

УДК 541.48–14 : 541.1 : 546.65

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ, ВЫДЕРЖАННОЙ В КОНТАКТЕ С НЕОДИМОМ И ДИСПРОЗИЕМ

© 2014 г. **А.В. Ковалевский, Д.А. Кондратьев**

Вятский государственный университет (ВятГУ)

Статья поступила в редакцию 22.10.2012 г., подписана в печать 14.12.2012 г.

Изучена зависимость реакционной емкости ( $R$ ) расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, выдержанной в контакте с неодимом и диспрозием, от содержания в расплаве ионов соответствующего редкоземельного металла (РЗМ) при температурах 773, 873 и 973 К. Полученные сведения о значениях  $R$  позволили оценить величину зарядов ионов Nd и Dy, переходящих в расплав в процессе коррозии изученных РЗМ, и конкретизировать механизм их бестокового переноса на более электроположительные металлы (на примере никеля).

**Ключевые слова:** хлоридные расплавы, реакционная емкость, неодим, диспрозий, никель, бестоковый перенос.

The corresponding rare earth metal (REM) ion concentration dependence of the reaction capacity ( $R$ ) of molten lithium-potassium chloride eutectic mixture held in contact with neodymium and dysprosium has been investigated at 773, 873, and 973 K. The obtained data of  $R$  values permitted to determine the charge of Nd and Dy ions that go into the melt in the process of corrosion of REM studied and define concretely the mechanism of current-free transfer of REM onto more electropositive metals (for example, nickel).

**Key words:** chloride melts, reaction capacity, neodymium, dysprosium, nickel, current-free transfer.

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в промышленности идет активный переход к ресурсо- и энергосберегающим технологиям. Новые конструкционные материалы, обладающие высокоэффективными магнитными, прочностными и жаростойкими характеристиками, создаются на основе или с применением редкоземельных металлов (РЗМ) [1]. Приоритетной задачей, решение которой необходимо, в частности, при использовании РЗМ в процессах химико-термической обработки поверхности металлических изделий в расплавах солей, является системное исследование физико-химических свойств солевых расплавов [2–6], их структуры [7] и процессов, протекающих при взаимодействии расплавленных солей с металлами [8, 9].

В работе [10] показано, что расширить представление об этих процессах, ионном состоянии металлов в расплавах и о механизме бестокового переноса электроотрицательных металлов на более электро-

положительные позволяет информация о реакционной емкости расплавов, контактирующих с металлами.

Цель настоящей работы – количественное определение реакционной емкости ( $R$ ) расплавленной эвтектической смеси LiCl (60 мол.%) – KCl, выдержанной в контакте с неодимом и диспрозием, и, на основе этой характеристики, исследование электрохимических свойств изучаемых систем LiCl–KCl–Nd и LiCl–KCl–Dy.

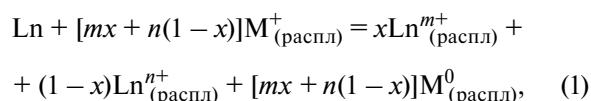
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах по определению реакционной емкости расплава LiCl–KCl, выдержанного в контакте с неодимом и диспрозием, использовали соли квалификации ХЧ, редкоземельные металлы НМ-1, ДиМ-1 и никель НП-2. Эвтектическую смесь хлоридов лития и калия готовили по методике, описанной в работе

**Ковалевский А.В.** – докт. техн. наук, проф., зав. кафедрой общей химии ВятГУ (610000, г. Киров, ул. Московская, 36). Тел.: (8332) 64-02-97. E-mail: avk526@rambler.ru.

**Кондратьев Д.А.** – ст. препод. той же кафедры. Тел.: (8332) 64-02-97. E-mail: denis512a@mail.ru.

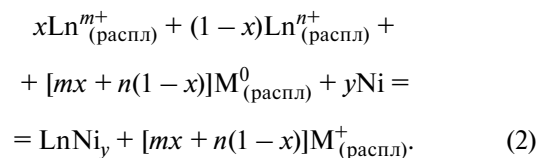
[11]. Хлорид лития прокаливали, медленно нагревая до 700 К, и выдерживали при этой температуре в течение 5–7 ч. После этого LiCl плавил в кварцевой ячейке и продували осушенным HCl с целью очистки хлорида лития от присутствующих примесей и удаления остатков влаги. Затем расплавленную соль выдерживали 2 ч под вакуумом для удаления из расплава газов, после чего ячейку заполняли очищенным аргоном. Хлорид калия плавил в кварцевой ячейке, выдерживали под вакуумом 2 ч. Подготовленные таким образом хлориды лития и калия смешивали в соотношении LiCl (60 мол.%) – KCl, переплавляли в кварцевой ячейке при температуре 1073 К, после чего расплав барботировали 2 ч осушенным хлоридом водорода, продували очищенным аргоном и вакуумировали в течение 2 ч. Навеску (15±0,1 г) солевой смеси помещали в тигель из оксида бериллия, который закрепляли в ячейке из кварцевого стекла. Собранную ячейку под вакуумом опускали в шахтную печь типа СШОЛ, оснащенную системой автоматического регулирования температуры. После достижения заданной температуры вакуумирование прекращали, ячейку заполняли очищенным аргоном, в токе которого в расплав на молибденовой подвеске опускали образец из диспрозия или неодима площадью 9±2 см<sup>2</sup> с целью введения в расплав ионов контактирующего металла за счет его коррозии, протекающей по реакции [10, 12]



где Ln — редкоземельный металл (Dy, Nd); Ln<sup>m+</sup>, Ln<sup>n+</sup> — ионы РЗМ низшей и высшей степеней окисления соответственно; M<sup>+</sup> — ионы щелочного металла; M<sup>0</sup> — восстановленная форма катионов щелочного металла; x — доля ионов низшей степени окисления РЗМ (Ln<sup>m+</sup>).

Выдержав заданное время (от 1 до 7 ч), редкоземельный металл извлекали из ячейки и отбирали пробу расплава на анализ. Далее в электролит в токе аргона опускали никелевую пластину площадью 1,0±0,4 см<sup>2</sup> и выдерживали ее в контакте с расплавом в течение 1 ч. Затем ее извлекали и, для контроля полноты протекания процесса, в расплав вводили вторую никелевую пластину. По изменению массы Ni-пластины и результатам химического анализа образовавшегося сплава на содержание в нем РЗМ определяли реакционную емкость расплава.

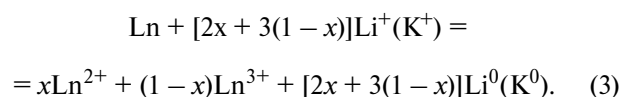
В качестве реакционной емкости исследуемого расплава использовали величину изменения концентрации ионов РЗМ, восстановленных на поверхности никелевого образца за счет «избыточных» электронов (сольватированных на катионах щелочного и редкоземельного металлов по реакции (1)) в результате осуществления реакции [10]



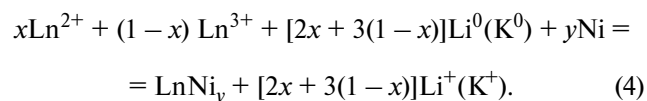
## РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зависимости реакционной емкости изученных систем от содержания в расплаве ионов Nd и Dy при различных температурах представлены на рисунке. Там же, для сравнения, приведены имеющиеся в литературе [13] данные о величине R системы LiCl–KCl–Dy.

Повышение реакционной емкости рассматриваемых систем с ростом концентрации ионов неодима или диспрозия объясняется тем, что в процессе коррозии редкоземельного металла в расплав переходят наряду с ионами высшей степени окисления (Nd<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup>) и двухзарядные ионы исследуемых металлов:



В реакции сплавообразования, протекающей на поверхности никелевого образца, ионы Nd<sup>2+</sup> и Dy<sup>2+</sup> участвуют совместно с восстановленными формами катионов щелочных металлов:



Из рисунка видно, что ход кривых зависимости R от содержания в расплаве ионов диспрозия при изученных температурах (кр. 4, 7, 8) близок к этой же зависимости по данным работы [13] при T = 750 и 850 К (кр. 2, 6). Следует отметить также, что при неизмеримых температурах значения R, полученные в настоящей работе и по данным [13], также близки. В частности, при содержании в расплаве 2,9 мол.% (C<sub>Dy<sup>3+</sup></sub> + C<sub>Dy<sup>2+</sup></sub>) и T = 873 К (кр. 7) величина реакционной емкости составляет 17,2·10<sup>-2</sup> мол.%, а по

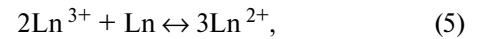
данным работы [13] при таком же содержании ионов диспрозия и  $T = 850 \text{ K}$  (кр. 6) получили  $R = 13,7 \cdot 10^{-2}$  мол. %.

На кривых зависимости реакционной емкости системы от содержания ионов неодима и диспрозия следовало ожидать наличия изломов после достижения в расплаве максимального, в условиях опыта, содержания щелочного металла, поскольку дальнейшее повышение  $R$  определяется только увеличением концентрации ионов  $\text{Nd}^{2+}$  и  $\text{Dy}^{2+}$ . Однако, как видно из рисунка, изотермы реакционной емкости систем  $\text{LiCl-KCl-Nd}$  и  $\text{LiCl-KCl-Dy}$  имеют плавный вид, что можно объяснить малым вкладом в общую величину  $R$  восстановленных форм катионов щелочных металлов по сравнению с ионами неодима и диспрозия низшей степени окисления.

Аналогичный характер кривых зависимости величины  $R$  от содержания в расплаве ионов РЗМ наблюдался при изучении систем  $\text{LiCl-KCl-Ce}$  [10],  $\text{LiCl-KCl-Pr}$  [13] и  $\text{LiCl-KCl-Sm}$  [14]. В то же время абсолютные значения  $R$  при сопоставимых условиях для системы  $\text{LiCl-KCl-Dy}$  (см. рисунок, кр. 4, 7, 8) выше, чем у  $\text{LiCl-KCl-Ce}$  [10] и  $\text{LiCl-KCl-Pr}$  [13], в 1,2–1,7 и 1,2–1,4 раза соответственно, но ниже в 3–5 раз по сравнению с системой  $\text{LiCl-KCl-Sm}$  [14]. Наблюдаемое различие можно объяснить разным

содержанием в рассматриваемых расплавах ионов РЗМ низшей степени окисления.

Как показано в работе [10], с учетом основного вклада в процесс восстановления по реакции (2) двухзарядных ионов РЗМ представляется возможным провести оценку содержания в исследуемом расплаве ионов неодима и диспрозия низшей степени окисления ( $C_{\text{Nd}^{2+}}$ ,  $C_{\text{Dy}^{2+}}$ ), их доли ( $x$ ) и условной константы равновесия ( $K^*$ ) реакции



используя уравнения [10]:

$$C_{\text{Ln}^{2+}} = 3R, \quad (6)$$

$$x = C_{\text{Ln}^{2+}} / (C_{\text{Ln}^{3+}} + C_{\text{Ln}^{2+}}), \quad (7)$$

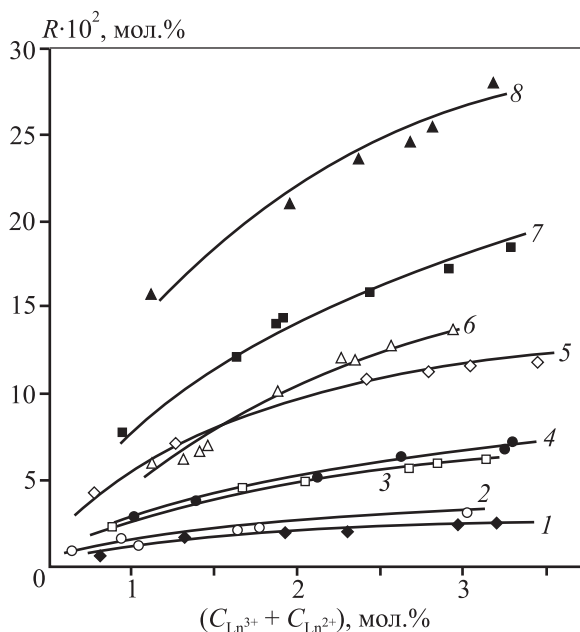
$$K^* = \frac{x^3}{(1-x)^2} (C_{\text{Ln}^{3+}} + C_{\text{Ln}^{2+}}). \quad (8)$$

Результаты расчета указанных величин по экспериментальным данным о реакционной емкости систем  $\text{LiCl-KCl-Nd}$  и  $\text{LiCl-KCl-Dy}$  представлены в табл. 1 и 2, где приведены также значения среднего

Таблица 1

Результаты расчета концентрации ионов неодима ( $C_{\text{Nd}^{2+}}$ ), их среднего заряда ( $z$ ), доли ( $x$ ) и условной константы равновесия ( $K^*$ ) реакции (5)

$T, \text{ K}$	$(C_{\text{Nd}^{3+}} + C_{\text{Nd}^{2+}}), \text{ мол. \%}$	$R \cdot 10^2, \text{ мол. \%}$	$C_{\text{Nd}^{2+}}$	$z$	$x$	$K^*$
773	0,80	0,6	0,02	2,97	0,03	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	1,31	1,8	0,05	2,96	0,04	$9,1 \cdot 10^{-5}$
	1,94	1,9	0,06	2,97	0,03	$5,6 \cdot 10^{-5}$
	2,32	2,1	0,06	2,97	0,03	$6,7 \cdot 10^{-5}$
	2,96	2,4	0,07	2,98	0,02	$2,3 \cdot 10^{-5}$
	3,23	2,5	0,08	2,98	0,02	$2,7 \cdot 10^{-5}$
873	0,88	2,2	0,07	2,92	0,08	$6,3 \cdot 10^{-4}$
	1,67	4,5	0,14	2,92	0,08	$9,1 \cdot 10^{-4}$
	2,04	4,9	0,15	2,93	0,07	$8,0 \cdot 10^{-4}$
	2,66	5,7	0,17	2,94	0,06	$6,5 \cdot 10^{-4}$
	2,83	5,9	0,18	2,94	0,06	$6,9 \cdot 10^{-4}$
	3,13	6,2	0,19	2,94	0,06	$7,7 \cdot 10^{-4}$
973	0,76	4,2	0,13	2,83	0,17	$6,6 \cdot 10^{-3}$
	1,25	7,1	0,21	2,83	0,17	$9,2 \cdot 10^{-3}$
	2,41	10,9	0,33	2,86	0,14	$8,9 \cdot 10^{-3}$
	2,79	11,3	0,34	2,88	0,12	$6,3 \cdot 10^{-3}$
	3,03	11,6	0,35	2,88	0,12	$6,8 \cdot 10^{-3}$
	3,44	11,8	0,35	2,90	0,10	$6,5 \cdot 10^{-3}$



Зависимость реакционной емкости расплава  $\text{LiCl-KCl}$ , выдержанного в контакте с неодимом (1, 3, 5) и диспрозием (2 [13], 4, 6 [13], 7, 8), от содержания ионов корродирующего металла при различных температурах  $T, \text{ K}$ : 773 (1, 4); 873 (3, 7), 973 (5, 8), 750 (2) [13], 850 (6) [13]

Таблица 2  
**Результаты расчета концентрации ионов диспрозия ( $C_{Dy^{2+}}$ ), их среднего заряда ( $z$ ), доли ( $x$ ) и условной константы равновесия ( $K^*$ ) реакции (5)**

$T, K$	$(C_{Dy^{3+}} + C_{Dy^{2+}})$ , мол. %	$R \cdot 10^2$ , мол. %	$C_{Dy^{2+}}$	$z$	$x$	$K^*$
773	1,00	2,9	0,09	2,91	0,09	$7,5 \cdot 10^{-4}$
	1,38	3,8	0,11	2,92	0,08	$9,1 \cdot 10^{-4}$
	2,11	5,1	0,15	2,93	0,07	$8,3 \cdot 10^{-4}$
	2,62	6,4	0,19	2,93	0,07	$11,9 \cdot 10^{-4}$
	3,24	6,8	0,20	2,93	0,07	$9,2 \cdot 10^{-4}$
	3,29	7,2	0,22	2,93	0,07	$10,8 \cdot 10^{-4}$
873	0,94	7,7	0,23	2,75	0,25	$2,5 \cdot 10^{-2}$
	1,62	12,1	0,33	2,78	0,22	$3,0 \cdot 10^{-2}$
	1,86	14,0	0,42	2,77	0,23	$3,6 \cdot 10^{-2}$
	1,91	14,5	0,43	2,77	0,23	$3,8 \cdot 10^{-2}$
	2,39	15,8	0,48	2,80	0,20	$2,9 \cdot 10^{-2}$
	2,91	17,2	0,52	2,83	0,17	$2,4 \cdot 10^{-2}$
973	3,28	18,6	0,56	2,83	0,17	$2,3 \cdot 10^{-2}$
	1,11	16,9	0,51	2,54	0,46	$10,0 \cdot 10^{-2}$
	1,95	20,2	0,61	2,69	0,31	$12,1 \cdot 10^{-2}$
	2,36	22,9	0,69	2,71	0,29	$11,6 \cdot 10^{-2}$
	2,67	23,6	0,71	2,73	0,27	$9,2 \cdot 10^{-2}$
	2,81	24,8	0,74	2,74	0,26	$9,6 \cdot 10^{-2}$
	3,17	28,4	0,85	2,74	0,26	$10,3 \cdot 10^{-2}$

заряда ионов неодима и диспрозия ( $z$ ), переходящих в расплав в процессе коррозии.

Из табл. 1 и 2 видно, что в исследованных системах доля ионов  $Dy^{2+}$ , например, при  $T = 873 K$  составляет около 20 %, ионов  $Nd^{2+}$ , при этой же температуре, – 7 %, в то время как в аналогичных системах ( $LiCl-KCl-Ln$ ) при  $T = 850 K$  доля ионов  $Ce^{2+}$  [10] и  $Pr^{2+}$  [13] равна 15 %, а  $Sm^{2+}$  [14] – 95 %. Этим и объясняется, как отмечалось выше, различие в значениях  $R$  для рассматриваемых систем, поскольку основной вклад в процесс восстановления по реакции (4) вносят ионы низшей степени окисления. Из табл. 1 и 2 также видно, что значения условной константы равновесия ( $K^*$ ) реакции (5), рассчитанные из экспериментальных данных о реакционной емкости, например при  $T = 873 K$ , для неодимсодержащей системы колеблются в интервале  $(6,3 \div 9,1) \cdot 10^{-4}$ , а для аналогичной системы с диспрозием – в области  $(2,3 \div 3,8) \cdot 10^{-2}$ , т.е. различаются для каждой из систем не более чем в 1,5 раза, что указывает на невысокую

погрешность этой характеристики, полученной используемым методом.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе экспериментально определены значения реакционной емкости систем  $LiCl-KCl-Nd$  и  $LiCl-KCl-Dy$ , содержащих в расплаве от 1,0 до 3,5 мол. % ионов РЗМ, при температурах 773, 873 и 973 К. Повышение величины  $R$  у исследованных систем при увеличении концентрации ионов редкоземельного металла объясняется тем, что в процессе коррозии неодима и диспрозия в расплав, наряду с трехзарядными ионами  $Nd^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ , переходят ионы низшей степени окисления  $Nd^{2+}$ ,  $Dy^{2+}$ . Проведена оценка доли этих ионов, а также условной константы равновесия реакции (5).

Установлено, что бестоковый перенос ионов изученных РЗМ на более электроположительный металл (никель) осуществляется за счет восстановленных форм катионов щелочных и редкоземельных металлов, причем основной вклад в этот процесс вносят ионы низшей степени окисления  $Nd^{2+}$  и  $Dy^{2+}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Наумов А.В. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 2008. № 1. С. 44.
2. Шишалов В.И., Ковалевский А.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 1. С. 113.
3. Ковалевский А.В., Шишалов В.И. // Там же. С. 141.
4. Александров И.А., Заботин И.Ф., Трифонов К.И. // Расплавы. 2009. № 4. С. 85.
5. Минченко В.И., Корзун И.В., Хохлов В.А., Докучаев В.Н. // Там же. С. 10.
6. Васин Б.Д., Иванов В.А., Остарков Д.Н., Щетинский А.В. // Там же. 2003. № 4. С. 34.
7. Закирьянова И.Д., Салюлев А.Б., Корзун И.В. и др. // Там же. 2009. № 4. С. 34.
8. Новоселова А.В. // Тез. докл. конф. «Современные аспекты электрокристаллизации металлов» (Екатеринбург, 16–17 сент. 2005 г.). Екатеринбург: Чароид, 2005. С. 79.
9. Кушхов Х.Б., Жаникаева З.А., Чуксин С.И. // Расплавы. 2009. № 3. С. 50.
10. Ковалевский А.В., Сорока В.В. // Там же. 1988. Т. 2, № 6. С. 28.
11. Ковалевский А.В., Ничков И.Н., Шишалов В.И. // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1985. № 4. С. 70.

12. Смирнов М.В., Чеботин В.Н., Кудяков В.Я., Логин Н.А. // Электрохимия. 1977. Т. 13, № 5. С. 754.
13. Ковалевский А.В., Сорока В.В. // Тез. докл. V Урал. конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии (Свердловск, 18–22 сент. 1989 г.). Свердловск: УрО АН СССР, 1989. Т. 1. С. 112.
14. Ковалевский А.В., Елькин О.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85, № 3. С. 570.

УДК 553.042/.045 + 546.(882 + 883)

## НИОБИЙ И ТАНТАЛ: СОСТОЯНИЕ МИРОВОГО РЫНКА, ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ, СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ

### Часть 2\*

© 2014 г. **Е.Е. Никишина, Д.В. Дробот, Е.Н. Лебедева**

Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова

Статья поступила в редакцию 14.11.2012 г., подписана в печать 20.11.2012 г.

Ниобий и тантал – редкие тугоплавкие металлы, имеющие важное промышленное значение. Их запасы относят к «критическому» сырью, что приводит к необходимости оценки рисков, связанных с наличием первичных и техногенных сырьевых источников ниобия и тантала и влиянием этих факторов на предложения и спрос на эти металлы и их соединения с учетом традиционных и новых областей применения. Выполнен анализ мировых запасов ниобия и тантала, рассмотрена динамика изменения структуры сырьевой базы и технологических решений, реализованных и предлагаемых для их переработки. Описан современный рынок материалов на основе ниобия и тантала, указаны основные игроки на этом рынке, рассмотрены тенденции в изменении структуры потребления функциональных материалов на основе этих металлов.

**Ключевые слова:** ниобий, тантал, сырьевые источники, состояние рынка, области применения, основные минералы, ниобиевые и танталовые руды, мировое производство.

Niobium and tantalum are rare refractory metals having significant industrial importance. Their reserves are attributed to «critical» raw material, thus leading to the necessity of estimating the risks connected with primary and technogenic raw sources of niobium and tantalum and the effect of these factors on the proposals and demands for these metals and their compounds taking into account the traditional and new areas of application. The analysis of world's reserves of niobium and tantalum has been made. The dynamics of changing the raw material base structure and the technological solutions realized and proposed for their processing is considered. The modern market of materials on the basis of niobium and tantalum is described; the basic players in this market are specified; the trends in fluctuation of functional material consumption structure on the basis of these metals are considered.

**Key words:** niobium, tantalum, raw sources, state of the world market, fields of application, basic minerals, niobium and tantalum ores, world production.

## СЫРЬЕВЫЕ ИСТОЧНИКИ НИОБИЯ И ТАНТАЛА

Содержание в земной коре ниобия составляет  $2,0 \cdot 10^{-3} \%$ , тантала –  $2,5 \cdot 10^{-4} \%$  [2]. В природе в виде свободных металлов они не существуют. Известно

более 50 минералов ниобия и тантала, представленных в основном сложными оксидами (табл. 1) [3–5].

Имеются также минералы, представленные силикатами ниобия и тантала, но их количество весь-

\* Часть 1 см. в [1].

**Никишина Е.Е.** – канд. хим. наук, доцент кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов Московского государственного университета тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова (119571, г. Москва, пр-т Вернадского, 86). E-mail: helena\_nick@mail.ru.

**Дробот Д.В.** – докт. хим. наук, зав. этой кафедрой. Тел.: (495) 434-84-44. E-mail: dvdrobot@mail.ru.

**Лебедева Е.Н.** – канд. хим. наук, ст. науч. сотр. этой кафедры. Тел.: (495) 434-84-44. E-mail: rare214@mail.ru.