

В.Ф. Козин

РАЗДЕЛЕНИЕ СПЛАВА ИНДИЙ—ОЛОВО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОЕДИНЕНИЙ ИНДИЯ НИЗШЕЙ СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ

Исследована кинетика образования соединений In(I) в расплавленной смеси $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ при контакте с металлическим индием. Рассчитана эффективная константа скорости образования InCl $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ при температуре 300°C . Определена энергия активации 21.4 кДж/моль , значение которой указывает на протекание процесса в режиме диффузионных ограничений. Синтезирован электролит, содержащий монохлорид индия для селективного выделения индия из сплава In—Sn , обеспечивающий снижение переноса металлов-примесей с анода на катод, что приводит к значительному повышению чистоты индия. Полученные результаты свидетельствуют об эффективности применения приготовленного таким образом расплавленного электролита для получения индия высокой степени чистоты.

ВВЕДЕНИЕ. Индий высокой чистоты обладает комплексом физико-химических свойств, благодаря которым его соединения применяют в электронной промышленности, в частности, в полупроводниковой технике, опто- и микроэлектронике [1—4]. Индий также используют в качестве акцепторной добавки, сообщающей германию и кремнию дырочный тип проводимости, для создания *n-p*-переходов [2]. Широкий спектр физических и электрических свойств полупроводниковых соединений на основе высокочистого индия позволяет применять их при производстве лазерных диодов [3], перестраиваемых инфракрасных источников [4], светодиодов на основе нитридов индия и галлия, таких как InGaAsN/GaAsN [5].

Прозрачные покрытия на основе оксида индия (ППОИ) обладают высокой прозрачностью в ИК- и в видимой областях спектра, а также высокой электропроводностью. Эти свойства позволяют создавать плоские жидкокристаллические (ЖК) мониторы, плазменные панели, органические диоды. Слои ППОИ используют в качестве токоподводов в оптических устройствах. По ним подается управляющий электрический сигнал, в результате которого устройство либо пропускает, либо не пропускает проходящий свет [6].

Способность генерировать электроэнергию под действием солнечной энергии в полупроводниковых устройствах получила название “солнечная энергетика” (СЭ), которая стала одной из самых быстроразвивающихся индустрий мира [6]. С помощью полупроводниковых соединений на основе индия CuInSe_2 и Cu(In,Ga)Se_2 созданы электрогенерирующие источники, обладающие КПД 15—20 %.

Покрытие на основе ППОИ позволяет создать “интеллектуальные” окна, которые в жарком климате могут не пропускать ИК-излучение внутрь помещения, обеспечивая прохладу или наоборот — не выпускать тепло наружу, меняя степень пропускания света. Использование таких стекол в широком повседневном применении, производство плоских ЖК-мониторов и солнечных элементов обеспечит перспективу долгосрочного спроса на индий. Дефицит индия в мире, который прогнозируют, на 2010 год составит 400 т [7].

Промежуточные β - и γ -фазы, а также твердые растворы индия, сплавы индия с оловом и другими металлами находят широкое применение в высокотехнологических отраслях промышленности в виде эвтектических сплавов индия, кадмия и висмута, а также в качестве γ -носителей в радиационных контурах, в качестве регулирующих стержней в ядерной технике, например, сплав In—Bi [4]. Сплавы индия с оловом ППОИ-52 применяют в полупроводниковой промышленности для изготовления прокатно-тянутых изделий [8], коррозионно-стойких припоев Sn—In—Ag [9]. Технологические сплавы индий—олово, а также индий, кадмий, висмут, отслужившие свой эксплуатационный срок, технический индий подвергают переработке с получением чистых исходных компонентов.

Разделение сплавов In—Sn на составные компоненты представляет актуальную задачу как в практическом, так и в теоретическом плане. Селективному анодному растворению сплава In—Sn в водных электролитах посвящен ряд теоретических работ [10—13]. При растворении сплава In—Sn более активный металл индий подвергается селективному растворению, сопровождаю-

шемуся фазовыми перегруппировками в поверхностном слое, что приводит к развитию поверхности [13]. Диаграмма состояния сплава In—Sn представляет собой непрерывный ряд твердых растворов [14]. Растворение металлов системы In—Sn, образующих промежуточные фазы, протекает с последовательным образованием в поверхностном слое β - и γ -фаз, обогащенных электроположительным компонентом оловом.

Фазы β и γ при анодном растворении проявляют скачкообразное изменение анодного и коррозионного поведения по достижении некоторого порогового состояния состава сплава [15]. Этот факт обуславливает существование порогового состава, перейдя через который, β - или γ -фаза скачком изменяет скорость анодного растворения. Особенностью электрохимических процессов в запороговой области состоит в том, что такие процессы обычно сопровождаются фазовыми превращениями в поверхностном слое твердого электрода, ведущим к образованию на электроде β - или γ -фазы, которые по кристаллической структуре и составу отличны от исходной.

Вышеперечисленные фазовые превращения отсутствуют при селективном растворении сплава In—Sn в расплавленных электролитах, образующих соединения индия в низших степенях окисления. Разделение сплава с использованием расплавленного электролита устраняет ограничения по отводу олова от межфазной границы в глубь сплава, а также фазовые превращения на поверхности олова. При растворении сплава In—Sn происходит ионизация индия с образованием соединений низших степеней окисления. Поскольку перенос тока осуществляется ионами индия со степенью окисления In(I) в расплавах $\text{In}[\text{InX}_4]$, то при пропускании 1 А·ч электричества на катоде выделяется 4.28 г индия, что в 3 раза больше по сравнению с водным электролитом, содержащем соединения трехвалентного индия (1.428 г).

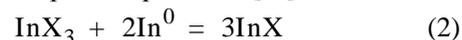
Согласно электронному строению атома индий имеет внешнюю электронную оболочку $5s^25p^1$, что обуславливает возможность образования индием двух степеней окисления: In^+ и In^{3+} . Соединения индия низших степеней окисления неустойчивы в водных растворах и склонны к реакции диспропорционирования:



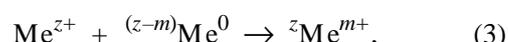
где X — Cl, Br, I, ClO_4 .

Одним из способов получения соединений

In(I) в растворах является взаимодействие металлического индия с растворами солей In(III) по реакции репропорционирования [16]:



или при анодной поляризации индия в растворах с малой активностью воды. Большое внимание исследователей уделяется изучению условий образования соединений низших степеней окисления индия [17], висмута [18], кадмия [19], меди [20], золота [21] и других металлов при анодном растворении либо при контакте металлов с раствором или расплавами их солей по реакции репропорционирования:



где Me^{z+} и Me^{m+} — ионы металла высшей и низшей степени окисления соответственно. Соединения индия низших степеней окисления представляют интерес для практики цветной металлургии, так как позволяют разделять компоненты, обладающие близкими физико-химическими свойствами. Невысокая температура плавления расплавленного монохлорида индия 223°C , низкое давление паров InCl и высокая удельная электропроводность 29.9 См^{-1} при температуре плавления позволяет применять InCl в качестве электролита для разделения сплава на исходные компоненты. Методом изучения удельной электропроводности соединений индия низших степеней окисления в расплавах [22] установлено, что перенос тока осуществляется наиболее подвижными катионами индия со степенью окисления +1. Стабилизация соединений In^+ в твердом и расплавленном состоянии осуществляется по кислотно-основному механизму Льюиса [23]. Согласно Льюису основание определяется как вещество, способное отдавать электронную пару другому веществу, называемому кислотой, с образованием ковалентной связи. А кислотные свойства приобретает вещество, способное образовывать ковалентную связь с основанием в результате присоединения принадлежащей ему пары электронов. Согласно данному определению, реакция монохлорида индия и трехвалентного индия представляют собой кислотно-основную реакцию:



В данной статье приведены результаты синтеза монохлорида индия, изучена кинетика растворения индия, олова и их сплавов в хлоридных расплавах. Для получения относительно низких

температур электролита использовали эвтектику состава (% мол.) $48.4 \text{ ZnCl}_2 + 51.6 \text{ NH}_4\text{Cl}$ с температурой плавления 180°C [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ. Целью данной работы является разработка эффективного процесса селективного разделения сплава ПОИ_н-52 (% мас.) $52\text{-In} + 48\text{-Sn}$ на составные компоненты в электролите, содержащем соединения индия низших степеней окисления, с получением индия высокой чистоты и высоким выходом по току. Полученный индий после разделения сплава InSn подвергали масс-спектральному анализу на приборе UG-9000. Изучение кинетики образования одновалентного индия в системе $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ проводили в вертикальном реакторе. Для исследования применяли индий марки Ин-00, хлористый аммоний марки ос.ч.-4-5. В опытах по изучению кинетики и равновесия реакции образования ионов одновалентного индия в реактор вносили смесь солей соответствующего состава. После плавления смеси солей реактор продували сухим аргоном и, не разгерметизируя систему, вводили металлический индий. Время погружения металлического индия в расплав считали началом протекания реакции образования In(I) . Хлористый цинк выполнял функцию растворителя при синтезе InCl . О концентрации образовавшихся продуктов (ионов In(I)) судили по количеству выделившегося водорода и убыли металлического индия. Исследования показали, что выделяющийся из реактора водород содержит также аммиак. Для удаления последнего газы пропускали через раствор 15 %-й соляной кислоты, водород над водой собирали в эвдиометр. Кинетику образования InCl рассчитывали по выделившемуся водороду, приведенному к нормальным условиям, сопоставляя с количеством растворившегося индия.

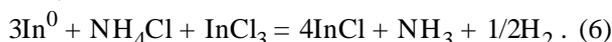
Опыты по разделению сплава индий—олово проводили в герметической ячейке из кварцевого стекла с хлорид-серебряным электродом сравнения. Потенциал измеряли на электродах из индия, олова или сплава, находящихся в контакте с расплавом $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ или $\text{InCl} + \text{ZnCl}_2$. Значение ЭДС регистрировали с помощью универсального вольтметра В7-21А с входным сопротивлением 10 МОм. Токоподвод к жидкометаллическим металлам осуществляли с помощью молибденового стержня, изолированного от контакта с расплавом алуновыми трубками. Установка была оборудована системой автоматической стабили-

зации температуры, измерение которой осуществляли с помощью хромель-алюмелевой термопары. Сплавы готовили из индия марки In-00 и олова ОВЧ-000 . После плавления смеси солей реактор продували сухим аргоном.

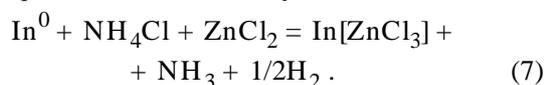
Для получения монохлорида индия применяют галогенирование металлического индия солями аммония [16]:



Скорость реакции взаимодействия металлического индия с NH_4Cl можно ускорить при введении в систему InCl_3 , что приводит к следующей реакции:



Еще большее возрастание скорости взаимодействия NH_4Cl с металлическим индием достигается при введении в систему галогенида цинка:

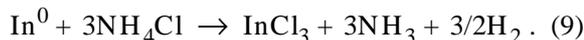


Изучению системы $\text{ZnCl}_2\text{—InCl}$ посвящены работы [25, 26], в которых методом термического анализа установлено образование трех соединений: InZnCl_3 , InZn_2Cl_5 , In_2ZnCl_4 . В изучаемой системе $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ хлорид цинка выполняет функцию растворителя.

Зависимость изменения концентрации монохлорида индия от времени при взаимодействии индия в системе $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ с хлористым аммонием приведена на рис. 1, а. Скорость образования InCl изучали при 260, 300, 325, 350 и 390°C . Данные об изменении концентрации InCl со временем τ использовали для расчета степени превращения индия α согласно реакции (7) по соотношению:

$$\alpha = q_{\text{In}}^0 / q_{\text{In}^+}^0 = V_{\text{H}_2} / V_{\text{H}_2}^0, \quad (8)$$

где α — отношение количества индия $q_{\text{In}^+}^0$, прореагировавшего за время τ , к исходному индию q_{In}^0 или к объему выделившегося водорода V_{H_2} за время τ к общему его объему при завершении реакции $V_{\text{H}_2}^0$. Ход кривых $\alpha\text{—}\tau$ (рис. 1, б) характеризует самоускорение реакции, что обусловлено взаимодействием металлического индия в изучаемой системе, кроме реакции (7), также в реакции:



Трихлорид индия взаимодействует с металлическим индием по реакции:

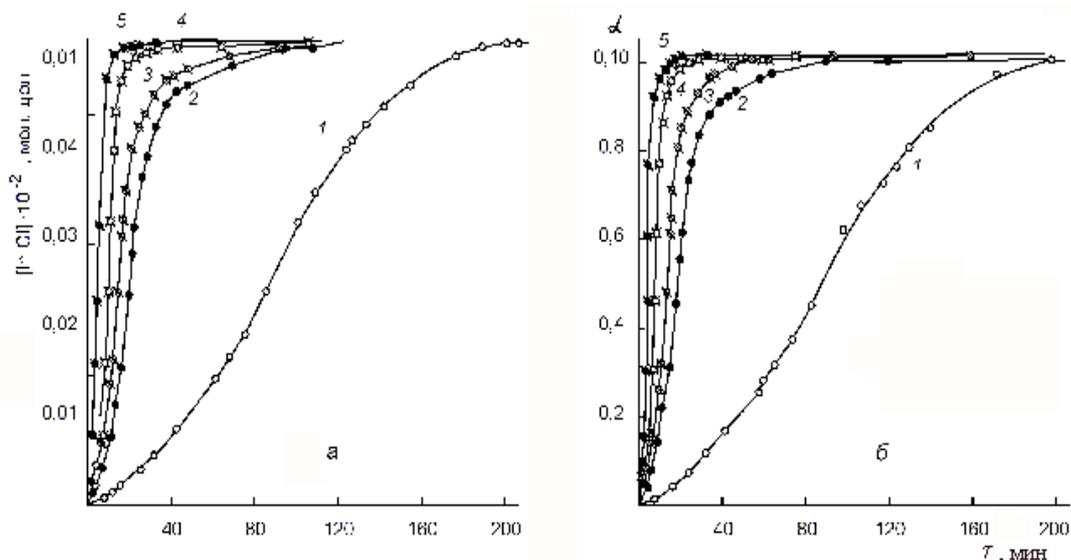


Рис. 1. Зависимость концентрации $[InCl]$ (а) и степени превращения In^0 в $InCl \alpha$ (б) от времени взаимодействия τ металлического индия с расплавом 48.4 % мол. $ZnCl_2$, 51.6 % мол. NH_4Cl при 260 (1), 300 (2), 325 (3), 350 (4) и 390 °C (5) в координатах $[InCl] - \tau$ (а), $\alpha - \tau$ (б).



с образованием монохлорида индия, который вступает в реакцию с трихлоридом, образуя комплексное соединение $In[InCl_4]$:



что согласуется с результатами работы [17]. Кривые $\alpha - \tau$ образования $InCl$ в системе $In^0 - ZnCl_2 - NH_4Cl$ приведены на рис. 1, б, из которого видно, что при температуре 260 °C в системе образуются соединения $InCl$. С повышением температуры скорость реакции увеличивается и сигмовидная форма кривой сохраняется. По-видимому, более выраженной сигмовидной форме кривой $\alpha - \tau$ соответствует больший вклад в растворение металлического индия по реакциям (9) и (11). При высоких температурах (350—390 °C) растворение индия протекает по реакции (7), что подтверждается кинетическими кривыми $lg[InCl] - \tau$.

На рис. 2 приведены данные в полулогарифмических координатах $lg[InCl] - \tau$, полученные по реакции (7), катализируемой хлористым цинком. Кривые укладываются на прямые с различными угловыми коэффициентами. Первый линейный участок относится к образованию ионов $In(I)$ также по реакции (7), описываемой кинетическим уравнением:

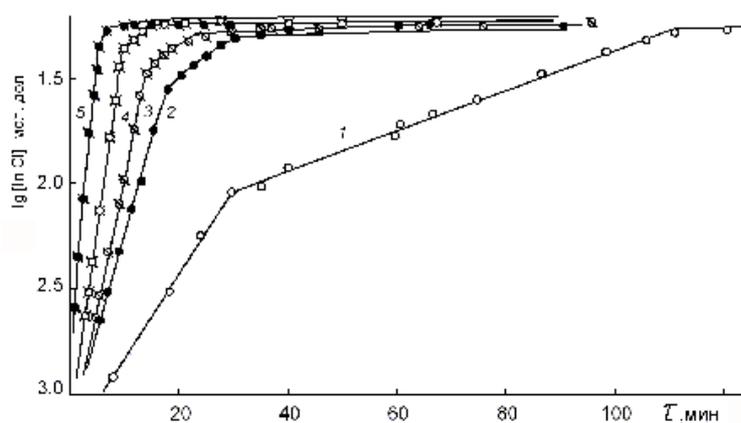


Рис.2. Зависимость логарифма концентрации $[InCl]$ от времени в системе In^0 48.4 % мол. $ZnCl_2$, 51.6 % мол. NH_4Cl при различных температурах: 1 — 260; 2 — 300; 3 — 325; 4 — 350; 5 — 390 °C.

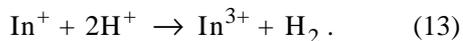
$$\frac{d[InCl]}{dt} = K_1 S_{In}[NH_4Cl]. \quad (12)$$

Эффективная константа скорости образования In^+ , равная при 260 °C $1.5 \cdot 10^{-3} c^{-1}$, с повышением температуры возрастает и при 390 °C достигает $9.9 \cdot 10^{-3} c^{-1}$. Появление второго участка на кинетических кривых мы связываем с образованием соединения $In[InCl_4]$ по реакции (11). При достижении в расплаве определенной концентрации $InCl$ и $InCl_3$ наблюдается кислотно-основное взаимодействие $InCl$ и $InCl_3$ по реакции (11). Константа

скорости образования комплекса $\text{In}[\text{InCl}_4]$ при 260°C равна $3.7 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$, а с повышением температуры возрастает до $11.4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ при 390°C . С увеличением температуры до 390°C со временем второй кинетический участок исчезает, что может свидетельствовать о полном превращении InCl_3 по реакции (10) в InCl . Поэтому равновесие реакции в системе $\text{In}^0\text{—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ при температуре выше 390°C полностью смещено в сторону образования InCl .

На основании температурной зависимости эффективных констант скоростей были вычислены эффективные энергии активации образования хлоридов индия. Из зависимости логарифма констант скорости K_1 образования InCl (I участок) и K_2 $\text{In}[\text{InCl}_4]$ (II участок) от обратной температуры рассчитали эффективную энергию активации E_{a1} для первого кинетического участка, которая оказалась равной 21.4 кДж/моль . Полученное значение E_{a1} указывает на протекание реакции образования InCl в диффузионной области. Для второго кинетического участка E_{a2} составляла 29.9 кДж/моль , что может служить доказательством образования $\text{In}[\text{InCl}_4]$ в области смешанной кинетики.

Одновалентный индий в водных электролитах образуется при анодной поляризации металлического индия в кислых растворах при концентрации ($\text{H}^+ = 0.01\text{—}0.20 \text{ M}$) или при взаимодействии In^0 с ионами трехвалентного индия по реакции репропорционирования в растворах с малой активностью воды. Эксперименты показали, что одновалентный индий имеет полосу поглощения в ультрафиолетовой области 210 нм и коэффициент экстинкции $\epsilon = 3.26 \cdot 10^{-4} \text{ л/моль}\cdot\text{см}$. При отключении анодной поляризации оптическое поглощение исчезает в течение $2\text{—}3 \text{ мин}$. В подкисленных водных растворах наиболее вероятен процесс окисления In^+ по реакции:



Синтезированный монохлорид индия по уравнению (5) исследовали методом оптической спектроскопии, данные которых приведены на рис. 3, спектр 1. Используемый метод прямой оптической регистрации продуктов окисления металлического индия позволяет обосновать механизм протекания процесса. Из проведенных данных видно, что максимум, полученный при исследовании кристаллов InCl , совпадает с максимумом в водных растворах, что составляет 210 нм . При синтезе монохлорида индия по ре-

акции (5) наблюдается максимум отражения 228 нм (рис. 3, спектр 2). На спектре отражения наблюдается плечо 265 нм , которое соответствует In(I) , находящемуся в закомплексованном состоянии $\text{In}[\text{InCl}_4]$.

Для селективного разделения сплава индий—олово электрохимическим методом необходимо определить значения электродных потенциалов компонентов сплава — индия и олова, а также самого сплава. Значение электродных потенциалов In и Sn используются для решения технологических задач, связанных с анодным выделением индия, а затем олова. Специфика исследований поведения компонентов исследуемого сплава состоит в том, что недостаточно изучить их общие свойства, а необходимо установить электрохимическое поведение каждого компонента сплава. На рис. 4 приве-

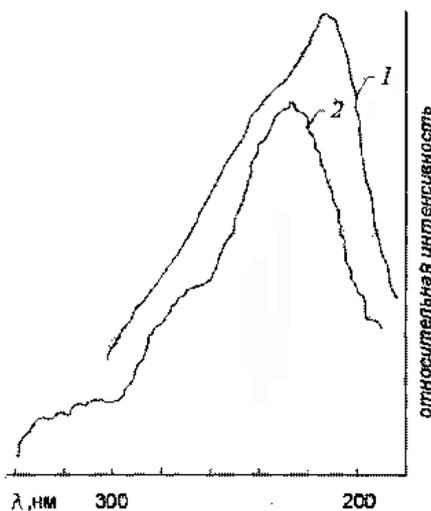


Рис. 3. Спектры электронного отражения монокристаллов индия (I), синтезированного по реакции (4) (II) и кристаллов индия (I), синтезированного по реакции (7) (2).

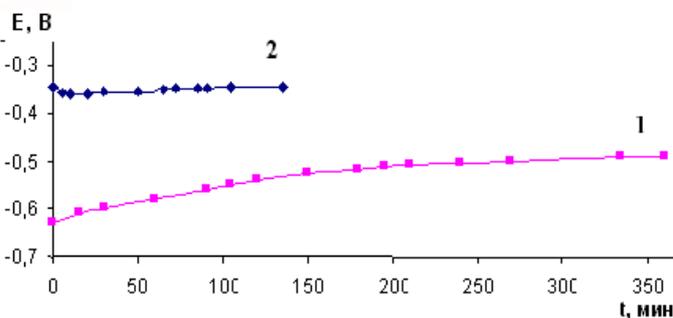


Рис. 4. Изменение потенциала металлического индия (I) и олова (2) в расплаве солей (% мол.) $\text{ZnCl}_2(48.4) + \text{NH}_4\text{Cl}(51)$ при температуре 300°C от времени контакта.

дены результаты изменения потенциала индия (кривая 1) в расплаве состава (% мол.): $45\text{ZnCl}_2 + 55\text{NH}_4\text{Cl}$ при температуре 300°C . Как показал эксперимент на индиевом электроде, наблюдается интенсивное выделение водорода по реакциям (5)—(7) при потенциале -0.63 V . Со временем потенциал электрода изменяется, что характерно для протекания трех параллельных реакций (5)—(7). Смещение потенциала электродов в положительную сторону до -0.490 V свидетельствует о том, что концентрация монохлорида индия интенсивно накапливается в электролитах, с сопутствующей реакцией комплексованием монохлорида индия с трихлоридом индия по реакции (11) по кислотно-основному механизму Льюиса. Олово в исследуемом электролите (кривая 2) в начальный период имеет потенциал -0.344 V , но через 10 мин он смещается до -0.360 V , что обусловлено, по-видимому, протеканием на поверхности процессов с образованием соединений олова с различной валентностью в хлоридных расплавах: Sn(I) , Sn(II) [27]. Со временем потенциал олова стабилизируется и длительное время составляет значение $E = -0.350\text{ V}$.

Синтезированный монохлорид индия в низкой степени окисления (InCl) использовали в качестве расплавленного электролита. Значения потенциалов при контакте индия с расплавленным монохлоридом индия приведены на рис. 4, кривая 1. Как видно из рисунка, начальный потенциал сплава индий—олово составлял -0.35 V с последующим смещением во времени в отрицательную сторону. Через 40 мин потенциал достигает значения -0.59 V с дальнейшим смещением в положительную область. Понижение потенциала связано с протеканием реакций (7), (14):



а также с комплексобразованием с компонентами расплава, вследствие чего потенциал сдвигается в отрицательную область. По истечении 3.5 ч потенциал сплава достигает постоянного значения, равно -0.35 V . Кинетика изменения потенциала сплава индий—олово в расплаве $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ приведена на рис. 4, кривая 2. Потенциал сплава (% мол.) In(52)—Sn(48) в расплаве составляет -0.11 V . На рис. 5 приведена зависимость потен-

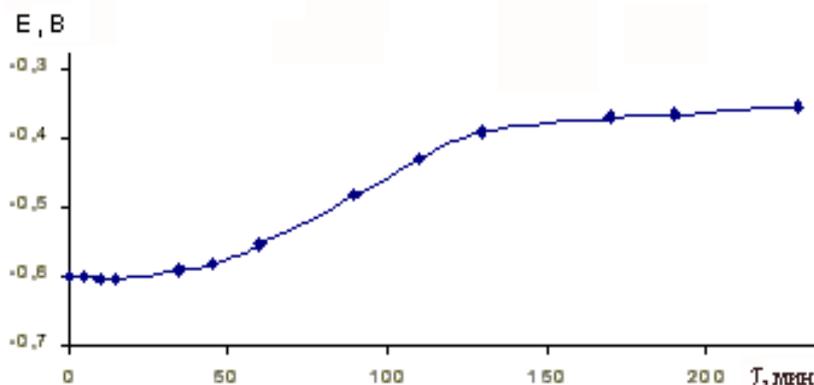


Рис. 5. Зависимость потенциала сплава (% мол.) In(52) + Sn(48) в солевом расплаве $\text{InCl} + \text{ZnCl}_2$.

циала индия (кривая 1) от времени. Значение потенциала индия (E) в начальный период исследования составило -0.445 V и в течение 2 ч практически не изменилось (в среднем -0.400 V).

Для получения технических параметров по разделению сплава необходимо знание процессов, протекающих на поверхности сплава In—Sn в расплаве $\text{InCl—ZnCl}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$.

Для определения константы равновесия (K_p) реакции (7) из полученных значений потенциала индия и олова в солевой смеси $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ рассчитали значение K_p при 573 K по уравнению [23]:

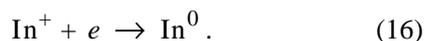
$$\lg K = \frac{RT \cdot 2.303}{nF} (E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}^0} - E_{\text{In}^+/ \text{In}^0}). \quad (15)$$

Полученная величина K_p , равная $2.04 \cdot 10^2$, имеет положительное значение и показывает, что равновесие реакции (7) полностью смещено в сторону образования соединения InZnCl_3 . Из полученных значений потенциалов индия и олова в расплавах можно сделать вывод, что при анодном растворении сплава In—Sn в электролит будут переходить ионы индия, а олово в электродном процессе не будет принимать участие, и, следовательно, будет накапливаться в анодном остатке сплава. Следовательно, электролизом в расплавах можно разделять сплавы In—Sn . При этом сплав In—Sn служит в качестве растворимого анода. Полученные результаты при электрохимическом рафинировании индия приведены в таблице. Как видно, содержание суммы примесей составляет $\Sigma\text{Mei} = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{—} 3.4 \cdot 10^{-4} \%$, а основного металла — индия отвечает $99.996 \text{—} 99.9997 \%$ мас. Результаты свидетельствуют о высокой эффективности электролитического разделения индий-оловянного сплава. В процессе анодного растворения ин-

Показатели разделения сплава индий—олово состава (% мол.) In(52) + Sn(48) в электролите (InZnCl₃)
(время электролиза $\tau = 6$ ч)

$T, ^\circ\text{C}$	$j, \text{mA/cm}^2$	$m_{\text{In}}, \text{г}$	Выход In по току (%) в расчете на		Содержание металлов-примесей в отграфинированном индии
			In ³⁺	In ⁺	
240	100	37.14	270.9	90.3	Sn $9.9 \cdot 10^{-5}$, Te $5.1 \cdot 10^{-5}$, P $9.1 \cdot 10^{-5}$, N $2.0 \cdot 10^{-5}$, Cu $1.1 \cdot 10^{-6}$, Fe $1.0 \cdot 10^{-6}$, Cd $2.8 \cdot 10^{-5}$, Zn $4.1 \cdot 10^{-5}$, As $5.0 \cdot 10^{-6}$, Hg $2.9 \cdot 10^{-6}$ $\Sigma \text{Mei} = 3.4 \cdot 10^{-4}$
250	200	81.43	296.9	99.0	Sn $9.1 \cdot 10^{-5}$, Te $4.1 \cdot 10^{-5}$, Pb $8.1 \cdot 10^{-5}$, Ni $1.0 \cdot 10^{-5}$, Cu $6.0 \cdot 10^{-6}$, Fe $1.1 \cdot 10^{-6}$, Cd $1.0 \cdot 10^{-5}$, Zn $3.1 \cdot 10^{-5}$, As $4.0 \cdot 10^{-6}$, Hg $2.1 \cdot 10^{-6}$ $\Sigma \text{Mei} = 2.8 \cdot 10^{-4}$
260	300	114.94	279.5	93.2	Sn $9.8 \cdot 10^{-5}$, Te $4.5 \cdot 10^{-5}$, Pb $9.7 \cdot 10^{-5}$, Ni $2.0 \cdot 10^{-5}$, Cu $2.9 \cdot 10^{-6}$, Fe $1.5 \cdot 10^{-6}$, Cd $1.9 \cdot 10^{-5}$, Zn $4.0 \cdot 10^{-5}$, As $4.0 \cdot 10^{-6}$, Hg $2.7 \cdot 10^{-6}$ $\Sigma \text{Mei} = 3.2 \cdot 10^{-4}$

дий переходит в расплав в виде соединения InZnCl₃. При электролизе на катоде протекает реакция катодного восстановления ионов In⁺ с образованием металлического индия:



При этом реализуются условия получения индия высокой чистоты в патенте [28]. Удельный расход электроэнергии составляет 0.30—0.35 кВт·ч/кг In⁰, в то время как в хлоридных водных электролитах он составляет 9 кВт·ч/кг In⁰.

РЕЗЮМЕ. Вивчено кінетику утворення сполук In(I) у розплавлених сумішах In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl при контактуванні з металевим індієм. Розраховано ефективну константу швидкості утворення InCl $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$ при температурі 300 °C. Визначено енергію активації 21.4 кДж/моль, яка свідчить про протікання процесу в режимі дифузійного обмеження. Синтезовано електроліт, утримуючий монохлорид індію для селективного вилучення індію зі сплаву In—Sn, забезпечує зниження переносу металів-домішок від аноду на катод, що приводить до значного підвищення чистоти індію. Одержані результати свідчать про ефективність застосування приготованого таким чином розтопленого електроліту для одержання індію високого ступеня чистоти.

SUMMARY. The kinetics of formation of In(I) compounds in the molten In⁰—ZnCl₂—NH₄Cl mixture in contact with metallic indium have been studied. The effective rate constant of InCl formation, $K_1 = 4.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, at 300 °C has been calculated. The activation energy has been determined to be 21.4 kJ/mol, which indicates the process to

occur under diffusion restriction conditions. An electrolyte containing indium monochloride for the selective isolation of indium from In—Sn alloy has been synthesized, which reduces impurity metal transfer from anode to cathode, which leads to a considerable increase in indium purity. The results obtained indicate the use of molten electrolyte prepared in this way for the production of high-purity indium to be effective.

1. *Девярых Г.Г., Яньков С.В.* // Высокочистые вещества. -1993. -№ 1. -С. 19—26.
2. *Беляев А.И., Жемчужина Е.А., Фирсанов Л.А.* Металлургия чистых металлов и элементарных полупроводников. -М.: Металлургия, 1969.
3. *Астахова А.П., Данилова Т.Н., Именкова А.Н.* // Физ. и техн. полупроводников. -2002. -36, № 11. -С. 1388—1392.
4. *Яценко С.П.* Индий. Свойства и применение. -М.: Наука 1987.
5. *Абрамов В.С., Маняхин Ф.И., Рыжков В.И.* // Приборы. -2002. -№ 10. -С. 44—47.
6. *Narrower M.* // Mining Ann. Rev. -2006. -№ 1. -Р. 34—40.
7. *Gelling R.* // Photon Inter. -The Photovoltaic Mag. -2006. -№ 7. -Р. 75—82.
8. *Бардин В.А., Матвеев В.С.* Сплавы индия (обзор литературы). -М.: Цветинформация, 1974.
9. *Коврига Ю.П., Ярцев М.Г., Бардин В.А.* // Защита металлов. -1979. -5, № 3. -С. 346—347.
10. *Бережная А.Г., Экелик В.В.* // Электрохимия. -1991. -27, № 5. -С. 655—661.
11. *Бережная А.Г., Экелик В.В., Комахидзе М.Г.* // Защита металлов. -1996. -32, №5. -С. 489—496.
12. *Экелик В.В., Комахидзе М.Г., Бережная А.Г.* // Там же. -1997. -33, № 4. -С. 384—388.

13. Пчельников А.П. // Там же. -2000. -**36**, № 5. -С. 489—493.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х т. / Под ред. Н.П. Лякишева. -М.: Машиностроение, 1996. -Т. 1.
15. Кондрашин В.Ю., Маршаков И.К. // Электрохимия. -1997. -**33**, № 9. -С. 1017—1022.
16. Козин В.Ф., Шека И.А. // Укр. хим. журн. -1975. -**41**, № 1. -С. 10—15.
17. Волков В.С., Козин В.Ф., Буряк Н.И. // Там же. -1983. -**49**, № 11. -С. 1123—1126.
18. Волков В.С., Буряк Н.И., Козин В.Ф. // Теорет. и эксперим. химия. -1991. -№ 3. -С. 311—316.
19. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Неорганич. материалы. -2006. -**42**, № 1. -С. 77—82.
20. Козин В.Ф., Омельчук А.А. // Изв. вузов. Цвет. металлургия. -2007. -№ 6. -С. 24—30.
21. Katti Kattesh V. // Proc. Indian Acad. Sci. Chem. Sci. -2000. -**113**, № 3. -P. 348—354.
22. Федоров П.И., Ловецкая Г.А. // Журн. неорганич. химии. -1971. -**16**, № 1. -С. 2952—2955.
23. Мейтис Л. Введение в курс химического равновесия и кинетики. -М.: Мир, 1984.
24. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических соединений в 2-х т. / Под ред. Н.К. Воскресенской. -М.;Л.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
25. Федоров П.И., Акчури Р.Х. Индий. -М.: Наука, 2000.
26. Кокоев А.Н., Малютин А.С., Шерешкова В.И. // Журн. прикл. химии. -1970. -**43**, № 3. -С. 683—685.
27. Новичков В.Ю. // Электрохимия. -1999. -**35**, № 6. -С. 7—10.
28. Пат. №79019 України (19) UA, (51) МПК (2006), С 22В 58/00. -Опубл. 10.05.2007. -Бюл. № 6. -С. 72.

Институт общей и неорганической химии им.В.И.Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 11.02.2010

УДК 541.13: 621.357

Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, И.Н. Зинь, С.А. Корний

ПРИНЦИПЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ: ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Для повышения коррозионной стойкости сплавов алюминия предложено проводить гомогенизацию поверхностных слоев анодным окислением в присутствии лигандов в составе раствора электролита. Сформулированы основные требования к лигандам и предложена схема превращений, протекающих в поверхностных слоях основной матрицы сплава алюминия и интерметаллида при анодной поляризации. Исследованы закономерности процесса анодного растворения сплавов в щелочных электролитах и показано участие лиганда в парциальных реакциях. Установлен факт отсутствия меди при гомогенизации поверхностных слоев после анодной обработки сплава Д16 в растворе дифосфатов.

Повышение коррозионной стойкости (КС) сплавов алюминия, в том числе и таких распространенных конструкционных материалов, как сплавы системы алюминий—медь (дуралюмины), продолжает оставаться актуальной задачей. К числу перспективных путей ее решения можно отнести применение новых ингибиторов коррозии, в том числе синергетического действия [1], новых типов защитных покрытий, в частности, оксидных, конверсионных либо лакокрасочных [2—4]. Весьма плодотворной представляется идея создания ингибирующих композиций в составе формирующегося покрытия непосредственно в процессе нанесения последнего [5]. Такой подход может быть реализован в предположении, что операция поверх-

ностной обработки алюминиевых сплавов (в частности, дуралюминов) приведет к снижению их гетерорезистивности, а ингибиторы коррозии включаются в состав защитной пленки в процессе ее формирования. Дальнейшее усиление защиты может быть достигнуто за счет нанесения покровных слоев полимерных или лакокрасочных покрытий, термодинамически совместимых с защитной пленкой.

Применение в качестве легирующих компонентов алюминиевых сплавов (СА) таких элементов, как магний, марганец, медь и кремний [6, 7] приводит к формированию интерметаллических соединений (ИМС) алюминия с легирующими элементами. По этой причине стратегия повышения

© Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, И.Н. Зинь, С.А. Корний, 2010