

4. Журавлев О.Е., Веролайнен Н.В., Ворончихина Л.И. // Вестник ТвГУ. Серия: Химия, 2009. № 39 С. 20-28.

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ В НИОБИЙСОДЕРЖАЩИХ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Фофанов Г.Л., Чернышов М.В., Половов И.Б., Ребрин О.И.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Расплавленные галогениды могут быть весьма эффективно использованы в качестве рабочих сред для электролитического получения и рафинирования тугоплавких редких металлов, в частности ниобия. Для разработки и оптимизации промышленных процессов получения ниобия из хлоридных расплавов необходимы сведения об электрохимических свойствах и поведении хлоридных соединений ниобия в подобных системах. Кроме технологической точки зрения, информация о кинетике электродных процессов необходима для проверки теоретических представлений о природе и механизмах гетерофазных электрохимических реакций.

В ходе настоящей работы электродные процессы с участием ионов ниобия в расплавах на основе $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}$ изучены с помощью нестационарных электрохимических методов: хроноамперометрии, хронопотенциометрии, линейной, циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Все эксперименты проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab 302N с модулем усилителя тока Booster 20A. Электрохимические измерения осуществляли, используя торцевые рабочие электроды, изготовленные из ниобия, вольфрама или стеклоуглерода, и хлорный электрод сравнения. Ниобийсодержащие электролиты готовили по оригинальной методике, основанной на хлорировании металлического ниобия с последующим поглощением паров хлоридов соевым расплавом. Полученные электролиты затем разбавляли вплоть до достижения необходимой концентрации ниобия и расплавляли в тиглях из стеклоуглерода или оксида бериллия. Электрохимические эксперименты проводили в интервале температур от 700 до 850 °С в расплавах с концентрацией ниобия до 3.9 мас. %.

На основании анализа циклических вольтамперограмм установлено, что высшей валентной формой ниобия в расплаве являются растворимые комплексы ниобия (V). Процесс их образования из расплава $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{эКВ}}\text{-NbCl}_n$ квазиобратим и сопровождается параллельной реакцией диспропорционирования образующихся ионов Nb^{5+} . Продуктом электровосстановления Nb(V) являются соединения

ниобия (IV). Механизм электродного процесса не меняется до скоростей поляризации 200 мВ/с. Одностадийность окисления ниобия (IV) подтверждается видом квадратно-волновых вольтамперограмм – на вольтамперных зависимостях, описывающих процесс окисления ниобия в расплаве $(\text{Na-K})\text{Cl}_{\text{жв}}\text{-NbCl}_n$ ($n = 3.8$) имеется одна волна окисления. На основании электрохимических измерений оценены коэффициенты диффузии ионов NbCl_6^- и NbCl_6^{2-} , а также оценены константы скоростей электродных процессов. Нами также показано, что металлический вольфрам реагирует с ионами Nb(V) и не может быть использован в качестве рабочего электрода для изучения реакции перезаряда $\text{Nb}^{5+} \leftrightarrow \text{Nb}^{4+}$.

В ходе восстановления расплавов, содержащих ионы ниобия (IV), при потенциалах $-1.55 \div -1.6$ В происходит образование металлического ниобия. На электроде из стеклоглерода восстановление протекает при более отрицательных потенциалах, чем на вольфраме, что связано с образованием карбидов ниобия. Характер циклических зависимостей «сила тока – потенциал» зависит от скорости развертки потенциала, что объясняется изменяющимся вкладом в электродный процесс различных валентных форм ниобия, имеющих близкие условные стандартные потенциалы. На основании анализа линейных и квадратно-волновых вольтамперограмм нами сделан вывод, что в процессе восстановления ниобия возможно образование промежуточных продуктов Nb(III) .

ГАЗОФАЗНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО НИТРИДА АЛЮМИНИЯ.

Шишкин Р.А., Елагин А.А., Бекетов А.Р., Баранов М.В.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

В настоящее время на промышленных предприятиях различных отраслей, таких как цветная и черная металлургия, машиностроение, металлообработка и т.д. требуются материалы, обладающие набором определенных свойств, при этом способные работать при повышенных температурах и в жестких, агрессивных средах. К этому классу относятся материалы, изготовленные на основе тугоплавких нитридов и оксидов металлов, особый интерес из которых, в силу уникальности свойств, представляет нитрид алюминия. Его выделяют: высокая теплопроводность, низкое значение коэффициента термического расширения (КТР), высокая термостойкость и высокое удельное сопротивление. А также нитрид алюминия обладает высокой