ мас. % Hf). Определение содержания меди и гафния в слое 2 тех же образцов дало следующие результаты: $51,9 \pm 0,5$ мас. % Cu, $47,6 \pm 0,9$ мас. % Hf, что близко к составу соединения HfCu_3 ($51,5$ мас. % Cu и $48,5$ мас. % Hf).

После проведённых исследований оказалось возможным отнесение горизонтальных площадок на разрядной кривой (см. рис. 5.5) к следующим двухфазным системам [52]:

- | | |
|---|--|
| 1 — $\text{Hf}_\alpha + \text{HfCu}$; | 4 — $\text{Hf}_2\text{Cu}_5 + \text{HfCu}_3$; |
| 2 — $\text{Hf}_2\text{Cu} + \text{Hf}_2\text{Cu}_3$; | 5 — $\text{HfCu}_3 + \text{HfCu}_4$; |
| 3 — $\text{Hf}_2\text{Cu}_3 + \text{Hf}_2\text{Cu}_5$; | 6 — $\text{HfCu}_4 + \text{Cu}_\alpha$. |

В расплавленных солях процессы сплавообразования протекают практически при равновесных потенциалах, величины деполяризации (участки с постоянным значением потенциала) напрямую связаны с термодинамическими свойствами соответствующих твёрдых сплавов. Значения потенциалов деполяризации ΔE и вычисленных химических потенциалов гафния $\Delta \mu_{\text{Hf}}$ сведены в табл. 5.1. Изменения энергий Гиббса образования интерметаллических соединений гафния с медью и отнесённые к молю сплава состава $\text{Hf}_x\text{Cu}_{1-x}$ при температуре 1023 К приведены в табл. 5.2.

Таблица 5.1

Значения потенциалов деполяризации и относительных химических потенциалов гафния при температуре 1023 К

| Фазовая область | Потенциал деполяризации ΔE , В | $\Delta \mu_{\text{Hf}}$, кДж/моль сплава |
|---|--|--|
| $\text{Cu}_\alpha + \text{HfCu}_4$ | $0,63 \pm 0,01$ | $-234,9 \pm 3,9$ |
| $\text{HfCu}_4 + \text{HfCu}_3$ | $0,47 \pm 0,01$ | $-178,3 \pm 3,9$ |
| $\text{HfCu}_3 + \text{Hf}_2\text{Cu}_5$ | $0,43 \pm 0,01$ | $-165,2 \pm 3,9$ |
| $\text{Hf}_2\text{Cu}_5 + \text{Hf}_2\text{Cu}_3$ | $0,33 \pm 0,01$ | $-125,4 \pm 3,9$ |
| $\text{Hf}_2\text{Cu}_3 + \text{Hf}_2\text{Cu}$ | $0,14 \pm 0,01$ | $-52,1 \pm 3,9$ |

Таблица 5.2

Изменение энергий Гиббса при образовании из элементов интерметаллидов HfCu_4 , HfCu_3 , Hf_2Cu_5 , Hf_2Cu_3 и Hf_2Cu при температуре 1023 К

| Реакция | ΔG_{1023} | |
|--|---------------------|-----------------|
| | кДж/моль соединения | кДж/моль сплава |
| $\text{Hf} + 4\text{Cu} = \text{HfCu}_4$ | $243,0 \pm 4,0$ | $48,6 \pm 0,8$ |
| $\text{Hf} + 3\text{Cu} = \text{HfCu}_3$ | $227,6 \pm 5,6$ | $59,6 \pm 1,4$ |
| $2\text{Hf} + 5\text{Cu} = \text{Hf}_2\text{Cu}_5$ | $435,4 \pm 14,0$ | $62,2 \pm 2,0$ |
| $2\text{Hf} + 3\text{Cu} = \text{Hf}_2\text{Cu}_3$ | $363,0 \pm 12,0$ | $72,6 \pm 2,4$ |
| $2\text{Hf} + \text{Cu} = \text{Hf}_2\text{Cu}$ | $192,9 \pm 9,0$ | $64,3 \pm 3,0$ |

Зависимость ΔG_{1023} от состава представлена на рис. 5.7. Концентрации энергии Гиббса во всём исследованном интервале имеют значительные отрицательные величины. Это говорит о сильном взаимодействии гафния с медью, достигающем максимального значения у сплавов, близких по составу к Hf_2Cu_3 (рис. 5.7) [52, 167]. При изучении термодинамических характеристик цирконий-медь [168] максимальное значение энергии Гиббса получено для сплава Zr_2Cu_3 .

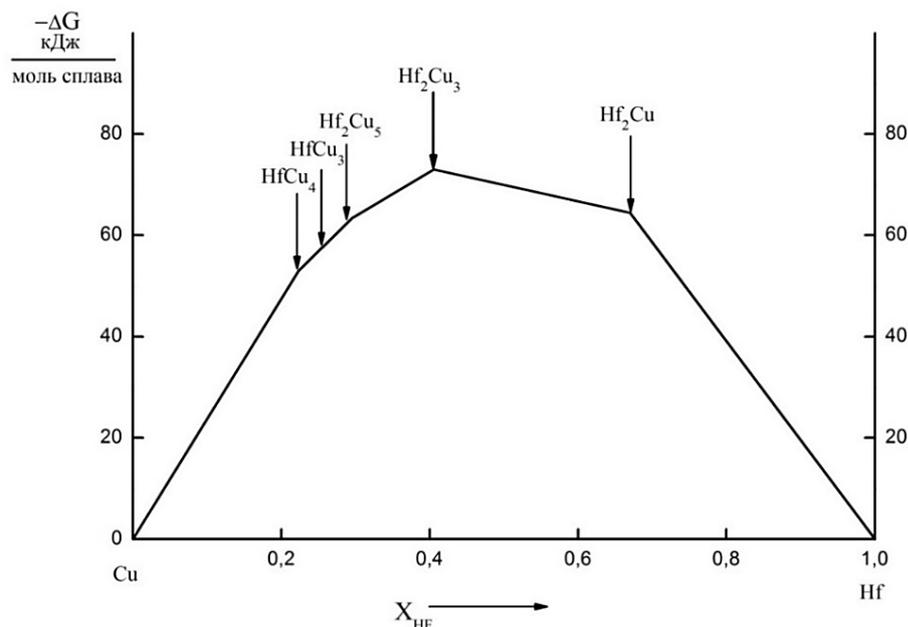


Рис. 5.7. Энергия Гиббса образования сплавов гафния с медью при 1023 К

Проведённые исследования показали, что при длительном процессе электролиза (несколько часов) между медной подложкой и гафниевым покрытием образуется ряд интерметаллических соединений, которые из-за своей значительной толщины и различных коэффициентов термического расширения ухудшают сцепление покрытия с подложкой. Для предотвращения образования интерметаллидов значительной толщины при нанесении гафниевого покрытия на медь необходимо вести процесс электролиза при достаточно высокой плотности тока ($> 0,1 \text{ A/cm}^2$) и минимально возможном времени нахождения изделия в расплаве в расчёте на необходимую толщину гафниевого покрытия. Эти условия выполнялись при электролитическом получении высокотемпературных припоев композиции гафний-медь.

5.4. Сплавообразование при электроосаждении гафния на стальные и графитовые подложки

При электроосаждении гафния на подложку Ст3 можно ожидать образования между подложкой и покрытием интерметаллических соединений соответственно диаграмме состояния железо-гафний [169] (рис. 5.8). Тем не менее даже при длительном процессе электролиза (до 24 часов), по данным

микрорентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа, а также металлографического анализа, интерметаллических соединений гафния с подложкой Ст3 не обнаружено [53, 170, 171].

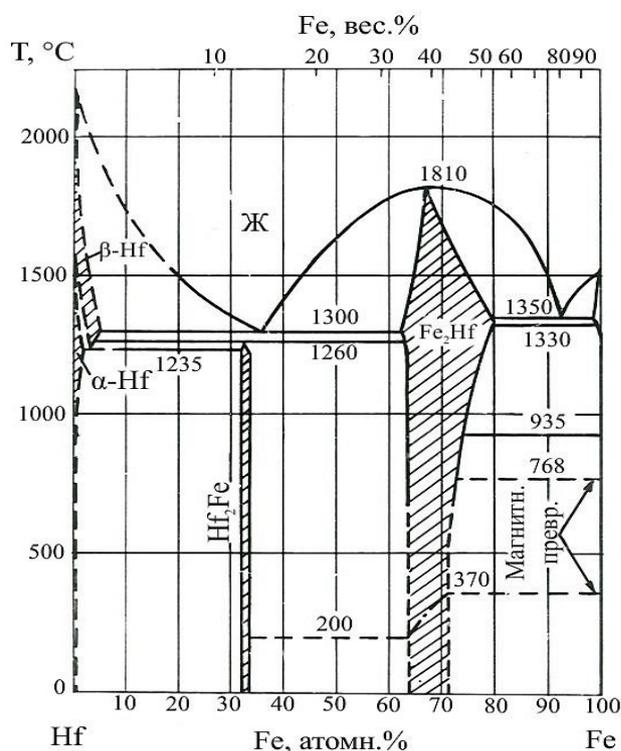


Рис. 5.8. Диаграмма состояния системы железо-гафний [169]

Типичные кривые концентрационного распределения элементов в паре Hf-Ст3 приведены на рис. 5.9. На них отсутствуют промежуточные соединения (с толщинами ≥ 2 мкм) между стальной подложкой и гафниевым покрытием. Отсутствие интерметаллических соединений между подложкой и гафнием вызвано образованием на первой стадии электролиза карбида гафния, поскольку энергия Гиббса образования карбида гафния значительно превышает таковую для интерметаллидов железа с гафнием [53]. О наличии карбида гафния позволяют предположить снимки, сделанные в поглощённых электронах, а также растровые электронные изображения шлифов поперечного сечения биметаллической композиции Hf-Ст3. Так, на растровой электронной фотографии (рис. 5.10) виден узкий слой (менее 1 мкм), разделяющий подложку и покрытие.

Для проверки предположения об образовании промежуточного слоя карбида гафния так же, как и в предыдущих исследованиях, сняты кривые потенциал-время на стальных подложках Ст3, У10, на электродах из спектрально чистого графита и стеклоуглерода СУ-2000.

Кривые заряжения (хронопотенциограммы) снимались при плотности тока 0,003–0,005 А/см² до тех пор, пока разница потенциалов катода и гафниевого анода становилась равной нулю. После этого электрохимическая ячейка отключалась и на электронном потенциометре фиксировалась разрядная кривая.

Предпочтение отдано съёмке кривых отключения, поскольку они обладали лучшей воспроизводимостью, чем кривые заряжения.

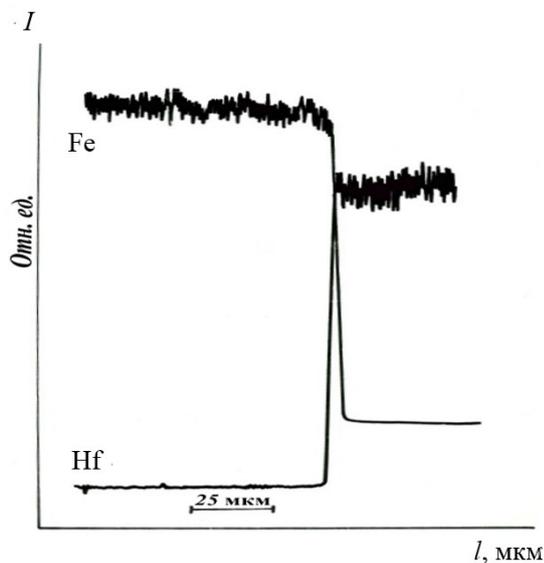


Рис. 5.9. Концентрационная кривая распределения элементов композиции Hf-Ст3

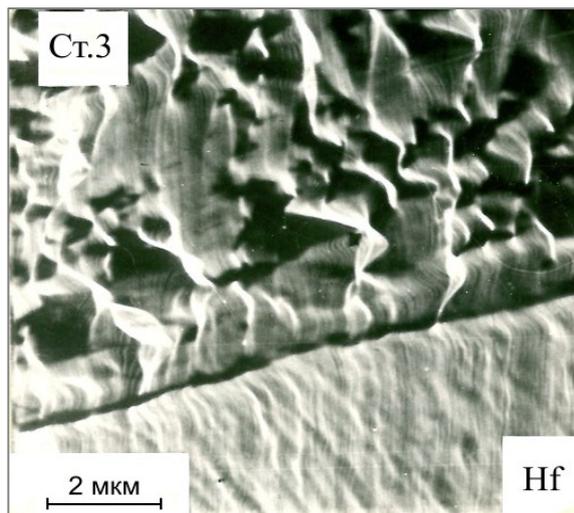


Рис. 5.10. Растровая электронная фотография композиции Hf-Ст3

Разрядная кривая для системы Hf-Ст3 при температуре 1023 К представлена на рис. 5.11 [53]. Сопоставляя разрядную кривую с диаграммами состояния Hf-Fe (рис. 5.8) и Hf-C [172] (рис. 5.12), можем сделать вывод о том, что вид кривой согласуется с диаграммой гафний-углерод. Аналогичного вида разрядные кривые получены на подложках из стали У10 и графитовых подложках.

Необходимо отметить, что при переходе от подложки с содержанием углерода от 0,3 до 1,0 мас. % и чистого углерода протяжённость площадок 2 и 3

(рис. 5.11) увеличивалась. Потенциалы площадок на различных подложках находились в пределах воспроизводимости их на однородной подложке, то есть в пределах $\pm 0,02$ В.

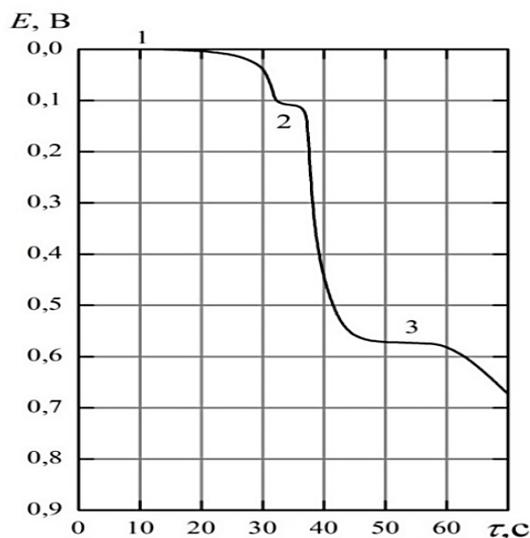


Рис. 5.11. Разрядная кривая Ст3-Hf-электрода, температура 1023 К

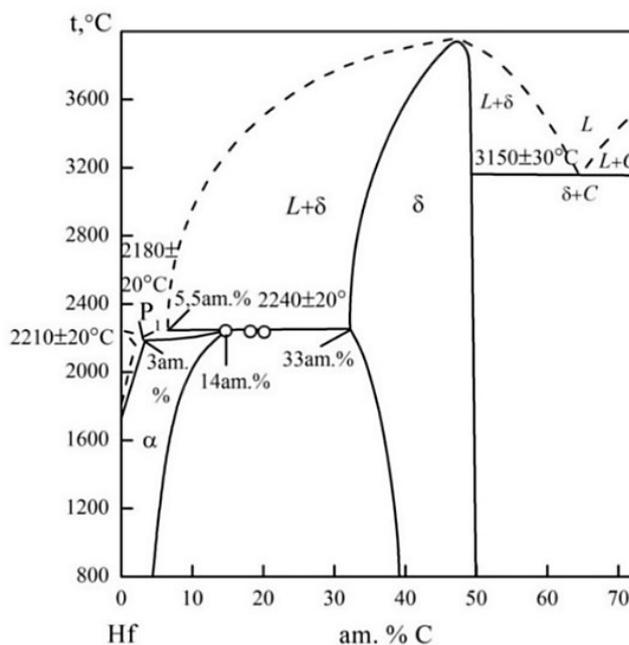


Рис. 5.12. Диаграмма состояния системы гафний-углерод [172]

Как уже упоминалось, наличие площадок на хронопотенциограммах связано с тем, что в поверхностном слое электрода образуются двухфазные области, в которых активности компонентов имеют постоянные значения [153, 162].

В соответствии с диаграммой состояния Hf-C различные участки разрядной кривой соотносятся следующим образом:

- площадка 1 (рис. 5.11) связана с растворением металлического гафния;
- нелинейное изменение потенциала от площадки 1 до площадки 2 обусловлено образованием Hf_α — твёрдого раствора;
- площадка 2 отвечает образованию на электроде двухфазной области $\text{Hf}_\alpha + \text{Hf}_\delta$;
- резкое, практически линейное изменение потенциала от площадки 2 до площадки 3 связано с сильным изменением активности в области гомогенности соединения Hf_δ ;
- площадка 3 соответствует двухфазной области $\text{Hf}_\delta + \text{C}$.

Величина деполяризации потенциала площадки 3 (рис. 5.11) непосредственно связана с термодинамическими свойствами твёрдого сплава $\text{Hf}_{0,5}\text{C}_{0,5}$.

На основании измерения значений потенциала площадки 3 в температурном интервале 973–1123 К для соединения HfC установлено следующее изменение энергии Гиббса [53]:

$$\Delta G_{\text{HfC}}^0 = (-235,4 \pm 7,7) - (26 \pm 11) \cdot 10^{-3} \cdot T \text{ кДж/моль соединения,}$$

где первый член является энтальпией образования соединения HfC, второй — энтропией с обратным знаком.

Пересчитанная на температуру 298 К энтальпия образования соединения $\Delta H_{298(\text{HfC})}^0 = 228 \pm 11$ кДж/моль хорошо совпадает с результатами, полученными калориметрическими методами по данным работы [173] $\Delta H_{298(\text{HfC})}^0 = 230 \pm 11$ кДж/моль, а по результатам исследования [174] она составляет -251 кДж/моль.

Выводы по главе 5

На основании кривых заряжения, снятых при постоянной плотности тока в интервале $4 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ А/см², построены зависимости времени достижения предельной концентрации гафния в β -, $\alpha + \beta$ -, α -фазах, позволяющие установить изменение фазового состава при электроосаждении гафния на ниобий и определить временные интервалы образования и роста фаз на поверхности катода при различной плотности тока и температура 1023 К.

Хронопотенциометрическим методом в сочетании с методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и растровой микроскопии установлено, что при катодном внедрении гафния в медь на поверхности электрода прежде всего формируется соединение HfCu_4 . Определены изменения энергий Гиббса образования интерметаллических соединений гафния с медью и их значения, отнесённые к молю сплава при 1023 К. Установлено сильное взаимодействие гафния с медью. Максимальное значение энергии Гиббса получено для сплава Hf_2Cu_3 .

В результате проведённых исследований ХП при электроосаждении гафния на стальные Ст3, У10 подложки показано, что образованию интерметаллических соединений гафния с железом препятствует образующийся на первой стадии электролиза карбид гафния. Из хронопотенциограмм, полученных на графитовых подложках, рассчитаны термодинамические характеристики HfC, удовлетворительно согласующиеся с литературными данными.

Глава 6. БЕСТОКОВЫЙ ПЕРЕНОС ГАФНИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Явление бестокового переноса электроотрицательного металла на более электроположительный металл через расплавленную соль с образованием диффузионного сплава описано в большом числе работ, выделим из них источники [175–177].

Кратко его суть можно представить реакциями:



Реакция (6.1) протекает на поверхности электроотрицательного металла, реакция (6.2) — на поверхности диффузионного покрытия.

Суммарный процесс описывается уравнением

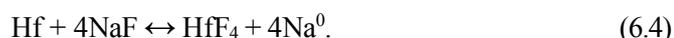


поэтому его движущей силой является энергия сплавообразования. Процесс получения диффузионного покрытия описывается непосредственно уравнением (6.3). Для роста покрытия к его поверхности должны доставляться лишь ионы осаждаемого металла с низкой степенью окисления (Me_2^{m+}) и отводиться от неё образовавшиеся ионы в более высоком валентном состоянии (Me_2^{n+}). Окислительно-восстановительный потенциал солевого расплава при образовании ионов высшей степени окисления повышается, попадая вновь на более электроотрицательный металл, они окисляют металл (6.1). Редокс-потенциал среды понижается за счёт возрастания активности восстановленных форм ионного расплава и уменьшения активности ионов высшей степени окисления. Следствием рассмотренного процесса является бестоковый перенос металла, осуществляемый его ионами низшей валентности, на другие металлы, с которыми он образует сплавы. Скорость этого процесса зависит от многих факторов: температуры, перемешивания солевого расплава, величины поверхности металлов, находящихся в контакте с солевой средой, расстояния между ними, разности их химической активности и т. д. Влияние всех этих факторов детально изучено в работах Н. Г. Илющенко с сотрудниками [177].

Отметим, что существование ионов металла различных степеней окисления не является обязательным условием для его бестокового переноса, так как электроны локализуются также на частицах M^0 — восстановленных формах катионов щелочных металлов. Их концентрация в расплаве возрастает экспоненциально при уменьшении его окислительно-восстановительного потенциала под воздействием электроотрицательного металла. Например, введение в расплав анионов фтора приводит к тому, что окислительно-восстановительный потенциал становится более электроотрицательным, вследствие чего возрастает концентрация частиц M^0 . Именно за счёт введения анионов фтора (в виде NaF — 10 мас. %) удалось осуществить бестоковый перенос гафния в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) на целый ряд металлических подложек.

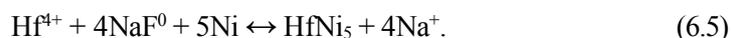
В расплаве без добавок фторида натрия при контакте металлического гафния с расплавом $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) в нём отсутствуют ионы гафния низшей валентности, а концентрация M^0 очень мала, так как бестоковый перенос гафния практически не наблюдается. При введении анионов фтора

(NaF — 10 мас. %) потенциалы выделения гафния и щелочных металлов сближаются и в расплаве увеличивается скорость взаимодействия гафния с электролитом с образованием восстановленных форм катионов щелочных металлов:



Увеличение активности (концентрации) частиц Na^0 , в свою очередь, приводит к увеличению скорости осаждения гафния: так, скорость привеса образцов из никеля и кобальта в электролите NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) с добавками 10 мас. % NaF минимум на порядок выше, чем в расплаве без добавок [178, 179].

С использованием электролита NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (10 мас. %) на компактных образцах (пластинки) и порошках никеля, кобальта, железа получены интерметаллические соединения HfNi₅, HfCo₆, HfFe₂ [180]. Реакцию образования, например, интерметаллида HfNi₅ можно записать следующим образом:



В хлоридном электролите NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %), находящемся в равновесии с металлом, могут быть получены интерметаллиды того же состава, но в этом случае локализованные электроны переносятся через расплав на ионах низшей степени окисления Hf(II), а реакция образования интерметаллидов описывается уравнением (6.2).

Катализаторы на основе интерметаллических соединений никеля, кобальта и железа с гафнием характеризуются высокой активностью, селективностью и стабильностью в ряде реакций с участием водорода. Они же являются перспективными катализаторами с увеличенным сроком службы в кислых растворах в случае процессов электроокисления и восстановления большого ряда органических веществ, причём в ряде случаев легирование подложки тугоплавким металлом не только увеличивает срок службы катализатора, но и увеличивает его активность [181–183].

В работе [71] установлено, что Hf(II) при исходной концентрации тетраоксида гафния (1,8 и 2,7 мас. %) и контакте с металлом диспропорционирует на металл и Hf(IV), причём часть металла взаимодействует со стенками контейнера из стеклоуглерода с образованием карбида гафния [184–188].

Выводы по главе 6

Установлено, что бестоковый перенос гафния в хлоридных расплавах осуществляется за счёт комплексов гафния Hf(II) в низшей степени окисления, в хлоридно-фторидных расплавах — за счёт катионов щелочных металлов, растворённых в расплаве.

Методом бестокового переноса получены интерметаллические соединения гафния с никелем, кобальтом и железом.

Глава 7. ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ГАФНИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

7.1. Электроосаждение гафниевых покрытий из галогенидных расплавов на ниобиевую подложку

Задача электроосаждения гафния на ниобиевую подложку вызвана необходимостью кратковременной защиты ниобия от окисления на воздухе при температуре 873 К. Защитный слой при этом должен сохранять пластичность, обеспечивающую изгиб без разрушения полученной композиции. Известно, что для защиты от высокотемпературного окисления ниобия используют алитирование и силицирование [189], однако при сравнительно низких температурах (823–1000 К) интерметаллические соединения ниобия с алюминием и кремнием подвержены «чумному» окислительному распаду. Чтобы защитить ниобиевые сплавы от низкотемпературного окисления, предложено покрытие, включающее титан, молибден, кремний, алюминий [190]. Для решения данной задачи эта сложная композиция не может быть использована из-за её хрупкости. Поэтому усилия были направлены на поиски композиций, имеющих наряду с жаростойкостью ещё и достаточно высокую пластичность. Этим требованиям удовлетворяют композиции на основе твёрдых растворов [191]. Гафний обладает высокой жаростойкостью [189, 192] и образует с ниобием ряд твёрдых растворов, имеющих высокие механические характеристики [193].

Покрытия из гафния могут быть получены различными методами: плазменным и детонационным напылением, осаждением из газовой фазы. Однако при использовании детонационного нанесения пористость покрытий составляет 1–3 %, плазменного — 5–15 % [194, 195]. Для метода химического осаждения из пара характерны температуры выше 1273 К, что приводит к активному диффузионному взаимодействию с подложкой [196]. Перспективны методы физического осаждения из пара, но они сложны в аппаратном плане и являются дорогими [197], а к тому же на сегодняшний день не позволяют покрывать изделия значительных размеров [198]. Для методов осаждения из пара, кроме того, характерны трудности с равномерным распределением покрытия по поверхности изделий [196].

Электроосаждение покрытий гафния из расплавов солей имеет следующие основные преимущества перед другими методами [199–200]:

1) электролиз расплавов с применением импульсного и реверсивного токов обеспечивает возможность легко регулировать структуру осадков, толщину, пористость, степень шероховатости и текстуру гальванических покрытий, размер зёрен (вплоть до наноразмеров);

2) параметры электроосаждения, определённые на лабораторных установках, могут быть перенесены на крупномасштабные установки, а также могут быть приспособлены к процессам с использованием подложек сложной формы с соблюдением равномерности толщины, размера зёрен и состава покрытий;

3) высокая чистота получаемых покрытий, даже при использовании начальных реагентов низкого качества;

4) небольшие эксплуатационные расходы и низкая стоимость электрохимического оборудования.

Целью настоящего исследования являлось электроосаждение беспористых покрытий гафния с низким уровнем шероховатости на ниобий для его защиты от окисления на воздухе при температуре 873 К.

7.1.1. Методика эксперимента

Электроосаждение покрытий из гафния осуществлялось на ниобиевую подложку толщиной 1 мм (со среднеарифметическим отклонением профиля $R_a = 0,11-0,13$ мкм) из расплавов: NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %); CsCl-HfCl₄ (10 мас. %); NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %); NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %); CsCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %). Использование различных солевых расплавов позволило изучить влияние состава электролита на уровень шероховатости покрытий из гафния.

Методика приготовления солей была представлена в главе 2. Солевые смеси помещали в тигель из молибдена, футерованный гафнием, переносили в реторту электролизёра. Электролиты в реторте электролизёра вакуумировали до остаточного давления 0,66 Па при температуре 473 К, заполняли аргоном квалификации ч., который перед поступлением в электрохимическую ячейку пропускали через титановую губку, нагретую до температуры 1073 К, и проводили плавление электролитов.

Электроосаждение покрытий из гафния выполнялось в электролизёре (рис. 7.1) при температуре 1023 К [201–203].

Электролизёр состоит из четырёх основных частей: реторта (5), переходная камера (4), крышка (9), печь с резистивным нагревом (6). Стенки и дно тигля из молибдена (13) были выложены металлическим гафнием, служившим анодом (12). Температура фиксировалась с помощью термопары (7). Катод (3), закреплённый на токоподводе (1), после пропускания заданного количества электричества медленно поднимался 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, переходная часть и крышка охлаждались водой во избежание пригорания вакуумных прокладок и для более быстрого охлаждения катода. После смены катода шлюзовая камера вакуумировалась и заполнялась инертным газом, открывалась задвижка (10) и катод погружался в расплав. Уплотнительная гайка (8) служила для фиксации положения катода и герметизации электролизёра.

Анодная плотность тока составляла менее $1 \cdot 10^{-3}$ А·см⁻², катодную плотность тока изменяли от $5 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-1}$ А·см⁻². Образцы с покрытиями толщиной 27–30 мкм отмывали в дистиллированной воде. Шероховатость определяли на профилографе-профилометре завода «Калибр», модель 252. В качестве параметра шероховатости был выбран такой критерий, как среднеарифметическое отклонение профиля R_a . Выход по току определяли по привесу образца за счёт образования покрытия, то есть как отношение привеса катода, полученного в эксперименте, к теоретическому. Поверхность полученных покрытий изучалась на растровом электронном микроскопе РЭМ-20 и Hitachi. Анализ полученных покрытий проводили на искровом масс-спектрометре типа МХ-3301. Глубина искровой обработки составляла 5 мкм, поэтому на фотопластинке получались усреднённые по этой глубине масс-спектры. В качестве эталона использовали анод — нагартованный гафний (ТУ 48-0533-211-85).

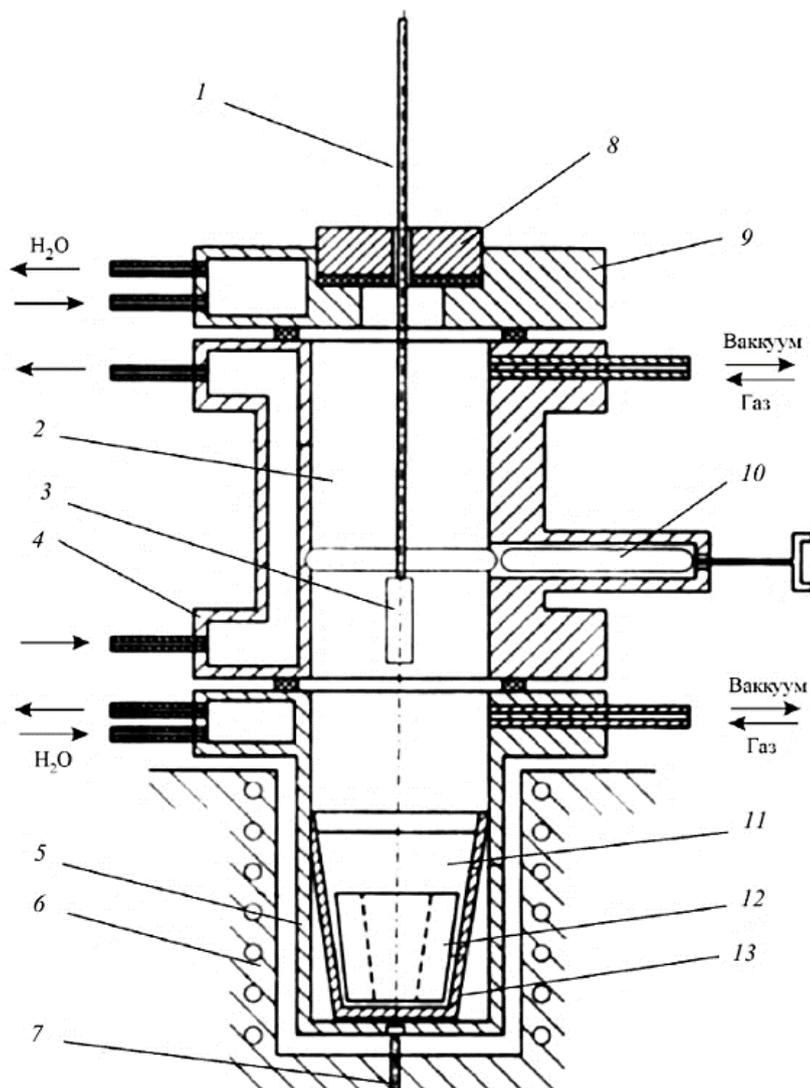


Рис. 7.1. Схема электролизёра для электроосаждения покрытий из гафния в солевых расплавах. Описание см. в тексте

Контроль пористости ниобий-гафниевой композиции осуществлялся коррозионным методом и по электрохимической методике.

Испытание ниобиевых образцов с покрытиями из гафния на жаростойкость проводилось с помощью термовесов в атмосфере воздуха при температуре 873 ± 10 К в течение 6 часов.

На первом этапе исследований электроосаждение гафниевых покрытий выполнялось из расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) без добавок и с добавками 5 и 10 мас. % NaF при температуре 973–1073 К.

Важным при электроосаждении покрытий является тщательная подготовка поверхности подложки. Катодами при электроосаждении гафния на ниобий служили пластины листового ниобия (площадь $\approx 6,5$ см²), поверхность которых слегка протравливалась в разбавленном растворе HF (~1:10), промывалась

и обезжиривалась. В качестве медной подложки использовалась медь, ос. ч. Медная шина (площадь $\approx 6\text{--}7\text{ см}^2$) предварительно обезжиривалась и подвергалась химической полировке в растворе смеси кислот азотной, фосфорной и уксусной в соотношении 1:1:1 при температуре $60\text{--}70\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1–2 мин, тщательно промывалась дистиллированной водой, затем спиртом.

Наиболее оптимальным способом подготовки поверхности подложки из Ст3 является механическая обработка с последующей электрохимической полировкой. Последовательность операций при электрохимической полировке образцов или изделий из Ст3 в основном соответствовала методике [204, 205]. Раствор смеси водного раствора хромового ангидрида, фосфорной и серной кислот (удельный вес — 1,54 и 1,82 г/см³ соответственно) подогревали при $140\text{ }^\circ\text{C}$ до достижения удельного веса 1,73–1,74 г/см³. Катодом служил стальной сосуд, в который помещался полировальный раствор, анодом — образец или изделие из Ст3. Электрополировка велась при температуре $50\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$. Анодная плотность тока составляла 0,5–0,7 А/см², продолжительность электрополировки — 5–7 мин.

Контроль пористости ниобий-гафниевого композиция осуществлялся коррозионным методом и по электрохимической методике.

7.1.2. Влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на катодный выход по току

Известно немного литературных источников, посвящённых электроосаждению гафния на металлические подложки [206–208]. В работе [206] запатентовано электролитическое нанесение гафния на медную подложку из расплава, содержащего 92 мас. % фторидов лития, натрия, калия эвтектического состава и 8 мас. % тетрафторида гафния. В исследованиях [207, 208] гафниевые покрытия получены на молибденовом катоде электролизом чисто хлоридного расплава NaCl-KCl-HfCl₄.

В настоящей работе электроосаждение гафниевых покрытий выполняли на ниобиевую подложку со среднеарифметическим отклонением профиля R_a , равным 0,11–0,13 мкм.

Проведённые исследования показали, что сплошные слои гафния могут быть получены в интервале плотности тока 0,005–0,2 А/см² при температуре 973–1073 К. Выход по току в покрытие для расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) всегда был менее 100 % и с увеличением плотности тока снижался примерно до 20 % (рис. 7.2). Температура не оказывала существенного влияния на катодный выход по току в данном расплаве [209]. При проведении электролиза вокруг токоподвода образовывалась металлическая плёнка гафния, что и явилось вероятной причиной низкого выхода по току в покрытие в данном расплаве.

Установлено: чем выше катодная плотность тока, тем большая доля металла участвует в формировании металлической плёнки. В отличие от результатов работы [210] структура плёнки на поверхности расплава резко отличалась от структуры осадка на катоде (рис. 7.3). В исследовании [211] показано, что причиной образования плёнки может стать избыточная концентрация ионов низшей валентной формы, которая образуется при катодной реакции вследствие заторможенности разряда ионов низшей валентной формы до металла.

В настоящей работе определено (см. главу 3), что электровосстановление комплексов HfF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl происходит в одну необратимую

четырёхэлектронную стадию (3.53). Одностадийный механизм восстановления гафния в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$, установленный с помощью электрохимических измерений, подтверждается также коррозионными испытаниями гафния, которые показали, что удельные потери гафния в содержащих K_2HfF_6 расплавах соизмеримы с коррозией гафния в фоновом электролите. Это указывает на отсутствие взаимодействия гафния с гексафторгафнатом калия с образованием низших валентных форм гафния.

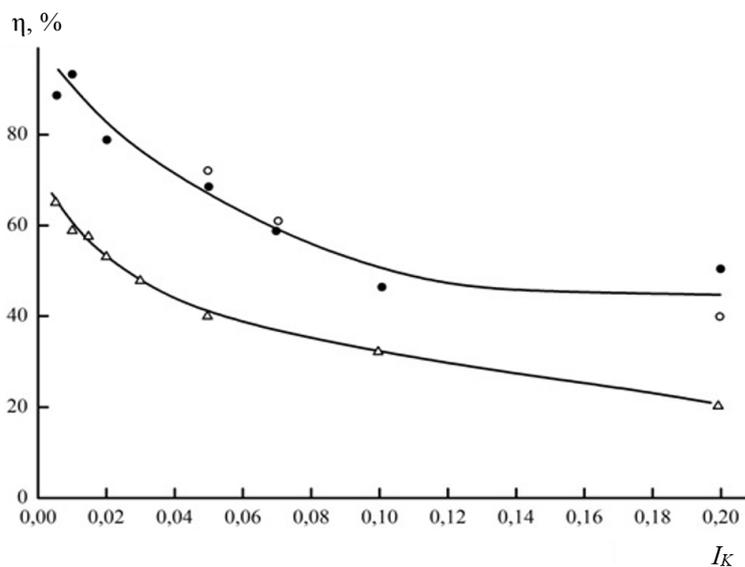


Рис. 7.2. Влияние катодной плотности тока (I_k , A/cm^2) на выход по току в электролитах разного состава: Δ — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %); \bullet — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)- NaF (5 мас. %); \circ — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)- NaF (10 мас. %). T — 1023 К

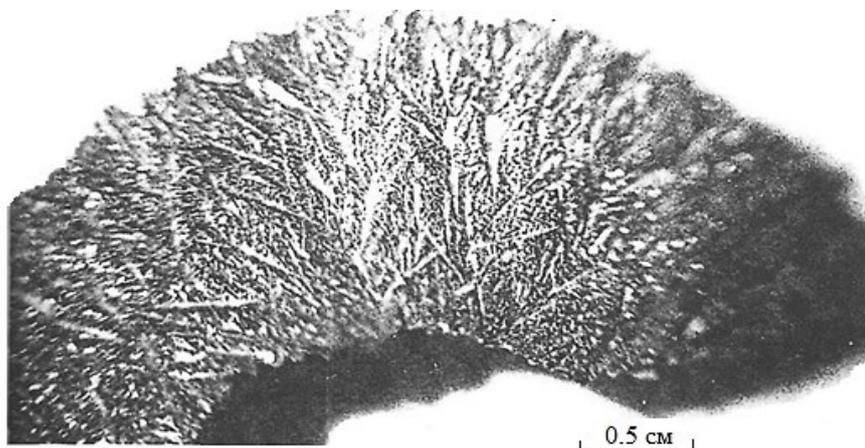


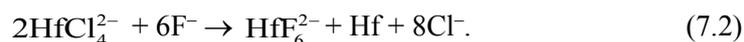
Рис. 7.3. Структура поверхности плёнки со стороны газовой фазы, полученной в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)

Исследованиями анодных процессов (см. главу 4) установлено, что при анодном растворении гафния в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) гафний

переходит в расплав с образованием как комплексов Hf(IV)-HfF₆²⁻, HfF₆²⁻, так и Hf(II) в составе хлоридных комплексов HfCl₄²⁻. Именно появление при анодном растворении комплексов HfCl₄²⁻ — причина образования металлической плёнки в процессе электролиза [212], поскольку на катоде идёт одностадийный разряд:



и конвекция «освободившихся» при катодном разряде ионов фтора приводит к протеканию в объёме и на поверхности расплава реакции ДПП [212–218]:



В результате реакции ДПП возможна металлизация твёрдых частичек, взвесей, как правило находящихся на границе раздела газ-расплав. Вследствие этого проводимость поверхностного слоя электролита становится выше, чем в объёме расплава, что при наложении постоянного тока приводит к преимущественному распределению силовых линий тока в приповерхностном слое и формированию металлической плёнки в процессе электролиза.

Введение в расплав NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) «свободных» ионов фтора (5 и 10 мас. % NaF), как показано в главе 4, приводит к переходу гафния в расплав в составе лишь фторидных комплексов HfF₆²⁻, по крайней мере до анодной плотности тока ~ 0,2 А/см², и образования металлической плёнки не наблюдается.

В расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) с добавками 5 и 10 мас. % NaF выход по току (η) в покрытие превышал значения для расплава без добавок фторида натрия примерно на 20 %, а для расплава с 5 и 10 мас. % NaF он оказался примерно одинаков (рис. 7.2) [209]. Температура не оказывала существенного влияния на выход по току в покрытие для расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) с добавками 5 и 10 мас. % NaF. Однако и для данных расплавов с увеличением катодной плотности тока наблюдалось значительное уменьшение η — приблизительно до 50 %. Это связано с тем, что при повышении плотности тока теряется устойчивость плоского фронта кристаллизации и часть металла кристаллизуется в виде плохо сцеплённых с подложкой дендритов, которые удаляются при отмывке осадков.

7.1.3. Влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на шероховатость гафниевых покрытий

При осаждении целого ряда тугоплавких металлов из расплавов отмечены следующие закономерности: увеличение размеров зёрен в осадке с повышением температуры, измельчение зёрен осадка с увеличением плотности тока [108]. Последнее приводит к получению более гладких покрытий. Лишь при высокой плотности тока, из-за обеднения прикатодного слоя ионами металла, покрытия становятся шероховатыми вследствие образования дендритов.

Зависимости среднеарифметического отклонения профиля (параметр R_a) в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) от катодной плотности при температуре 973–1073 К представлены на рис. 7.4.

Эти зависимости имеют максимум при плотности тока 0,02 А/см², то есть в данном расплаве традиционные закономерности, установленные для тугоплавких металлов, не соблюдаются. Опыт электроосаждения металлов из расплавленных солей говорит, что на структуру катодных осадков оказывают влияние либо

неорганические вещества, совсем не взаимодействующие и не растворяющиеся в осаждённом металле для данных условий электролиза, либо образующие с осаждаемым металлом химические соединения с малой растворимостью вещества. В расплавленных солях такими примесями чаще всего являются оксосоединения [108]. Таким образом, причиной невыполнения традиционных закономерностей в нашем случае может явиться микропассивирование граней растущих кристаллов.

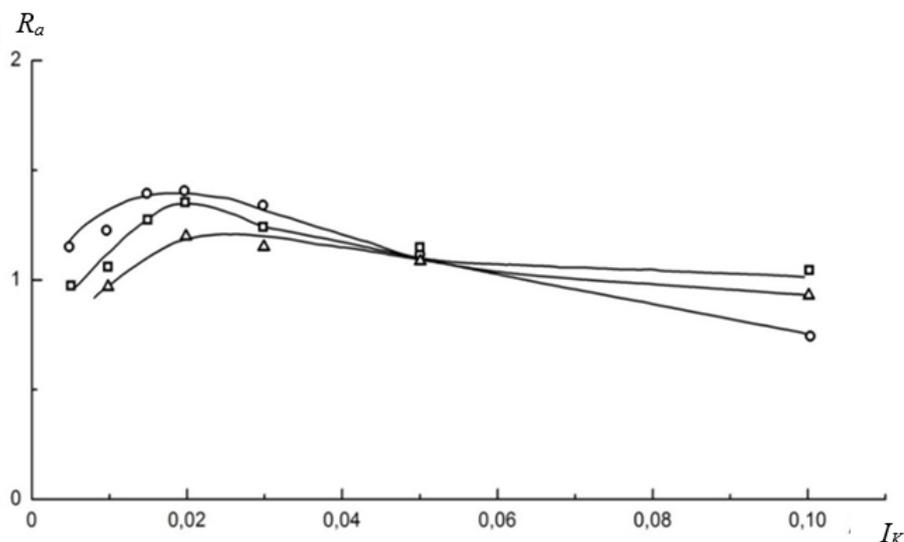


Рис. 7.4. Зависимость шероховатости гафниевых покрытий (R_a , мкм) от катодной плотности (I_k , А/см²) в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %). Температура: Δ — 973 К; ○ — 1023 К; □ — 1073 К

Из монографии [108] известно, что при низкой плотности тока на подложке при электроосаждении образуется небольшое число крупных кристаллов. Однако образование неметаллических включений по границам зёрен нарушает нормальный рост кристаллов и приводит к образованию мелкокристаллических осадков, что ведёт к получению гладких покрытий при низкой катодной плотности тока (рис. 7.5).

С увеличением плотности тока число зарождающихся на подложке кристаллов увеличивается и роль микропассивирования уменьшается, что вызывает некоторое возрастание параметра R_a , затем некоторое его уменьшение определяется всё возрастающим количеством кристаллов с мелким зерном.

Введение ионов фтора в хлоридные расплавы приводит к уменьшению подвижности разряжающихся комплексов и увеличению поляризуемости катодов, чему итог — возрастание числа зародышей кристаллов, возникающих на катоде. Осадок становится мелкозернистым и гладким [108].

При введении анионов фтора 5 и 10 мас. % NaF в расплав NaCl-KCl-K₂HfF₆ ожидалось снижение шероховатости покрытий, однако в расплаве с 10 мас. % NaF отмечено значительное повышение параметра R_a , особенно при низкой плотности тока (рис. 7.5a) [102]. Это ещё раз доказывает, что микропассивирование значительно влияет на процесс электрокристаллизации. Таким образом, фторид натрия является депассивирующей добавкой, а полученные зависимости R_a

от плотности тока (рис. 7.5а) отражают закономерности, выявленные для целого ряда тугоплавких металлов.

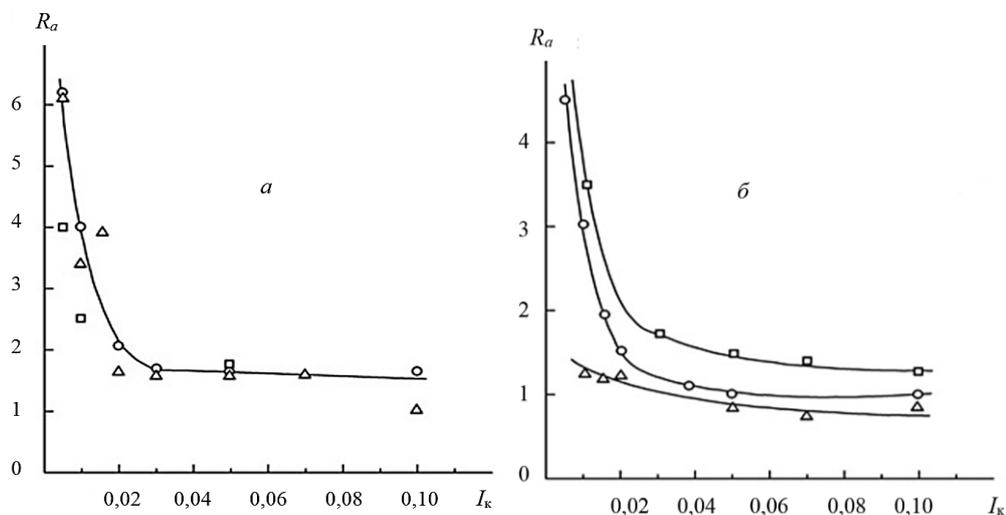


Рис. 7.5. Зависимость шероховатости гафниевых покрытий (R_a , мкм) от катодной плотности тока (I_k , A/cm^2) в расплавах: *а* — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) - NaF (10 мас. %); *б* — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) - NaF (5 мас. %). Температура: Δ — 973 К; \circ — 1023 К; \square — 1073 К

Более сложные зависимости параметра R_a от плотности тока и температуры получены для расплава с 5 мас. % NaF (рис. 7.5б). Параметр R_a практически не менялся с плотностью тока при температуре 973 К, что, по-видимому, связано с сохраняющимся при этом терморежиме микропассивированием. В случае одинакового содержания примесей в расплаве и одинаковой катодной плотности тока в электролите при различной температуре влияние примесей на структуру осадка при более низкой температуре проявляется сильнее, чем при высокой. При 973 К уменьшается растворимость пассивирующих веществ в осаждаемом металле и содержание нерастворимых частиц в осадке оказывается больше, чем при более высокой (1023 К). Этот факт находит отражение в ранее приведённых зависимостях (см. рис. 7.5б).

Морфология гафниевых покрытий на ниобиевой подложке, полученных из данного расплава с добавкой фторида натрия и без неё, представлена на рис. 7.6. Растровые электронные фотографии поверхности гафниевых покрытий указывают на корреляцию косвенного и прямого метода определения шероховатости поверхности покрытий (критерий R_a).

Пассиваторами могут явиться оксифторидные соединения гафния, если они обладают различной растворимостью в расплаве с добавкой фторида натрия и без неё. Было установлено [102], что примесью, «расщепляющей» кристаллы гафния в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$, является оксид гафния, образование которого по границам зёрен нарушает нормальный рост кристаллов и приводит к появлению мелкокристаллических осадков. С использованием электрохимических методов и химического анализа установлено, что двуокись гафния практически не растворяется в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$, что согласуется с результатами

работ по растворимости ZrO_2 в расплаве хлоридов натрия и калия, содержащем гексафтороцирконат калия [219]. В то же время HfO_2 взаимодействует со фторидом натрия.

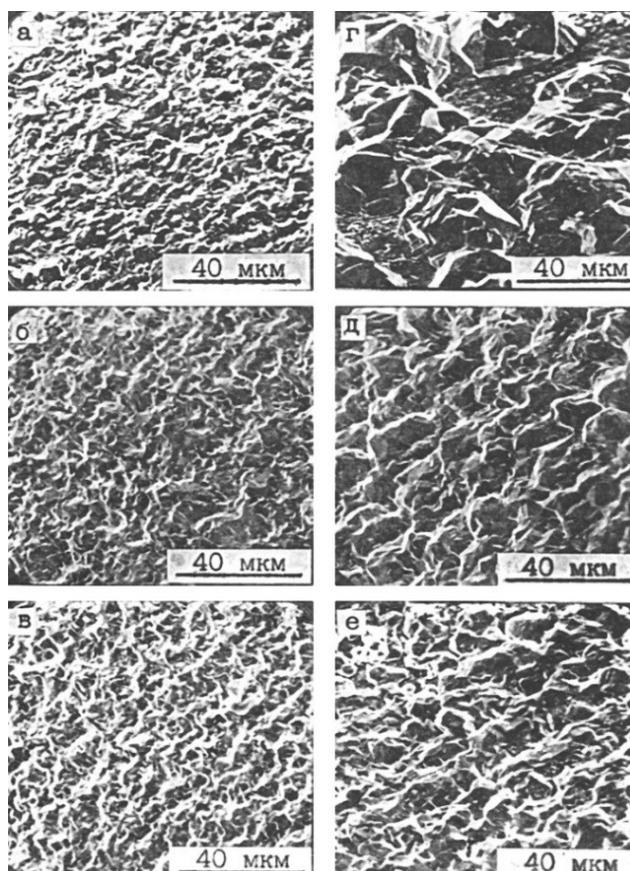


Рис. 7.6. Растровые электронные фотографии морфологии гафниевого покрытий:
а, б, в — в расплаве $NaCl-KCl-K_2Hf_6$ (10 мас. %); *г, д, е* — в расплаве $NaCl-KCl-K_2Hf_6$
 (10 мас. %)- NaF (10 мас. %). Температура — 1073 К

Таким образом, получение в расплаве $NaCl-KCl-K_2Hf_6$ (10 мас. %) более гладких гафниевого покрытий по сравнению с расплавами, содержащими фторид натрия, объясняется микропассивированием граней кристаллов. Пассивирующей примесью примесью, вызывающей «расщепление» кристаллов, является оксид гафния. Введение фторида натрия в расплав приводит к растворению оксидных плёнок и депассивированию граней кристаллов, что, в свою очередь, вызывает огрубление осадков.

7.1.4. Влияние параметров электролиза и катионного состава электролита на шероховатость гафниевого покрытий

Электровосстановление тетрахлорида гафния до металла в расплаве эквимольной смеси $NaCl-KCl$ происходит в две последовательные стадии [65]. Разряд хлоридных комплексов $Hf(II)$ до металла протекает необратимо [71], а стандартная константа скорости процесса разряда $Hf(II) + 2e \rightarrow Hf$ при 1023 К

составляет $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. В результате взаимодействия гафниевого анода с расплавом NaCl-KCl-HfCl_4 в последнем образуются комплексы Hf(II) . При низкой концентрации тетрахлорида гафния удаётся весь гафний (IV) перевести металлическим в низшую степень окисления Hf(II) . В расплаве с 10 мас. % HfCl_4 даже при длительном контакте с металлом в электролите присутствуют комплексы Hf(IV) .

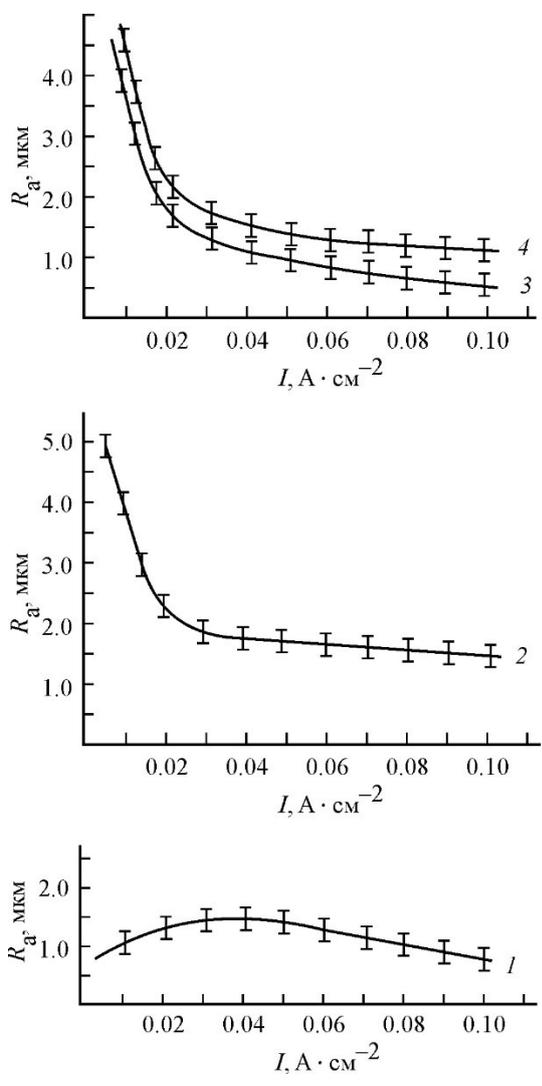


Рис. 7.7. Зависимость шероховатости покрытий из гафния (R_a , мкм), электроосаждённых из расплавов: 1 — NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %), 2 — CsCl-HfCl_4 (10 мас. %), 3 — $\text{CsCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)- NaF (5 мас. %), 4 — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)- NaF (5 мас. %) — от катодной плотности тока I ($\text{A} \cdot \text{см}^{-2}$). Температура — 1023 К

Сосуществование в расплаве комплексов Hf(II) и Hf(IV) , по нашему мнению, приводит к получению нетипичной зависимости параметра шероховатости R_a от катодной плотности тока (рис. 7.7, кривая 1). При электроосаждении

тугоплавких металлов установлено измельчение зёрен с увеличением плотности тока [108], приводящее к получению более гладких покрытий.

В случае расплава NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %) при низкой катодной плотности тока покрытие из гафния больше время (оно необходимо, чтобы получить покрытия одинаковой толщины) находится в контакте с расплавом, что вызывает сглаживание катодного осадка за счёт реакции металл-соль (4.7). С увеличением катодной плотности тока, с одной стороны, должно наблюдаться уменьшение шероховатости за счёт измельчения зёрен, с другой — вследствие сокращения времени нахождения гафниевых покрытий в расплаве сглаживание осадков за счёт реакции (4.7) снижается. До плотности тока $4 \cdot 10^{-2}$ А·см⁻² увеличение параметра шероховатости R_a за счёт уменьшения вклада реакции (4.7) не компенсируется измельчением зёрен с повышением плотности тока, однако с увеличением катодной плотности тока влияние фактора измельчения катодного осадка на шероховатость возрастает, поэтому на зависимости R_a от катодной плотности тока I имеется максимум (рис. 7.7, кривая 1) [202, 220].

Уровень шероховатости гафниевых покрытий, полученных при низкой катодной плотности тока ($5 \cdot 10^{-3}$ А·см⁻²) с определяющим влиянием на параметр R_a реакции (4.7), соизмерим с покрытиями, осаждёнными при плотности тока $1 \cdot 10^{-1}$ А·см⁻², где измельчение кристаллов осадка оказывает определяющее влияние.

В расплаве CsCl-HfCl₄ (10 мас. %) электровосстановление комплексов Hf(IV) до металла происходит в одну необратимую четырёхэлектронную реакцию (см. главу 4).

В данном электролите протекания реакции металл-соль с образованием комплексов низшей степени окисления гафния не отмечено [87]. Зависимость шероховатости гафниевых покрытий, полученных в расплаве CsCl-HfCl₄, от катодной плотности тока представлена на рис. 7.7, кривая 2. Она является типичной для многих тугоплавких металлов: с увеличением катодной плотности тока уровень шероховатости понижается за счёт измельчения кристаллов.

В расплавах галогенидов щелочных металлов, содержащих K₂HfF₆, электровосстановление комплексов HfF₆²⁻ до металла также протекает в одну контролируемую скоростью переноса заряда стадию (см. главу 4).

Графики зависимости среднеарифметического отклонения профиля покрытий из гафния от плотности тока для расплавов NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %) и CsCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %) приведены на рис. 7.7, кривые 3 и 4. При использовании расплава на основе CsCl за счёт появления во второй координационной сфере катионов цезия наблюдался сдвиг в отрицательную область потенциала выделения гафния и отмечено уменьшение коэффициентов диффузии комплексов гафния [120]. Уменьшение подвижности разряжающихся комплексов и увеличение поляризуемости катода приводят к возрастанию числа зародышей кристаллов, образующихся на катоде [108], поэтому покрытия, осаждённые из расплава на основе хлорида цезия, получаются более гладкими [220].

7.1.5. Определение пористости композиции ниобий-гафний коррозионным и электрохимическим методами

Для защиты ниобия от окисления необходимым условием является получение беспористых покрытий гафния. Для определения пористости

покрытий гафния на ниобии были разработаны два метода — коррозионный и электрохимический.

Основной задачей в разработке коррозионного метода является выбор среды и условий испытаний, при которых гафний сохраняет стойкость, а ниобий сильно корродирует. Такой средой является 50 %-й раствор NaOH [221]. Предварительно взвешенный ниобиевый образец, хорошо промытый, обезжиренный, помещали в стеклоуглеродный тигель, куда наливали 50 мл 50 %-го раствора NaOH и выдерживали в течение 6 часов при температуре 80 °С. Далее образец промывали дистиллированной водой, спиртом, взвешивали, а щелочной раствор переводили в мерную колбу на 100 мл и разбавляли водой до метки. Во избежание растворения стекла в сильнощелочном растворе последний переводили в стеклоуглеродный тигель или во фторопластовую посуду.

Аликвотную часть 50 мл этого раствора разбавляли водой до 200 мл, нейтрализовали соляной кислотой, добавляя избыток 5 мл, нагревали раствор на плитке до полного гидролиза продукта. Если гидролиза не происходило, то как коллектор добавляли 5 мл TiO₂ и осаждали ниобий аммиаком, слегка нагревали, затем фильтровали через фильтр с белой лентой, фильтр промывали 2 %-м раствором NH₄Cl. Осадок с фильтром переводили в платиновую чашку, озоляли, прокаливали при 700 °С в муфельной печи. Полученный осадок обрабатывали несколькими каплями плавиковой кислоты и сплавляли с 2 г безводной NaHSO₄ и далее ниобий определяли фотометрическим методом, сущность которого, реактивы и приборы описаны ранее [222–224]. Окончание метода может быть и не фотометрическим, но в данной работе именно этим методом получены хорошо воспроизводимые результаты.

Коррозионный метод определения пористости достаточно длителен и, кроме того, даёт завышенные результаты вследствие растравливания подложки у основания поры. Поэтому контроль пористости образцов ниобий-гафниевого композиция проводился с использованием электрохимической методики по методу Эрхардта [225], основанному на измерении анодного тока растворения подложки при определённом потенциале, при котором материал покрытия, в данном случае гафний, пассивен.

При испытании образцов ниобий-гафниевого композиция на пористость электролитом служил 50 %-й раствор щелочи NaOH. Съёмка вольт-амперных кривых показала, что в интервале потенциалов –0,6...+1,7 В гафний не растворяется, а при потенциале +1,7 В на нём разряжаются ионы OH⁻ (рис. 7.8).

Ниобий характеризуется током растворения в области потенциалов –0,5...+1,6 В; при +1,6 В начинается разряд OH⁻-ионов. Потенциалы измерялись относительно анода из гафния, одновременно служащего электродом сравнения.

В области потенциалов +0,5...+1,5 В ток растворения ниобия имеет практически постоянное значение, что и определило потенциал, при котором производился контроль пористости образцов.

Ниобиевые образцы с известной площадью (торцы ниобиевых пластин, проволока, залитые в эпоксидную смолу) помещались в 50 %-й раствор NaOH, на них подавался потенциал +0,9 В относительно гафниевого анода; в момент включения ток фиксировался микроамперметром.

Зависимость ток — площадь пор (площадь ниобиевых образцов) близка к линейной (рис. 7.9) и может служить градуировочным графиком для определения пористости гафниевых покрытий на ниобии [202].

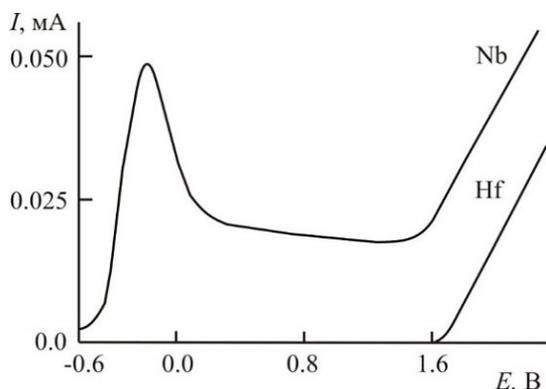


Рис. 7.8. Анодные вольт-амперные кривые растворения ниобия и гафния в 50 %-м растворе NaOH. Скорость поляризации — $2 \cdot 10^{-2} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; температура — 299 К

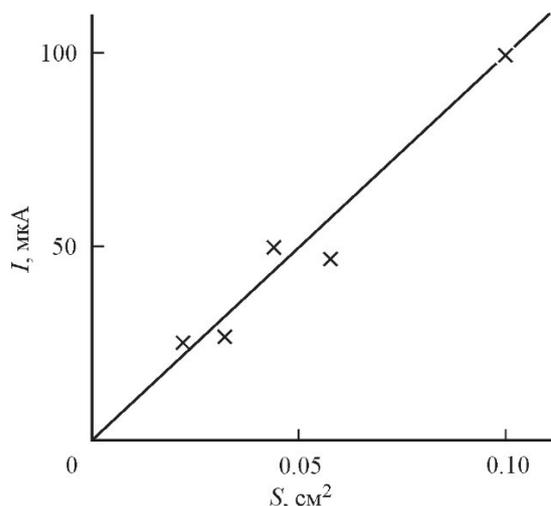


Рис. 7.9. Зависимость величины тока растворения ниобия в 50 %-м растворе NaOH от площади пор при потенциале 0,9 В относительно электрода сравнения из гафния. T — 299 К

7.1.6. Жаростойкость покрытий ниобий-гафний

Графики испытаний ниобиевых образцов с покрытиями из гафния на жаростойкость приведены на рис. 7.10. Как видно из результатов изменения массы образцов во времени, ниобий окисляется с высокой скоростью и для него реакция окисления подчиняется линейному закону, что совпадает с литературными данными (прямая 1) [189]. В то же время прибыль массы компактного металлического гафния марки ГФИ-1 за 6 часов составила $0,42 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ (кривая 2). Испытания ниобиевых образцов (площадь поверхности — $5\text{--}6 \text{ см}^2$) с беспористыми покрытиями из гафния показали (кривая 3), что их привес практически неотличим от привеса компактных образцов гафния [202].

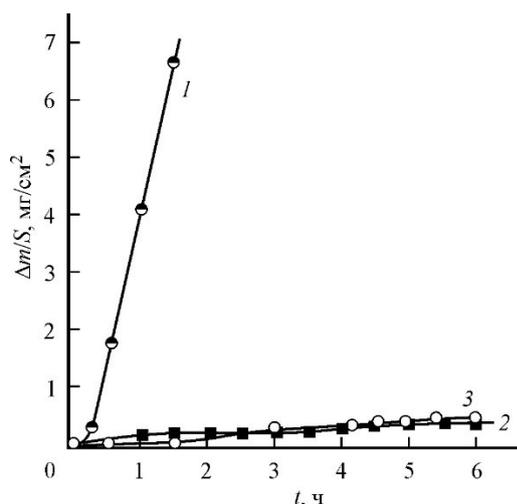


Рис. 7.10. Изменение массы образцов системы ниобий-гафний в ходе окисления на воздухе при температуре 873 К: 1 — компактный металлический ниобий; 2 — компактный металлический гафний марки ГФИ-1; 3 — ниобий с беспористым электролитическим покрытием гафния

7.2. Электроосаждение гафниевых покрытий из расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)– NaF (5 мас. %) на медную подложку

Электроосаждение гафния на медную подложку преследовало цель получить биметаллическую композицию медь-гафний — высокотемпературный припой для диффузионной пайки различных тугоплавких металлов.

Исследованиями процессов сплавообразования при электроосаждении гафния на медном катоде (глава 5) было установлено, что при длительном процессе электролиза (в течение нескольких часов) между медной подложкой и гафниевым покрытием образуется ряд интерметаллических соединений, которые из-за своей значительной толщины и различных коэффициентов термического расширения ухудшают сцепление покрытия с подложкой. Для предотвращения образования интерметаллидов значительной толщины при нанесении гафниевого покрытия на медь процесс электролиза проводили при достаточно высокой плотности тока ($> 0,1 \text{ А/см}^2$) и минимально возможном времени нахождения изделия в расплаве в расчёте на необходимую толщину гафниевого покрытия.

Высокотемпературный припой медь-гафний был использован для пайки агрегатов космической техники в РКК «Энергия». Установлено, что композиция медь-гафний обладает целым рядом преимуществ по сравнению с известным припоем системы медь-цирконий.

7.3. Электроосаждение покрытий гафния из солевых расплавов на стальную подложку

Электроосаждение покрытий гафния толщиной до 200 мкм использовалось для получения изделий из гафния (катодов электронных ламп методом гальванопластики). Наиболее подходящей в данном случае является подложка из Ст3, поскольку она доступна, имеет низкую стоимость, хорошо обрабатывается

механически, подвергается полировке и электрополировке, легко растворяется в растворах минеральных кислот и не образует интерметаллических соединений с гафнием.

Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния на стальные Ст3, У10 и графитовые (стеклоуглеродный, графитовый электроды) подложки (глава 5) показало, что образованию интерметаллических соединений гафния с железом препятствует тонкий (~ 1 мкм) слой карбида гафния, образующийся при электролизе, что делает возможным использование катодов Ст3 в качестве подложек для гальванопластики гафния.

7.3.1. Электроосаждение покрытий гафния из хлоридно-фторидного расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %)

Электроосаждение гафниевых покрытий осуществлялось из расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %) [226]. Были опробованы разнообразные режимы электроосаждения гафния: постоянно-токовый, при катодной плотности 0,01–0,03 А/см²; использование начального импульса тока 0,3–0,4 А/см² и последующее повторение импульса через 1 час электролиза; использование начального импульса с последующим постоянно-токовым режимом электролиза в течение 2–3 часов и переходом на реверсивный ток. Как известно [108], использование импульса тока в начальный период электролиза способствует зарождению большого числа центров кристаллизации, а её последующее применение должно вызывать возникновение новых центров кристаллизации.

Экспериментально установлено, что после 2–3-часового электролиза при плотности тока 0,02–0,03 А/см² ещё не наблюдается образования дендритов на подложке, хотя предполагалось, что переход к реверсивному току после вышеуказанного режима электролиза предотвратит их образование. Перечисленные выше режимы электролиза при эксплуатации данного расплава дали возможность получить за один цикл покрытия толщиной лишь 60–70 мкм, использование реверсивного тока в данном случае оказалось неэффективным.

Параметры электролиза изменялись в следующих пределах: катодная плотность тока I_k — 0,01–0,03 А/см²; время катодного цикла — 60–100 с; анодная плотность тока I_a — 0,1–0,3 А/см²; время анодного цикла — 1–10 с.

Установлено, что максимальная толщина гафниевых покрытий до 70 мкм получается случае использования: начального импульса тока 0,3–0,4 А/см²; последующего электролиза при плотности тока 0,02 А/см² в течение 6–7 часов с повторением импульса через 1 час электролиза. Дальнейшее увеличение времени электролиза не приводило к значительному росту толщины покрытия.

Повторный цикл электролиза позволил увеличить толщину покрытия до 100–110 мкм, после чего наблюдалась потеря устойчивости плоского фронта кристаллизации. Таким образом, электролиз хлоридно-фторидного расплава не обеспечивал достаточной толщины покрытия (~200 мкм).

7.3.2. Электроосаждение гафниевых покрытий на стальную подложку из расплава NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %)

Недостаток данного электролита — его низкая устойчивость, поскольку при концентрации Hf(II) свыше $6,09 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ наблюдается реакция ДПП (3.16), ведущая к образованию металлической плёнки на поверхности расплава.

Опыты по электроосаждению гафниевых покрытий из расплава NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %) подтвердили предположение об образовании металлической плёнки на поверхности расплава, однако она не препятствовала росту сплошных осадков гафния, по крайней мере, до толщины 200 мкм. Плёнка в хлоридном расплаве имела мелкокристаллическую структуру (рис. 7.11) и резко отличалась от структуры (иглы) в хлоридно-фторидном расплаве. Таким образом, различные причины образования плёнки обуславливают и её различную структуру.

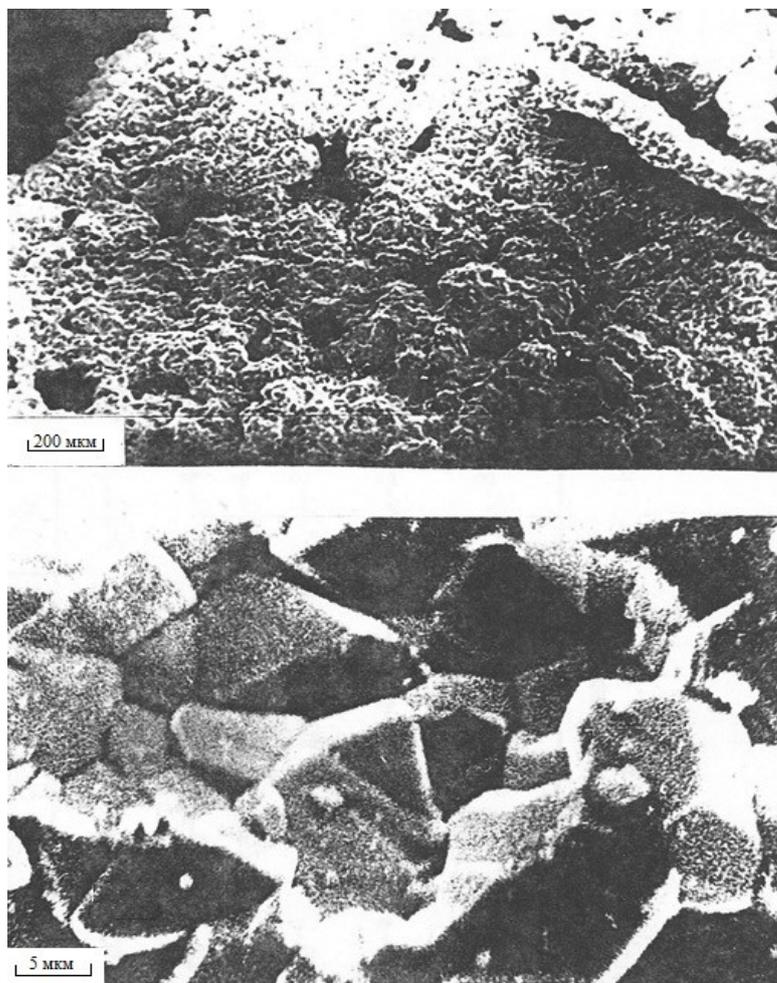


Рис. 7.11. Структура поверхности плёнки со стороны газовой фазы, полученной в расплаве NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %)

Результаты определения химического состава примесей в гафниевых покрытиях, полученных из хлоридно-фторидного расплава и расплава, содержащего тетрахлорид гафния, приведены в табл. 7.1. Из таблицы видно, что при процессе электрорафинирования происходит значительная очистка от всех металлических примесей за исключением циркония. Концентрация циркония в гафниевом покрытии соответствует его содержанию в анодном материале, что объясняется близостью потенциалов электроосаждения циркония и гафния.

Необходимо отметить, что использование хлоридно-фторидного расплава позволяет получать покрытия с более низким содержанием металлических примесей. В процессе электролиза концентрация азота и углерода в металле уменьшается в 5–10 раз. Содержание кислорода на внешней поверхности покрытия немного возрастает, что, однако, не связано с процессом разряда оксисоединений, поскольку их растворимость в расплаве чрезвычайно мала. На это же указывает и тот факт, что содержание кислорода после травления слоя глубиной 10 мкм или на внутренней поверхности в 2–3 раза меньше, чем в анодном материале.

Таблица 7.1

Содержание основных примесей в гафнии и его солях, мас. %

| Гафний и его соли | Fe | Ni | Mn | Si | Al | Cr | Mo |
|------------------------------------|------------------------|---------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| HfCl ₄ до сублимации | $\leq 3 \cdot 10^{-4}$ | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| HfCl ₄ после сублимации | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-4}$ |
| K ₂ HfF ₆ | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | $< 3 \cdot 10^{-4}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 3 \cdot 10^{-4}$ |
| Гафниевый анод | $2 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-4}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ |
| Покрытие из расплава (I) | $4 \cdot 10^{-3}$ | $4 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| Покрытие из расплава (II) | $2 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 1 \cdot 10^{-4}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 2 \cdot 10^{-4}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ |
| | Zr | Ti | Ca | C | N | O | |
| HfCl ₄ до сублимации | $1 \cdot 10^{-1}$ | $1 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 3 \cdot 10^{-2}$ | – | – | – | |
| HfCl ₄ после сублимации | $1 \cdot 10^{-2}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 3 \cdot 10^{-2}$ | – | – | – | |
| K ₂ HfF ₆ | $3 \cdot 10^{-3}$ | $< 1 \cdot 10^{-3}$ | $< 3 \cdot 10^{-3}$ | – | – | – | |
| Гафниевый анод | $4 \cdot 10^{-1}$ | $5 \cdot 10^{-3}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | $1 \cdot 10^{-2}$ | |
| Покрытие из расплава (I) | $4 \cdot 10^{-1}$ | – | $1 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ | $5 \cdot 10^{-2}$ | |
| Покрытие из расплава (II) | $4 \cdot 10^{-1}$ | – | $1 \cdot 10^{-3}$ | $2 \cdot 10^{-3}$ | $\leq 1 \cdot 10^{-3}$ | $3 \cdot 10^{-2}$ | |

Примечания. Титан не определялся из-за наложения линий циркония.

Расплав: I — NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %); II — NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %).

Содержание кислорода на поверхности покрытия в значительной степени зависит от тщательности очистки инертного газа, в атмосфере которого охлаждается изделие после электролиза. Так, использование для дополнительной очистки атмосферы тонкой гафниевой стружки, размещённой в электролизёре вокруг тигля с расплавом, позволило надёжно получать покрытия с содержанием кислорода не выше $1 \cdot 10^{-2}$ мас. %.

Проведённые исследования по электроосаждению гафния показали, что, в отличие от хлоридно-фторгафнатных расплавов, использование хлоридного расплава, содержащего тетрагидрохлорид гафния, за один цикл электролиза позволяет получать покрытия толщиной 200 мкм (катодная плотность тока $3\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ А/см², температура 1023 К).

Проанализируем возможные причины такого отличия. Большое влияние на рост сплошных осадков оказывает начальная стадия кристаллизации, связанная с числом образовавшихся зародышей: чем больше частиц, образующихся на единице поверхности в начальный период электрокристаллизации, тем быстрее протекает заполнение катода осадком, а также сращивание зёрен в беспористый сплошной слой с минимальной шероховатостью. Число кристаллов в первую очередь важно для их слияния в сплошной слой, на рост кристаллов в сплошном осадке и на устойчивость плоского фронта кристаллизации в данном случае более существенное влияние оказывают другие факторы. В случае хлоридного расплава в результате реакции ДПП образуется не только металлическая плёнка, но и на поверхности покрытия появляются мелкие кристаллы гафния, могущие служить новыми центрами кристаллизации.

В хлоридно-фторидном расплаве для возникновения новых центров кристаллизации через 1 час электролиза использовали импульс тока. Отличительная черта хлоридного расплава — возможность сосуществования разновалентных комплексов Hf(II) и Hf(IV). Именно наличие последних в хлоридном расплаве и их взаимодействие с покрытием оказывает решающее влияние на сохранение плоского фронта кристаллизации.

При электроосаждении толстых гафниевых покрытий при постоянной плотности тока они имеют довольно высокий уровень шероховатости, который в основном определяется наличием дендритов или дефектов типа «шишек» на поверхности покрытия (рис. 7.12).

С целью уменьшения уровня шероховатости покрытий, предотвращения образования дендритов были использованы режимы электроосаждения при реверсивном токе [227, 228]. Параметры тока переменной полярности, вызывающие сглаживающий эффект, сформулированы А. Н. Барабошкиным [108]. Наиболее распространённый режим реверсивного тока — использование катодной плотности тока много меньше предельной диффузионной, а в анодном периоде — импульса с высокой плотностью тока, приводящей к солевой пассивации электрода [229–231].

В настоящей работе был опробован режим, рекомендуемый выше. Электроосаждение проводилось на пластинах из Ст3. Катодная плотность тока составляла $3\text{--}5 \cdot 10^{-2}$ А/см²; время катодного периода — 60–100 с; анодная плотность тока — $5 \cdot 10^{-2}$ А/см²; время анодного периода — 1–2 с. Однако это не привело к сглаживанию осадка. На поверхности покрытия оставались дендриты, вносящие основной вклад в уровень шероховатости. Используемые параметры электролиза создают отношение концентраций ионов высшей и низшей валентных форм больше равновесной, но сглаживание, согласно данным работы [232], происходит лишь при условии, что перезаряд ионов достаточно заторможен. В нашем случае стандартная константа скорости перезаряда в два раза выше, чем константа скорости процесса разряда. Использование бестоковой паузы 6–8 с после анодного импульса приводило к сглаживанию поверхности осадка, которое

происходило неравномерно, образовывались отдельные сглаженные участки. Бестоковая пауза позволила уменьшить число дендритов в покрытии, а неравномерность сглаживания, вероятно, объясняется различной плотностью тока на разных участках подложки, что приводило к различной степени солевой пассивации. В бестоковый период происходит растворение соли с последующей реакцией металл-соль, способствующей уменьшению шероховатости покрытия.

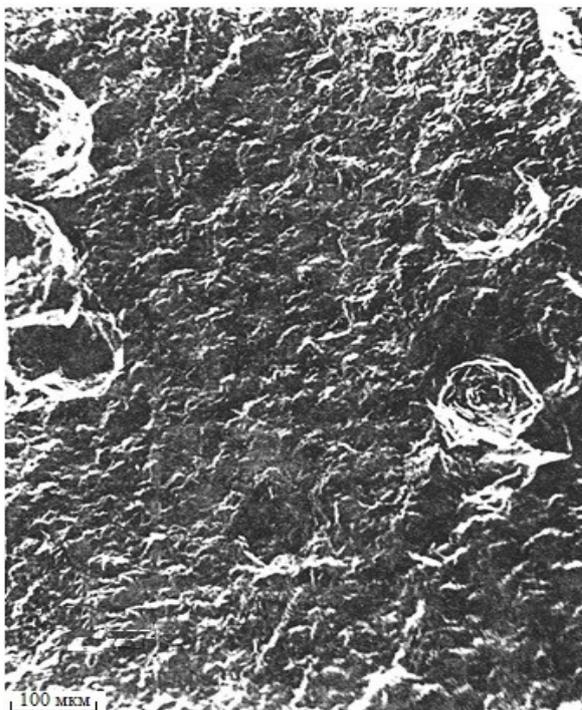


Рис. 7.12. Внешний вид гафниевого покрытия с дефектами типа «шишек» в расплаве NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %). T — 1023 К; I_k — 0,03 А/см²; продолжительность — 4 часа; толщина покрытия — 135 мкм

Проведённые исследования показывают, что на шероховатость покрытия большое влияние оказывает реакция металл-соль, поэтому было высказано предположение о том, что при выборе параметров электролиза необходимо руководствоваться следующими принципами:

- анодная плотность тока должна быть выше предельной диффузионной процесса $\text{Hf} - 2e \rightarrow \text{Hf(II)}$, чтобы при анодном цикле наблюдалось образование комплексов Hf(IV) ;
- продолжительность анодного периода должна быть больше чем 1–2 с, что способствовало бы более полному протеканию реакции межвалентного взаимодействия.

На рис. 7.13 приведена морфология поверхности покрытия (участок между дендритами) толщиной 135 мкм, полученного при плотности тока $3 \cdot 10^{-2}$ А/см² в течение 4 часов. Как видно из рисунка, кристаллы имеют чёткую огранку, на их поверхности наблюдаются ступени роста. Среднеарифметическое отклонение (R_a) профиля данного покрытия составляет 8,24 мкм.



Рис. 7.13. Морфология поверхности гафниевого покрытия в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %). T — 1023 К; I_k — 0,03 A/cm^2 , $t_{\text{электр}}$ — 4 часа, толщина покрытия — 135 мкм



Рис. 7.14. Морфология поверхности гафниевого покрытия, полученного в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %), при использовании реверсивного тока. I_k — 0,05 A/cm^2 ; t_k — 115 с; I_a — 0,4 A/cm^2 ; t — 6 с; $t_{\text{электр}}$ — 4 часа; толщина покрытия — 130 мкм

При использовании реверсивного тока изменяется морфология электролитического покрытия. Так, использование режима электролиза (катодная плотность тока — $5 \cdot 10^{-2}$ А/см², время катодного периода — 115 с, анодная плотность тока — 0,4 А/см², время анодного периода — 6 с) приводит к получению кристаллов сглаженной формы и их измельчению (рис. 7.14).

Этот же режим реверсивного тока был использован при осаждении покрытия на подложку заданной формы. Данный режим позволил получить достаточно гладкие покрытия (без дендритов) толщиной до 200 мкм. Изделия из гафния, полученные при использовании постоянного и реверсивного тока, представлены на рис. 7.15. Как видно из рисунка, реверсивный ток позволяет уменьшить шероховатость покрытий гафния.

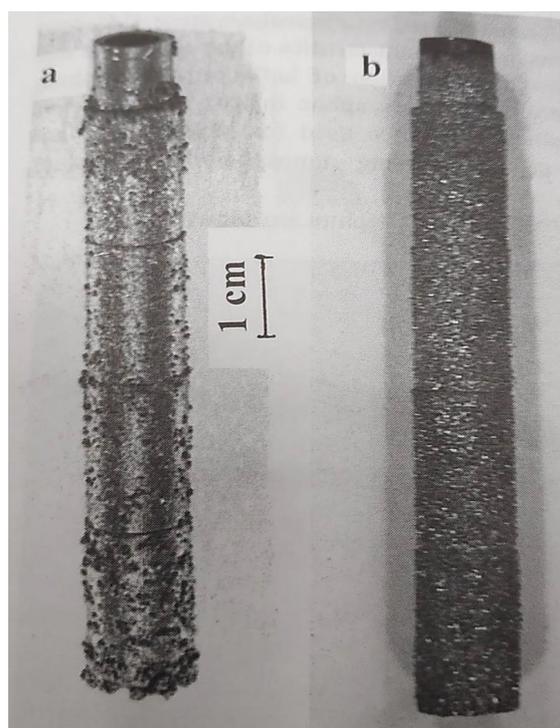


Рис. 7.15. Изделия из гафния, полученные в расплаве NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %) при температуре 1023 К. Слева: I_k — 0,05 А/см²; $t_{\text{электр}}$ — 6 часов, толщина покрытия — 228 мкм. Справа (при использовании реверсивного тока): I_k — 0,05 А/см², t_k — 115 с; I_a — 0,4 А/см², t — 6 с; $t_{\text{электр}}$ — 6 часа; толщина покрытия — 183 мкм

7.4. Электроосаждение покрытий гафния на подложку из молибдена

Благодаря высокой температуре плавления, хорошей коррозионной стойкости и относительно низким коэффициентам теплового расширения тугоплавкие металлы могут использоваться в качестве конструкционных материалов. В ряде работ молибден был выбран как материал подложки из-за его высокой теплопроводности, однако он подвергается коррозии при контакте с агрессивными газами и парами воды при повышенных температурах.

Выше температуры 623 К в присутствии кислорода молибден окисляется до термодинамически наиболее стабильного оксида — орторомбического MoO_3 [233]. Оксид MoO_3 начинает сублимироваться при температуре около 773 К. Кинетика окисления показывает параболический прирост веса, который ограничивается диффузией кислорода через оксид MoO_3 при температурах до 773 К, и линейную потерю веса из-за испарения MoO_3 выше 923 К [233].

Для защиты молибдена от окисления могут использоваться различные защитные покрытия. Ранее мы исследовали электрохимический синтез тонких (5–40 мкм) защитных покрытий силицидов и боридов молибдена в расплавленных солях в диапазоне температур 773–973 К и их стойкость к окислению в смеси воздуха и воды [199]. Также была изучена температурная окислительная стабильность композита Mo-Si-B, полученного силицированием молибдена с последующим борированием фазы MoSi_2 в расплавах [200].

В настоящей работе для защиты молибденовых подложек от окисления в смеси воздуха и воды использовались покрытия из гафния.

Целью данного исследования являлось электроосаждение покрытий гафния на молибденовые подложки для снижения скорости коррозии молибдена, которая в воздухе (2,3 об. % паров воды) высокой чистоты при температуре 773 К составляет $0,0376 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$.

Инженерная задача работы: изменение веса образцов за 100 часов не должно превышать 1,0 мас. % для композиции молибденовая подложка — гафниевое покрытие, что соответствует линейной скорости изменения массы $0,0075 \text{ мг/см}^2 \cdot \text{ч}$ для пластин молибдена толщиной 100 мкм.

Электроосаждение гафниевых покрытий на молибденовую подложку проводили в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %)- NaF (5 мас. %) при плотности катодного тока 5–100 мА см^{-2} и температурах 973, 1023 и 1073 К.

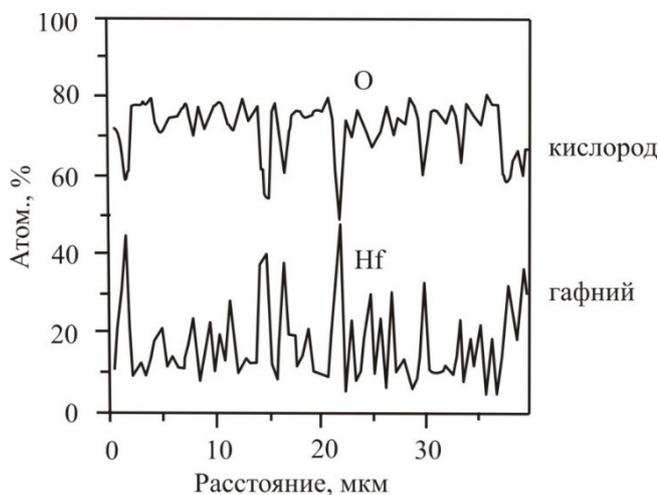


Рис. 7.16. Энергодисперсионный микроанализ образца после эксперимента по окислению. Распределение кислорода и гафния вдоль образца. Покрытие гафния получено при плотности тока 5 мА/см^2 и температуре 1073 К

Энергодисперсионный анализ после экспериментов по окислению в потоке воздуха (2,3 об. % паров воды) высокой чистоты показал, что весь гафний окислился до HfO_2 (рис. 7.16). На рис. 7.16 графически представлена

не слишком хорошая равномерность распределения покрытия гафния по длине пластины. Гафниевое покрытие было получено при плотности тока 5 мА/см^2 и температуре 1073 К . Равномерность покрытий по длине увеличивалась с ростом катодной плотности тока и уменьшением температуры.

На рис. 7.17 приведены данные кинетики окисления, полученные на образце с покрытием гафния и образце чистого молибдена, испытанных в смеси воздуха и воды. Можно чётко различить два типа кинетики окисления: чистый молибден показал параболический прирост веса при 773 К , а кинетика окисления ограничена диффузией кислорода (рис. 7.17а), в то время как образец с покрытием гафния показал линейный прирост веса (рис. 7.17б). Кинетика окисления линейна, поскольку включает контролируемое адсорбцией растворение кислорода в металле [233]. Скорость линейного прироста веса при температуре 773 К составила $0,0047 \text{ мг/см}^2 \text{ ч}$, что удовлетворяет требованию поставленной инженерной задачи [199].

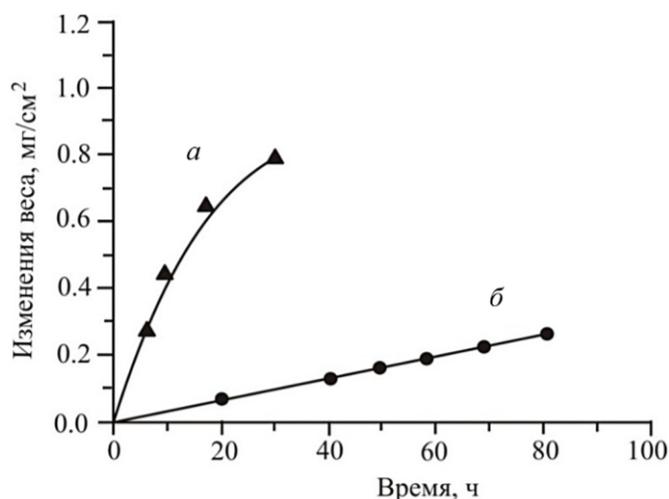


Рис. 7.17. Окислительное поведение молибдена (а) и покрытия гафния на молибдене (б) в смеси воздуха и воды. Температура — 773 К ; скорость потока газа — $100 \text{ см}^3/\text{мин}$; содержание воды — $2,3 \text{ об. } \%$

Выводы по главе 7

Проведённые исследования показали, что сплошные слои гафния могут быть получены в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ ($10 \text{ мас. } \%$) в интервале плотности тока $5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$ при температурах $973 - 1073 \text{ К}$. Однако выход металла в покрытие значительно ниже 100% из-за образования в процессе электролиза металлической плёнки гафния. Установлено, что последнее связано с появлением в расплаве хлоридных комплексов Hf(II) в процессе анодного растворения металла. Для электролитического нанесения гафниевых покрытий $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ ($10 \text{ мас. } \%$)- NaF ($5 - 7 \text{ мас. } \%$). Выбран оптимальный состав хлоридно-фторидного электролита. Состав электролита защищён авторским свидетельством СССР. При эксплуатации данного расплава не наблюдается образования металлической плёнки на поверхности электролита и выделения щелочного металла, что значительно повышает выход металла в покрытие.

Изучено влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на шероховатость гафниевых покрытий. Установлено, что получение в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) более гладких гафниевых покрытий по сравнению с расплавом, содержащим фторид натрия, объясняется микропассивированием граней растущих кристаллов. Пассивирующей примесью, вызывающей «расщепление» кристаллов, является оксид гафния. Введение фторида натрия в расплав приводит к растворению оксидных плёнок и депассивированию граней кристаллов, что, в свою очередь, вызывает огрубление осадков.

Разработаны химическая и электрохимическая методики определения пористости гафниевых покрытий на ниобиевой подложке.

Получены биметаллические композиции Cu-Hf, которые использованы при диффузионной пайке конструкций агрегатов новой техники в НПО «Энергия».

Установлено, что использование расплава NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %) позволяет на подложке из Ст3 получать гафниевые покрытия толщиной до 200 мкм за один цикл электролиза (I_k — $3-5 \cdot 10^{-2}$ А/см², T — 1023 К), тогда как в хлоридно-фторидном расплаве толщина покрытия не превышает 70 мкм. Причина нарушения устойчивости плоского фронта кристаллизации в хлоридно-фторидном расплаве — отсутствие в нём реакции металл-соль.

Определены параметры реверсивного тока: I_k — 0,05 А/см²; I_a — 0,4 А/см²; τ_k — 115 с, τ_a — 6 с, обуславливающие сглаживание катодных осадков в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %).

Глава 8. СИНТЕЗ ЖАРОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ГАФНИЯ

8.1. Синтез жаростойких покрытий ниобий-гафний на изделиях из боросилицированного графита

Изделия на основе графита, благодаря его уникальным свойствам, находят широкое применение в современной, в первую очередь аэрокосмической, технике. Однако их недостатком является низкая жаростойкость в окислительной атмосфере. Процесс окисления композиционных материалов на основе графита уже наблюдается при температуре выше 450 °С. Для повышения жаростойкости изделий на основе графита в настоящее время используют силицирование и боросилицирование. Изделия из боросилицированного графита «работоспособны» ограниченное время лишь при температуре до 1200 °С. В США в процессе разработки космических кораблей многоразового использования нового поколения для защиты композитов на основе графита в рамках программы NASA SHARP-B2 предложены следующие сверхтемпературные керамические материалы: ZrB_2/SiC , HfB_2/SiC и $ZrB_2/SiC/C$ [234].

Результаты испытаний керамических материалов в NASA Ames Research Center представлены в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Результаты испытаний керамических материалов

| № п/п | Состав | Наивысшая температура $t_{исп}$, °С | Температура плавления $t_{пл}$, °С |
|-------|--|--------------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | HfB_2-SiC (20 об. %) | 2277 | 2817 |
| 2 | ZrB_2-SiC (20 об. %) | 2017 | 2587 |
| 3 | ZrB_2-C (30 об. %)- SiC (14 об. %) | 2110 | 2587 |

Как видно из табл. 8.1, наивысшая температура ($t_{исп}$), при которой разрушение материала не обнаружено, наблюдается для композиции № 1, она же имеет самую высокую температуру плавления ($t_{пл}$).

Наряду с вышеуказанными композициями, в NASA были предложены также следующие материалы: HfC/C , $HfC+TaC/C$ [235].

8.1.1. Экспериментальная часть

Методика приготовления солей описана выше. Тетрафтороборат калия (KBF_4) марки ч. д. а. подвергся перекристаллизации в растворе плавиковой кислоты. В качестве материала катода использовался боросилицированный графит марки ГМЗ.

Продукты электролиза идентифицировали на дифрактометре ДРОН-2 и исследовали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Электрохимические исследования выполнялись в интервале температур 700–850 °С методом стационарной и циклической вольтамперометрии с помощью

потенциостата VoltaLab 40 с пакетом прикладных программ VoltaMaster4 (версия 6). Электроосаждение проводили в герметичном электролизёре, его конструкция представлена в главе 7.

8.1.2. Электроосаждение защитных покрытий гафния на изделия из боросилицированного графита

На первой стадии исследования для защиты от окисления изделий из боросилицированного графита использовались покрытия из гафния. Процессы электроосаждения гафниевых покрытий из хлоридно-фторидных расплавов $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$, $\text{NaCl-KCl-NaF-K}_2\text{HfF}_6$ и хлоридных расплавов NaCl-KCl-HfCl_4 на различные подложки, в том числе и из графита, нами подробно исследованы (см. главу 5).

Было установлено (глава 5), что при электроосаждении гафния на графит на первой его стадии формируется тонкий слой (около 1 мкм) карбида гафния HfC , который является прекрасным барьерным покрытием и предотвращает процесс взаимной диффузии гафния и углерода. При выборе гафния в качестве защитного покрытия от окисления графитовых изделий мы руководствовались следующими его уникальными свойствами [234, 236, 237]:

1. Образующийся при окислении гафния диоксид гафния HfO_2 является наиболее термодинамически стабильным оксидом и имеет очень низкое давление пара при высоких температурах.

2. HfO_2 действует как прекрасный термический барьер.

3. Образующийся при окислении промежуточный слой HfC_xO_y является диффузионным барьером для кислорода.

4. Промежуточный слой HfC_xO_y имеет хорошую адгезию как к графиту, так и к наружному слою оксида HfO_2 .

Изделия из боросилицированного графита до и после нанесения покрытий представлены на рис. 8.1.

Испытания показали, что покрытия из гафния защищают графитовые изделия от окисления в лучшем случае до температуры 1700 °С, её верхний предел определяется тем, что образующийся при окислении HfO_2 , имеет при температуре 1700 °С переход от моноклинной к тетрагональной модификации (рис. 8.2) [238].

Именно в силу вышеуказанного фазового перехода NASA отказалось от композиции HfC/C и перешло к составу HfC+TaC/C . Было установлено, что введение 4 мас. % Ta_2O_5 стабилизирует модификацию HfO_2 без существенного уменьшения температуры плавления диоксида гафния [235].

Можно предположить, что температура эксплуатации углеродных материалов может быть повышена при использовании в качестве защитного покрытия ниобий-гафниевых сплавов. Ниобий-гафниевые покрытия на графите могут быть получены двумя путями: первый предполагает нанесение на графит ниобиевых покрытий с последующим прецизионным поверхностным легированием ниобиевой подложки, второй — электрохимический синтез из расплавов, содержащих соединения гафния и ниобия. Нами были изучены оба этих метода получения ниобий-гафниевых покрытий.



a



б

Рис. 8.1. Изделия из боросилицированного графита до процесса электроосаждения (*a*) и после электролитического нанесения покрытий из гафния (*б*)

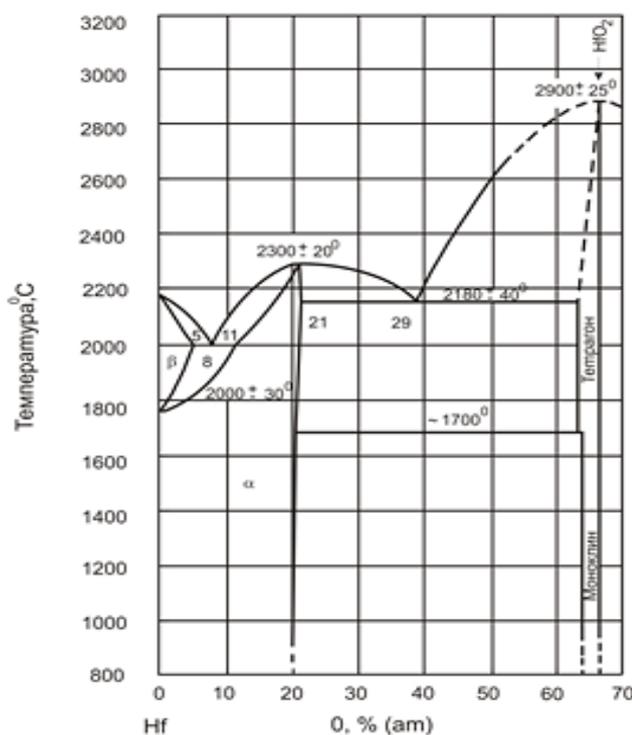


Рис. 8.2. Равновесная диаграмма состояния гафний-кислород [238]

8.1.3. Прецизионное поверхностное легирование ниобиевого покрытия на графите гафнием

Прецизионное поверхностное легирование ниобия гафнием было подробно рассмотрено в главе 5.

На основании серии хронопотенциометрических кривых, полученных при разных плотностях тока, было установлено (см. рис. 5.3), что коэффициенты взаимной диффузии при температуре 750 °С в β - и $\alpha + \beta$ -фазах составляют $(2,2 \pm 0,6) \cdot 10^{-10}$ и $(3,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-12}$ см²/с соответственно [160]. Таким образом, коэффициенты взаимной диффузии в $\alpha + \beta$ -фазе на два порядка ниже чем в β -фазе, что подтверждает взаимосвязь коэффициентов взаимной диффузии в фазах разного состава и их жаростойкостью [193]. Поскольку из литературных данных [193] известно, что жаростойкость ниобий-гафниевых сплавов, соответствующих составу $\alpha + \beta$ — твёрдого раствора, выше, чем в β -фазе.

Недостаток данного метода — незначительная толщина Nb-Hf сплава, что может привести к ограничению рабочего ресурса композиционного материала в целом, поэтому далее была предпринята попытка получения более толстых покрытий методом электрохимического синтеза.

8.1.4. Электрохимический синтез покрытий ниобий-гафний

Для электрохимического синтеза использовался расплав NaCl-KCl-K₂NbF₇ (1 мас. %)-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5 мас. %), находящийся в равновесии с металлическим ниобием. Электроосаждение $\alpha + \beta$ -сплавов при концентрации ниобия в электролите на порядок меньше, чем гафния, происходит

в «кинетическом» режиме [108] из-за значительной разности условных стандартных потенциалов $E_{\text{Hf(IV)/Hf}}^* - E_{\text{Nb(IV)/Nb}}^*$.

Схема электроосаждения ниобий-гафниевых сплавов представлена на рис. 8.3. Как видно из рис. 8.3, при токе, меньшем предельного диффузионного тока разряда комплексов ниобия $I \leq I_{\text{lim}}^{\text{Nb}}$, на графитовой подложке будет происходить лишь осаждение ниобия. При $I \geq I_{\text{lim}}^{\text{Nb}}$ на катоде, наряду с осаждением ниобия, наблюдается электроосаждение гафния, причём с увеличением тока концентрация гафния в сплаве тоже увеличивается.

В случае «кинетического» режима отношение концентраций в сплаве равно отношению потоков веществ [160]:

$$C_{\text{Nb}}/C_{\text{Hf}} = (I_{\text{lim}}^{\text{Nb}} \cdot Z_{\text{Hf}}) / [Z_{\text{Nb}} (I - I_{\text{lim}}^{\text{Nb}})], \quad (8.1)$$

где Z_{Hf} и $Z_{\text{Nb}} = 4$.

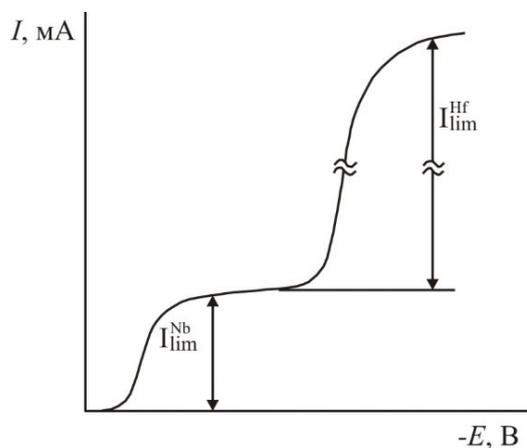


Рис. 8.3. Стационарная вольтамперограмма расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{NbF}_7$ (1 мас. %)- K_2HfF_6 (10 мас. %)- NaF (5 мас. %), находящегося в равновесии с ниобием (схема)

Для расплава вышеуказанного состава была определена функциональная зависимость предельной диффузионной катодной плотности тока восстановления ниобия от температуры. Из приведённой схемы (рис. 8.3) становится ясной причина невысокой концентрации K_2NbF_7 (1 мас. %) в электролите, поскольку с повышением концентрации более электроположительного компонента (ниобия), в расплаве для получения сплава Nb-Hf необходимо использование более высокой катодной плотности тока. Это приводит к нарушению планарного фронта электрокристаллизации и к образованию, наряду с покрытием, порошка.

Установлены оптимальные катодные плотности тока для электроосаждения Nb-Hf покрытий $\alpha + \beta$ -состава, позволяющие получать сплошные покрытия толщиной 20–40 мкм [237]. Растровые электронные фотографии сплава ниобий-гафний, полученные из расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{NbF}_7$ (1 мас. %)- K_2HfF_6 (10 мас. %)- NaF (5 мас. %) при катодной плотности тока $0,12 \text{ A/cm}^2$ представлены на рис. 8.4.

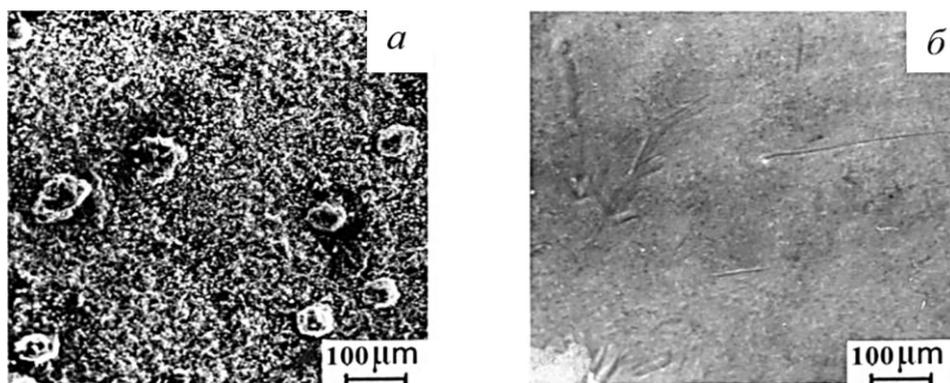


Рис. 8.4. Растровые электронные фотографии сплава Nb-Hf со стороны расплава (*а*) и со стороны стеклографитовой подложки (*б*). Катодная плотность тока — $0,12 \text{ A/cm}^2$, температура — $750 \text{ }^\circ\text{C}$

Микрорентгеноспектральный анализ нескольких сплавов системы Nb-Hf, полученных при разных катодных плотностях тока, показал хорошее соответствие расчётных по уравнению (8.1) и экспериментальных данных [237] (рис. 8.5).

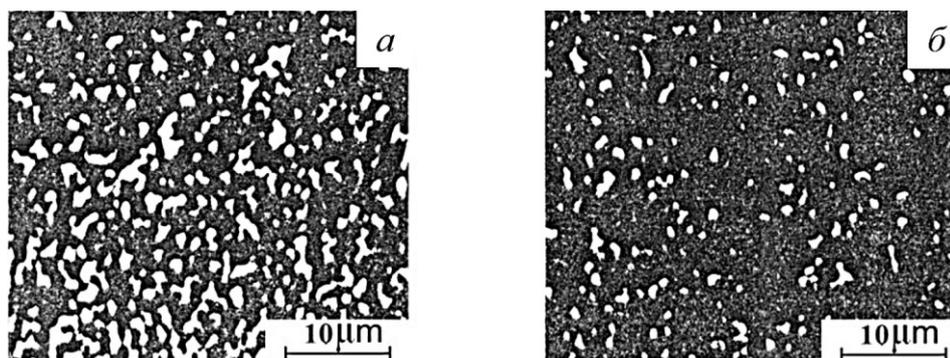


Рис. 8.5. Растровые электронные фотографии ниобий-гафниевых сплавов разного состава в характеристических лучах NbL α : *а* — 78,1 мас. % Nb; *б* — 33,8 мас. % Nb

8.2. Электрохимический синтез покрытий диборида гафния

Перспективным покрытием для защиты изделий из графита и других материалов от высокотемпературного окисления является диборид гафния [239]. Известно, что методом электрохимического синтеза возможно получение хорошо сцепленных с подложкой, плотных, сплошных покрытий боридов тугоплавких металлов [240, 241].

В качестве борсодержащего компонента использовался KBF_4 марки ч., который подвергался перекристаллизации. В экспериментах применяли трёхэлектродную ячейку, где вспомогательным электродом и одновременно контейнером для электролита служил тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000. Электрод сравнения — серебряный, в качестве индикаторного

использовали вольфрамовые и стеклоуглеродные стержни диаметром 1 и 2 мм. Электрохимический синтез проводили в герметичном электролизёре (глава 7).

Морфологию поверхности диборида гафния и шлиф поперечного сечения покрытий изучали с помощью растрового электронного микроскопа Hitachi S-405.A и микроскопа Neophot-2. Микротвёрдость определяли прибором ПМТ-3.

На вольт-амперной кривой расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ наблюдалась устойчивая во времени волна электровосстановления комплексов Hf(IV) до металла (рис. 8.6*а*). В главе 3 показано, что в данном расплаве разряд комплексов Hf(IV) до металла является одностадийным, необратимым.

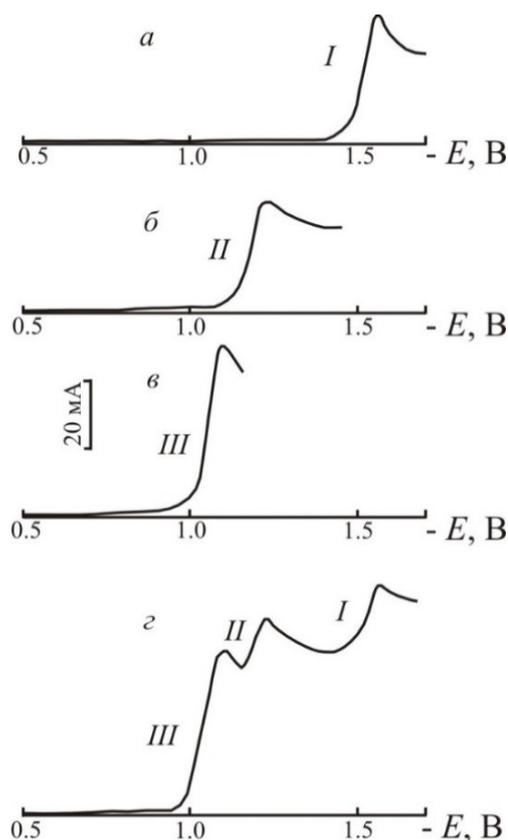


Рис. 8.6. Вольт-амперные кривые расплавов: *а* — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$, $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6} = 7,0 \cdot 10^{-5}$ моль см^{-3} ; *б* — NaCl-KCl-KBF_4 , $C_{\text{KBF}_4} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль см^{-3} ; *в, г* — $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6\text{-KBF}_4$, $C_{\text{K}_2\text{HfF}_6} = 5,0 \cdot 10^{-5}$ моль см^{-3} и $C_{\text{KBF}_4} = 1,1 \cdot 10^{-4}$ моль см^{-3} . Температура — 973 К, скорость поляризации — 0,1 В с^{-1}

В солевой расплавленной смеси NaCl-KCl-KBF_4 также наблюдалась одна волна электровосстановления (рис. 8.6*б*). На основании диагностических критериев метода циклической вольтамперометрии было установлено, что разряд комплексов В(III) контролируется скоростью переноса заряда [242]. Потенциал пика электровосстановления В(III) на 0,32–0,35 В положительнее восстановления Hf(IV) в данном расплаве.

При изучении электрохимического поведения расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6\text{-KBF}_4$ кроме волн, относящихся к электровосстановлению Hf(IV) и В(III),

на вольт-амперных кривых наблюдалась дополнительная волна (III), положительнее потенциала разряда BF_4^- на 0,1 В и на 0,35–0,4 В разряда HfF_6^{2-} (рис. 8.6в, з). Потенциостатический электролиз при потенциалах этой волны по результатам рентгенофазового анализа приводил к образованию на катоде диборида гафния [243–248].

Поскольку волна электрохимического синтеза HfB_2 имеет более положительный потенциал, чем потенциал выделения бора и гафния, то удобный режим для получения диборида гафния гальваностатический. Электролиз проводили из расплавов $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (5–15 мас. %)- KBF_4 (5–10 мас. %) без и с добавками фторида натрия (5–10 мас. %) при температуре 973–1123 К и катодной плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2}$ А/см².

На рис. 8.7а показана морфология поверхности покрытия диборида гафния, полученного на графитовом электроде, а шлиф поперечного сечения этого же катодного осадка представлен на рис. 8.7б, из которого видно, что покрытие имеет столбчатую структуру. Микротвёрдость покрытий HfB_2 , измеренная на шлифе поперечного сечения, составляла 32 ГПа [245].

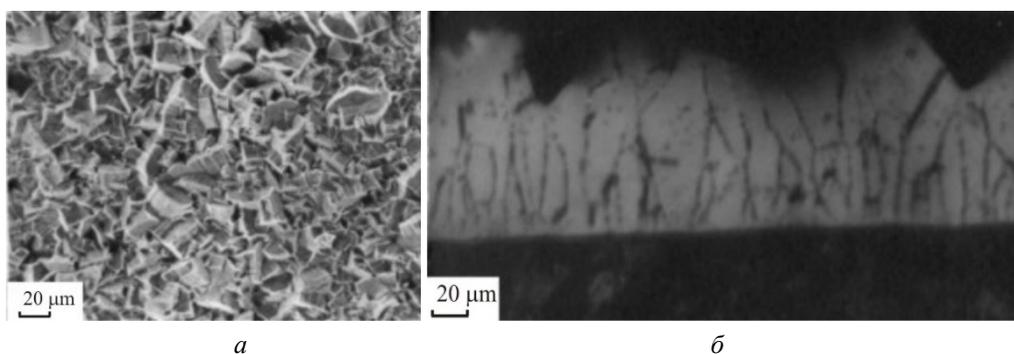


Рис. 8.7. Морфология поверхности (а) и шлиф поперечного сечения покрытия HfB_2 (б), полученного на графитовой подложке при электролизе солевого расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (5 мас. %)- KBF_4 (5 мас. %)- NaF (5 мас. %). Катодная плотность тока — 0,03 А см⁻²; температура — 1123 К; время электролиза — 3 часа

8.3. Электрохимический синтез силицидов гафния

Силициды гафния находят широкое применение в различных областях современной техники. Так, например, они используются для защиты от высокотемпературного окисления редких тугоплавких металлов и их сплавов [239]. Основными методами получения силицидов гафния являются магнетронное распыление, электронно-лучевое и лазерное испарение гафния на заранее подготовленные подложки из кремния с последующим их отжигом. Однако в тех случаях, когда необходимо получение сплошных покрытий силицидов гафния на изделиях сложной конфигурации, электрохимическое осаждение имеет несомненные преимущества перед вышеупомянутыми методами [108].

Практически единственной средой для получения силицидов гафния являются расплавленные соли, в силу значительного электроотрицательного потенциала выделения гафния.

Целью настоящего исследования является электрохимический синтез силицидов гафния из расплавленной системы NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K₂HfF₆-K₂SiF₆.

Электрохимические исследования проводили в интервале температур 973–1123 К методом стационарной и циклической вольтамперометрии с помощью потенциостата VoltaLab 40 с пакетом прикладных программ VoltaMaster4 (версия 6). Скорость развёртки потенциала (v) варьировали от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, он же являлся вспомогательным электродом. Тигель помещался в герметичную реторту из нержавеющей стали марки X18H10T. Вольт-амперные кривые в расплавленных системах NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K₂SiF₆ и NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K₂SiF₆-K₂HfF₆ регистрировали на электроде из серебра (чистота свыше 99,999 %) диаметром 1 мм относительно квазиэлектрода сравнения (стержень СУ-2000, диаметр — 2 мм) и электрода сравнения Ag|NaCl-KCl-AgCl (2 мас. %). Серебро является индифферентным материалом для систем, содержащих K₂SiF₆, поскольку кремний нерастворим в серебре [249].

Фторосиликат калия (K₂SiF₆) марки ч. д. а. подвергался перекристаллизации в растворе плавиковой кислоты.

Продукты электролиза идентифицировали на дифрактометре ДРОН-2 и исследовали с помощью цифрового сканирующего электронного микроскопа SEM LEO-420.

Электрохимический синтез силицидов гафния проводили в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K₂SiF₆-K₂HfF₆, выбор которого был обусловлен тем, что K₂SiF₆ имеет высокое давление пара в чисто хлоридном расплаве.

8.3.1. Электрохимическое поведение комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)

Циклическая вольт-амперная кривая расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K₂SiF₆ приведена на рис. 8.8 [250].

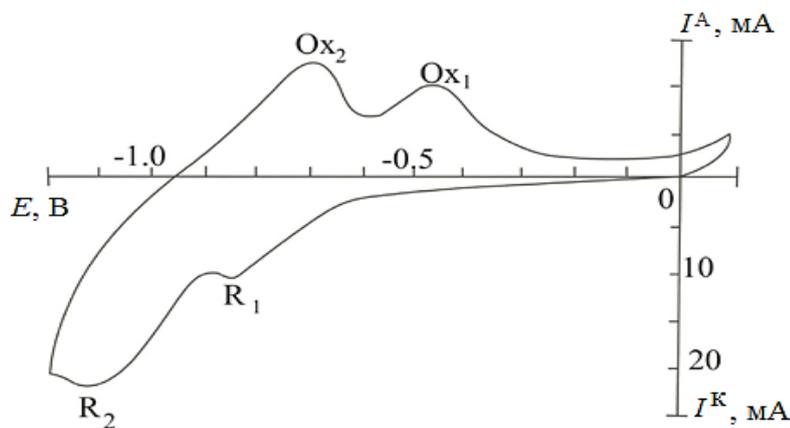


Рис. 8.8. Циклическая вольт-амперная кривая расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)-K₂SiF₆. Квазиэлектрод сравнения — стеклоуглерод. Температура — 1023 К; v — $0,2 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$; $C_{\text{K}_2\text{SiF}_6}$ — $6,87 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{см}^{-3}$; A — $0,162 \text{ см}^2$

В катодном полуцикле на вольтамперограмме фиксируются два пика электровосстановления комплексов кремния (R₁ и R₂), а в анодном полуцикле им

соответствуют два пика электроокисления (Ox_1 и Ox_2). Электрохимическое поведение $Si(IV)$ в хлоридно-фторидном расплаве подробно исследовано в нашей работе [250]. Было установлено, что электровосстановление комплексов кремния SiF_6^{2-} происходит по следующему механизму:



Причём первая стадия (8.2) является обратимой в широком интервале скорости поляризации, но при $v < 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ осложнена реакцией диспропорционирования (8.3). Вторая стадия разряда (8.4) квазиобратима до $v < 2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, а при $v \geq 2,0 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ становится необратимой [250].

8.3.2. Электрохимическое поведение комплексов кремния и гафния в хлоридно-фторидном расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)

Данные по электрохимическому поведению в индивидуальных расплавах позволили идентифицировать все волны в электролите, содержащем два необходимых для синтеза силицидов гафния компонента — K_2HfF_6 и K_2SiF_6 . Отметим, что вольтамперограммы расплавов для синтеза силицидов были получены на серебряном электроде введением K_2HfF_6 в исходный расплав NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)- K_2SiF_6 . В этом случае исходная вольтамперограмма не включает в себя процессы образования интерметаллических соединений гафния с серебром. Характерная вольт-амперная кривая совместного электровосстановления комплексов $Si(IV)$ и $Hf(IV)$ представлена на рис. 8.9.

Анализ данной вольтамперограммы показывает, что волны, соответствующие образованию силицидов гафния (R_4 , R_5), находятся между пиками электровосстановления комплексов кремния (R_1 , R_2) и гафния (R_3). Потенциостатический электролиз при потенциалах волны R_4 приводил к образованию силицида гафния состава $HfSi_2$ (данные РФА). Дифрактограмма продукта электролиза, полученного при потенциале волны R_5 , не поддавалась однозначной расшифровке, но, по-видимому, в этом случае на катоде формировалась смесь силицидов гафния.

Силициды гафния могут быть синтезированы и в гальваностатическом режиме электролиза. Как показано в нашем исследовании [250], при длительном контакте кремния с расплавами, содержащими K_2SiF_6 , в нём практически присутствуют комплексы $Si(II)$ и в катодной области из волн, относящихся в комплексам кремния, остаётся лишь волна R_2 . Как видно из рис. 8.9, разность потенциалов разряда комплексов $Si(II)$ и $Hf(IV)$ значительна и синтез силицидов гафния возможен в так называемом «кинетическом» режиме [108], то есть при использовании катодной плотности тока выше предельной диффузионной более электроположительного компонента — комплексов кремния.

Предельная диффузионная плотность тока разряда комплексов $Si(II)$ зависит от концентрации кремния в расплаве, температуры, гидродинамических условий в электролизёре.

Для определения предельной диффузионной плотности тока (i_{lim}) разряда $Si(II)$ в расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)- K_2HfF_6 (5 мас. %)- K_2SiF_6 , находящемся в контакте с кремнием, использовалась вольтамперометрия в стационарных условиях ($v = 5 \cdot 10^{-3} \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$) и концентрации K_2SiF_6 (0,5–2,0 мас. %).

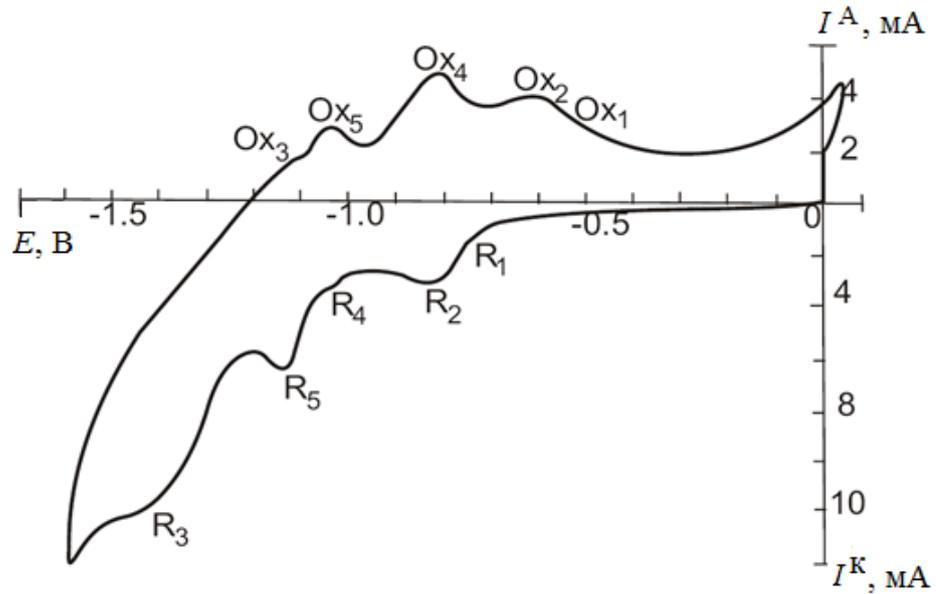


Рис. 8.9. Вольтамперограмма расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) - K₂HfF₆-K₂SiF₆. Квазиэлектрод сравнения — стеклоуглерод. T — 1023 К; ν — 0,2 В·с⁻¹; A — 0,102 см²; $C_{K_2HfF_6}$ — $6,24 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³ и $C_{K_2SiF_6}$ — $2,31 \cdot 10^{-5}$ моль·см⁻³

При постоянной температуре i_{lim} можно рассчитать по уравнению классической вольтамперометрии [40]:

$$i_{lim} = kC_{Si(II)}. \quad (8.5)$$

где k — диффузионная константа предельного тока, А·см⁻² мас. %⁻¹.

Зависимость диффузионной константы от температуры определяется следующим уравнением [35]

$$k = A \cdot 10^{-B/T}. \quad (8.6)$$

Подставляя k в (8.5), получим расчётное уравнение для предельной диффузионной плотности тока:

$$i_{lim} = A \cdot 10^{-B/T} C_{Si(II)}. \quad (8.7)$$

где A , B — постоянные величины.

Было определено, что предельная диффузионная плотность тока разряда комплексов Si(II) описывается следующим эмпирическим уравнением [251]

$$i_{lim} = 57,4 \cdot 10^{-2806/T} C_{Si(II)}. \quad (8.8)$$

Использование катодной плотности тока выше предельной диффузионной, рассчитанной по уравнению (8.8), должно приводить к образованию силицидов гафния. Действительно, гальваностатический электролиз расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) - K₂HfF₆ (5 мас. %) - K₂SiF₆ (1,0 мас. %), находящегося в контакте с Si (анод), при температуре 1023 К и катодной плотности тока 0,25 А·см⁻² приводил к формированию на серебряном катоде силицида гафния состава HfSi₂ с примесью Si [251]. Дифрактограмма катодного продукта, полученного при условиях, указанных выше, приведена на рис. 8.10, морфология осадка — на рис. 8.11.

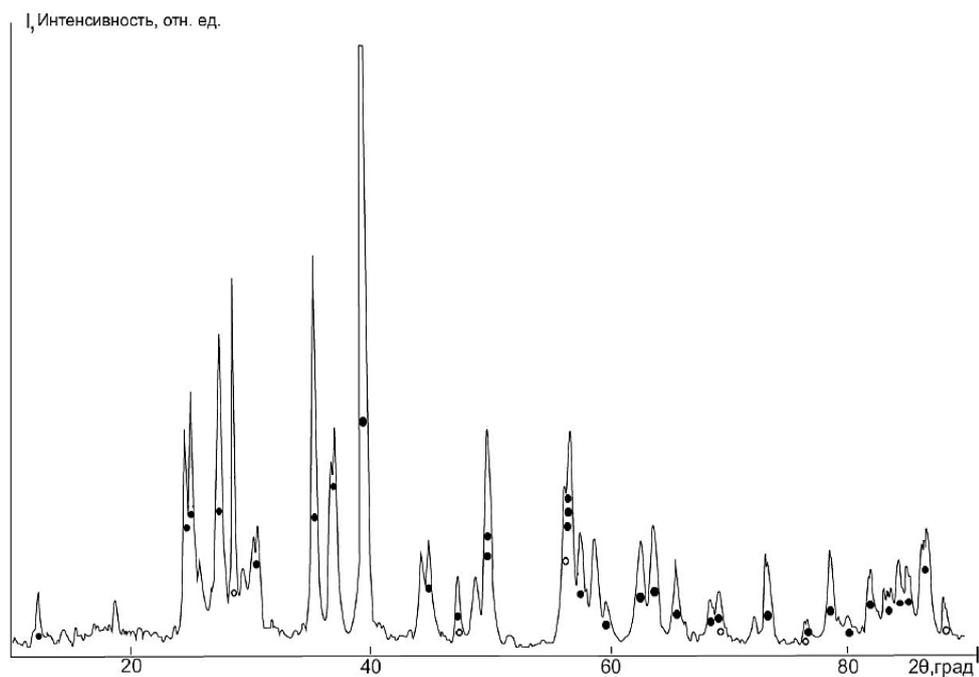


Рис. 8.10. Дифрактограмма HfSi_2 , полученного электролизом расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) $\text{-K}_2\text{HfF}_6$ (5 мас. %) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (1,0 мас. %), находящегося в контакте с анодом из кремния. $T = 1023 \text{ K}$; $i_k = 0,25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

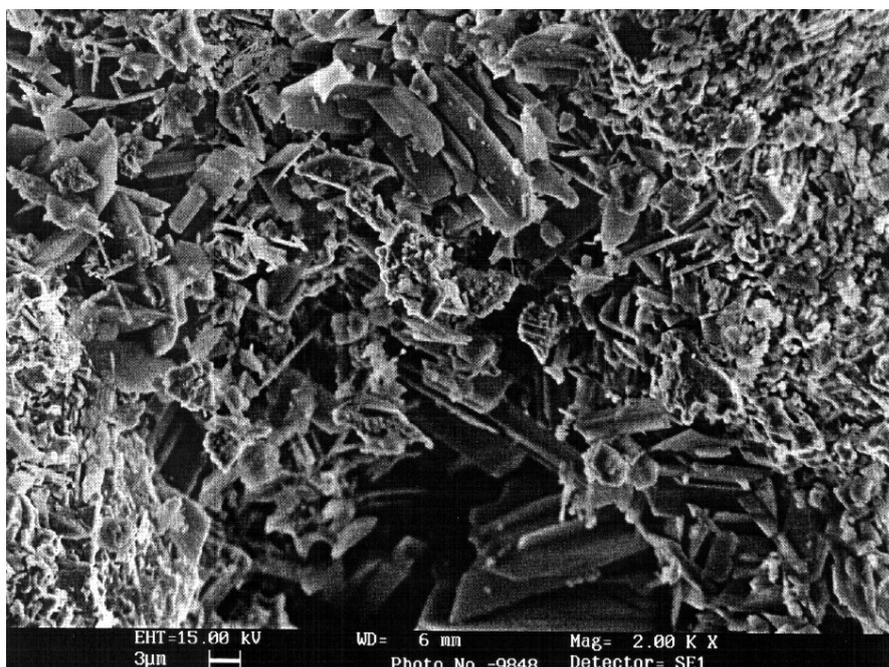


Рис. 8.11. Морфология HfSi_2 , полученного электролизом расплава NaCl-KCl-NaF (10 мас. %) $\text{-K}_2\text{HfF}_6$ (5 мас. %) $\text{-K}_2\text{SiF}_6$ (1,0 мас. %), находящегося в контакте с анодом из кремния. $T = 1023 \text{ K}$; $i_k = 0,25 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$

Известно, что концентрация электроположительного компонента в сплаве при осаждении в «кинетическом» режиме равна [108]:

$$N_{\text{Si}} = (n_{\text{Hf}}/n_{\text{Si}}) \cdot (i_{\text{lim}}/i), \quad (8.9)$$

где N_{Si} — атомная доля кремния в сплаве; n_{Hf} и n_{Si} равны 4 и 2 соответственно; i_{lim} — предельная диффузионная плотность тока разряда комплексов Si(II); i — катодная плотность тока.

Расчёт, выполненный с использованием уравнения (8.9), показал, что при $0,31 \text{ А см}^{-2}$ на катоде должен формироваться HfSi_2 , не загрязнённый кремнием. Действительно, рентгенофазовый анализ продукта, полученного при данной катодной плотности тока, указывает на образование лишь силицида гафния состава HfSi_2 [251].

Выводы по главе 8

Определены оптимальные катодные плотности тока для электроосаждения Nb-Hf покрытий $\alpha + \beta$ -состава, позволяющие получать сплошные покрытия толщиной 20–40 мкм из солевого расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{NbF}_7$ (1 мас. %)- K_2HfF_6 (10 мас. %)- NaF (5 мас. %), находящегося в равновесии с металлическим ниобием.

Установлено, что ниобий в сплаве стабилизирует низкотемпературную моноклинную модификацию HfO_2 и вследствие этого температура эксплуатации изделий из графита с Hf-Nb жаростойкими покрытиями может быть существенно повышена.

Электролизом в солевых расплавах $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (5–15 мас. %)- KBF_4 (5–10 мас. %) без и с добавками фторида натрия (5–10 мас. %) при температуре 973–1123 К и катодной плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-2} \text{ А/см}^2$ получены сплошные покрытия HfB_2 . Установлено, что покрытие HfB_2 имеет столбчатую структуру, а измеренная на шлифе поперечного сечения микротвёрдость покрытия составляет 32 ГПа.

Исследовано индивидуальное электрохимическое поведение комплексов Si(IV) и Hf(IV) в эквимольной смеси NaCl-KCl , содержащей 10 мас. % NaF , и при их совместном присутствии в хлоридно-фторидном расплаве NaCl-KCl-NaF (10 мас. %)- K_2HfF_6 - K_2SiF_6 .

Показано, что синтез силицидов гафния возможен в «кинетическом» режиме, то есть при использовании катодной плотности тока выше предельной диффузионной более электроположительного компонента — комплексов кремния. Гальваностатическим электролизом получен силицид гафния состава HfSi_2 .

Глава 9. ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ГАФНИЯ ИЗ ХЛОРИДНЫХ И ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ

Основным промышленным способом получения гафния является металлотермическое восстановление тетрахлорида гафния металлическим магнием (Kroll-процесс). Недостатком вышеуказанного процесса является многопередельность, получение и необходимость переработки промежуточных продуктов, содержащих значительное количество посторонних примесей и отходов, включающих в себя ценные компоненты (см. главу 1). Следствием этого является удорожание технологии, высокая себестоимость металла.

Более перспективными следует рассматривать те методы, с помощью которых можно получать металл нужных свойств и качества при минимальном числе переделов от гафнийсодержащего сырья до конечного продукта технологии (металлический порошок или слиток после электронно-лучевой либо дуговой плавок). К числу таких методов относится электролиз галогенидных, в основном хлоридных и фторидно-хлоридных расплавов. Фирма CEZUS (Франция) разработала эффективный процесс прямого электролиза тетрахлорида гафния из фторидно-хлоридного расплава. В результате электролиза на катоде формируются так называемые чешуйки гафния, имеющие чистоту большую, чем гафниевая губка при магнийтермическом восстановлении [1].

Анализ патентных исследований показал, что ведущие фирмы-производители и потребители гафниевой продукции отмечают несомненные преимущества электролитического способа производства гафния перед металлотермическим, которые состоят в следующем:

- возможность получения гафния в виде порошка требуемого качества без легирующих добавок;
- рафинирующее действие электролиза, обеспечивающее получение гафния требуемого качества даже из исходных солей с высоким содержанием примесей;
- простота непосредственного использования порошка металлического гафния для изготовления сплавов;
- возможность использования прессованного порошка металлического гафния непосредственно для изготовления требуемых изделий.

9.1. Методика экспериментов

В работе использовался лабораторный электролизёр на силу постоянного тока 30 А, представляющий собой герметичную реторту из нержавеющей стали, футерованную изнутри плотным графитом и снабжённую жидкостным затвором для выхода анодных газов. Реторта обогревалась электропечью с силитовыми нагревателями. Электролит массой 1,2–1,5 кг наплавлялся в тигле из стеклоуглерода марки СУ-2000, его боковые стенки служили анодом.

В качестве катодов использовались стержни из молибдена диаметром 10 мм, необходимая катодная плотность тока подбиралась варьированием глубины погружения катода; анодная плотность тока составляла 0,2 А/см², температура электролиза — 750 °С, время электролиза — 1 час.

Электролит наплавлялся под атмосферой инертного газа (осушенный аргон), тетрахлорид гафния и гексафторгафнат калия вводились в расплав после достижения необходимой температуры. Электролиз проводился из солевых расплавов: (I) NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %) и (II) NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %).

В ходе процесса в электролизёре при помощи водоструйного насоса, подключённого к жидкостному затвору, создавалось небольшое разряжение (30–50 мм водяного столба).

По окончании электролиза катод с осадком поднимался из расплава, охлаждался в верхней части реторты.

Катодный осадок отмывался при перемешивании в 3 %-м растворе HCl, промывался последовательно дистиллированной водой до светлых сливов, затем дважды этиловым спиртом и сушился на песчаной бане при температуре 60–70 °С. Порошки металлов взвешивались, и определялся выход по току как отношение фактической массы порошка к теоретическому его количеству, рассчитанному по закону Фарадея.

Порошки гафния анализировались на содержание углерода, азота и кислорода, а также проводился спектральный полуколичественный анализ на содержание примесей.

9.2. Влияние катодной плотности тока на выход по току гафния при электролизе хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов

Для изучения влияния катодной плотности тока на выход по току использовались плотности тока 0,3, 0,4 и 0,5 А/см². Результаты исследования представлены в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Влияние катодной плотности тока на выход по току гафния при электролизе расплавов: (I) — NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %), (II) — NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)

| | | | |
|---|-----|-----|-----|
| Катодная плотность тока i_k , А/см ² | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Выход по току η , %, расплав (I) | 47 | 45 | 40 |
| Выход по току η , %, расплав (II) | 62 | 58 | 52 |

Из табл. 9.1 следует, что катодный выход по току гафния в хлоридно-фторидном расплаве значительно выше, чем в чисто хлоридном расплаве [252, 253]. Это объясняется тем, что в хлоридном расплаве возможно взаимодействие катодного осадка с комплексами Hf(IV). Образующиеся при этом комплексы гафния Hf(II) низшей валентности окисляются анодным газом — хлором вновь до четырёхвалентного состояния. Оба этих процесса и приводят к потерям металла на катоде и перерасходу электричества на электролиз сверх необходимого количества. В то же время, как было показано, в хлоридно-фторидном расплаве реакция металл-соль практически отсутствует.

Уменьшение выхода по току с повышением катодной плотности тока, по-видимому, связано с увеличением доли мелких фракций в порошках и с потерей в ходе процесса отмывки. Недостаток чисто хлоридного электролита NaCl-KCl-HfCl₄ (10 мас. %) — высокое давление пара; так, при выдержке данного расплава

при температуре 1023 К в течение 8 часов концентрация HfCl_4 уменьшилась с 10 до 7,2 мас. %. В то же время в хлоридно-фторидном расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) концентрация гафния снизилась лишь на 0,1–0,2 мас. %.

9.3. Влияние состава электролита и катодной плотности тока на гранулометрический состав порошков

При исследовании влияния параметров электролиза и состава электролита на катодный выход по току параллельно проводился ситовой анализ, таким образом, был изучен и гранулометрический состав порошков гафния в зависимости от условий электролиза. Графическая зависимость распределения порошков гафния хлоридном и хлоридно-фторидном расплаве при плотности тока $0,3 \text{ A/cm}^2$ представлена на рис. 9.1. Из анализа гистограмм следует, что в чистом хлоридном расплаве содержание крупных фракций больше, чем в хлоридно-фторидном расплаве [253]. Это связано с тем, что разряд хлоридных комплексов гафния проходит при более положительных потенциалах и меньшем перенапряжении, если сравнивать с хлоридно-фторидными расплавами. Морфология кристаллов гафния, полученных из хлоридно-фторидного расплава при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ и температуре 1023 К, представлена на рис. 9.2.

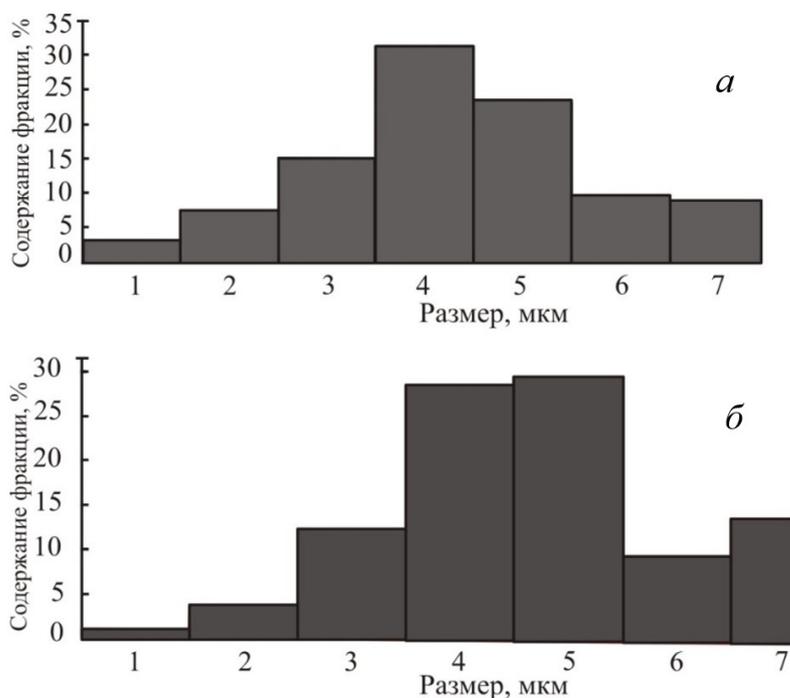


Рис. 9.1. Гранулометрический состав порошков гафния:

а — расплав NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %); *б* — расплав $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %).
 Фракция, мкм: 1 — 400–0,335; 2 — 0,335–200; 3 — 200–160; 4 — 160–100; 5 — 100–63;
 6 — 63–50; 7 — 50. Катодная плотность тока $0,3 \text{ A/cm}^2$; температура 1023 К

Влияние катодной плотности тока на выход фракции +63 мкм изучалось в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$. Результаты исследования приведены в табл. 9.2.

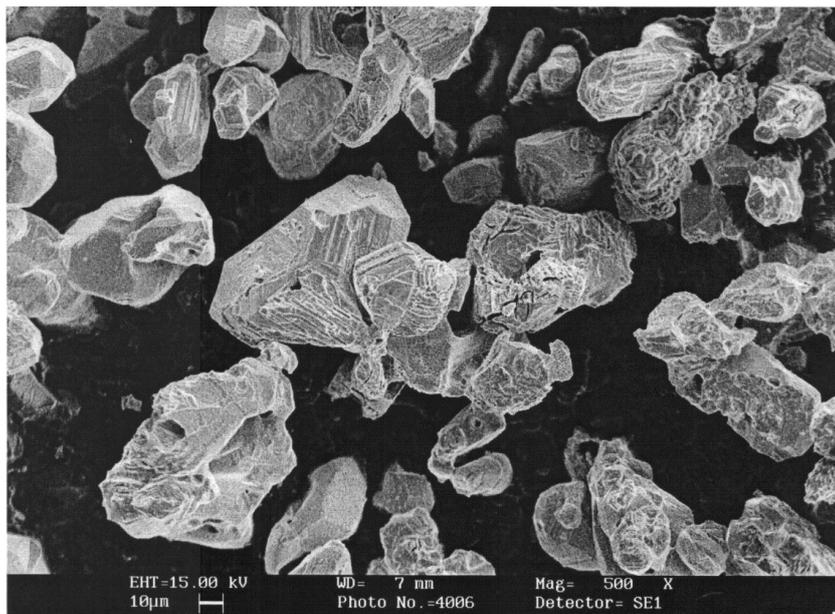


Рис. 9.2. Морфология кристаллов гафния, полученных из хлоридно-фторидного расплава при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ и температуре 1023 K

Таблица 9.2

Влияние катодной плотности тока на выход фракции $+63 \text{ мкм}$ в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %), температура — 1023 K

| | | | |
|---|------|------|------|
| Катодная плотность тока $i_k, \text{ A/cm}^2$ | 0,3 | 0,4 | 0,5 |
| Содержание фракции $+63 \text{ мкм}$ | 76,0 | 75,4 | 82,4 |

Как видно из табл. 9.2, выход фракции $+63 \text{ мкм}$ оставался практически неизменным при увеличении катодной плотности тока с $0,3$ до $0,4 \text{ A/cm}^2$, но значительно вырос при использовании плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$ [253]. Этот вывод находится в согласии с данными, полученными другим методом. Образцы порошков гафния, помещённые в эпоксидную смолу, готовили шлифованием в водных порошках с постепенным снижением размера абразива с номера 40 до 1 (по ГОСТ 6458-82). Фотографии порошков гафния были сделаны на металлографическом микроскопе Versamet-2 при увеличении 300. Размер фракций определяли в автоматическом режиме, используя программное обеспечение «ВидеоТест-Морфо», в качестве характеристики размера частиц рассчитывали средний диаметр Фере (средняя длина проекций элемента в разных направлениях) по формуле: $F = \sum f_i/n$, где f — диаметр.

Из рис. 9.3 следует, что средний диаметр Фере практически не меняется при переходе плотности тока от $0,3$ до $0,4 \text{ A/cm}^2$, но сильно возрастает при i_k , равной $0,5 \text{ A/cm}^2$. Таким образом, наше предположение (см. подглаву 9.2) о том, что уменьшение выхода по току с повышением катодной плотности тока связано с увеличением доли мелких фракций, является неверным. По всей видимости, причиной уменьшения выхода по току является то, что с ростом катодной плотности в общем процессе электровосстановления увеличивается доля «побочной» электрохимической реакции разряда катионов щелочных металлов.

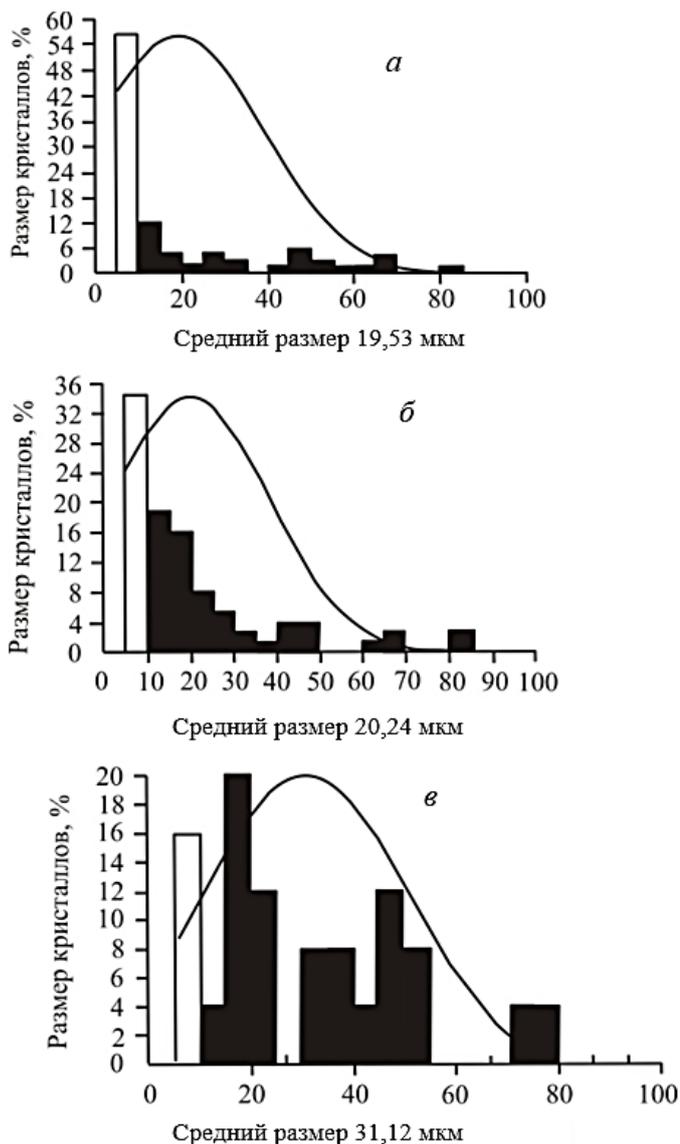


Рис. 9.3. Влияние катодной плотности тока на средний размер кристаллов гафния (диаметр Фере): *a* — 0,3 А/см²; *б* — 0,4 А/см²; *в* — 0,5 А/см²

9.4. Влияние состава расплава на содержание примесей в порошках гафния

Использование хлоридно-фторидного расплава NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) позволяет получать порошки гафния с более низким содержанием металлических примесей. Содержание примесей внедрения (С, N, О) в порошках, полученных из хлоридного и хлоридно-фторидного расплава, примерно одинаково. Эти данные находятся в согласии с результатами по влиянию анионного состава расплава на содержание примесей в покрытиях гафния. Заметим, что содержание кислорода в гафнии в значительной степени зависит от тщательности очистки инертного газа, в атмосфере которого охлаждается металло-солевая груша после электролиза.

Таким образом, в настоящей работе изучено влияние параметров электролиза на ряд технологических показателей процесса получения порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов и выполнен их сравнительный анализ.

Проведённые нами исследования позволили приступить к опытно-промышленным испытаниям получения электролитических порошков гафния.

9.5. Получение порошков гафния в электролизёрах циркониевого производства

Открытое акционерное общество «Чепецкий механический завод» — единственное предприятие России по выпуску металлического циркония и изделий на его основе. За более чем полувековой период выпуска металлического циркония были накоплены значительные объёмы гафнийсодержащих отходов, которые явились основой для организации производства гафния. В предыдущих наших работах в электролизёрах циркониевого производства ОАО «ЧМЗ» получены порошки ниобия, которые успешно были использованы в производстве цирконий-ниобиевых сплавов [254, 255]. В случае электролитического получения порошков гафния в электролизёрах циркониевого производства (рис. 9.4) адаптация технологических параметров не вызвала серьёзных затруднений из-за схожего электрохимического поведения гафния и циркония [256].

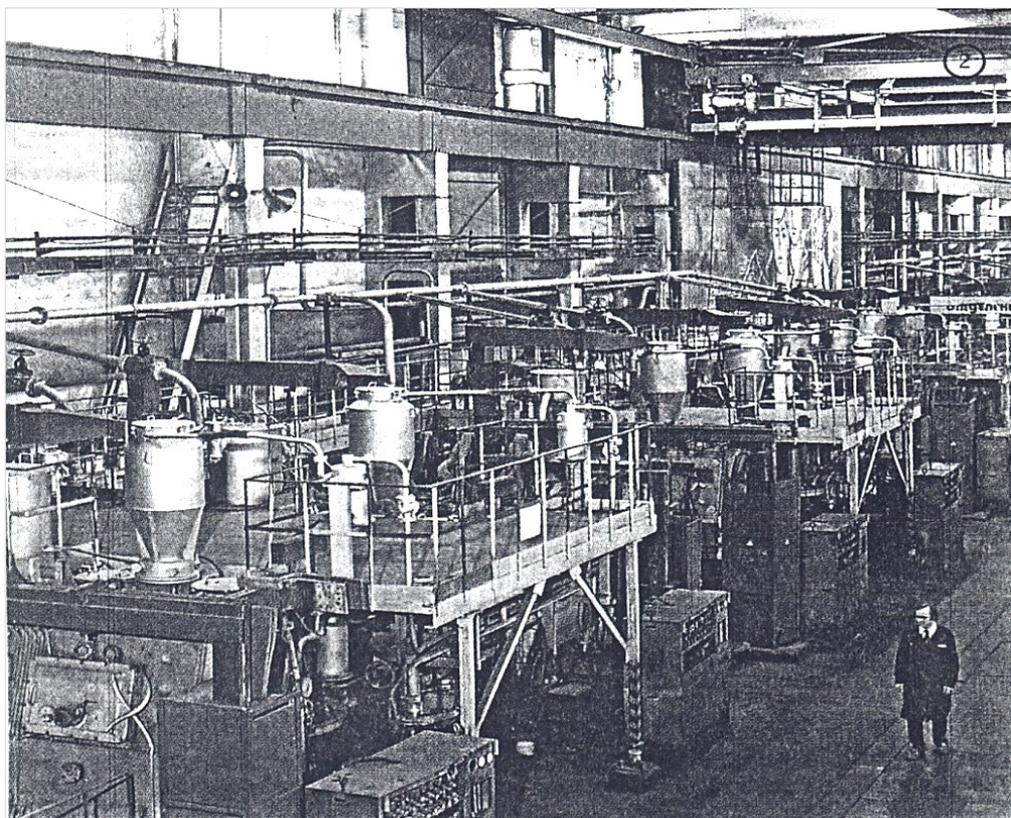


Рис. 9.4. Герметичные электролизёры на силу тока 10 000 А

Содержание примесей в электролитических порошках гафния (ГФЭ-1) [256] в прутках гафния после йодидного рафинирования и требования международной картотеки ASTM представлены в табл. 9.3. Анализ результатов показывает, что получен электролитический порошок гафния ядерной чистоты.

Таблица 9.3

Содержание примесей в порошке гафния, %

| | | | | | | |
|--------------|---------|--------|---------|--------|---------|--------|
| ГФИ-1 | 0,005 | 0,01 | 0,005 | 0,04 | 0,0005 | 0,005 |
| ASTM | 0,01 | 0,015 | 0,01 | 0,040 | – | 0,01 |
| ГФЭ-1 | 0,005 | 0,010 | 0,014 | 0,040 | 0,0005 | 0,005 |
| Номер партии | Al | C | Cr | Fe | Mn | N |
| 1 | <0,003 | 0,0043 | <0,003 | <0,003 | <0,0003 | <0,002 |
| 2 | <0,003 | 0,0068 | <0,003 | <0,003 | <0,0003 | <0,002 |
| 3 | <0,0015 | 0,0083 | <0,0015 | <0,006 | <0,0003 | <0,002 |
| 4 | <0,0015 | 0,0038 | <0,0015 | <0,006 | <0,0003 | <0,002 |
| 5 | <0,0015 | 0,0035 | <0,0015 | <0,006 | <0,0003 | <0,002 |
| ГФИ-1 | 0,01 | 0,02 | 0,05 | 0,005 | 0,01 | 1,0 |
| ASTM | 0,01 | 0,005 | 0,040 | 0,010 | 0,010 | 4,00 |
| ГФЭ-1 | 0,01 | 0,02 | 0,050 | 0,04 | 0,005 | 1,0 |
| Номер партии | Nb | Ni | O | Si | Ti | Zr |
| 1 | <0,006 | <0,003 | 0,036 | 0,0046 | <0,003 | 0,52 |
| 2 | <0,006 | <0,003 | 0,048 | 0,0046 | <0,003 | 0,49 |
| 3 | <0,006 | <0,002 | 0,038 | 0,0048 | 0,0030 | 0,38 |
| 4 | <0,006 | <0,002 | <0,03 | 0,0049 | 0,0035 | 0,47 |
| 5 | <0,006 | <0,002 | 0,044 | 0,0044 | 0,0026 | 0,45 |

9.6. Получение слитков гафния из электролитического порошков

Потребность в слитках гафния сохраняется на высоком уровне — 65–70 т в год [5]. Ранее для производства слитков использовали кальциетермический гафний производства ГНПП «Цирконий» (Украина). Создание промышленного производства электролитического порошка гафния на ОАО «ЧМЗ» привело к необходимости проведения исследований процессов изготовления слитков из порошка гафния российского производства.

В работе [257] было исследовано несколько промышленных схем выплавки слитков гафния из электролитического порошка и основные операции процесса: прессование, спекание, формирование электрода, плавка. Была предложена промышленная схема выплавки слитков гафния массой до 1 т двойным вакуумно-дуговым переплавом без проведения операции спекания прессованных брикетов.

Выход годного составил 92,3–94,2 %. Результаты проведённых металлографических исследований выплавленных слитков показали, что разработанная схема двойного вакуумно-дугового переплава с использованием неспечённых брикетов из электролитического порошка гафния обеспечивает высокий выход годного продукта и получение однородных слитков гафния.

Таблица 9.4
 Марки гафния и фактическое содержание примесей в слитках гафния производства ОАО «ЧМЗ», мас. %

| Элемент | Требования к маркам | | | | | | Фактическое содержание | | |
|---------|---------------------|-------------------|--------|--------|----------|----------|------------------------|--|--|
| | ASTM | ATI Wah Chang [1] | ГФИ-1 | ГФЭ-1 | Слиток 1 | Слиток 2 | Слиток 3 | | |
| Hf | Основа | Основа | Основа | Основа | ≥99,4 | ≥99,2 | ≥99,6 | | |
| Zr | По согласованию | 0,2–4,5* | 1,0 | 1,0 | 0,50 | 0,73 | 0,38 | | |
| N | 0,010 | 0,010 | 0,005 | 0,005 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | | |
| C | 0,015 | 0,015 | 0,01 | 0,01 | 0,010 | 0,008 | 0,009 | | |
| O | 0,040 | 0,040 | – | 0,05 | 0,0430 | 0,0245 | 0,0500 | | |
| Fe | 0,050 | 0,025 | 0,04 | 0,04 | 0,0051 | <0,003 | 0,0077 | | |
| Si | 0,010 | 0,010 | 0,005 | 0,005 | <0,003 | 0,0034 | 0,0033 | | |
| Ni | 0,005 | 0,005 | 0,05 | 0,02 | <0,002 | <0,002 | <0,002 | | |
| Ti | 0,010 | 0,010 | 0,005 | 0,005 | <0,003 | <0,003 | 0,0031 | | |
| Al | 0,010 | 0,010 | 0,005 | 0,005 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | | |
| Ca | – | – | 0,01 | 0,01 | 0,0039 | <0,003 | 0,0034 | | |
| Mg | – | – | 0,004 | 0,004 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | | |
| Mn | – | – | 0,0005 | 0,0005 | <0,0003 | <0,0003 | <0,0003 | | |
| Cr | 0,010 | 0,010 | 0,003 | 0,003 | <0,003 | <0,003 | <0,003 | | |
| Cu | 0,010 | 0,010 | – | 0,005 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| Nb | 0,010 | 0,010 | – | 0,01 | <0,006 | <0,006 | <0,006 | | |
| Mo | 0,0020 | 0,0020 | 0,1 | 0,01 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | | |
| W | 0,015 | 0,015 | – | 0,01 | <0,003 | 0,0032 | <0,003 | | |

Примечание. ГФИ-1 — йодидный гафний по ГОСТ 22517-77; ГФЭ-1 — гафний производства ОАО «ЧМЗ» (ТУ 001.402-2008, ТУ 001.423-2010).

* В зависимости от марки гафния.

Выше (табл. 9.4) были приведены требования российских международных стандартов, предъявляемые к слиткам и изделиям из металлического гафния для ядерной энергетики, а также фактические значения массовой доли примесей в слитках компании ATI Wah Chang (США) [1] и производства ОАО «Чепецкий механический завод».

К содержанию большинства примесных элементов в слитках гафния производства ОАО «ЧМЗ» предъявляются требования, которые превышают требования ГОСТа и международных стандартов ASTM B776-06 и ASTM B737-05 для марок Grade R1 (ядерные материалы). Исключение составляют такие элементы, как никель и молибден, но их фактическое содержание в слитках также соответствует требованиям стандартов.

Выводы по главе 9

Изучено влияние катодной плотности тока на выход по току, и исследован гранулометрический состав порошков гафния, полученных в солевых расплавах $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ и NaCl-KCl-HfCl_4 .

Установлено, что выход по току при электролизе расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ на 15 % выше, чем при электролизе расплава NaCl-KCl-HfCl_4 , а наибольший выход по току достигается при плотности тока $0,5 \text{ A/cm}^2$.

Показана возможность получения гафния ядерной чистоты электролизом хлоридно-фторидного расплава без процессов его рафинирования.

Представлены результаты по выплавке слитков гафния массой до 1 т двойным вакуумно-дуговым переплавом без проведения операции спекания прессованных брикетов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные в монографии собственные экспериментальные данные и литературных источников дают понимание о сопровождающих электроосаждение гафния химических реакциях и о катодных и анодных процессах, протекающих в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах, и процессах сплавообразования при электроосаждении гафния на различные подложки, о выборе состава электролитов и параметрах электролиза при получении покрытий гафния, композиционных материалов на его основе, а также электролитических порошков гафния.

По мнению авторов, перспективным и малозатратным является метод электролитического получения гафния в солевых расплавах, а в случае необходимости дополнительной очистки металла может быть использовано электрорафинирование гафния. Данный вывод подтверждён опытно-промышленными испытаниями на ОАО «Чепецкий механический завод», в ходе которых электролизом хлоридно-фторидного расплава был получен электролитический порошок гафния, пригодный для ядерной энергетики.

В *главе 1* были рассмотрены области применения гафния, основные способы его получения и методы очистки металла. На основании литературных данных сделан вывод о том, что перспективным малозатратным методом получения гафния является электролиз солевых расплавов.

В *главе 2* впервые описан способ получения кислого гексафторгафната калия K_2HfF_7 . Это соединение изучено химическим, кристаллооптическим, термогравиметрическим, рентгенофазовым и ИК-спектроскопическим методами анализа. Установлено, что термическая прокалка K_2HfF_7 в интервале температур 250–600 °С или перекристаллизация из слабокислого раствора HF приводит к образованию K_2HfF_6 . Показана возможность очистки $HfCl_4$ методом дистилляции из расплава, содержащего 20 мас. % NaCl-KCl и 80 мас. % $HfCl_4$. Кратко рассмотрены процедуры приготовления расплавов галогенидов щелочных металлов и методика электрохимических экспериментов.

В *главе 3* методом линейной и циклической вольтамперометрии установлено, что процесс электровосстановления тетрахлорида гафния в эквимольном расплаве NaCl-KCl при температурах 973–1123 К происходит в две последовательные стадии: обратимый перезаряд $Hf(IV) + 2e^- \rightarrow Hf(II)$ и необратимый разряд $Hf(II) + 2e^- \rightarrow Hf$. При низкой скорости поляризации $v \leq 0,7$ В/с и $C_{HfCl_4} \geq 6,1 \cdot 10^{-5}$ моль/см³ процесс перезаряда осложнён реакцией диспропорционирования: $2Hf(II) \leftrightarrow Hf(IV) + Hf$. Константа скорости реакции ДПП при 1023 К составляет $2,4 \cdot 10^4$ см³/моль·с. При $v > 0,7$ В/с процесс протекает обратимо с образованием растворимой формы в расплаве. Определены кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl: электрокинетические коэффициенты переноса, коэффициенты диффузии, гетерогенные константы скорости переноса заряда. Подтверждён одностадийный механизм разряда комплексов $HfCl_6^{2-}$ в расплаве CsCl и комплексов HfF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl. Установлено, что эти процессы являются необратимыми, то есть контролируются скоростью переноса заряда; определены их кинетические параметры. Рассмотрены расчётные методы

определения коэффициентов диффузии, а также проведено их сравнение с экспериментальными данными для комплексов Hf(II) и Hf(IV).

В главе 4 установлено, что при анодном растворении в расплавах NaCl-KCl и NaCl-KCl-HfCl₄: 1) при низкой анодной плотности тока средняя валентность гафния, переходящего в расплав, близка к двум; 2) при высокой анодной плотности и температурах 973–1023 К процесс анодного растворения осложнён солевой пассивацией анода. Соединением, вызывающим солевую пассивацию, является K₂HfCl₆. На основании экспериментальных потенциостатических кривых *плотность тока — время* рассчитано сопротивление пассивной солевой плёнки. Определено, что в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %): 1) при низкой анодной плотности тока ($\leq 0,02 \text{ А/см}^2$) гафний растворяется в составе фторидных комплексов Hf(IV); 2) при более высокой плотности тока процесс растворения сопровождается образованием в расплаве разновалентных комплексов — хлоридных Hf(II) и фторидных Hf(IV).

В главе 5 исследовано сплавообразование при электроосаждении гафния на ниобиевую подложку. Построены графики зависимости времени достижения предельной концентрации гафния в α -, $\alpha + \beta$ - и β -фазах, которые позволяют установить изменение фазового состава при электроосаждении гафния на ниобий и определить временные интервалы образования и роста фаз на поверхности катода при различной плотности тока. Хронопотенциометрическим методом в сочетании с методами рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа и растровой электронной микроскопии установлено, что при катодном внедрении гафния в медь на поверхности электрода прежде всего формируется соединение HfCu₄. Определены изменения энергии Гиббса образования интерметаллических соединений гафния с медью и их значения, отнесённые к молю сплава при температуре 1023 К. Выявлено сильное взаимодействие гафния с медью, а максимальное значение энергии Гиббса получено для сплава Hf₂Cu₃. Установлено, что при электроосаждении гафния на стальные Ст3, У10 подложки образованию интерметаллических соединений гафния с железом препятствует карбид гафния, образующийся на первой стадии электролиза. Из хронопотенциограмм, полученных на графитовых подложках, рассчитаны термодинамические характеристики карбида гафния, которые удовлетворительно согласуются с литературными данными.

В главе 6 кратко рассмотрены процессы бестокового переноса в расплавах, содержащих комплексы гафния. Методом бестокового переноса получены интерметаллические соединения (HfNi₅, HfCo₆, HfFe₂).

Глава 7. Проведённые исследования показали, что сплошные слои гафния могут быть получены в расплаве NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %) в интервале плотности тока $5 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-1} \text{ А/см}^2$ при температурах 973–1073 К. Однако выход металла в покрытие значительно ниже 100 % из-за образования в процессе электролиза металлической плёнки гафния. Как нами установлено, последнее связано с появлением хлоридных комплексов Hf(II) в расплаве вследствие анодного растворения металла. Выбран состав хлоридно-фторидного электролита для электроосаждения гафниевых покрытий — NaCl-KCl-K₂HfF₆ (10 мас. %)-NaF (5–7 мас. %). При эксплуатации данного расплава не происходит образования металлической плёнки на поверхности электролита и выделения щелочного металла. Изучено влияние параметров электролиза и анионного состава электролита

на шероховатость гафниевых покрытий. Установлено, что получение в расплаве $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ (10 мас. %) более гладких гафниевых покрытий по сравнению с расплавом, содержащим фторид натрия, объясняется микропассивированием граней растущих кристаллов.

Разработаны химическая и электрохимическая методики определения пористости гафниевых покрытий на ниобиевой подложке. Получены биметаллические композиции Cu-Hf , которые использованы при диффузионной пайке конструкций агрегатов новой техники в НПО «Энергия». Установлено, что применение расплава NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %) позволяет на подложке Ст3 получать гафниевые покрытия толщиной до 200 мкм за один цикл электролиза, тогда как в хлоридно-фторидном расплаве толщина покрытия не превышает 70 мкм. Причиной нарушения устойчивости плоского фронта кристаллизации в хлоридно-фторидном расплаве является отсутствие реакции металл-соль. Определены параметры реверсивного тока, приводящие к сглаживанию катодных осадков в расплаве NaCl-KCl-HfCl_4 (10 мас. %).

В главе 8 представлены результаты получения сплошных покрытий композиции Hf-Nb толщиной 20–40 мкм из солевого расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{NbF}_7$ (1 мас. %)- K_2HfF_6 (10 мас. %)- NaF (5 мас. %), находящегося в равновесии с металлическим ниобием. Установлено, что ниобий в сплаве стабилизирует низкотемпературную моноклинную модификацию HfO_2 и вследствие этого температура эксплуатации изделий из боросилицированного графита с Hf-Nb жаростойкими покрытиями может быть существенно повышена до 2100–2200 °С. Электрохимическим высокотемпературным синтезом в хлоридно-фторидных расплавах получены жаростойкие покрытия HfB_2 и HfSi_2 .

В главе 9 приведён сравнительный анализ электролитического получения порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов. Установлено, что потери гафния за счёт испарения меньше в хлоридно-фторидном расплаве из-за более низкого давления пара, а выход по току при электролизе расплава $\text{NaCl-KCl-K}_2\text{HfF}_6$ примерно на 15 % выше, чем при электролизе расплава NaCl-KCl-HfCl_4 . Показана возможность получения электролитического порошка гафния ядерной чистоты электролизом хлоридно-фторидного расплава.

Надеемся, что предлагаемая монография будет полезна коллегам, специализирующимся в области физической химии, электрохимии солевых расплавов, создания новых функциональных материалов и электролитического получения редких тугоплавких металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Редкие металлы-спутники: состояние и тенденции развития потребления, производства и сырьевой базы за рубежом : [обзор] / В. В. Иванов, Л. Ф. Борисенко, Т. И. Зуева [и др.]. Москва : ВИЭМС, 1988. С. 17–20. (Вып. 4. Экономика минерального сырья и геологоразведочных работ).
2. The economics of hafnium / Roskill Information Services Ltd. 2nd ed. 1990.
3. Металлургия гафния / под редакцией Д. Е. Томаса и Е. Т. Хейса. Москва : Metallurgia, 1967. 213 с.
4. *Нехамкин, Л. Г.* Металлургия циркония и гафния. Москва : Metallurgia, 1979. 208 с.
5. *Шиков, А. К.* Что может гафний. О состоянии и перспективах его использования / А. К. Шиков, О. В. Бочаров // Металлы Евразии. 2005. № 5. С. 50–54.
6. *Kroll, W.* The Production of Ductile Titanium // Transactions of the Electrochem. Society. 1940. Vol. 78, Iss. 1. P. 35–47.
7. Патент № 985253 Великобритания, кл. C7Д, (с22в). Production of refractory metals = Производство тугоплавких металлов : заявл. 24.01.1964, опубл. 03.03.1965 / Твин Джей Ди [Ytwin J. D.].
8. Патент № 79879 Франция, кл. C22В. Method of obtaining metal powders = Метод получения порошков металлов: заявл. 28.01.1955, опубл. 02.01.1963 / Хиверт М. [Hivert M.].
9. *Sharma, I. G.* Studies on electrorefining calciothermic hafnium / I. G. Sharma, G. K. Gupta // J. Nuclear Materials. 1978. Vol. 74, Iss. 1. P. 19–26.
10. Aluminothermic preparation of Hf-Ta and Nb-10Hf-1Ti alloys and their characterization / I. G. Sharma, S. Majumdar, S. P. Chakraborty, A. K. Suri // J. Alloys and Compounds. 2003. Vol. 350, Iss. 1–2. P. 184–190.
11. *Abdelkadar, A. M.* Preparation of hafnium powder by calciothermic reduction of HfO₂ in molten chloride bath / A. M. Abdelkadar, A. Daher // J. Alloys and Compounds. 2009. Vol. 469, Iss. 1–2. P. 571–575.
12. *Abdelkadar, A. M.* Electro-deoxidation of hafnium dioxide and niobia-doped hafnium dioxide in molten calcium chloride / A. M. Abdelkadar, D. J. Fray // Electrochimica Acta. 2012. Vol. 64. P. 10–16.
13. *Chen, G. Z.* Direct electrochemical reduction of titanium dioxide to titanium in molten calcium chloride / G. Z. Chen, D. J. Fray, T. W. Farthing // Nature. 2000. Vol. 407. P. 361–364.
14. *Van Arkel, A. E.* Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium- und Thoriummetall / A. E. Van Arkel, J. H. De Boer // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1925. Vol. 148, Iss. 1. P. 345–350.
15. *Sibert, M. E.* Hafnium, electrolytic preparation. The Encyclopedia of electrochemistry / M. E. Sibert ; edited by Clifford A. Hampel. New York : Reinhold publishing corporation, 1964.
16. Патент № 322349 Швейцария. Электролитический метод получения металлов, входящих в IV, V, VI группы Периодической системы элементов : опубл. 31.07.1957 / Ewin Guy, Veltz Herbert, Frank George.
17. Патент № 2920021 США. Способы электролитического получения Ti, V, Cr, Zr, Hf, Nb, Mo, Ta и W из их карбидов : опубл. 05.01.1960 / Вельц Х. [Veltz H.].
18. *Зеликман, А. Н.* Металлургия редких металлов / А. Н. Зеликман, Г. А. Меерсон. Москва : Metallurgia, 1973. 608 с.

19. *Нехамкин, Л. Г.* Металлургия циркония и гафния. Москва : Metallurgy, 1979. 208 с.
20. *Шека, И. А.* Химия гафния / И. А. Шека, К. Ф. Карлышева. Киев : Наукова думка, 1972. 455 с.
21. *Мотов, Д. Л.* Химия фтористых соединений циркония и гафния / Д. Л. Мотов, М. М. Годнева. Ленинград : Наука, 1971. 112 с.
22. Синтез и физико-химические свойства кислого гексафторгафната калия / А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова, Т. В. Стогова [и др.] // IX Всесоюзный симпозиум по химии неорганических фторидов : тезисы докладов. Ч. 1. Москва, 1990. С. 104.
23. Синтез и некоторые свойства соединения K_2NHfF_7 / С. А. Кузнецов, Т. В. Стогова, Н. Л. Михайлова [и др.] // ЖНХ. 1998. Т. 43, № 11. С. 1783–1785.
24. Атлас инфракрасных спектров поглощения и рентгенометрических данных комплексных фторидов металлов IV и V групп / Р. Л. Давидович, Т. А. Кайранова, Т. Ф. Левчишина, В. И. Сергиенко. Москва : Наука, 1972. 251 с.
25. *Щепочкин, Б. В.* О поведении фторгафнатов калия при нагревании / Б. В. Щепочкин, Н. П. Сажин, Г. А. Ягодин // Труды Московского химико-технологического института. Вып. 44. 1963. С. 35–36.
26. *Тананаев, И. В.* О термической устойчивости фторцирконатов и фторгафнатов щелочных металлов / И. В. Тананаев, Л. С. Гузеева, К. И. Петров // Известия Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. Вып. 1. 1968. № 2. С. 103–106.
27. *Тананаев, И. В.* Термическая устойчивость фторцирконатов и фторгафнатов щелочных металлов / И. В. Тананаев, Л. С. Гузеева // Неорганические материалы. 1968. Т. 4, № 2. С. 207–212.
28. О взаимодействии тетрафторидов гафния и циркония с некоторыми фторидами щелочных металлов / Ю. М. Коренев, В. В. Говоров, А. А. Косоруков, Р. Рязур // Известия Сиб. отд-ния АН СССР. Сер. хим. наук. Вып. 1. 1968. № 2. С. 10–14.
29. *Давидович, Р. Л.* Атлас дериватограмм комплексных фторидов металлов III и V групп. Москва : Наука, 1976. 284 с.
30. *Horrigan, R. V.* Preparation of high purity $ZrCl_4$ from alkali chlorozirconates // J. Metals, AIME Frans. 1955. Vol. 203. P. 1118–1120.
31. *Скорчеллетти, В. В.* Теоретическая электрохимия. Ленинград : Химия, 1970. 606 с.
32. *Дамаскин, Б. В.* Введение в электрохимическую кинетику / Б. В. Дамаскин, О. А. Петрий. Москва : Высш. шк., 1975. 416 с.
33. *Делимарский, Ю. К.* Электродные процессы и методы исследования в полярографии / Ю. К. Делимарский, А. В. Горыдынский. Киев : Изд-во АН СССР, 1960. 294 с.
34. *Делимарский, Ю. К.* Полярография на твердых электродах / Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец. Киев : Техника, 1970. 220 с.
35. *Делимарский, Ю. К.* Электрохимия ионных расплавов. Москва : Metallurgy, 1978. 248 с.
36. Полярография ионных расплавов / Ю. К. Делимарский, Н. Х. Туманова, Г. В. Шилина, Л. П. Барчук. Киев : Наукова думка, 1978. 212 с.
37. *Плэмбек, Дж.* Электрохимические методы анализа. Москва : Мир, 1985. 504 с.
38. *Галюс, З.* Теоретические основы электрохимического анализа. Москва : Мир, 1974. 552 с.

39. *Делахей, П.* Новые приборы и методы в электрохимии. Москва : ИИЛ, 1957. 509 с.
40. *Гейровский, Я.* Основы полярографии / Я. Гейровский, Я. Кута. Москва : Мир, 1965. 559 с.
41. *Будников, Г. К.* Принципы и применение вольт-амперной осциллографической полярографии. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1975. 197 с.
42. *Nicholson, R. S.* Theory of stationary electrode polarography / R. S. Nicholson, J. Shain // *Anal. Chem.* 1964. Vol. 36, no. 4. P. 706–723.
43. *Martins, M. A. C.* Aplicao da voltametria ciclica a caracterizacao de processos de electrodo / M. A. C. Martins, C. A. C. Sequeira // *Technica.* 1984. No. 1. P. 47–59.
44. *Matsuda, H.* Zur Theorie der Randles-Sevcikschen Kathodenstrahl Polarographie / H. Matsuda, Y. Ayabe // *Z. fur. Elektrochem.* 1955. Bd. 59. S. 494–503.
45. *Головин, В. А.* К теории осциллополярографических волн на твёрдых электродах / В. А. Головин, Г. А. Добреньков // Труды Казанского химико-технологического института. 1965. Т. 34. С. 202–207.
46. *Бонд, А. М.* Полярографические методы в аналитической химии. Москва : Химия, 1983. 328 с.
47. *Дамаскин, Б. Б.* Электрохимия / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина. Москва : Химия ; КолосС, 2006. 672 с.
48. *Macdonald, J. R.* Impedance Spectroscopy. New York : Wiley, 1987.
49. *Кольтгоф, И. М.* Полярография / И. М. Кольтгоф, Дж. Дж. Лингейн. Москва ; Ленинград : Госхимиздат, 1948. 480 с.
50. *Instrumental methods in electrochemistry / R. Greet [et al.].* New York : Ellis Horwood Ltd., 1985. P. 179–228.
51. Исследование сплавообразования при выделении гафния на ниобиевом катоде / С. А. Кузнецов, Е. Г. Поляков, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // ЖПХ. 1988. Т. 61, № 1. С. 160–161.
52. Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния на медном катоде в расплавленных солях / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, Е. Г. Поляков, П. Т. Стангрит // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 7. С. 815–818.
53. *Кузнецов, С. А.* Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния из расплава на стальную и графитовую подложки / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, А. Л. Глаголевская // ЖПХ. 1990. Т. 63, № 10. С. 2374–2377.
54. *Кузнецов, С. А.* Электрохимическое поверхностное легирование ниобия лантаном в солевых расплавах // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 1. С. 151–157.
55. *Kuznetsov, S. A.* Electrochemical techniques. Some aspects of electrochemical behaviour of refractory metal complexes // *Molten Salts: From Fundamental to Applications.* 2002. Vol. 52. P. 283–303.
56. *Кузнецов, С. А.* Об использовании стеклографитового электрода при изучении электровосстановления тугоплавких металлов // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 11. С. 1317–1321.
57. *Kuznetsov, S. A.* Redox electrochemistry and formal standard redox potentials of the Eu(III)/Eu(II) redox couple in an equimolar mixture of molten NaCl-KCl / S. A. Kuznetsov, M. Gaune-Escard // *Electrochimica Acta.* 2001. Vol. 46. P. 1101–1111.

58. Electrochemical Behavior and Some Thermodynamic Properties of UCl_4 and UCl_3 Dissolved in a LiCl-KCl Eutectic Melt / S. A. Kuznetsov, H. Hayashi, K. Minato, M. Gaune-Escard // *J. Electrochemical Soc.* 2005. Vol. 152 (4). P. C203–C212.
59. *Kuznetsov, S. A.* Kinetics of electrode process and thermodynamic properties of europium chlorides dissolved in alkali chloride melts / S. A. Kuznetsov, M. Gaune-Escard // *J. Electroanalytical Chemistry.* 2006. Vol. 595, no. 1. P. 11–22.
60. Катодные процессы при осаждении гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов / М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин, М. А. Салтыкова, В. Е. Комаров // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР.* Вып. 2. 1961. С. 63–69.
61. *Смирнов, М. В.* Измерение коэффициентов диффузии четырёхвалентного гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах хронопотенциометрическим методом / М. В. Смирнов, Г. Ф. Баева, В. Е. Комаров // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР.* Вып. 3. 1962. С. 59–64.
62. *Sakakura, T.* Reduction of hafnium tetrachloride in NaCl-KCl (equ. mol.) melt / T. Sakakura, T. Kirihara // *Denki Kagaku.* 1969. Vol. 37, no. 2. P. 107–114.
63. *Boboian, R.* Electrochemical studies on zirconium and hafnium in molten LiCl-KCl -eutectic / R. Boboian, D. L. Hill, R. A. Bailey // *J. Electrochem. Soc.* 1965. Vol. 112, no. 12. P. 1221–1224.
64. *Кузнецов, С. А.* Электровосстановление тетрахлорида гафния в расплаве NaCl-KCl / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // *Тезисы докладов IX Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твёрдых электролитов, Свердловск / УРО АН СССР.* 1987. Т. 2. С. 75–76.
65. *Кузнецов, С. А.* Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплавленной смеси хлоридов натрия и калия / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // *Электрохимия.* 1990. Т. 26, № 1. С. 63–68.
66. *Nicholson, R. S.* Semiempirical procedure for measuring with stationary electrode polarography rates of chemical reactions involving the product of electron transfer // *Anal. Chem.* 1966. Vol. 38, no. 10. P. 1406.
67. *Барчук, В. Т.* Исследование взаимодействия низших хлоридов циркония и гафния с расплавами щелочных и щелочноземельных металлов : автореферат на соискание учёной степени кандидата химических наук (070) / Барчук Валентин Тимофеевич ; АН УССР, Институт общей и неорганической химии. Киев, 1972. 24 с.
68. *Mastragostino, M.* Disproportionation and ECE mechanism. I. Theoretical analysis. Relationships for linear sweep voltammetry / M. Mastragostino, J. M. Saveant // *Electrochim. Acta.* 1968. Vol. 13. P. 721–749.
69. *Sakakura, T.* Reduction of hafnium dichloride in NaCl-KCl (equ. mol.) melt by chronopotentiometry / T. Sakakura, T. Kirichara // *Denki Kagaku.* 1968. Vol. 36. P. 452–456.
70. *Кузнецова, С. В.* Кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl / С. В. Кузнецова, А. Л. Глаголевская, С. А. Кузнецов // *IX Всесоюзная конференция по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твёрдых электролитов : тезисы докладов.* Свердловск, 1987. Т. 2. С. 71.

71. Кузнецова, С. В. Кинетические параметры электровосстановления дихлорида гафния в расплаве NaCl-KCl / С. В. Кузнецова, С. А. Кузнецов // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 1. С. 102–105.
72. Гохштейн, А. Я. Кинетические уравнения необратимых реакций в осциллографической полярографии / А. Я. Гохштейн, Я. П. Гохштейн // ДАН СССР. 1960. Т. 131, № 3. С. 601–604.
73. Смирнов, М. В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. Москва : Наука, 1973. 248 с.
74. Janz, G. I. Molten salt data: Diffusion coefficients in single and multicomponent salt systems / G. I. Janz, N. P. Bansal // J. Physical and chemical data. 1982. Vol. 11, no. 3. P. 505–693.
75. Кузнецов, С. А. Термодинамика образования из элементов дихлорида и тетрахлорида гафния в эквимольной смеси NaCl-KCl по данным метода линейной вольтамперометрии / С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит // ЖПХ. 1992. Т. 65, № 1. С. 51–57.
76. Kuznetsov S. A. Thermodynamic properties of hafnium chlorides dissolved in the NaCl-KCl melt obtained by electrochemical transient techniques // J. Electrochemical Soc. 2019. Vol. 166. P. 459–462.
77. Марков, Б. Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев : Наукова думка, 1974. 160 с.
78. Состав внешнесферных катионов как инструмент управления химическим и фазовым составом продуктов электрохимического синтеза в ниобийсодержащих расплавах / В. В. Гриневич, А. В. Аракчеева, С. А. Кузнецов, В. Т. Калинин // ДАН. 2002. Т. 382, № 1. С. 66–70.
79. Grinevitch, V. V. Composition of outer — sphere cations as a tool for electrochemical synthesis of novel niobium compounds / V. V. Grinevitch, A. V. Arakcheeva, S. A. Kuznetsov // J. Mining and Metallurgy. 2003. Vol. 39 (1-2) B. P. 223–231.
80. Kuznetsov, S. A. Electrochemistry of refractory metals in molten salts: Application for the creation of new and functional materials // Pure and Applied Chemistry. 2009. Vol. 81, no. 8. P. 1423–1439.
81. Электрохимия: Прошедшие 30 и будущие 30 лет : перевод с английского / под редакцией Г. Блума и Ф. Гутмана. Москва : Химия, 1982. 368 с.
82. Кузнецов, С. А. Влияние второй координационной сферы на электровосстановление комплексов гафния и рения в солевых расплавах // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 11. С. 1310–1316.
83. Смирнов, М. В. Равновесные потенциалы гафния в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов / М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов // Электрохимия. 1971. Т. 7, № 3. С. 369–371.
84. Смирнов, М. В. Валентность ионов гафния в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в равновесии с металлическим гафнием / М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 19. 1973. С. 17–21.
85. Морозов, И. С. Изучение диаграмм состояния систем ZrCl₄-KCl, ZrCl₄-CsCl, HfCl₄-NaCl, HfCl₄-KCl, HfCl₄-CsCl / И. С. Морозов, Сун Инь Чжу // ЖНХ. 1959. Т. 4, № 3. С. 678–683.
86. Электрохимическое поведение гафния в расплаве HfCl₄-CsCl / А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова, С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит //

- Тезисы докладов V Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Свердловск : УРО АН СССР, 1989. Т. 1. С. 76–77.
87. Кузнецов, С. А. Электровосстановление тетраоксида гафния в расплаве CsCl / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // Расплавы. 1991. № 4. С. 19–23.
 88. Комаров, В. Е. Равновесные потенциалы гафния в смешанных фторидно-хлоридных расплавах / В. Е. Комаров, М. В. Смирнов // Труды Института электрохимии УФ АН СССР. Вып. 2. 1961. С. 19–28.
 89. Петенев, О. С. Катодные процессы при осаждении циркония и гафния на жидком цинке в хлоридно-фторидных расплавах / О. С. Петенев, Л. Е. Ивановский // Труды Института электрохимии УФ АН СССР. Вып. 11. 1968. С. 75–80.
 90. Циклаури, О. Г. Кинетика электровосстановления поливалентных металлов в фторсодержащих расплавах : 02.00.05 специальность «Электрохимия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук / Циклаури Омари Георгиевич ; Институт общей и неорганической химии. Киев, 1990. 49 с.
 91. Кинетические параметры электровосстановления HfF_6^{2-} в расплаве NaCl-KCl / С. А. Кузнецов, Е. Г. Поляков, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // Тезисы докладов IV Уральской конференции по высокотемпературной физической химии и электрохимии / УРО АН СССР. Свердловск, 1989. Т. 1. С. 217–219.
 92. Катодный процесс при электролизе гексафторгафната калия в расплаве NaCl-KCl / С. А. Кузнецов, Е. Г. Поляков, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // Химико-технологические исследования сырья Кольского полуострова. Ленинград : Наука, 1987. С. 107–114.
 93. Wopschall, R. H. Effect of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography / R. H. Wopschall, J. Shain // Anal. Chem. 1967. Vol. 39, no. 13. P. 1514–1527.
 94. Коррозия гафния в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl / С. А. Кузнецов, А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова [и др.] // Теория и практика защиты металлов от коррозии. Куйбышев, 1988. С. 111–112.
 95. Коррозия гафния в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах / А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова, С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит // ЖПХ. 1989. Т. 62, № 12. С. 2673–2677.
 96. Lux, H. Sauer und Basen in schmelzfluss: Die Bestimmung der sauerstoffionenkonzentration // Z. Elektrochem. 1939. Bd. 45, no. 4. S. 303–313.
 97. Электрохимическое восстановление гексафторгафната калия в расплаве хлоридов натрия, калия и цезия эвтектического состава / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, Е. Г. Поляков, П. Т. Стангрит // Расплавы. 1988. Т. 2, № 5. С. 110–113.
 98. Inman, D. The production of refractory metals by the electrolysis of molten salts; design factors and limitations / D. Inman, S. H. White // J. Appl. Electrochem. 1978. Vol. 8, no. 3. P. 375–390.
 99. White, S. H. The chemistry and electrochemistry associated with the electroplating of group transition metals / S. H. White, U. M. Twardoch // J. Appl. Electrochem. 1987. Vol. 17, no. 2. P. 225–242.

100. Патент № 1226311 ФРГ. Н. Кл. 40 С 3/14. Способ электролитического получения циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама и их сплавов : опубл. 06.10.1966.
101. Patent No. 3444058 USA, U.S. Cl. 204-71. Electrodeposition of refractory metals : Publ. 13.05.1969 / G. W. Mellors, S. S. Senderoff.
102. Влияние параметров электролиза и анионного состава электролита на шероховатость гафниевых покрытий / С. В. Кузнецова, А. Л. Глаголевская, С. А. Кузнецов [и др.] // ЖПХ. 1989. Т. 62, № 3. С. 536–539.
103. *Hills, G. J.* Electrochemical nucleation from molten salts. I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates / G. J. Hills, D. J. Schiffrin, J. Tompson // *Electrochim. Acta.* 1974. Vol. 19, no. 11. P. 657–670.
104. *Юркинский, В. П.* Определение коэффициентов диффузии ионов серебра в расплаве $\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$ различными электрохимическими методами / В. П. Юркинский, Е. Г. Фирсова, А. Г. Морачевский // *Электрохимия.* 1986. Т. 22, № 5. С. 677–678.
105. *Кузнецов, С. А.* Равновесие между хромом и его ионами в солевых расплавах хлоридов натрия, калия и лития / С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит // *Расплавы,* 1990. Т. 4, № 6. С. 100–103.
106. *Stein, R. B.* The diffusion coefficient of lead ion in fused sodium chloride-potassium chloride eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 1959. Vol. 105, no. 6. P. 528.
107. *Барaboшкин, А. Н.* Измерение коэффициентов диффузии ионов серебра и циркония в расплаве хронопотенциометрическим методом / А. Н. Барaboшкин, М. В. Смирнов, Н. А. Салтыкова // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР.* Вып. 2. 1961. С. 53–62.
108. *Барaboшкин, А. Н.* Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. Москва : Наука, 1976. 280 с.
109. *Смирнов, М. В.* Структура расплавленных солей. II Механизм самодиффузии и соотношение Нернста — Эйнштейна для расплавленных галогенидов щелочных металлов / М. В. Смирнов, О. М. Шабанов // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР.* Вып. 8. 1966. С. 55–64.
110. *Смирнов, М. В.* Структура расплавленных солей. I. Галогениды щелочных металлов / М. В. Смирнов, О. М. Шабанов, А. П. Хайменов // *Электрохимия.* 1966. Т. 2, № 11. С. 1240–1248.
111. *Смирнов, М. В.* Диффузия ионов урана и молибдена в расплавленных хлоридах щелочных металлов / М. В. Смирнов, О. М. Шабанов // *Электрохимия.* 1966. Т. 2, № 8. С. 953–957.
112. *Комаров, В. Е.* Коэффициенты диффузии четырехвалентного циркония в расплавленных хлоридах щелочных металлов / В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородин // *Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР.* Вып. 17. 1971. С. 49–55.
113. Диффузия и валентное состояние ионов циркония, находящихся в равновесии с металлом, в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов / В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, Н. П. Бородин, В. Н. Алексеев // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР.* Вып. 13. 1969. С. 3–8.
114. *Смирнов, М. В.* Диффузия трехвалентного молибдена в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов / М. В. Смирнов, О. А. Рыжик, Г. Н. Казанцев // *Электрохимия,* 1965. Т. 1, № 1. С. 59–62.

115. *Соколовский, Ю. С.* Коэффициенты диффузии трёхвалентного церия в расплавленных солевых смесях LiCl-KCl и LiCl-KCl-LiF / Ю. С. Соколовский, М. В. Смирнов, О. В. Скиба // Труды Института электрохимии УФ АН СССР. Вып. 5. 1964. С. 41–45.
116. *Комаров, В. Е.* Корреляционные соотношения для оценки коэффициентов диффузии ионов в расплавленных хлоридах щелочных металлов / В. Е. Комаров, Н. П. Бородина, И. А. Пахнутов // Электрохимия. 1986. Т. 22, № 4. С. 478–482.
117. Электропроводность, плотность и вязкость индивидуальных солей : перевод с английского // Справочник по расплавленным солям : в 2 томах. Т. I / под редакцией и с дополнением д-ра техн. наук А. Г. Морачевского. Ленинград : Химия, 1971. 167 с.
118. *Смирнов, М. В.* Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей / М. В. Смирнов, В. А. Хохлов, А. А. Антонов. Москва : Наука, 1979. 102 с.
119. *Смирнов, М. В.* Термодинамика реакций образования ди- и тетрахлорида гафния в виде разбавленных растворов в расплавленных хлоридах щелочных металлов / М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, И. А. Логинов // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 18. 1972. С. 21–22.
120. *Кузнецов, С. А.* Коэффициенты диффузии комплексов гафния в солевых расплавах / С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит // Расплавы. 1991. Т. 5, № 6. С. 42–49.
121. *Смирнов, М. В.* Коэффициенты диффузии трёхвалентного урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов / М. В. Смирнов, В. Е. Комаров, Н. П. Бородина // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 19. 1973. С. 29–32.
122. *Комаров, В. Е.* Коллективная составляющая диффузии в расплавленных галогенидах щелочных металлов / В. Е. Комаров, А. В. Гунцов, Н. П. Бородина // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твёрдых электролитов : тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по физической химии ионных расплавов и твёрдых электролитов / УНЦ АН СССР. Свердловск, 1979. Т. 1. С. 51–52.
123. *Фишер, И. З.* Гидродинамическая асимптотика автокорреляционной функции скорости молекулы в классической жидкости // ЖЭТФ. Вып. 4. 1971. Т. 61. С. 1647–1659.
124. *Минченко, В. И.* Измерение скорости ультразвука в расплавленных солях / В. И. Минченко, В. П. Степанов, Ю. Н. Краснов // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 21. 1974. С. 19–22.
125. *Кузнецов, С. А.* Электровосстановление комплексов гафния в хлоридно-фторидных расплавах в отсутствие большого избытка фторид-ионов / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // Электрохимия. 1992. Т. 28, № 2. С. 291–294.
126. *Кузнецов, С. А.* Особенности и закономерности электровосстановления комплексов тугоплавких металлов в солевых расплавах // Электрохимия. 1993. Т. 29, № 11. С. 1326–1332.
127. *Кузнецов, С. А.* Коррозионная стойкость спеченного и пиролитического нитрида бора в солевых расплавах / С. А. Кузнецов, Е. Г. Поляков, П. Т. Стангрит // ЖПХ. 1985. Т. 58, № 9. С. 2016–2020.
128. *Смирнов, М. В.* Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Коррозия и защита от коррозии / М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная. Москва : ВИНТИ, 1973. С. 171–209.

129. *Феттер, К.* Электрохимическая кинетика. Москва : Химия, 1967. С. 222.
130. *Комаров, В. Е.* Анодное растворение циркония и гафния в солевых расплавах / В. Е. Комаров, М. В. Смирнов, А. Н. Барабошкин // Труды Института электрохимии УФ АН СССР. Вып. 3. 1962. С. 25–39.
131. *Sakakura, T.* Equilibrium of the $\text{Hf}_{(s)} + 3\text{HfCl}_4 = 4\text{HfCl}_3$ reaction and anodic dissolution of hafnium metal in NaCl-KCl (equ. mol.) melt / T. Sakakura, T. Kirichara // *Denki Kagaku*. 1968. Vol. 36, no. 3. P. 211–216.
132. *Sakakura, T.* Electrochemical properties of hafnium chlorides in NaCl-KCl (equ. mol.) melt / T. Sakakura, T. Kirichara // *Denki Kagaku*. 1968. Vol. 36, no. 4. P. 320–326.
133. *Sakakura, T.* Deposition and dissolution over potentials in NaCl-KCl (equ. mol.) melt / T. Sakakura, T. Kirichara // *Denki Kagaku*. 1970. Vol. 38, no. 3. P. 178–183.
134. *Ивановский, Л. Е.* Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л. Е. Ивановский, В. А. Лебедев, В. Н. Некрасов. Москва : Наука. 1983. 268 с.
135. *Смирнов, М. В.* Валентность ионов гафния в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов, находящихся в равновесии с металлическим гафнием / М. В. Смирнов, Т. А. Пузанова, Н. А. Логинов // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 19. 1973. С. 1–21.
136. *Бородин, Л. В.* Магнитные свойства расплавленных смесей хлоридов электроотрицательных щелочных металлов / Л. В. Бородин, М. В. Смирнов, В. Я. Кудяков // Тезисы докладов VIII Всесоюзной конференции по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твёрдых электролитов : в 2 томах. Т. 1. Ленинград : Наука, 1983. С. 28–29.
137. *Kudjakov, V. Ya.* Magnetic susceptibility of molten salts in equilibrium with metals / V. Ya. Kudjakov, M. V. Smirnov, L. V. Borodin // *Proceedings of the First International symposium on molten salt chemistry and technology*. Kyoto, 1983. Vol. 316. P. 453–456.
138. *Кузнецов, С. А.* Анодные процессы при растворении гафния в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl / С. А. Кузнецов, А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова // *Электрохимия*. 1992. Т. 23, № 5. С. 602–608.
139. *Kuznetsov, S. A.* Hafnium in molten salts: Electrochemistry, Chemistry, Electrodeposition / S. A. Kuznetsov, S. V. Kuznetsova // *The Electrochemical Soc. Inc.* 2002. Vol. 19. P. 622–639.
140. *Kuznetsov, S. A.* On the Ratio of Cathodic and Anodic Processes during Electroreduction-Electrooxidation of Hafnium in Molten Salts // *J. Electrochemical Society*. 2022. Vol. 169, no. 11. P. 112511.
141. *Pikarski, S.* Voltammetry with stationary and rotated electrodes / S. Pikarski, R. N. Adams // *Part I: Physical methods of Chemistry; Part II A: Electrochemical methods*. New York : Wiley, 1971. P. 531–589.
142. *Филиппова, И. А.* Изучение электрохимического поведения титана в расплаве LiCl-KCl / И. А. Филиппова, А. Н. Барабошкин // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 27. 1978. С. 35–42.
143. Солевая пассивация при анодном растворении иридия в хлоридных расплавах / Н. А. Салтыкова, Л. С. Печерская, А. Н. Барабошкин [и др.] // *Электрохимия*. 1986. Т. 22, № 5. С. 579–584.

144. *Топтыгина, Г. М.* О гексахлорцирконатах щелочных металлов и аммония / Г. М. Топтыгина, И. Б. Барская // ЖНХ. 1965. Т. 10, № 10. С. 2254–2261.
145. *Барская, И. Б.* Физико-химическое исследование гексахлоргафнатов щелочных металлов и аммония / И. Б. Барская, Г. М. Топтыгина // ЖНХ. 1967. Т. 12, № 1. С. 29–33.
146. *Морозов, И. С.* Изучение систем диаграмм состояния систем $ZrCl_4$ -KCl, $ZrCl_4$ -CsCl, $HfCl_4$ -NaCl, $HfCl_4$ -KCl, $HfCl_4$ -CsCl / И. С. Морозов, Сунн Инь-Чжу // ЖНХ. Т. 4, № 3. С. 678–683.
147. *Кузнецов, С. А.* Анодные процессы при растворении гафния в хлоридно-фторидных расплавах / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, А. Л. Глаголевская // Электрохимия. 1992. Т. 23, № 5. С. 596–601.
148. *Брайнина, Х. З.* Твердофазные реакции в электроаналитической химии / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман. Москва : Химия, 1982. 264 с.
149. *Rolland, R.* Electrochemical reduction of Al_2Cl_7 ions in chloro-aluminate melts / R. Rolland, G. Mamantov // J. Electrochem. Soc. 1976. Vol. 123, no. 9. P. 1299–1303.
150. *Booall, L. G.* Electrochemical studies on Ag, Fe und Cu species in $AlCl_3$ -NaCl melts / L. G. Booall, H. L. Iones, R. A. Osteryound // J. Electrochem. Soc. 1974. Vol. 121, no. 2. P. 212–220.
151. *Gilbert, B.* Electrochemistry of zirconium (IV) in chloraluminate melts / B. Gilbert, G. Mamantov, K. W. Fung // Inorganic chemistry. 1975. Vol. 14, no. 8. P. 1802–1806.
152. *Hills, G. I.* Electrochemical nucleation from molten salts — I. Diffusion controllend electrodeposition of silber from alkali molten nitrates / G. I. Hills, D. I. Schiffrin, I. Tompson // Electrochim. Acta. 1974. Vol. 19, no. 11. P. 657–670.
153. *Демидов, А. И.* Исследование процесса выделения лития на твёрдом алюминиевом катоде из расплавленной эвтектической смеси / А. И. Демидов, А. Г. Морачевский, Г. П. Духанин // ЖПХ. 1982. Т. 55, № 5. С. 1185–1187.
154. *Демидов, А. И.* Исследование сплавообразования при катодной поляризации твёрдого теллура в расплавленных солях / А. И. Демидов, Г. П. Духанин, И. А. Смирнов, А. Г. Морачевский // Электрохимия. 1983. Т. 19, № 8. С. 1125–1129.
155. *Брайнина, Х. З.* Инверсионные электроаналитические методы / Х. З. Брайнина, Е. Я. Нейман, В. В. Слепушкин. Москва : Химия, 1988. 239 с.
156. IR compensation in potentiostat / N. Sarma, L. Sankar, A. Krishan, S. Pajagopalan // Electroanal. Ch. 1973. Vol. 41, no. 3. P. 503–504.
157. *Тылкина, М. А.* Система гафний-ниобий / М. А. Тылкина, И. А. Цыганова // ЖНХ. 1964. Т. 9, № 7. С. 1650–1652.
158. *Кузнецов, С. А.* Электрохимический синтез ниобий-гафниевых покрытий в солевых расплавах / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова // Тезисы докладов X Кольского семинара по электрохимии редких металлов. Апатиты : КНЦ РАН, 2000. С. 43.
159. Electrochemical production of hafnium-based composite materials / S. A. Kuznetsov, S. V. Kuznetsova, E. G. Polyakov, P. T. Stangrit // Refractory Metals Molten Salts. 1998. Vol. 3/53. P. 211–218.
160. *Kuznetsov, S. A.* Electrochemical synthesis of niobium-hafnium coatings in molten salts / S. A. Kuznetsov, S. V. Kuznetsova // Z. Naturforsch. 2007. Vol. 62 a, no. 7–8. P. 425–430.

161. *Kuznetsov, S. A.* Electrodeposition of hafnium and hafnium-based coatings in molten salts // *Chemical Papers*. 2012. Vol. 66, no. 5. P. 513–518.
162. *Морачевский А. Г.* Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. Москва : Металлургия, 1987. 240 с.
163. Двойные многокомпонентные системы на основе меди / М. Е. Дриц, Н. Р. Бочвар, Л. С. Гузей [и др.]. Москва : Наука, 1979. С. 248.
164. *Pieraggi, B.* Diagram composition of Hf-Cu / B. Pieraggi, F. Dabosi, M. Armand // *J. Nucl. Mater.* 1974. Vol. 52, no. 2. P. 336–338.
165. Диаграмма состояния Hf-Cu / В. Я. Маркин, В. В. Петьков, А. И. Стороженко [и др.] // *Известия АН СССР. Металлы*. 1974. Т. 52, № 2. С. 209–213.
166. *Watanabe, R.* Diagram composition of Hf-Cu // *J. Japan Inst. Metals*. 1966. Vol. 30, no. 8. P. 754–759.
167. *Кузнецов, С. А.* Сплавообразование при электроосаждении гафния на медь и термодинамические свойства интерметаллических соединений системы медь гафний // *Термодинамика и материаловедение : тезисы докладов 10-го Всероссийского семинара с междунар. участием (Санкт Петербург, 7–11 сентября 2015 г.)*. Санкт Петербург : ЛЕМА, 2015. С. 117.
168. Изучение термодинамики системы цирконий-медь методом э.д.с. / Ю. В. Новокрещенов, Н. Г. Илющенко, Б. Г. Россохин, И. Ф. Ничков // *Труды Института электрохимии УФ АН СССР*. Вып. 12. 1969. С. 70–77.
169. *Свечников, В. Н.* Диаграмма состояния железо-гафний / В. Н. Свечников, А. К. Шурин // *ДАН СССР*. 1961. Т. 139, № 4. С. 895–899.
170. *Глаголевская, А. Л.* Исследование сплавообразования при электроосаждении гафния на различных подложках в расплавленных солях / А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова, С. А. Кузнецов // *VI Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов : тезисы докладов*. Апатиты, 1989. С. 57.
171. *Кузнецов С. А.* Получение изделий из гафния методом гальванопластики в солевых расплавах // *Современные металлические материалы и технологии (СММТ'15) : сборник трудов 11-й Международной конференции (Санкт-Петербург, 23–27 июня 2015 г.)*. Санкт Петербург : Изд-во Политехн. ун-та, 2015. С. 1114–1124.
172. *Еременко, В. Н.* Диаграмма состояния Hf-C-W / В. Н. Еременко, Т. Н. Великанова, С. В. Шабанова // *Структура фаз, фазовые превращения и диаграммы состояния металлических систем*. Москва : Наука, 1974. С. 129–132.
173. *Schik, H. L.* Thermodynamic of certain refractory compounds. 1966. Vol. 11, no. 4. 405 p.
174. Selected Values of Chemical thermodynamic properties US NBS. Technical Note 270-S. 1968. 264 p.
175. *Илющенко, Н. Г.* Исследование процесса бестокового нанесения покрытий в расплавленных солях / Н. Г. Илющенко, И. Г. Беляева, А. И. Анфиногенов // *Защитные высокотемпературные покрытия*. Ленинград : Наука, 1972. С. 248–253.
176. *Барaboшкин, А. Н.* Об условиях получения гладких диффузионных покрытий бестоковым переносом и электроосаждением // *Высокотемпературная электрохимия. Электролиты. Кинетика*. Свердловск : УНЦ АН СССР, 1986. С. 36–41. (Труды Института электрохимии).
177. *Илющенко, Н. Г.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н. Г. Илющенко, А. И. Анфиногенов, Н. И. Шуров. Москва : Наука, 1991. 176 с.

178. *Kuznetsov, S. A.* Chemical reactions accompanying the processes of refractory metal electrodeposition. *Refractory Metals Molten Salts. NATO ASI Series Kluwer Academic Publishers.* 1998. Vol. 3/53. P. 189–196.
179. *Кузнецов, С. А.* Электрохимические исследования химических реакций в солевых расплавах. Апатиты : ФИЦ КНЦ РАН, 2023. 166 с.
180. *Кузнецов, С. А.* Синтез интерметаллических соединений тугоплавких металлов методом транспортных реакций в ионных и ионно-электронных расплавах / С. А. Кузнецов, А. Л. Глаголевская, П. Т. Стангрит // Сборник информационных материалов второй международной конференции. БРМ-97 «Благородные и редкие металлы». Донецк, 1997. Ч. 2. С. 62–63.
181. *Софронков, А. Н.* Исследование Ni-Ti сплавов, полученных электрохимическим и металлургическим способами / А. Н. Софронков, Э. Н. Первый // ЖПХ. 1988. Т. 61, № 4. С. 894–897.
182. *Ганиев, И. Н.* Влияние добавок титана и гафния на анодное поведение алюминия в нейтральной среде / И. Н. Ганиев, Н. Ш. Шукроев // ЖПХ. 1988. Т. 61, № 8. С. 1916–1918.
183. *Mia, H. J.* Electrodeposition of Ni-transition alloys for the oxygen evolution reaction / H. J. Mia, D. L. Piron // *J. Appl. Electrochem.* 1991. Vol. 21, no. 1. P. 55–59.
184. Получение покрытий карбидов тугоплавких металлов в расплавленных солях с использованием реакций диспропорционирования / С. А. Кузнецов, А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова [и др.] // ЖПХ. 1990. Т. 63, № 9. С. 2078–2080.
185. Покрытия карбидов тугоплавких металлов: получение в солевых расплавах, свойства, применение / Ю. В. Стулов, В. С. Долматов, А. Р. Дубровский, С. А. Кузнецов // ЖПХ. 2017. Т. 90, № 5. С. 537–544.
186. Electrochemical methods for obtaining thin films of the refractory metal carbides in molten salts / Yu. V. Stulov, V. S. Dolmatov, A. R. Dubrovskiy, S. A. Kuznetsov // *International J. Electrochemical Science.* 2017. Vol. 12. P. 5174–5184.
187. *Dolmatov, V. S.* Synthesis of refractory metal carbides on carbon fibers and their electrocatalytic properties / V. S. Dolmatov, S. A. Kuznetsov // *J. Electrochemical Society.* 2021. Vol. 168, no. 12. 122501.
188. Electrochemical synthesis functional coatings and nanomaterials in molten salts and their application / Yu. V. Stulov, V. S. Dolmatov, A. R. Dubrovskiy, S. A. Kuznetsov // *Coatings.* 2023. Vol. 13, no. 2. P. 352.
189. *Бялбжеский, А. В.* Высокотемпературная коррозия и защита сверхтугоплавких металлов / А. В. Бялбжеский, М. С. Цирлин, Б. И. Красилов. Москва : Атомиздат, 1977. С. 188–191.
190. Низкотемпературное окисление ниобиевого сплава с силицидно-алюминиевым покрытием / Э. М. Лазарев, Л. В. Сапожникова, М. Е. Шабанова [и др.] // *Физика и химия обрабатываемых материалов.* 1987. № 4. С. 83–89.
191. *Борисенко, А. И.* Защита изделий из ниобиевых сплавов от высокотемпературной газовой коррозии / А. И. Борисенко, С. В. Хашковский. Ленинград : Наука, 1986. 41 с.
192. *Войтович, Р. Ф.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов / Р. Ф. Войтович, Э. И. Головки. Киев : Наукова думка, 1980. С. 9–17.

193. Руда, Т. И. Фазовый состав и жаростойкость сплавов системы Hf-Nb / Т. И. Руда, О. Ю. Самгина, В. П. Смирнов // Защита металлов. 1983. Т. 19, № 6. С. 984–987.
194. Гольник, В. Ф. Влияние пропитки на коррозионную стойкость газотермических покрытий / В. Ф. Гольник, В. Ф. Гольник, З. Г. Игнатова // Новые процессы и оборудование для газотермических и вакуумных покрытий. Киев : Наукова думка, 1990. С. 78–82.
195. Кулу, П. Износостойкость порошковых материалов и покрытий. Таллин : Валгус, 1988. 119 с.
196. Сыркин, В. Г. Газофазная металлизация через карбонилы. Москва : Metallургия, 1985. 248 с.
197. Комаров, Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы. Москва : Metallургия, 1990. 216 с.
198. Korber, F. I. The last model of ion linear implanter / F. I. Korber, W. D. Hunz, H. Ranke // Mater. Sci. and Engn. A. 1989. Vol. 116. P. 205–208.
199. Schouten Synthesis of molybdenum borides and molybdenum silicides in molten salts and their oxidation behavior in air-water mixture / S. A. Kuznetsov, S. V. Kuznetsova, E. V. Rebrov [et al.] // Surface and Coatings Technology. 2005. Vol. 195. P. 182–188.
200. Synthesis of protective Mo-Si-B coatings in molten salts and their oxidation behavior in an air-water mixture / S. A. Kuznetsov, E. V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J. C. Schouten // Surface and Coatings Technology. Vol. 201, no. 2–3. 2006. P. 971–978.
201. Kuznetsov, S. A. Electrochemical behaviour and electrorefining of cobalt in NaCl-KCl-K₂TiF₆ melt / S. A. Kuznetsov, O. S. Kazakova, O. V. Makarova // Zeitschrift für Naturforschung A. 2009. Vol. 64a. P. 485–491.
202. Кузнецов, С. А. Защита ниобия от окисления электроосаждением покрытий в солевых расплавах гафния // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40, № 2. С. 314–322.
203. Kuznetsov, S. A. Electroreduction of hafnium and electrodeposition of its protective coatings on a molybdenum substrate in chloride-fluoride melt // J. Electrochemical Society. 2020. Vol. 167, no. 14. P. 142503.
204. Кизельштейн, В. Я. Химия в обработке металлов. Москва : Metallургия, 1966. С. 118–120.
205. Грилехес, С. Я. Электрохимическое и химическое полирование. Ленинград : Машиностроение, 1987. 232 с.
206. Патент № 1226311 ФРГ, М кл. 40 С 3/14. Способ электролитического получения циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, хрома, молибдена, вольфрама и их сплавов : опубл. 06.10.1966 / Сендерофф С., Меллорс Г.
207. Некоторые вопросы рафинирования гафния и циркония в хлоридных расплавах / Л. Е. Ивановский, В. А. Чашихин, И. Г. Розанов, В. П. Батухтин // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 15. 1970. С. 18–23.
208. Структура сплошных осадков гафния, полученных электролизом хлоридного расплава / З. С. Мартемьянова, О. С. Петенев, А. Н. Барабошкин, Л. Е. Ивановский // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 21. 1974. С. 53–56.
209. Катодный выход по току при электроосаждении гафниевых покрытий / С. В. Кузнецова, С. А. Кузнецов, Е. Г. Поляков, П. Т. Стангрит // Расплавы. 1989. Т. 3, № 1. С. 118–120.

210. Структура сплошных осадков гафния, полученных электролизом хлоридного расплава / З. С. Мартемьянова, О. С. Петенев, А. Н. Барабошкин, Л. Е. Ивановский // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 21. 1974. С. 53–56.
211. О природе плёнки, образующейся на поверхности расплава при электролизе А. Н. Барабошкин, Н. А. Салтыкова, Н. И. Таланова, А. М. Молчанов // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 19. 1973. С. 37–43.
212. *Глаголевская, А. Л.* Влияние анионного состава электролита на реакции диспропорционирования соединений переходных металлов в расплавленных солях / А. Л. Глаголевская, С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит // Расплавы. 1987. Т. 1, № 6. С. 81–85.
213. *Glagolevskaya A.L* Stimulation of rare metals dismutation reactions in chloride melts by F-ion / S. A. Kuznetsov, A. L. Glagolevskaya, E. G. Polyakov, P. T. Stangrit // J. Fluoride Chem. 1985. Vol. 29, No. 1–2. P. 58.
214. *Кузнецов, С. А.* Комплексообразование и стабилизация высших степеней окисления переходных d-элементов в солевых расплавах / С. А. Кузнецов, П. Т. Стангрит // ЖПХ. 1993. Т. 66, № 12. С. 2702–2709.
215. *Kuznetsov, S. A.* Surveying the effect of acid-base properties of melts on electroreduction and stabilization of various oxidation states of refractory metal complexes / S. A. Kuznetsov, A. L. Glagolevskaya // Molten Salt Forum : Trans. Tech. Publication / Ed. H. Wendt. 1998. Vol. 5–6. P. 505–508.
216. *Kuznetsov, S.* Complex formation and stabilization of higher oxidation states of refractory metals in molten salts // Insights into Coordination, Bioinorganic and Applied Inorganic Chemistry / editors M. Melnik, P. Segla, M. Tatarko. Bratislava : Slovak Technical University Press, 2009. P. 154–170.
217. *Кузнецов, С. А.* Основность солевых расплавов и стабилизация высших степеней окисления d- и f-элементов / С. А. Кузнецов, В. Т. Калинин // ДАН. 2011. Т. 441, № 1. С. 1–3.
218. *Kuznetsov, S. A.* Electrochemical study of stabilization higher oxidation states of d-and f-metals in molten salts // Intern. J. Electrochemical Sci. 2016. Vol. 11, no. 8. P. 6580–6596.
219. *Казайн, А. А.* Определение растворимости окислов металлов в хлоридно-фторидных расплавах электрохимическим методом / А. А. Казайн, В. Д. Ломовцев, Т. В. Афанасьев // Научные труды Гиредмета. 1974. Т. 60. С. 133–138.
220. *Кузнецов, С. А.* Влияние катионного состава солевых расплавов на шероховатость гафниевых покрытий / С. А. Кузнецов, А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова // ЖПХ. 1995. Т. 68, № 3. С. 408–411.
221. *Сухотин, А. М.* Химическое сопротивление материалов / А. М. Сухотин, В. С. Зотиков. Ленинград : Химия, 1975. 408 с.
222. *Елинсон, Е. В.* Исследование комплексных соединений ниобия и тантала с пиридпласосоединениями / Е. В. Елинсон, Л. С. Мальцева // ЖПХ. 1969. Т. 24, № 10. С. 1524–1533.
223. *Кучнистая, Г. И.* Фотометрическое определение ниобия пирдпласорезорцином / Г. И. Кучнистая, Б. М. Добкина, Е. В. Елинсон // ЖНХ. 1970. Т. 25, № 4. С. 742–745.
224. *Елинсон, Е. В.* Спектрофотометрия ниобия и тантала. Москва : Атомиздат, 1973. 288 с.

225. *Erhardt, R. A.* Acid gold plating // Tech. proc. Amer. Electroplaters. Soc. 1960. Vol. 47. p.78-82.
226. А. с. 1601203 СССР МКИ³ С25Д 3/66. Расплав для электрохимического нанесения гафниевых покрытий : № 4644467/12-26 ; заявл. 26.12.1988 ; опубл. 23.10.1990, Бюл. № 39 / Кузнецов С. А., Кузнецова С. В., Поляков Е. Г., Стангрит П. Т. 6 с.
227. Электроосаждение гафниевых покрытий из хлоридных расплавов с использованием реверсивного тока / С. А. Кузнецов, А. Л. Глаголевская, С. В. Кузнецова, П. Т. Стангрит // Нестационарные электрохимические процессы : тезисы докладов. Барнаул, 1989. С. 37.
228. Электроосаждение гафниевых покрытий из расплава NaCl-KCl-HfCl₄ с использованием постоянного и реверсивного тока / С. В. Кузнецова, А. Л. Глаголевская, А. Т. Беляевский, С. А. Кузнецов // Расплавы. 1992. № 2. С. 29–35.
229. *Барaboшкин, А. Н.* Осаждение молибденовых покрытий током переменной полярности / А. Н. Барaboшкин, А. Ф. Шунайлов, З. С. Мартемьянова // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. Вып. 16. Свердловск, 1973. С. 67–77.
230. *Cohen, U.* High rate electrodeposition of niobium from molten fluorides using periodic reversal steps and the effects on grain size // J. Electrochem. Soc. 1981. Vol. 128, no. 4. P. 731–740.
231. Изучение влияния реверсивного тока на структуру осадков иридия при электролизе хлоридного расплава / Н. А. Салтыкова, С. Н. Котовский, О. В. Портнягин [и др.] // Электрохимия. 1990. Т. 26, № 3. С. 338–342.
232. *Барaboшкин, А. Н.* Микрораспределение тока при осаждении металлов переменной валентности // Труды Института электрохимии УФ АН СССР. Вып. 16. Свердловск, 1970. С. 54–59.
233. *Кoфстад, П.* Высокотемпературное окисление металлов. Москва : Мир, 1969. 392 с.
234. *Fuller J.* New directions for the air force ceramics basic research program // Materials of the workshop “Electrosynthesis of High Temperature Materials and Related Topics” / Center of Competence in Applied Electrochemistry, Wiener Neustadt, Austria. 2002. P. 5–26.
235. *Sayir, A.* Materials of the workshop “Electrosynthesis of High Temperature Materials and Related Topics” / Center of Competence in Applied Electrochemistry, Wiener Neustadt, Austria. 2002. P. 42–53.
236. *Кузнецов, С. А.* Электрохимический синтез жаростойких ниобий гафниевых покрытий на изделиях из графита / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова // Космический вызов XXI века (Space 2006). Москва : Торус Пресс, 2007. С. 222–225.
237. *Кузнецов, С. А.* Жаростойкие покрытия на изделиях из графита // Перспективные материалы. 2011. Т. 2, № 13. С. 719–725.
238. *Эллиот, Р. П.* Структуры двойных сплавов. Москва : Металлургия, 1970. С. 91.
239. *Самсонов, Г. В.* Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов, И. М. Виноцкий. Москва : Металлургия, 1976. 560 с.
240. *Mellors, G. W.* The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals / G. W. Mellors, S. Senderoff // J. Electrochem. Soc. 1966. Vol. 113, no. 1. P. 60–66.
241. *Schlain, D.* Electrodeposition of titanium diboride coatings / D. Schlain, F. X. Mecawley, C. Wyche // J. Electrochem. Soc. 1969. Vol. 116, no. 9. P. 1227–1288.

242. Кузнецов, С. А. Электровосстановление бора в хлоридно-фторидных расплавах // Электрохимия. 1996. Т. 32, № 7. С. 829–835.
243. Высокотемпературный электрохимический синтез диборида гафния в солевых расплавах / С. А. Кузнецов, С. В. Девяткин, А. Л. Глаголевская [и др.] // Расплавы. 1992. Т. 6, № 2. С. 67–70.
244. Deposition of tantalum, zirconium and hafnium diboride coatings by high-temperature electrochemical synthesis from chloro-fluoride melts / S. A. Kuznetsov, S. V. Devyatkin, G. Kaptay [et al.] // Refractory Metals Molten Salts. NATO ASI Series Kluwer Academic Publishers. 1998. Vol. 3/53. P. 73–80.
245. Devyatkin, S. V. Properties of refractory metal borides and carbides deposited by electrochemical synthesis from molten salts / S. V. Devyatkin, V. V. Malyshev, S. A. Kuznetsov // J. Material Processing & Manufacturing Science. 1998. Vol. 7, no. 1. P. 127–132.
246. Kaptay, G. Electrochemical synthesis of refractory borides from molten salts / G. Kaptay, S. A. Kuznetsov // Plasmas and Ions. 1999. Vol. 2. P. 45–56.
247. Кузнецов, С. А. Электрохимический синтез высокотемпературных боридов из солевых расплавов (обзор) // Электрохимия. 1999. Т. 35, № 11. С. 1301–1317.
248. Protection of a Microstructured Molybdenum Reactor from High Temperature Oxidation by Electrochemical Deposition Coatings in Molten Salts / S. A. Kuznetsov, A. R. Dubrovskiy, S. V. Kuznetsov [et al.] // Molten Salts and Ionic: Never the Twain? / editors M. Gaune-Escard, K. R. Seddon). John Wiley & Sons Inc., 2009. P. 193–217.
249. Шанк, Ф. Структуры двойных сплавов. Москва : Metallurgy, 1973. 760 с.
250. Кузнецова, С. В. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве / С. В. Кузнецова., В. С. Долматов, С. А. Кузнецов // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 7. С. 797–803.
251. Кузнецова, С. В. Электрохимический синтез силицидов гафния / С. В. Кузнецова, С. А. Кузнецов // Электрохимия. 2009. Т. 45, № 7. С. 804–810.
252. Сравнительный анализ электролитического получения порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова, О. В. Макарова, В. Н. Безумов // Тезисы докладов XIII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных электролитов. 2004. Т. 1. С. 170.
253. Кузнецов, С. А. Электролитическое получение порошков гафния из хлоридных и хлоридно-фторидных расплавов Инновационный потенциал Кольской науки / С. А. Кузнецов, С. В. Кузнецова. Апатиты : КНЦ РАН, 2005. С. 256–259.
254. Кузнецов, С. А. Получение порошков ниобия в электролизёрах циркониевого производства / С. А. Кузнецов, П. И. Москаленко, Г. Н. Титов // Цветные металлы. 2000. № 10. С. 61–65.
255. Кузнецов, С. А. Электролитическое получение порошков ниобия из хлоридно-фторидных расплавов, содержащих соединения ниобия и циркония // Электрохимия. 2000. Т. 36, № 5. С. 573–580.
256. Разработка процесса получения металлического гафния электролизом фторидно-хлоридных расплавов / В. Н. Безумов, А. И. Дунаев, А. А. Кабанов [и др.] // Титан. 2013. № 4. С. 4–11.
257. Разработка способов изготовления слитков из электролитического порошка гафния и исследование их качества / Н. К. Филатова, В. М. Аржакова, А. А. Кабанов [и др.] // Титан. 2014. № 1. С. 13–20.

Научное издание

Кузнецов Сергей Александрович
Кузнецова Светлана Владимировна

**ГАФНИЙ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ:
ХИМИЯ, ЭЛЕКТРОХИМИЯ, ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ**

Редактор и корректор С.А. Шарам
Технический редактор Е. П. Шинкарук

Подписано в печать 20.12.2024. Формат бумаги 70×108^{1/16}.
Усл. печ. л. 15,57. Заказ № 61. Тираж 500 экз.

Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН».
184209, Апатиты, Мурманская область, ул. Ферсмана, д. 14.



Кузнецов Сергей Александрович — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, руководитель лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии

Кузнецова Светлана Владимировна (1951–2008) — кандидат технических наук, старший научный сотрудник лаборатории высокотемпературной химии и электрохимии