

СОДЕРЖАНИЕ

Электровосстановление смесей хлорида кобальта(II) и фторида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока <i>О. В. Волкова, В. В. Захаров, С. В. Плаксин, Е. А. Ильина, А. А. Панкратов</i>	443
Изучение механизма катодного восстановления ионов Dy(III) в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl <i>А. В. Новоселова, В. В. Смоленский, А. Л. Бове</i>	452
Фазовые равновесия в системе $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)_{\text{эвт}}-\text{CaF}_2$ <i>А. В. Руденко, А. А. Редькин, С. В. Першина, Е. А. Ильина, А. А. Катаев, П. Н. Черненко, Ю. П. Зайков</i>	461
К теории направленного затвердевания при наличии области фазового превращения <i>Д. В. Александров, И. Г. Низовцева, И. В. Александрова, А. А. Иванов, И. О. Стародумов, Л. В. Торопова, О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич</i>	469
Кластерно-ассоциатная модель вязкости фторида натрия в сопоставлении с моделью Френкеля <i>А. М. Макашева, В. П. Мальшев</i>	480
Формирование и энергия оборванных, малоугловых, межблочных границ с изменяющимся модулем и знаком вектора разориентировки в нанотонких пространственных диссипативных структурах гексагонального селена <i>В. Б. Малков, И. В. Николаенко, Г. П. Швейкин, В. Г. Пушкин, А. В. Малков, Б. В. Шульгин, О. В. Малков</i>	489
Экспериментальное исследование диаграммы плавкости системы LiF–MnCl ₂ <i>В. Н. Докучович, И. В. Корзун, Н. К. Ткачев</i>	498
Расчет поверхности ликвидус в бинарных солевых смесях NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений <i>А. Г. Давыдов, Н. К. Ткачев</i>	508
Структурные характеристики малой группы зафиксированных частиц и максимальная плотность случайной упаковки жестких сфер <i>А. Б. Шубин</i>	521
Термодинамическая оценка образования высокоэнтропийного сплава Al–Nb–Ti–V–Zr <i>Ю. А. Митюшова, А. Ф. Гибадуллина, Е. М. Жилина, А. С. Русских, С. А. Красиков</i>	532
Вязкость расплавов InBi–Pb <i>В. В. Филиппов, К. Ю. Шуняев</i>	541
Хохлову Владимиру Антоновичу – 80 лет	548
Зиниграду Михаилу Иосифовичу – 75 лет	549

CONTENTS

Electroreduction of cobalt(II) chloride and cobalt(II) fluoride mixtures in a heat activated battery <i>O. V. Volkova, V. V. Zakharov, S. V. Plaksin, E. A. Il'ina, A. A. Pankratov</i>	443
Study of the mechanism of the cathodic reduction of Dy(III) ions in fused 3LiCl–2KCl eutectic <i>A. V. Novoselova, V. V. Smolenski, A. L. Bovet</i>	452
Phase equilibria in $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)_{\text{eut}}-\text{CaF}_2$ system <i>A. V. Rudenko, A. A. Red'kin, S. V. Pershina, E. A. Il'ina, A. A. Kataev, P. N. Chernenkiy, Yu. P. Zaykov</i>	461
On the theory of directional solidification with a phase transformation domain <i>D. V. Alexandrov, I. G. Nizovtseva, I. V. Alexandrova, A. A. Ivanov, I. O. Starodumov, L. V. Toropova, O. V. Gusakova, V. G. Shepelevich</i>	469
Cluster and associate model of viscosity of sodium fluoride in comparison with Frenkel model <i>A. M. Makasheva, V. P. Malyshev</i>	480
Forming and energy of wrapped, low-type, inter-block borders with variable module and sign of the distortization vector in nanotile spatial distributive structures of the heat-type <i>V. B. Malkov, I. V. Nikolaenko, G. P. Shveykin, V. G. Pushin, A. V. Malkov, B. V. Shul'gin, O. V. Malkov</i>	489
An experimental study of the LiF–MnCl ₂ phase diagram <i>V. N. Dokutovich, I. V. Korzun, N. K. Tkachev</i>	498
Calculation of the liquidus in NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF and NaCl–CsCl binary salt mixtures of the eutectic type based on thermodynamic perturbation theory <i>A. G. Davydov, N. K. Tkachev</i>	508
Structural characteristics of a small group of fixed particles and the maximum density of random packing of hard spheres <i>A. B. Shubin</i>	521
Thermodynamic evaluation of the formation of a high-entropy alloy Al–Nb–Ti–V–Zr <i>Yu. A. Mityushova, A. F. Gibadullina, E. M. Zhilina, A. S. Russkih, S. A. Krasikov</i>	532
Viscosity of InBi–Pb melts <i>V. V. Filippov, K. Yu. Shunyaev</i>	541
To the anniversary of Khokhlov V.A.	548
To the anniversary of Zinigrad M.I.	549

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II) И ФТОРИДА КОБАЛЬТА(II) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2020 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, С. В. Плаксин^а,
Е. А. Ильина^а, А. А. Панкратов^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: olga@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 29.05.2019 г.

После доработки 13.06.2019 г.

Принята к публикации 27.06.2019 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока (ТХИТ), содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$. Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что использование смесей вместо индивидуальных галогенидов кобальта позволяет стабилизировать разрядные характеристики и понизить температуру разряда элемента ТХИТ. Показано, что процесс восстановления Co^{2+} до металла Co^0 протекает в условиях контроля диффузии.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, хлорид кобальта, фторид кобальта

DOI: 10.31857/S0235010620030111

ВВЕДЕНИЕ

Основным преимуществом термоактивируемых химических источников тока (ТХИТ) перед другими видами генераторов электрической энергии является возможность обеспечения высокой удельной мощности в широком диапазоне температур окружающей среды [1–10]. Поэтому разработчики новых ТХИТ стремятся снизить массогабаритные параметры своих изделий, сохранив или улучшив при этом их электрические характеристики. Возможным способом решения этой задачи является снижение температуры разряда ТХИТ, что позволяет уменьшить количество нагревательных реагентов. В разрабатываемых нами ТХИТ с Li–В анодом, интервал рабочих температур, как правило, лежит в диапазоне 550–650°C [11, 12]. Данный температурный режим определяется свойствами положительного электрода и мощностью, снимаемой с элемента ТХИТ. В связи с этим, возникла потребность в поиске новых катодных материалов с более низким диапазоном рабочих температур, не уступающих по разрядным характеристикам своим предшественникам. Наше внимание привлекли галогениды кобальта: CoCl_2 и CoF_2 . Их электрическая емкость сопоставима с исследованными нами ранее галогенидами никеля и хрома (емкость токообразующей реакции $\text{CoX}_2 + 2e^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{X}^-$, 0.41 и 0.55 А · ч/г для CoCl_2 и CoF_2 соответственно). В то же время, значения температур точек невариантного равновесия в системах содержащих соли кобальта, как правило, значительно ниже, чем в системах с используемыми нами ранее солями никеля и хрома. Так, например, в двойных системах эвтектического типа $\text{NiF}_2\text{--LiF}$, $\text{CoF}_2\text{--LiF}$ и перитектического типа $\text{NiCl}_2\text{--LiCl}$, $\text{CoCl}_2\text{--LiCl}$ температуры

нонвариантных точек составляют 868, 700 и 630, 522°C соответственно [13–16]. Помимо этого, при восстановлении смесей $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$ в составе литиевого ТХИТ, возможно образование эвтектики галогенидов лития (LiCl--30LiF , мол. %) с температурой плавления 488°C. Наличие жидкой фазы в зоне катодной реакции должно снизить диффузионные затруднения по доставке активных компонентов.

Цель настоящей работы – изучить разрядные характеристики и процесс восстановления катодных смесей $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$, в температурном интервале 450–550°C.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки “ч. д. а.”. Исходные навески галогенидов кобальта(II) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помешались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий – борный композит с содержанием бора 24 мас. % [17]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития $22\text{LiF--31LiCl--47LiBr}$ (мол. %) с температурой плавления 430°C, загущенную $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргонном боксе.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония) с использованием CuK_α излучения в диапазоне брегговских углов 2θ от 10° до 85° с шагом 0.02°.

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур 35–650°C, скорость нагрева/охлаждения 10°C/мин. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции Zahner IM6.

Морфологию продуктов восстановления катода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с безазотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм (2.5 нм с катодом LaB_6).

Потенциодинамические кривые снимали на двухэлектродной ячейке при помощи потенциостата/гальваностата Model 263A. Площадь рабочего электрода составляла 0.07 см². В качестве противоэлектрода использовали таблетку Li–В композита площадью 2.3 см². Поляризация противоэлектрода не превышала 10 мВ. Малая величина поляризации противоэлектрода позволяет использовать его в качестве электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами было проведено исследование разрядных характеристик элементов ТХИТ с катодными материалами на основе смесей $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$ в температурном интервале 450–550°C. Из полученных данных следует, что в диапазоне плотностей тока от 0.25 до 1.5 А/см² (в расчете на поверхность исходного катода), рассматриваемые катодные материалы позволяют снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 480°C. Оптимальный состав катодной смеси зависит от температуры и плотности тока разряда, и варьируется в диапазоне 20–30 мас. % CoF_2 . Так, для 480°C, оптимальным является

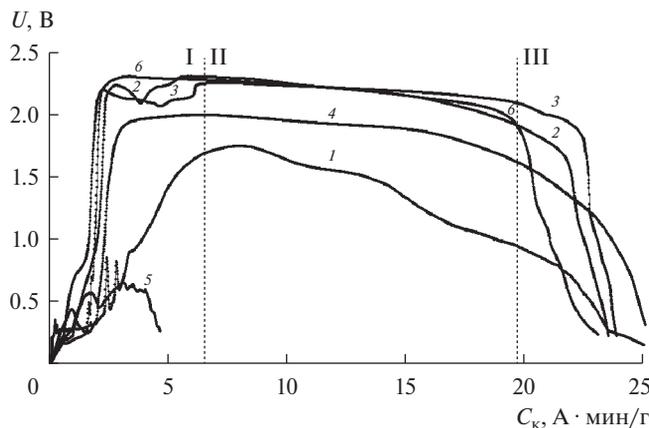


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ: 1 – Li–В/CoCl₂; 2 – Li–В/CoCl₂–CoF₂ (20 мас. %); 3 – Li–В/CoCl₂–CoF₂ (30 мас. %); 4 – Li–В/CoCl₂–CoF₂ (90 мас. %); 5 – Li–В/CoF₂; 6 – Li–В/CoCl₂–LiF (11.5 мас. %). Плотность тока разряда 0.5 А · см⁻²; T_{разряда} = 480°С. Удельная емкость рассчитана на массу активных компонентов катода (CoCl₂, CoF₂).

состав CoCl₂–CoF₂ (30 мас. %) (рис. 1). Следует отметить, что в этих условиях, разрядные кривые, полученные при плотностях тока ниже 0.5 А/см², теряют свою стабильность (кривая 1, рис. 2), что может быть связано с изменением состава и морфологии катода в процессе его восстановления. Для катодных смесей с содержанием CoF₂ менее 70 мас. %, начальный участок разрядных кривых также является нестабильным (участок I, рис. 1). Мы предположили, что вид разрядных кривых определяется соотношением галогенидов лития в продуктах восстановления катода. При разряде используемой нами конструкции элементов ТХИТ, граница катодной реакции смещается от сепаратора вглубь катода (рис. 3). На участке I (рис. 1) происходит формирование зоны катодной реакции. Подвод носителей заряда в зону реакции осуществляется через формирующийся слой восстановленного катода. Поэтому, продукты восстановления при рабочих температурах должны обладать достаточно высокой проводимостью. Электронную проводимость способен обеспечить металлический кобальт, образующийся в процессе восстановления катодной смеси. А высокую проводимость по ионам лития, в интересующем нас температурном интервале, может реализовать расплав галогенидов лития эвтектического состава. При нехватке в продуктах восстановления LiF, эвтектический состав не образуется, и доставка ионов Li⁺ в отсутствие расплавленной фазы затруднена. Для проверки этого предположения мы провели разряд элемента ТХИТ с катодной смесью CoCl₂–LiF (11.5 мас. %) (кривая 6, рис. 1), что соответствует расчетному соотношению галогенидов лития при восстановлении смеси CoCl₂–CoF₂ (20 мас. %). Полученная разрядная кривая характеризуется гладким начальным участком, это позволяет утверждать, что в начале формирования зоны катодной реакции преимущественно протекает реакция $\text{CoCl}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{LiCl}$. В процессе смещения верхней границы зоны реакции вглубь катода, доставка к ней ионов Li⁺ становится энергетически более затратной, чем восстановление фторида кобальта в более близких к сепаратору слоях катода ($\text{CoF}_2 + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co} + 2\text{LiF}$). Появление в зоне реакции, наряду с LiCl, фторида лития ведет к образованию расплава галогенидов лития, что в свою очередь облегчает доставку ионных носителей заряда

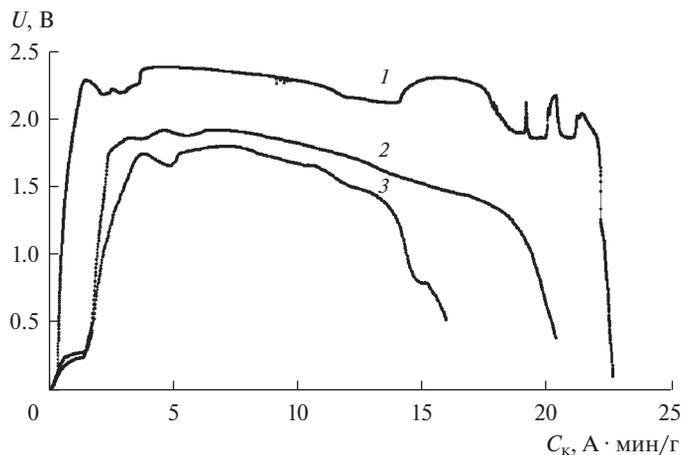


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ Li-V/CoCl₂-CoF₂ (30 мас. %). Плотность тока разряда: 1 – 0.25; 2 – 1; 3 – 1.5 A · см⁻². T_{разряда} = 480°C.

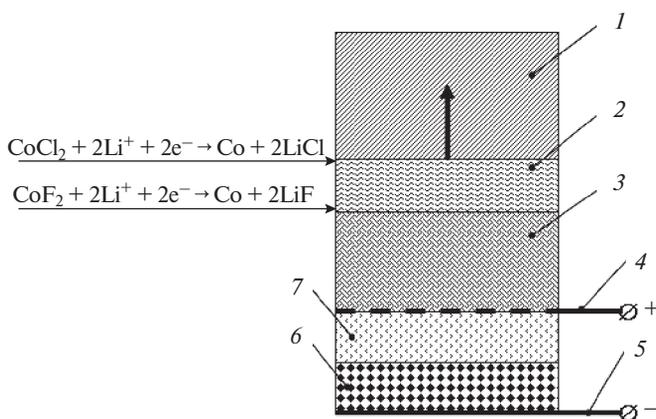


Рис. 3. Схема разряжаемого элемента ТХИТ: 1 – исходный катодный материал; 2 – зона катодной реакции; 3 – продукты восстановления катода; 4 – катодный токоотвод; 5 – анодный токоотвод; 6 – анодный материал; 7 – сепаратор.

к верхней границе зоны катодной реакции, и ее дальнейшему продвижению вглубь катода. Наряду с этим, так же возможно частичное растворение в образовавшемся расплаве галогенидов кобальта и снижение температуры плавления расплава.

На участке II (рис. 1) устанавливается баланс между протекающими катодными реакциями, и процесс восстановления принимает квазистационарный характер с фиксированной шириной зоны реакции, формируя разрядное плато.

Следует отметить, что замена CoF₂ на LiF ведет к уменьшению продолжительности разрядного плато и снижает удельную емкость катода, за счет присутствия в нем компонента не участвующего в электрохимической реакции.

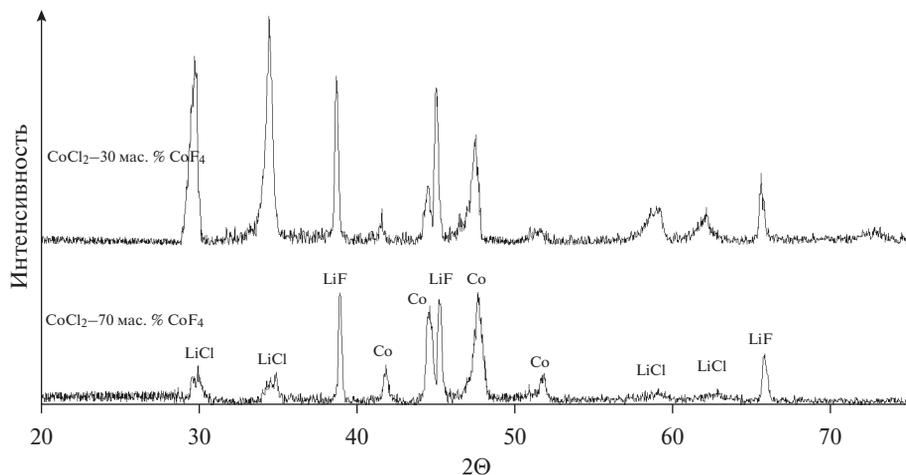


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления катодных смесей $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$.

Исследование состава продуктов восстановления катода с помощью рентгенофазового анализа показало, что образцы содержали две модификации металлического кобальта ($\alpha\text{-Co}$ — низкотемпературная модификация кобальта с гексагональной структурой, $\beta\text{-Co}$ — высокотемпературная модификация кобальта с кубической структурой) и галогениды лития LiCl , LiF (рис. 4). Энергодисперсионный анализ позволил установить, наличие в образцах от 2.5 до 3.5 ат. % LiBr . Присутствие этой фазы свидетельствует о том, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит диффузия галогенидов лития из сепаратора в катод. Топология LiBr аналогична расположению LiCl в образце. Поэтому мы предполагаем образование твердых растворов LiCl--LiBr . В пользу этого предположения так же говорит и уширение линий LiCl на дифрактограммах продуктов восстановления катодных смесей. Диффузионные процессы на границе катод | сепаратор, не оказывают существенного влияния на состав и свойства электролита.

ДСК кривые исследуемых образцов содержат один пик (рис. 5). Мы относим его к процессу плавления смеси галогенидов лития и кобальта. С ростом концентрации фторидной составляющей, наблюдается незначительное смещение экстремума в область более низких температур. Так, например, для состава $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$ (30 мас. %) величина экстремума составляет 472 и 457°C, для кривой нагрева и охлаждения, соответственно.

РЭМ исследования продуктов катодной реакции показали, что солевая фракция покрывает формирующуюся в процессе разряда матрицу из металлического кобальта. Морфология матрицы зависит от величины тока разряда элемента ТХИТ (рис. 6). При токах более $0.25 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ наблюдается уплотнение дендритной структуры и образование конгломератов. Очевидно, конгломератная структура, обладающая большей дисперсностью, менее подвержена пассивации, что позволяет обеспечить более стабильные разрядные характеристики.

Для уточнения лимитирующей стадии процесса восстановления катода был использован хроновольтамперометрический метод. Съемка потенциодинамических кривых проводилась при температуре 480°C, скорость развертки (ν) варьировалась от 5 до 200 мВ/с, смещение потенциала от НРЦ $\pm 1 \text{ В}$. В качестве рабочего электрода были использованы смеси $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$. Пять первых циклов использовались для формирования поверхности рабочего электрода и исключались из дальнейшего анализа.

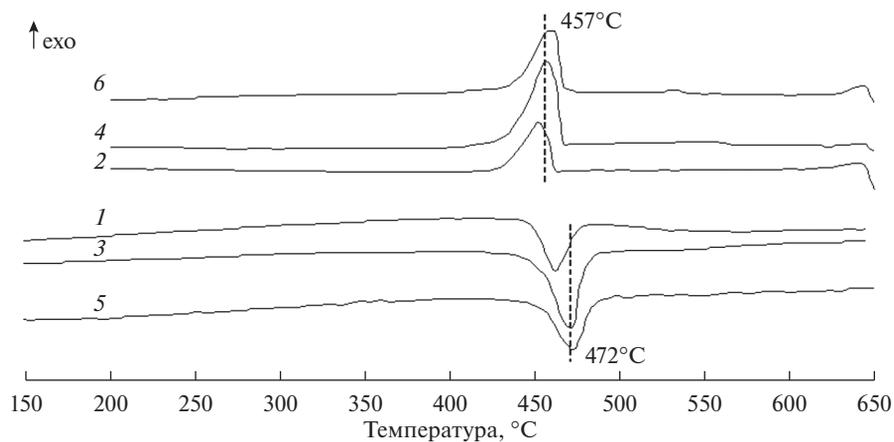


Рис. 5. ДСК кривые продуктов восстановления катодных смесей: 1, 2 – $\text{CoCl}_2\text{-CoF}_2$ (80 мас. %); 3, 4 – $\text{CoCl}_2\text{-CoF}_2$ (30 мас. %); 5, 6 – $\text{CoCl}_2\text{-LiF}$ (11.5 мас. %) (плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$).

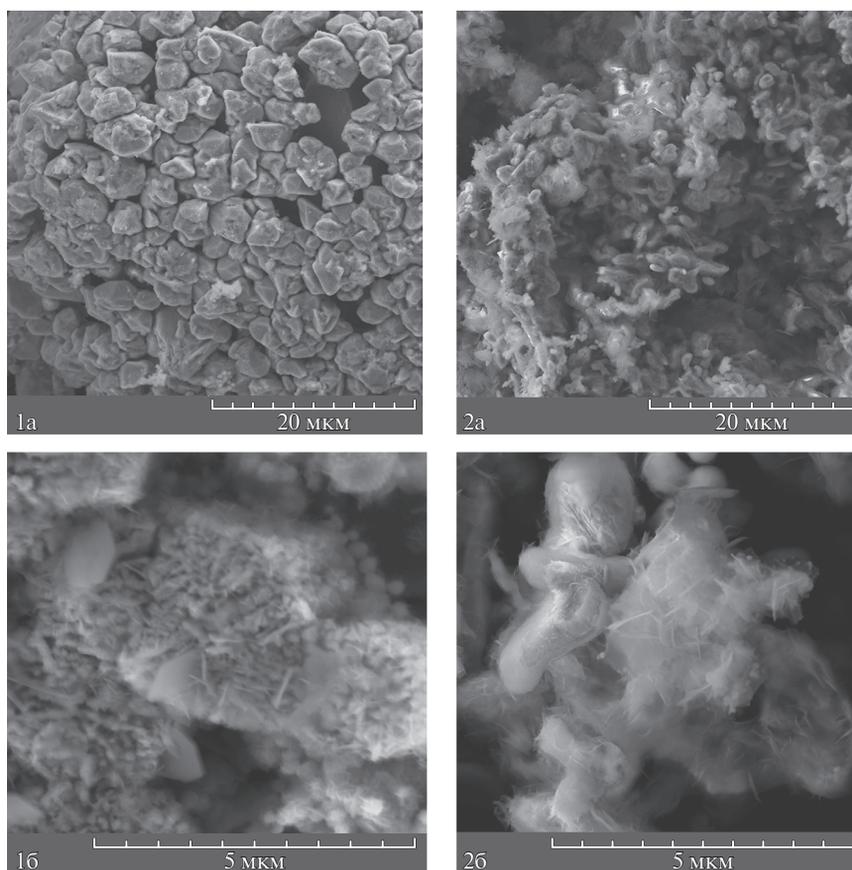


Рис. 6. РЭМ отмытых в дистиллированной воде продуктов катодной реакции элементов ТХИТ полученные при разряде разной плотностью тока: 1 – 1; 2 – $0.25 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$; $T_{\text{разряда}} = 500^\circ\text{C}$.

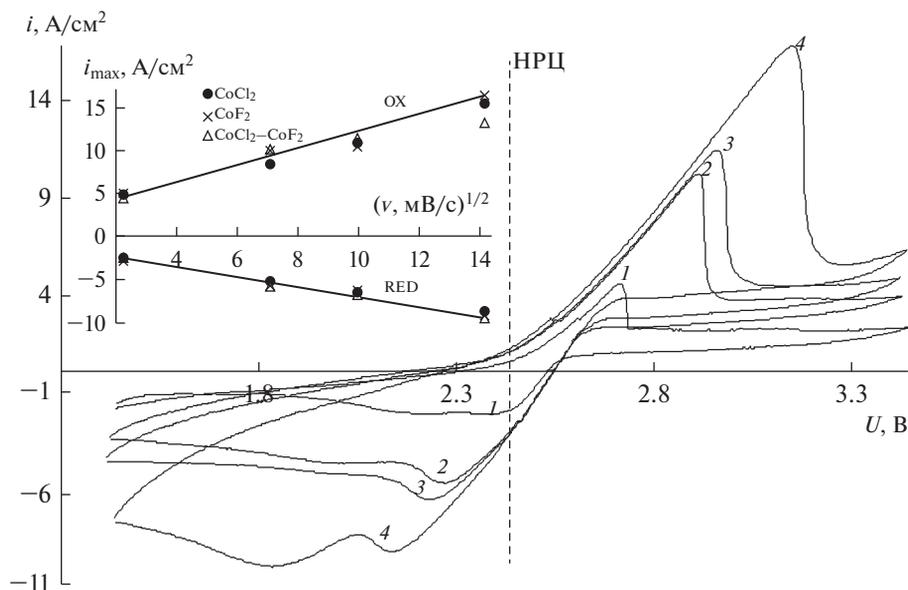


Рис. 7. Циклические вольтамперные кривые, снятые на электроде – $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$ (30 мас. %); скорость развертки: 1 – 5; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200 мВ/с; врезка: зависимости плотности тока анодного и катодного пика от скорости развертки потенциала.

Полученные данные свидетельствуют о том, что характер потенциодинамических кривых не зависит от состава смесей. Типичные циклические вольтамперные кривые представлены на рис. 7. Уширение катодного пика, обусловлено увеличением дисперсности поверхности рабочего электрода в процессе роста дендритов металлического кобальта. Линейная зависимость тока пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала говорит о том, что электрохимическая реакция протекает в режиме диффузионной кинетики.

Мы считаем, что окисление металлического кобальта сопровождается пассивацией его поверхности солевой пленкой образовавшегося хлорида кобальта, препятствующей доставке аниона к зоне анодной реакции. Соотношение исходных компонентов смесей рабочего электрода не влияет на концентрацию катионов кобальта в зоне катодной реакции. Лимитирующей стадией процесса восстановления Co^{2+} является доставка катионов лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$. Установлено, что рассматриваемые катодные материалы позволяют снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 480°С. Восстановление смесей $\text{CoCl}_2\text{--CoF}_2$ сопровождается образованием расплава галогенидов лития и кобальта, способствующих облегчению доставки катиона лития в зону электродной реакции. В процессе разряда элементов ТХИТ наблюдается диффузия электролита в катодную область. Однако это не приводит к существенной деградации сепаратора. Продукты восстановления исследуемых катодных материалов содержат металлический кобальт, образующий дендритную структуру. Дисперсность и морфо-

логия дендритов определяется плотностью тока разряда и не чувствительна к соотношению компонентов исходной катодной смеси. Электродная реакция протекает в режиме диффузионной кинетики.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guidotti R.A., Masset P. // *J. Power Sources*. 2006. **161**. P. 1443–1449. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.037>
2. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока: Справочник. Изд.: МЭИ, 2003.
3. Кукоз Ф.И., Труш Ф.Ф., Кондратенков В.И. Тепловые химические источники тока. Изд. Ростовского университета. 1989.
4. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
5. Nelson P.A. Advanced High-Temperature Batteries // *J. Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology: Part IIIa: FeS₂ cathode material // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
7. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology: Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
8. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
9. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
10. Masset P.J. // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
12. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of Chromium(III) Chloride and Molybdenum(VI) Oxide Mixtures in a Thermally Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
13. Seifert H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chemie*. 1961. Bd.307. P. 137–144.
14. Ольховская Л.А., Икрами М.Б., Николаева Т.А., Грачева И.Ю. // *Журн. неорган. химии*. 1989. **34**. № 4. С. 1009.
15. Петров С.В., Ольховая Л.А., Икрами Д.Д., Федоров П.П., Соболев П.П. Исследование систем LiF–NiF₂, NaF–NiF₂, CoF₂–NiF₂ // *Журн. неорган. химии*. 1989. **34**. № 3. С. 762–765.
16. Голубева М.С., Медведев Б.С. Тройная взаимная система из хлоридов и сульфатов лития и никеля // *Журн. неорган. химии*. 1962. **7**. № 2. С. 2600–2603.
17. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603. 2010.

ELECTROREDUCTION OF COBALT(II) CHLORIDE AND COBALT(II) FLUORIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, S. V. Plaksin¹, E. A. Pina¹, and A. A. Pankratov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

Discharge characteristics of the heat activated battery with CoCl₂–CoF₂ mixtures as a cathode material has been investigated. Composition and morphology of reduction products of the cathode materials have been determined. It was found that the use of mixtures instead of individual cobalt halides allows to stabilize the discharge characteristics and decrease of the discharge temperature of electrochemical cell. It was shown that the reduction process of Co²⁺-ions to metal Co⁰ occurs under the conditions of diffusion control.

Keywords: thermally activated chemical current sources, cathode, cobalt chloride, cobalt fluoride

REFERENCES

1. Guidotti R.A., Masset P. // *J. Power Sources*. 2006. **161**. P. 1443–1449. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.05.037>

2. Korovin N.V., Skundin A.M. *Electrochemical Power Sources, Handbook*. Moscow Institute of High-Power Engineering. 2003. [In Russian].
3. Kukoz F.I., Trush F.F., Kondratenkov V.I. *Thermally activated batteries*. Izd. Rostov. Univ. 1989. [In Russian].
4. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
5. Nelson P.A. *Advanced High-Temperature Batteries* // *J. Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology: Part IIIa: FeS₂ cathode material // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
7. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated (“thermal”) battery technology: Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *J. Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
8. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
9. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
10. Masset P.J. // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
12. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of Chromium(III) Chloride and Molybdenum(VI) Oxide Mixtures in a Thermally Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
13. Seifert H.-J. // *Z. Anorg. Allg. Chemie*. 1961. Bd.307. P. 137–144.
14. Ol'khovaya L.A., Ikrami M.B., Nikolaeva T.A., Gracheva I.Yu. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1989. **34**. № 4. P. 566–568.
15. Petrov S.V., Ol'khovaya L.A., Ikrami D.D., Fedorov P.P., Sobolev B.P. Research of systems LiF–NiF₂, NaF–NiF₂, CoF₂–NiF₂ // *Russian J. Inorg. Chem.* 1989. **34**. № 3. P. 425–427.
16. Golubeva M.S., Medvedev B.S. Triple mutual system of chlorides and sulfates of lithium and nickel // *Russ. J. Inorg. Chem.* 1962. **7**. № 2. P. 2600–2603.
17. Zakharov V. V. Sposob izgotovleniya litij-bornogo kompozita i reactor [The method of preparation lithium-boron composite and reactor]. Patent RF no 2395603, 2010. [In Russian].

УДК 541.135

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА КАТОДНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ Dy(III)
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ 3LiCl–2KCl**© 2020 г. А. В. Новоселова^{a, b, *}, В. В. Смоленский^{a, b}, А. Л. Бове^{a, b}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: alena_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 29.04.2020 г.

После доработки 11.05.2020 г.

Принята к публикации 23.05.2020 г.

Электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) на инертном молибденовом электроде в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl в интервале температур 723–843 К в инертной атмосфере. На циклической вольтамперограмме в исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется один катодный пик тока при потенциале -3.19 ± 0.11 В и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале -2.95 ± 0.11 В относительно хлорного электрода сравнения. Следовательно, процесс восстановления протекает по реакции $Dy^{3+} + 3e \rightarrow Dy$. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика тока смещается в отрицательную область с увеличением скорости сканирования, а ток катодного пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации. Установлено, что увеличение скорости сканирования приводило к закономерному возрастанию необратимости катодного процесса. Число электронов (n) реакции восстановления ионов Dy(III) определяли методом квадратно-волновой вольтамперометрии. Рассчитанное значение равно: $n = 2.93 \pm 0.05$. Согласно теории циклической вольтамперометрии катодный процесс восстановления протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда. Методом хронопотенциометрии при нулевом токе определена зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy от температуры. Экспериментальные значения описываются линейным уравнением: $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007$ В. Рассчитаны изменение условной стандартной энергии Гиббса, энтальпии, энтропии реакции образования трихлорида диспрозия из элементов в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl и коэффициент активности DyCl₃.

Ключевые слова: диспрозий, трихлорид диспрозия, расплавленные соли, электрохимические характеристики катодного процесса, термодинамика образования трихлорида диспрозия

DOI: 10.31857/S0235010620050102

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные соли являются перспективной средой в технологии получения высокочистых металлов [1], в частности редкоземельных, обладающих рядом уникальных физических и химических свойств. Основными методами получения индивидуальных редких металлов являются электролиз и металлотермия. Производство и по-

требление редких элементов зачастую опережает темпы появления надежных справочных данных по термодинамическим и другим физико-химическим характеристикам редких металлов и их соединений. Термодинамические характеристики, с одной стороны, являются необходимой предпосылкой создания теоретических основ электрохимических процессов разделения, рафинирования и получения редкоземельных металлов, их оптимизации и совершенствования. С другой стороны, служат фундаментом и критерием правильности представлений о механизмах взаимодействия металлов и их соединений с солевой средой.

За последние годы открыта новая область использования расплавленных солей, их возможное применение для процессов пирохимической очистки основных компонентов ядерного топлива (U, Pu) от продуктов деления. Концепция разделения и трансмутации рассматривается в настоящее время как эффективный способ снижения активности радиоактивных отходов. Пирохимические методы разделения имеют ряд преимуществ по сравнению с гидрометаллургическими процессами, главными из которых являются высокая радиационная стойкость солевых расплавов и возможность регенерации отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с малым временем охлаждения [2–4].

Электрохимические методы, такие как электролиз, электрорафинирование или восстановительная экстракция используются в пирохимических процессах для разделения компонентов. Наиболее известным из них является переработка металлического топлива реактора EBR-II [5]. В этом процессе отделение актинидов от продуктов деления осуществляется электрохимическим методом. Уран осаждают на твердый металлический катод, а плутоний и минорные актиниды (МА) – на жидкий кадмиевый электрод [6].

Регенерация ОЯТ также может быть осуществлена методом восстановительной экстракции на жидких катодах [7] или электрохимически с использованием твердых активных электродов [8].

В литературе имеются немногочисленные сведения об электрохимическом поведении соединений диспрозия в расплавленных солях. В [9] изучены электронные спектры поглощения трехвалентного самария, диспрозия, гольмия и эрбия в ряду от LiCl до CsCl. Показано, что в расплавах происходит образование комплексных группировок $[LnCl]_6^{3-}$. Исследовано электрохимическое поведение ионов Dy(III) в хлоридных и фторидных расплавах на активных твердых электродах [10–12]. Установлено, что электродные процессы протекают с деполяризацией с образованием интерметаллических соединений разного состава. В работе [13] изучено электровосстановление ионов Dy(III) в расплаве 3LiCl–2KCl на инертном W и активном Al электродах. Установлено, что на инертном электроде процесс протекает в две последовательные стадии, а на активном электроде – в одну стадию с деполяризацией.

Целью данной работы является изучение механизма электрохимического восстановления ионов диспрозия(III) в расплавленной эвтектике 3LiCl–2KCl и расчет термодинамических характеристик исследуемого процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали LiCl (Aldrich > 99.99%), KCl (99.9% квалификация “х. ч.”). Безводный трихлорид диспрозия синтезировали непосредственно конверсией его оксида парами тетрахлорида углерода [14] по реакции:



Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в тигле из стеклоуглерода под атмосферой сухого аргона в области температур 723–843 К. В качестве рабочего электрода применяли молибденовую прово-

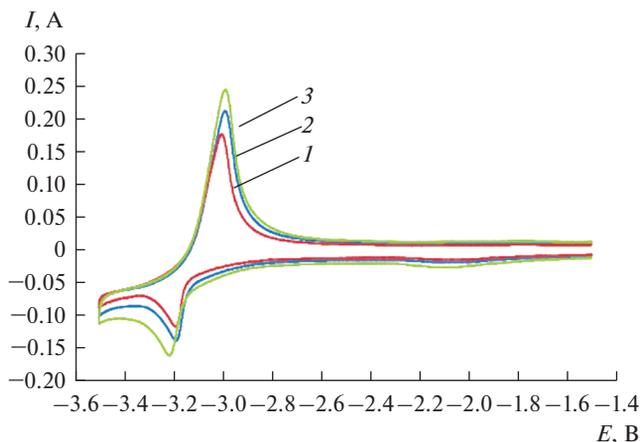


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl_3 , полученные на Mo электроде ($S = 0.14 \text{ см}^2$) при разных скоростях сканирования, В/с : 1 – 0.075; 2 – 0.2; 3 – 0.5. $m(\text{DyCl}_3) = 4.1 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. $T = 723 \text{ К}$.

локу диаметром 1 мм, которую погружали в расплав на глубину 3–10 мм. Площадь поверхности катода определяли экспериментально после каждого опыта. Противоположным электродом служил стержень из стеклоуглерода диаметром 3 мм. Измерения осуществляли относительно стандартного хлорного электрода сравнения [15]. Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: циклическая, квадратно-волновая вольтамперометрия и потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы расплава LiCl-KCl-DyCl_3 , полученные на молибденовом инертном электроде при 723 К, представлены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется только один катодный пик тока при потенциале $-3.19 \pm 0.11 \text{ В}$ и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале $-2.95 \pm 0.11 \text{ В}$ относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металлического Dy смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования, рис. 2. В тоже время ток катодного пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов, рис. 3.

Для определения числа электронов, принимающих участие в электродной реакции восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3 , был использован метод квадратно-волновой вольтамперометрии. На рис. 4 представлена вольтамперограмма исследуемого расплава при 825 К. Число электронов электродной реакции рассчиты-

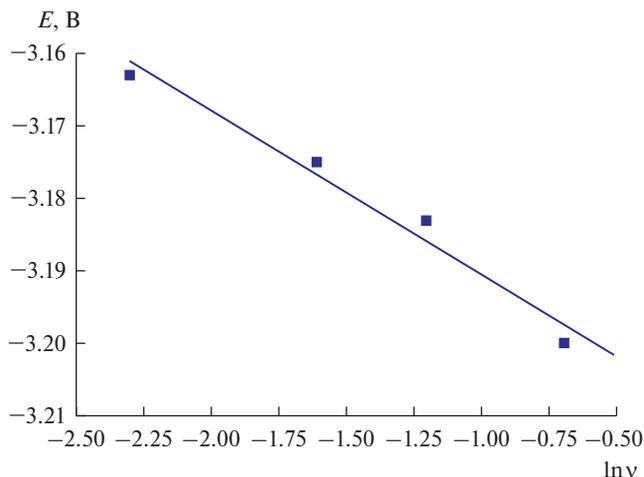


Рис. 2. Зависимость катодного потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃. $S(\text{Mo}) = 0.14 \text{ см}^2$. $m(\text{DyCl}_3) = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$. $T = 723 \text{ К}$.

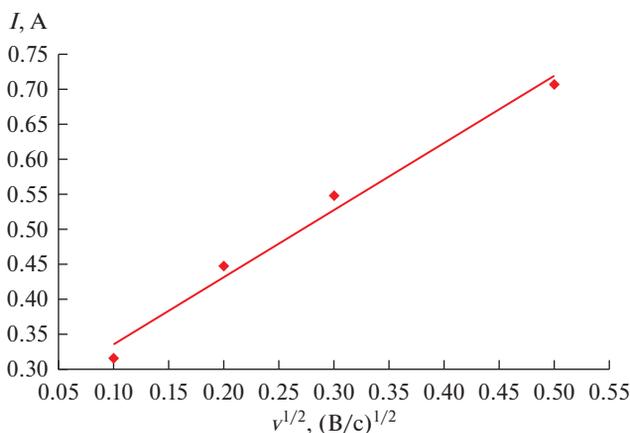


Рис. 3. Зависимость катодного тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃. $S(\text{Mo}) = 0.14 \text{ см}^2$. $m(\text{DyCl}_3) = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$. $T = 723 \text{ К}$.

вали по уравнению (2), измеряя ширину полувысоты пика восстановления в области изменения частоты 6–22 Гц.

$$W_{1/2} = 3.52 \frac{RT}{nF}, \quad (2)$$

где R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К; n – число электронов электродной реакции; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль · К.

В области частот 8–20 Гц наблюдается линейная зависимость между пиком тока и корнем квадратным от частоты. Рассчитанное число электронов для реакции восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металла было близко к трем ($n = 2.93 \pm 0.05$).

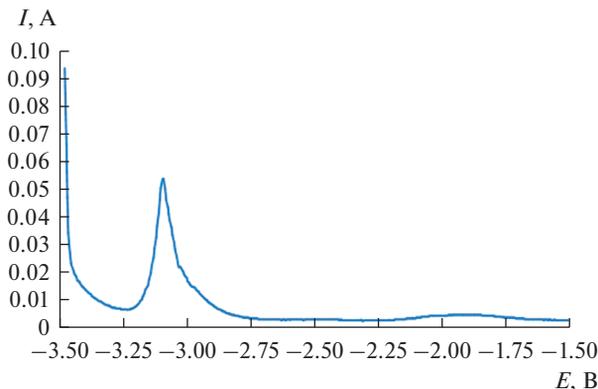


Рис. 4. Квадратно-волновая вольтамперограмма, зарегистрированная в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃ при частоте 12 Гц. $S(\text{Mo}) = 0.11 \text{ см}^2$. $m(\text{DyCl}_3) = 3.9 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. $T = 723 \text{ К}$.

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металла протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда [16, 17].



Степень необратимости электродной реакции рассчитывали по уравнению (4):

$$E_p - E_{p/2} = -1.857 \frac{RT}{\alpha n F}, \quad (4)$$

где E_p – потенциал пика, В; $E_{p/2}$ – потенциал полупика, В; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль · К; T – абсолютная температура, К; α – число переноса; n – число электронов электродной реакции; F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль · К.

Кинетические параметры реакции катодного восстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ приведены в табл. 1. Анализ представленных данных указывает на закономерное уменьшение величины “ α ” с увеличением скорости сканирования.

Определение условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy при разных температурах проводили методом хронопотенциометрии при нулевом токе, рис. 5. Для этого инертный молибденовый катод поляризовали током 200–250 мА в течение 20–30 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. На полученных хронопотенциограммах четко наблюдается два плато, которые соответствуют квазиравновесным по-

Таблица 1. Кинетические характеристики реакции электровосстановления ионов $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ до металла при температуре 723 К в расплаве 3LiCl–2KCl на Mo инертном электроде

v , В/с	E_p , В	$E_{p/2}$, В	$\alpha \cdot n$	α
0.075	–3.181	–3.140	2.85	0.95
0.1	–3.186	–3.143	2.72	0.91
0.2	–3.192	–3.147	2.60	0.87
0.3	–3.209	–3.161	2.44	0.81
0.5	–3.218	–3.168	2.34	0.78

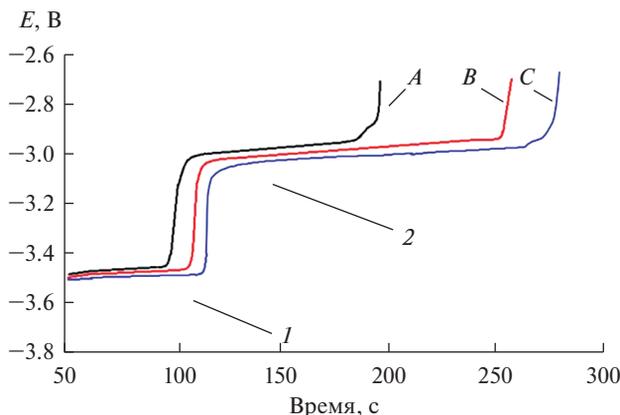


Рис. 5. Зависимости потенциал–время, снятые после катодной поляризации Mo рабочего электрода в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃. $I = 200$ мА; $\tau = 25$ с. $A - 823$ К; $B - 773$ К; $C - 723$ К. $S(\text{Mo}) = 0.23$ см². $m(\text{DyCl}_3) = 5.3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг. 1 – квазиравновесный потенциал пары Li(I)/Li; 2 – квазиравновесный потенциал пары Dy(III)/Dy.

тенциалам Li(I)/Li, рис. 5 участок 1, и Dy(III)/Dy, рис. 5 участок 2. Для расчета условного стандартного потенциала применяли уравнение Нернста:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}} = E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* + \frac{RT}{nF} \ln X_{\text{DyCl}_3}, \quad (5)$$

где

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = E_{\text{Dy(III)/Dy}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{DyCl}_3}. \quad (6)$$

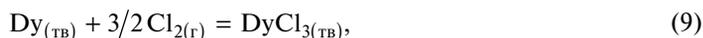
Полученные экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (7), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007 \text{ В}. \quad (7)$$

Изменение условной стандартной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$) определяли по следующему выражению (8):

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = nFE_{\text{Dy(III)/Dy}}^*. \quad (8)$$

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала ($E_{\text{Dy(III)/Dy}}^*$) от температуры, представляется возможным определить энтальпию ($\Delta H_{\text{DyCl}_3}^*$) и энтропию ($\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*$) исследуемой реакции (9), которая описывается выражением (11):



$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = \Delta H_{\text{DyCl}_3}^* - T\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*, \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = -984.5 + 0.179 \cdot T \pm 1.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}. \quad (11)$$

Значение величины $\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$ позволяет рассчитать коэффициент активности DyCl_3 (γ_{DyCl_3}) в расплаве по уравнению (12):

$$\lg \gamma_{\text{DyCl}_3} = \frac{\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* - \Delta G_{\text{DyCl}_3}^\circ}{2.303RT}, \quad (12)$$

$$\lg \gamma_{\text{DyCl}_3} = -4.34 + \frac{82}{T} \pm 0.02, \quad (13)$$

где $\Delta G_{\text{DyCl}_3}^\circ$ соответствует реакции между чистыми компонентами.

ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в расплавленной эвтектике $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ в интервале температур 723–843 К на инертном молибденовом электроде. Установлен механизм осаждения металлического диспрозия. Показано, что электродная реакция необратима, протекает в одну стадию по реакции $\text{Dy}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Dy}$ и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты активности DyCl_3 в расплаве и определены основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. 2002.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “ UO_2 to UO_2 ” “ MOX to PuO_2 ” and “ MOX to MOX ”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
4. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. 2. С. 59–65.
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmett D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // J. Alloys Compd. 1998. 271–273. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. 37. P. 75–83.
8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. 152. № 3. P. C167–C172.
9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2007. 441. P. L10–L13.
10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ on Mo, Ni and Cu electrodes // J. Electroanal. Chem. 2010. 642. P. 150–156.
11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{DyCl}_3$ // Electrochim. Acta. 2013. 106. P. 293–300.
12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten $\text{LiCl}-\text{KCl}$ salts // Electrochim. Acta. 2014. 147. P. 87–95.

13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta*. 2005. **50**. P. 2047–2057.
14. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия. В сборнике: “Методы получения химических реактивов и препаратов”. М.: ИРЕА, 1967. **16**. С. 124–129.
15. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
16. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.

STUDY OF THE MECHANISM OF THE CATHODIC REDUCTION OF Dy(III) IONS IN FUSED 3LiCl–2KCl EUTECTIC

A. V. Novoselova^{1,2}, V. V. Smolenski^{1,2}, A. L. Bovet^{1,2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The cathodic reduction reaction of Dy(III) ions on inert molybdenum electrode in fused 3LiCl–2KCl eutectic in the temperature range 723–843 K in inert atmosphere was studied by electrochemical methods. On cyclic voltammogram in the investigated “electrochemical window”, one cathode current peak at potential of -3.19 ± 0.11 V and the corresponding anode current peak at potential of -2.95 ± 0.11 V vs. the reference chlorine electrode were fixed. Therefore, the recovery process proceeds by the reaction $\text{Dy}^{3+} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Dy}$. Analyzing of cyclic voltammograms showed that the potential of the current peak shifts to the negative region with increasing of scan rate, and the current of the cathode peak is directly proportional to the square root of the polarization rate. It was found that the increasing of scan rate led to a natural increase of the irreversibility of the cathode process. The number of electrons (n) of the electrode reaction for reduction Dy(III) ions was determined by the square-wave voltammetry method. The calculated value is equal to $n = 2.93 \pm 0.05$. According to the theory of cyclic voltammetry, the cathode recovery process proceeds irreversibly, in one stage, and is controlled by the charge transfer rate. The dependence of the apparent standard potential of the Dy(III)/Dy couple vs. the temperature was determined by the chronopotentiometry method at zero current. Experimental values are described by the linear equation: $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.401 \pm 0.009) + (6.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.007$ V. The apparent standard Gibbs energy change, enthalpy, and entropy of the dysprosium trichloride formation reaction from its elements in fused 3LiCl–2KCl eutectic and the activity coefficient of DyCl₃ were calculated.

Keywords: metallic dysprosium, dysprosium trichloride, molten salts, electrochemical characteristics of the cathode process, thermodynamics of dysprosium trichloride formation

REFERENCES

1. Baraboshkin A.N. *Electrocristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley* [Electrocrystallization of metals from molten salts]. М.: Nauka, 1976. [in Russian].
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study, 2002, 349 p.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO₂ to UO₂” “MOX to PuO₂” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans, 2003. P. 782–783.
4. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. *Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh* [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // *Melts*. 2000. **2**. P. 59–65. [in Russian].
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.

6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // *J. Sci. Technol.* 2000. **37**. P. 75–83.
8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // *J. Alloys Compd.* 2007. **441**. P. L10–L13.
10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in LiF–CaF₂ on Mo, Ni and Cu electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2010. **642**. P. 150–156.
11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl₃ // *Electrochim. Acta.* 2013. **106**. P. 293–300.
12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta.* 2014. **147**. P. 87–95.
13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 2047–2057.
14. Revzin G.E. Bezvodnye khloridy redkozemel'nykh elementov i skandiya [Anhydrous chlorides of rare earth elements and scandium]. In book: *Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov* [Methods for obtaining chemical reagents and preparations]. M.: IREA, 1967. **16**. P. 124–129.
15. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [in Russian].
16. Galus Z. Teoreticheskie osnovy electrokhimicheskogo analiza [Theoretical bases of electrochemical analysis]. M.: Mir, 1974. [in Russian].
17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.

УДК 544.623:544.6.018.42-143

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ (0.54NaF–0.46AlF₃)_{эвт}–CaF₂© 2020 г. А. В. Руденко^{а, *}, А. А. Редькин^а, С. В. Першина^а, Е. А. Ильина^а,
А. А. Катаев^а, П. Н. Черненький^{а, b}, Ю. П. Зайков^{а, b}^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет

им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 22.04.2020 г.

После доработки 06.05.2020 г.

Принята к публикации 19.05.2020 г.

Изучены фазовые равновесия в системе NaF–AlF₃–CaF₂ при фиксированном мольном отношении фторидов натрия и алюминия, равного 1.17. Этот состав является эвтектическим с температурой плавления 680°C. Образцы готовились из индивидуальных солей. Фторид алюминия очищали от кислородсодержащих примесей фторидом аммония в стеклоуглеродном тигле. Исследование проводилось с использованием методов термоанализа, и дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК) и рентгенофазового анализа (РФА). Для РФА и ДСК расплав намораживали на алундовую палочку для получения закаленных образцов. Температуры ликвидуса были получены путем регистрации кривых охлаждения в координатах термо-ЭДС – время с использованием мультиметра APPA 502. Исследования температур солидуса проводились с использованием синхронного теплового анализатора STA 449C Jupiter (NETZSCH, Германия). Аппарат калибровали с использованием чистых солей, поставляемых NETZSCH. Монокристаллический сапфир использовался для калибровки чувствительности. Дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 X-Ray (Japan) с медным анодом был использован для рентгеновского исследования. Метод РФА позволял определить фазовый состав образцов. Была получена квазибинарная диаграмма (NaF–AlF₃)_{эвт}–CaF₂. Было исследовано 7 образцов, содержание фторида кальция варьировалось от 0 до 6.5 мол. % Диаграмма имеет эвтектическую точку при содержании фторида кальция, равному 0.5 мол. % и температуре 675°C. На диаграмме имеются также две перитектические точки, которые соответствуют разложению комплексных соединений Ca₂AlF₇ и NaCaAl₂F₉. Температура ликвидуса после достижения эвтектической точки резко возрастает при увеличении содержания фторида кальция, следствием чего является низкая растворимость CaF₂ в низкоплавкой эвтектике NaF–AlF₃ при температурах ниже 750°C. Полученные данные представляют интерес для разработки технологии низкотемпературного электролиза алюминия.

Ключевые слова: NaF–AlF₃–CaF₂, термоанализ, ДСК, РФА, фазовые равновесия**DOI:** 10.31857/S0235010620050114**ВВЕДЕНИЕ**

Расплавленные криолиты применяются в качестве электролита при промышленном производстве алюминия, однако их использование сталкивается со значительными трудностями из-за их относительно высокой коррозионной активности при высоких температурах. Одним из способов избежать этой проблемы является понижение рабочей температуры процесса. Этого можно достичь как увеличением содержания

фторида алюминия в электролите, так и частичной заменой фторида натрия другими фторидами щелочных металлов. При увеличении содержания фторида алюминия значительно понижается температура плавления, однако при этом значительно понижается растворимость оксида алюминия и фторида кальция, которые являются компонентами электролита. При содержании фторида алюминия более 45 мол. % растворимость глинозема не превышает 1 мол. % [1]. Растворимость фторида кальция также значительно понижается с увеличением содержания фторида алюминия, однако надежные данные отсутствуют. Как правило, растворимость фторида кальция в криолит-глиноземных расплавах отдельно не изучалась, он был добавкой, на фоне которой изучалась растворимость оксида алюминия. В работе американских авторов [2] изучалось влияние фторида кальция на растворимость глинозема, и было выяснено, что CaF_2 негативно влияет на растворимость глинозема. В работе [3] изучалась растворимость оксида алюминия в системе NaF-KF-AlF_3 в зависимости от соотношения фторидов натрия и калия и содержания фторида кальция. Наиболее интенсивно система $\text{NaF-AlF}_3\text{-CaF}_2$ исследовалась в работах [4–6]. Одной из пионерских работ по этой системе была статья Федотьева [4], в которой был представлен обширный экспериментальный материал, подтвержденный более поздними исследованиями. Крэйг с соавторами [5] обнаружили в этой системе значительное количество перитектических соединений. В работе [6] изучалась квазибинарная система $\text{NaAlF}_4\text{-CaF}_2$. Эвтектическая точка этой системы наблюдается при содержании CaF_2 около 3 мол. %.

Задачей данного исследования являлось изучение растворимости фторида кальция в эвтектической смеси $0.54\text{NaF-}0.46\text{AlF}_3$. Данный состав является эвтектической смесью, обладающей наименьшей температурой плавления в системе NaF-AlF_3 [7, 8], поэтому здесь можно ожидать минимальной растворимости фторида кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы готовились из индивидуальных солей. Фторид алюминия очищали от кислородсодержащих примесей фторидом аммония в стеклоглеродном тигле. Часть NH_4F (10% AlF_3) помещалась на дно тигля, а другая часть смешивалась с фторидом алюминия следующим образом: 12 г NH_4F на 100 г AlF_3 . Смесь нагревали до 450–500°C и выдерживали при этой температуре около 6 ч. Затем фторид алюминия смешивали с фторидом натрия, помещали в платиновый тигель и нагревали до 850°C. Чтобы избежать окисления, к смеси добавляли небольшое количество NH_4F . Для рентгенографического анализа (РФА) и дифференцирующей сканирующей калориметрии (ДСК) образцы намораживали на алундовую палочку. После плавления образец выливали в графитовую форму.

Температуры ликвидуса были получены путем регистрации кривых охлаждения в координатах термо-ЭДС – время с использованием мультиметра APPA 502. Температура регистрировалась автоматически с частотой 1 измерение в секунду. Исследования температур солидуса проводились с использованием синхронного теплового анализатора STA 449C Jupiter (NETZSCH, Германия). Экспериментальная установка обеспечивает высокую точность измерительных параметров: температура (<1 К); масса $\pm 1 \cdot 10^{-6}$ г; воспроизводимость базовой линии (± 2.5 мВт); энтальпия ($\pm 3\%$). Аппарат калибровали с использованием чистых солей, поставляемых NETZSCH. Монокристаллический сапфир использовался для калибровки чувствительности. Измерения проводились в следующих условиях: температурный интервал – 308–1300 К; скорость нагрева – 10 К/мин; атмосфера – чистый аргон; тигли – Pt–Rh.

Все измерения проводились при одних и тех же условиях. Все расчеты выполнялись с помощью программного обеспечения NETZSCH Proteus.

Таблица 1. Состав изученных образцов

№	Состав				CaF ₂ , мол. %
	NaF		AlF ₃		
	мас. %	мол. %	мас. %	мол. %	
1	36.91	53.92	63.09	46.08	0.0
2	36.67	53.65	62.68	45.85	0.5
3	36.43	53.38	62.27	45.62	1.0
4	35.95	52.84	61.45	45.16	2.0
5	35.48	52.30	60.64	44.70	3.0
6	35.00	51.76	59.84	44.24	4.0
7	33.84	50.41	57.84	43.09	6.5

Дифрактометр Rigaku MiniFlex 600 X-Ray (Japan) с медным анодом был использован для рентгеновского исследования образцов. Был выбран следующий режим съемки: скорость сканирования 1.50°/мин, шаг 0.01°. Съемка производилась в интервале от 3 до 100 градусов по углу 2θ. Анализ производился методом наклона, который заключается в том, что трехмерная картина дифракции излучения на образце фиксируется неподвижным детектором за счет вращения и наклонов образца. Построение итоговых дифрактограмм происходит путем регистрации количества рентгеновских фотонов за время τ (т.е. интенсивности “отражения” I_{HKL}) для данного углового положения образца. Полученное значение сохраняется в памяти управляющего компьютера, после чего образец наклоняется в следующее положение. Процесс повторяется до тех пор, пока не будет пройден весь заданный оператором диапазон углов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В системе $0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ было исследовано 7 образцов, которые представляли собой композиции эвтектики NaF–AlF₃ и фторида кальция. Составы приведены в табл. 1.

Температуры ликвидуса изучались методом термоанализа, температуры солидуса были исследованы методом ДСК. Кривые ДСК показаны на рис. 1–6. Потеря веса наблюдалась только после плавления, а ее значение составляло от 0.6 до 3.0%.

ДСК исходного образца, не содержащего фторида кальция, представлен одним пиком при температуре 680°C (рис. 1). Это соответствует имеющимся литературным данным [7, 8]. Все остальные кривые ДСК имеют несколько пиков (рис. 2). Образцы с содержанием фторида кальция 2 и 3 мол. % (рис. 2а и 2б) имеют три пика, которые соответствуют температуре эвтектики и двум перитектическим превращениям при 711 и 708°C. При более высоких концентрациях фторида кальция наблюдаются четыре пика, два из которых (675 и 680°C) соответствуют эвтектикам, а два других – перитектикам.

Плавцы с содержанием CaF₂ (0.0–6.5 мол. %) были исследованы методами РФА.

Эвтектика NaF–AlF₃ состоит из трех компонентов NaAlF₄, Na₃Al₅F₁₄, AlF₃ (рис. 3) Для состава с содержанием 2 мол. % фторида кальция (рис. 4) вместо NaAlF₄ появляется Ca₂AlF₇.

Для состава, содержащего 6.5 мол. % CaF₂ (рис. 5), обнаружено несколько фаз, основной из которых является хиолит (Na₅Al₃F₁₄). Вторым по содержанию компонентом является NaCaAl₂F₉, который плавится инконгруэнтно при 711°C. Присутствует также фаза CaAlF₅.

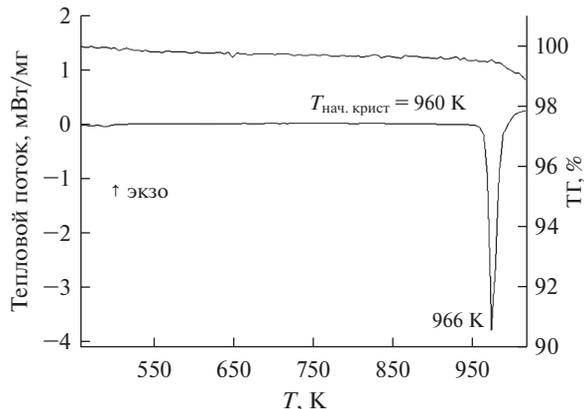


Рис. 1. ДСК образца, не содержащего фторида кальция.

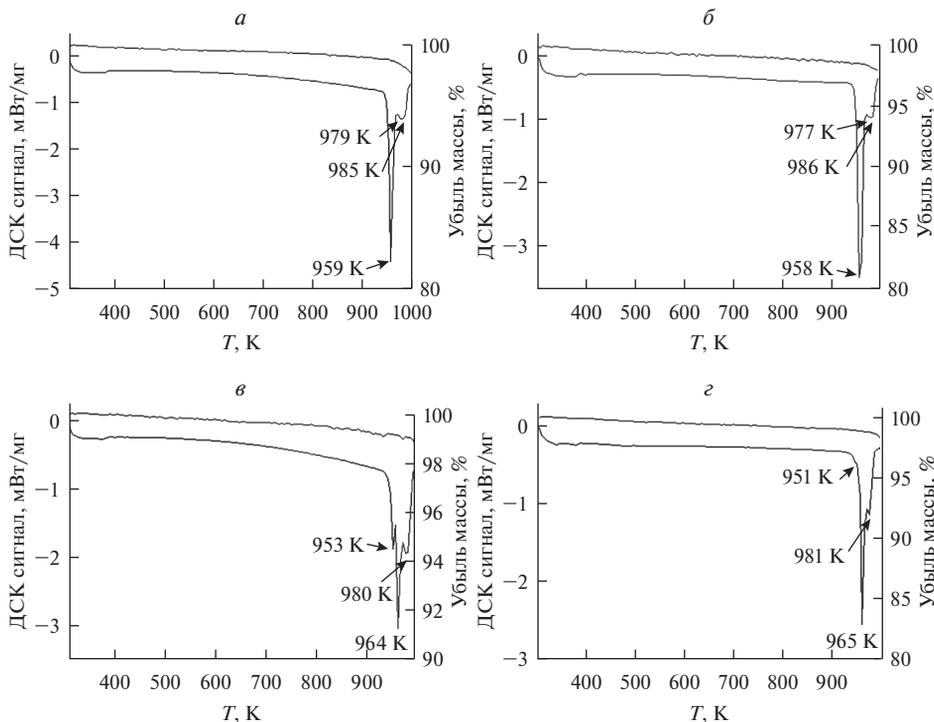


Рис. 2. ДСК образцов с содержанием фторида кальция: а – 2 мол. %, б – 3 мол. %, в – 6 мас. %, г – 6.5 мол. %.

Полученные данные позволяют описать квазибинарную фазовую диаграмму $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)_{\text{ЭВТ}}-\text{CaF}_2$ в интервале концентраций фторида кальция от 0.0 до 6.5 мол. %.

Температура эвтектической точки составляет 675°C при содержании около 0.5 мол. % CaF_2 (рис. 6). При увеличении концентрации CaF_2 происходит быстрый рост темпера-

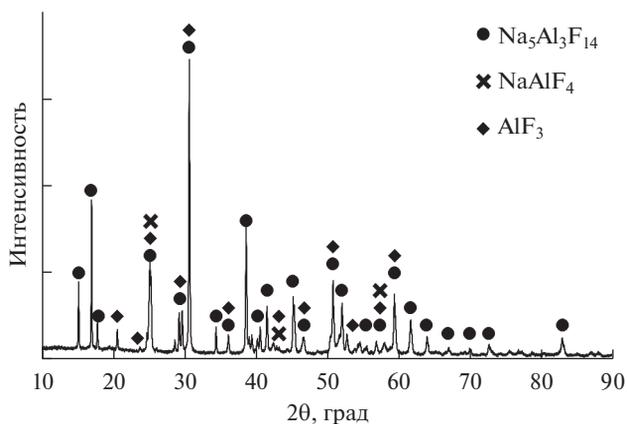


Рис. 3. РФА образца, не содержащего фторид кальция.

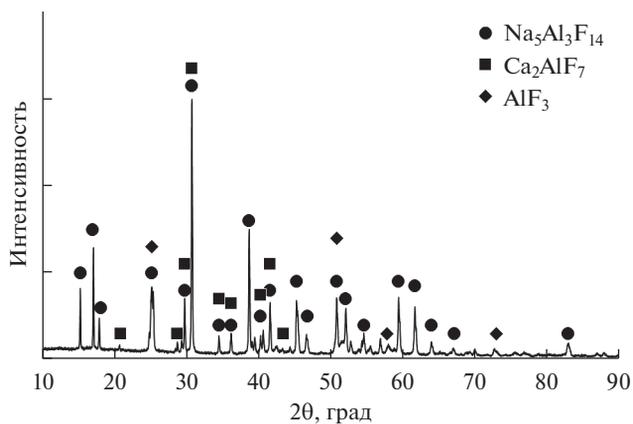


Рис. 4. РФА образца, содержащего 2 мол. % фторида кальция.

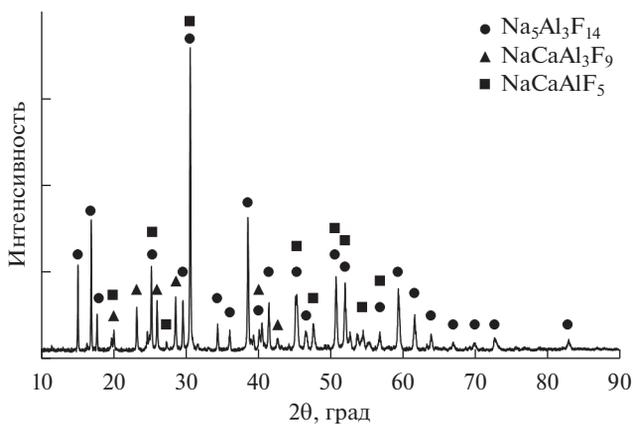


Рис. 5. Фазовый состав образца, содержащего 6.5 мол. % CaF_2 .

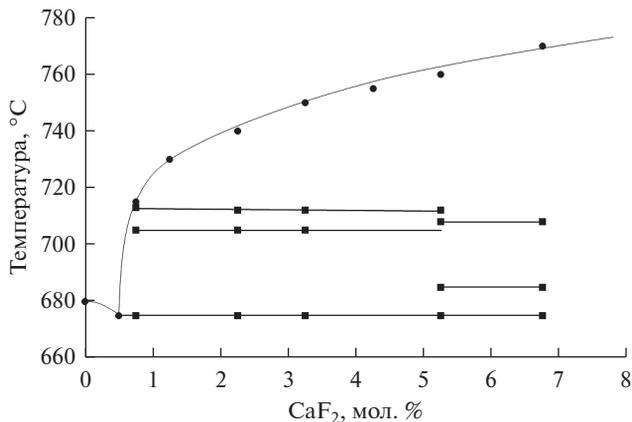


Рис. 6. Квазибинарная диаграмма $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)\text{-CaF}_2$.

туры ликвидуса. Наблюдаются 2 перитектические точки — при 709 и 711 °C, которые соответствуют литературным данным [5]. Диаграмма выглядит аналогично квазибинарной диаграмме $\text{NaAlF}_4\text{-CaF}_2$ [6], однако эвтектическая точка наблюдается при более низкой концентрации фторида кальция.

Таким образом, растворимость фторида кальция в расплавах системы NaF-AlF_3 весьма незначительна и не превышает 1 мол. % при 700 °C, однако при температурах более 750 °C она начинает резко возрастать.

Таблица 2. Температуры фазовых переходов

Содержание CaF_2	L*	S1**	S2**	S3**	S4**
0	680				
0.25	675				
0.5	715	713	705		675
1.0	730				
2.0	740	712	705		675
3.0	750	712	705		675
4.0	755				
5.0	760	711	708	685	675
6.5	770		708	685	675

* L — ликвидус,

** S1–S4 — солидус.

ВЫВОДЫ

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термического анализа измерены температуры фазовых переходов в системе. $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)-\text{CaF}_2$. Методами РФА исследованы закаленные плавы образцов, изученных методами ДСК и термоанализа. Обнаружены соединения, состоящие из ионов натрия, алюминия, кальция и фтора.

На основании полученных данных построена квазибинарная диаграмма $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)-\text{CaF}_2$. Можно сделать вывод о низкой растворимости фторида кальция в расплаве эвтектическом расплаве $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант № 18-03-00785 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yan H., Yang J., Li W., Chen S. Alumina solubility in $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ -based low-temperature electrolyte // Metallurgical and materials transactions B. 2011. **42B**. P. 1065–1070.
2. Fenerty A. Hollingshead E. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. 3. Systems cryolite-alumina with aluminum fluoride and calcium fluoride // J. Electrochem. Soc. 1960. **107**. P. 993–997.
3. Tingaev P., Zaikov Yu., Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A. The effect of calcium fluoride on alumina solubility in low temperature cryolite melts // Light Metals. Edited by: Barry SadlerTMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2013. P. 685–688.
4. Fedotieff P.P., Iljinsky W.P. Uber die smellzbarkeit des ternaren systems: natriumfluorid, calciumfluorid, aluminiumfluorid // Z fur Anorg. und Allgem. Chemie. 1923. **129**. P. 93–107.
5. Craig D., Brown J. Phase Equilibria in the System $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{NaAlF}_6$ and part of the system $\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{Al}_2\text{O}_3$ // J. Am. Ceram. Soc. 1980. **63**. P. 254–261.
6. Zaitseva Yu., Yakimov I., Kirik S. Thermal transformation of quaternary compounds in $\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3$ system // J. of Solid State Chemistry. 2009. **182**. P. 2246–2251.
7. Foster P., Amer J. Phase equilibria in the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6-\text{AlF}_3$ // Ceramic Soc. 1970. **53**. P. 598–600.
8. Golovnykh N, Tupitsyn A., Bychinskii A., Zolotova V. Investigation of physicochemical and technological properties of sodium tetrafluoroaluminate // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. **5**. P. 33–37.

PHASE EQUILIBRIA IN $(0.54\text{NaF}-0.46\text{AlF}_3)_{\text{eut}}-\text{CaF}_2$ SYSTEM

A. V. Rudenko¹, A. A. Red'kin¹, S. V. Pershina¹, E. A. Il'ina¹, A. A. Kataev¹,
P. N. Chernenkiy^{1,2}, Yu. P. Zaykov^{1,2}

¹Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

²Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

The phase equilibria in the system $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2$ were studied at sodium and aluminum fluorides molar ratio equal to 1.17. This composition is eutectic with a melting point of 680°C. The thermal analysis, DSC and XRD methods were used. Samples were prepared from individual salts. Aluminum fluoride was purified from oxygen-containing impurities by ammonium fluoride in a glassy carbon crucible. For XRD and DSC, the melt was frozen on an aluminum stick to obtain hardened samples. Liquidus temperatures were obtained by recording cooling curves in thermo-EMF – time coordinates using an APPA 502 multimeter. Solidus temperatures were studied using a STA 449C Jupiter synchronous heat analyzer (NETZSCH, Germany). A Rigaku MiniFlex 600 X-Ray diffractometer (Japan) with a copper anode was used for X-ray analysis. The XRD method allowed us to determine the phase composition of the samples. 7 samples were investigated. Calcium fluoride content ranged from 0 to 6.5 mol. %. The quasi-binary diagram of system $(\text{NaF}-\text{AlF}_3)_{\text{eut}}-\text{CaF}_2$ was obtained. The diagram has eutectic point with calcium fluoride content of 0.5 mol. % and temperature of 675°C. There are also two peritectic points on the diagram that correspond to the decomposition of complex compounds. The liquidus temperature after reaching the eutectic point increases sharply with calcium fluoride content, which results in the low solubility of CaF_2 in the low-melting eutectic $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ at temperatures below 750°C. The data ob-

tained are of interest for the development of technology for low-temperature electrolysis of aluminum.

Keywords: NaF–AlF₃–CaF₂, thermal analysis, DSC, X-ray phase analysis, phase equilibria

REFERENCES

1. Yan H., Yang J., Li W., Chen S. Alumina solubility in KF–NaF–AlF₃-based low-temperature electrolyte // Metallurgical and materials transactions B. 2011. **42B**. P. 1065–1070.
2. Fenerty A. Hollingshead E. Liquidus curves for aluminum cell electrolyte. 3. Systems cryolite-alumina with aluminum fluoride and calcium fluoride // J. Electrochem. Soc. 1960. **107**. P. 993–997.
3. Tingaev P., Zaikov Yu., Apisarov A., Dedyukhin A., Redkin A. The effect of calcium fluoride on alumina solubility in low temperature cryolite melts // Light Metals. Edited by: Barry SadlerTMS (The Minerals, Metals & Materials Society). 2013. P. 685–688.
4. Fedotieff P.P., Iljinsky W.P. Uber die smellzbarkeit des ternaren systems: natriumfluorid, calciumfluorid, aluminiumfluorid // Z fur Anorg. und Allgem. Chemie. 1923. **129**. P. 93–107.
5. Craig D., Brown J. Phase Equilibria in the System CaF₂–AlF₃–NaAlF₆ and part of the system CaF₂–AlF₃–Na₃AlF₆–Al₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1980. **63**. P. 254–261.
6. Zaitseva Yu., Yakimov I., Kirik S. Thermal transformation of quaternary compounds in NaF–CaF₂–AlF₃ system // J. Solid State Chemistry. 2009. **182**. P. 2246–2251.
7. Foster P., Amer J. Phase equilibria in the system Na₃AlF₆–AlF₃ // Ceramic Soc. 1970. **53**. P. 598–600.
8. Golovnykh N, Tupitsyn A., Bychinskii A., Zolotova V. Investigation of physicochemical and technological properties of sodium tetrafluoroaluminate // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2008. **5**. P. 33–37.

УДК 536.421.4

**К ТЕОРИИ НАПРАВЛЕННОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ
ПРИ НАЛИЧИИ ОБЛАСТИ ФАЗОВОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ**

© 2020 г. Д. В. Александров^{а, *}, И. Г. Низовцева^а, И. В. Александрова^а,
А. А. Иванов^а, И. О. Стародумов^а, Л. В. Торопова^а,
О. В. Гусакова^б, В. Г. Шепелевич^с

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

^бУО “Международный государственный экологический институт им. А.Д. Сахарова”,
Минск, Беларусь

^сБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь

*e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Поступила в редакцию 25.07.2018 г.

После доработки 12.10.2018 г.

Принята к публикации 11.01.2019 г.

В работе развита модель процесса направленного затвердевания бинарных расплавов с двухфазной зоной, когда доля жидкой фазы описывается пространственно-временной скейлинговой зависимостью. Введены автомодельные переменные с законами роста межфазных границ обратно пропорциональными квадратному корню из времени. Математическая модель процесса переформулирована с использованием автомодельных переменных. Определены точные автомодельные решения уравнений тепломассопереноса при наличии двух подвижных границ фазового перехода: твердая фаза–двухфазная зона и двухфазная зона–жидкая фаза. В виде интегральных выражений найдены распределения температуры и концентрации примеси в твердой фазе, двухфазной области и расплаве. Уменьшение безразмерной температуры охлаждаемой границы приводит к увеличению скорости кристаллизации и повышению доли жидкой фазы. Определены скорость кристаллизации, константы параболического роста и доля жидкой фазы на границе твердая фаза–двухфазная зона в зависимости от скейлингового параметра, а также теплофизических констант затвердевающего расплава. Найдены положения границ фазового перехода между твердой фазой и двухфазной областью, а также двухфазной областью и бинарным расплавом. Проанализированы зависимости для скорости затвердевания (обратно пропорциональные квадратному корню из времени). При этом показано, что скейлинговый параметр существенно влияет на скорость процесса затвердевания и на долю жидкой фазы в области фазового превращения. Развита модель и метод ее решения могут быть обобщены на случай направленного затвердевания многокомпонентных расплавов при наличии нескольких областей фазового превращения (например, основной и котектической двухфазных зон при кристаллизации трехкомпонентных расплавов).

Ключевые слова: фазовые переходы, кристаллизация, двухфазная зона

DOI: 10.31857/S0235010620050023

ВВЕДЕНИЕ

Большое число процессов кристаллизации описывается с помощью классической термодиффузионной модели Стефана с плоской границей раздела фаз между чисто твердым материалом и жидким расплавом [1–5]. Математическая модель процесса

включает в себя уравнения теплопроводности и диффузии растворенной примеси, записываемые в твердой и жидкой фазах, начальные условия, а также граничные условия баланса тепла и массы, непрерывности температуры и скачка концентрации на фронте затвердевания. Однако, при росте твердой фазы происходит вытеснение растворенной примеси в окружающий расплав. При этом интенсивность процесса вытеснения примеси зависит от химического состава растворенных примесей (от расплава, претерпевающего фазовое превращение), а также от скорости кристаллизации в случае высокоскоростного затвердевания [6–9]. С течением времени градиент концентрации примеси (умноженный на коэффициент наклона линии ликвидус) на фронте кристаллизации может превысить температурный градиент, что приведет к возникновению концентрационного переохлаждения [3, 10–13]. Появление переохлажденного слоя расплава перед фронтом затвердевания создает благоприятные условия для развития морфологической неустойчивости, роста выступов твердой фазы вглубь расплава, зарождения и роста элементов твердой фазы [15–23]. Другими словами, перед фронтом кристаллизации образуется область двухфазного состояния вещества – двухфазная зона [24–29]. Процессы роста твердой фазы в такой зоне определяют динамические характеристики процесса кристаллизации и свойства затвердевающего материала. В литературе известно большое количество различных реализаций процесса роста твердого вещества в переохлажденной двухфазной области, которые описываются различными математическими моделями (см., например, [30–39]). В настоящей работе рассматривается теория направленной кристаллизации, когда плотность жидкой фазы в двухфазной области описывается с помощью пространственно-временной скейлинговой зависимости [40].

УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

Рассмотрим процесс направленного затвердевания бинарного расплава вдоль пространственной оси x (рис. 1). Область протекания процесса разделена на три региона: твердую фазу, двухфазную зону и расплав. Обозначим через $\Sigma(\tau)$ и $L(\tau)$ координаты границ областей твердая фаза–двухфазная зона и двухфазная зона–расплав, соответственно. Эти границы двигаются вдоль оси x вследствие заданного температурного режима, обеспечивающего процесс затвердевания. Диффузия примеси в двухфазной зоне ($\Sigma(\tau) < x < L(\tau)$) описывается уравнением

$$S \frac{\partial}{\partial \tau} \int_x^{x+\Delta x} c_m(\xi, \tau) \rho(\xi, \tau) d\xi = -[S_l(x + \Delta x, \tau) j(x + \Delta x, \tau) - S_l(x, \tau) j(x, \tau)], \quad (1)$$

где S и S_l – общее поперечное сечение образца и поперечное сечение, занятое жидкой фазой; c_m – концентрация примеси, определенная по жидкой фазе; ρ – объемная доля жидкой фазы в двухфазной области; τ – время. Диффузионный поток \bar{j} определяется классическим законом Фика: $\bar{j} = -D_l \nabla c_m$, где D_l – коэффициент диффузии примеси. Связь между S и S_l будем описывать с помощью простейшего закона: $S_l = S\rho$. Подставляя эту зависимость в уравнение (1), применяя теорему о среднем для преобразования интегрального слагаемого, умножая уравнение на Δx^{-1} и переходя к пределу $\Delta x \rightarrow 0$, получим:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (c_m \rho) = D_l \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho \frac{\partial c_m}{\partial x} \right), \quad \Sigma(\tau) < x < L(\tau). \quad (2)$$

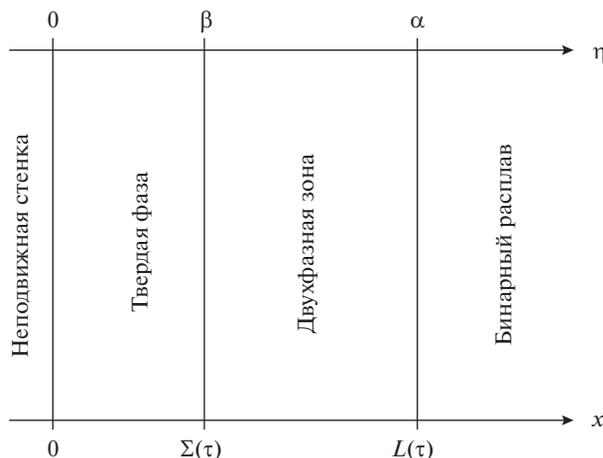


Рис. 1. Схема процесса направленного затвердевания с двухфазной зоной.

Уравнение диффузии в расплаве запишем в традиционном виде

$$\frac{\partial c_l}{\partial \tau} = D_l \frac{\partial^2 c_l}{\partial x^2}, \quad x > L(\tau), \quad (3)$$

где c_l – концентрация примеси в жидкой фазе. Диффузией примеси в твердой фазе будем пренебрегать.

Уравнение теплопроводности в двухфазной зоне выводится аналогично уравнению (2) и имеет вид

$$(C_l \rho_l \rho + C_s \rho_s (1 - \rho)) \frac{\partial \theta_m}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda(\rho) \frac{\partial \theta_m}{\partial x} \right), \quad \Sigma(\tau) < x < L(\tau), \quad (4)$$

где θ_m – температура в двухфазной области, $\lambda(\rho) = \lambda_s (1 - \rho) + \lambda_l \rho$, C_l и C_s – теплоемкости в жидкой и твердой фазах, ρ_l и ρ_s – плотности жидкой и твердой фаз, λ_l и λ_s коэффициенты теплопроводности в этих фазах.

Уравнения теплопроводности в затвердевшем материале ($0 < x < \Sigma(\tau)$) и расплаве ($x > L(\tau)$) запишем в виде

$$\frac{\partial \theta_s}{\partial \tau} = a_s \frac{\partial^2 \theta_s}{\partial x^2}, \quad 0 < x < \Sigma(\tau), \quad (5)$$

$$\frac{\partial \theta_l}{\partial \tau} = a_l \frac{\partial^2 \theta_l}{\partial x^2}, \quad x > L(\tau), \quad (6)$$

где θ_s и θ_l – температуры твердой и расплавленной фаз, a_s и a_l – коэффициенты температуропроводности в этих фазах.

В качестве граничного условия на твердой поверхности $x = 0$ возьмем условие фиксированной температуры, т.е.

$$\theta_s = \theta_0, \quad x = 0. \quad (7)$$

На поверхности между твердой фазой и двухфазной зоной, имеем граничные условия непрерывности температуры, баланса тепла и массы

$$\theta_s = \theta_m = \theta^* - mc_m, \quad (1-k)c_m \frac{d\Sigma}{d\tau} = -D_l \frac{\partial c_m}{\partial x}, \quad x = \Sigma(\tau), \quad (8)$$

$$\lambda_s \frac{\partial \theta_s}{\partial x} - \lambda(\rho) \frac{\partial \theta_m}{\partial x} = \rho L_V \frac{d\Sigma}{d\tau}, \quad x = \Sigma(\tau), \quad (9)$$

где k – коэффициент распределения примеси, L_V – скрытая теплота затвердевания, θ^* – температура фазового перехода чистого (без примеси) расплава, m – наклон линии ликвидус.

На границе между двухфазной областью и расплавом выполняются условия непрерывности температуры и концентрации примеси, а также их потоков:

$$\theta_m = \theta_l, \quad c_m = c_l, \quad \frac{\partial \theta_m}{\partial x} = \frac{\partial \theta_l}{\partial x}, \quad \frac{\partial c_m}{\partial x} = \frac{\partial c_l}{\partial x}, \quad x = L(\tau). \quad (10)$$

Температура ($\theta_{l\infty}$) и концентрация примеси ($c_{l\infty}$) вдали от границы $L(\tau)$ в жидкой фазе считаются заданными, т.е.

$$\theta_l \rightarrow \theta_{l\infty}, \quad c_l \rightarrow c_{l\infty}, \quad x \rightarrow \infty. \quad (11)$$

Представим объемную долю жидкой фазы в двухфазной области с помощью следующей масштабно-временной скейлинговой зависимости [40, 41]

$$\rho(x) = \left[a \frac{x}{L} + 1 - a \right]^{D-1}, \quad (12)$$

где D – скейлинговый параметр, a – параметр, аппроксимирующий функцию $\rho(x)$. Отметим, что функция $\rho(x)$ может быть определена с помощью модели неравновесной двухфазной зоны [42–44]. Однако такой подход потребует решения очень сложной интегро-дифференциальной модели с движущимися границами.

АВТОМОДЕЛЬНЫЕ РЕШЕНИЯ

Решение модели (2)–(12) будем искать с использованием следующих автомодельных переменных и безразмерных параметров:

$$\eta = \frac{x}{\sqrt{D_l \tau}}, \quad \alpha = \frac{L}{\sqrt{D_l \tau}}, \quad \beta = \frac{\Sigma}{\sqrt{D_l \tau}}, \quad p_s = \frac{\theta_s}{mc_{l\infty}}, \quad p_l = \frac{\theta_l}{mc_{l\infty}}, \quad p_m = \frac{\theta_m}{mc_{l\infty}}, \quad (13)$$

$$q_l = \frac{c_l}{c_{l\infty}}, \quad q_m = \frac{c_m}{c_{l\infty}}, \quad p_0 = \frac{\theta_0}{mc_{l\infty}}, \quad \Lambda = \frac{\lambda_s}{\lambda_l}, \quad p^* = \frac{\theta^*}{mc_{l\infty}}, \quad p_{l\infty} = \frac{\theta_{l\infty}}{mc_{l\infty}}.$$

Интегрируя уравнения (2)–(6) в переменных (13) и переписывая с их помощью условия (7)–(11), получим

$$q_m(\eta) = C_1 + C_2 \int_{\beta}^{\eta} \frac{\exp(-y^2/4)}{\rho(y)} dy, \quad \beta < \eta < \alpha, \quad (14)$$

$$p_m(\eta) = C_5 + C_6 \int_{\beta}^{\eta} \frac{J(y) dy}{g(y)}, \quad \beta < \eta < \alpha, \quad (15)$$

$$q_l(\eta) = C_3 + C_4 \int_{\alpha}^{\eta} \exp(-y^2/4) dy, \quad \eta > \alpha, \quad (16)$$

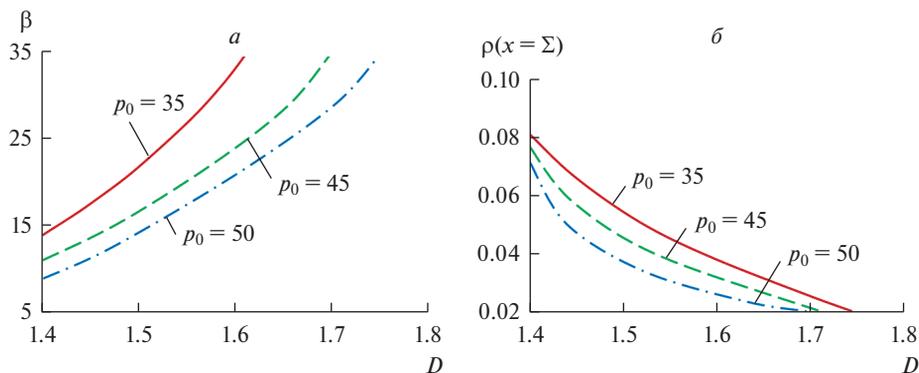


Рис. 2. Зависимости константы параболического роста β и доли жидкой фазы ρ на границе твердая фаза–двухфазная зона (при $x = \Sigma$ или $\eta = \beta$) от скейлингового параметра D для сплава Al–Cu (4 мас. % Cu): $k = 0.17$, $\Lambda = 2.32$, $a = 1$, $G = 0.01$, $p^* = 66$, $\epsilon_l = \epsilon_s = 10^{-4}$, $\alpha = 7071$, $p_{l\infty} = 100$.

$$p_s(\eta) = p_0 + C_7 \int_0^\eta \exp\left(-\frac{\epsilon_s y^2}{4}\right) dy, \quad 0 < \eta < \beta, \tag{17}$$

$$p_l(\eta) = C_8 + C_9 \int_\alpha^\eta \exp\left(-\frac{\epsilon_l y^2}{4}\right) dy, \quad \eta > \alpha. \tag{18}$$

Здесь введены следующие обозначения: $\epsilon_s = D_l/a_s$, $\epsilon_l = D_l/a_l$,

$$\rho(y) = \left[a \frac{y}{\alpha} + 1 - a \right]^{D-1}, \quad g(y) = \rho(y) + \Lambda [1 - \rho(y)],$$

$$J(y) = \exp\left[-\frac{D_l}{2a_l} \int_0^y \frac{[\rho(y) + \Lambda a_l a_s^{-1} (1 - \rho(y))] y dy}{g(y)} \right].$$

Произвольные постоянные C_i ($i = 1 \dots 9$) и параметр β определяются следующими граничными условиями:

$$p_s = p_m = p^* - q_m, \quad \frac{(1-k)\beta q_m}{2} = -\frac{dq_m}{d\eta}, \quad \eta = \beta, \tag{19}$$

$$\Lambda \frac{dp_s}{d\eta} - [\rho + \Lambda(1-\rho)] \frac{dp_m}{d\eta} = G\rho\beta, \quad G = \frac{L_V D_l}{2\lambda_l m c_{l\infty}}, \quad \eta = \beta, \tag{20}$$

$$p_m = p_l, \quad q_m = q_l, \quad \frac{dp_m}{d\eta} = \frac{dp_l}{d\eta}, \quad \frac{dq_m}{d\eta} = \frac{dq_l}{d\eta}, \quad \eta = \alpha, \tag{21}$$

$$p_l \rightarrow p_{l\infty}, \quad q_l \rightarrow 1, \quad \eta \rightarrow \infty. \tag{22}$$

Таким образом, распределения концентрации примеси и температуры в двухфазной системе определяются решениями (14)–(18), а девять произвольных постоянных и параметр β (который характеризует скорость движения границы между твердой фазой и двухфазной зоной), определяются десятью граничными условиями (19)–(22).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученное аналитическое решение показано на рис. 2–4 для сплавов Al–Cu и Fe–Ni. Рисунки 2а–4а демонстрируют, что скорость движения межфазной границы (скорость

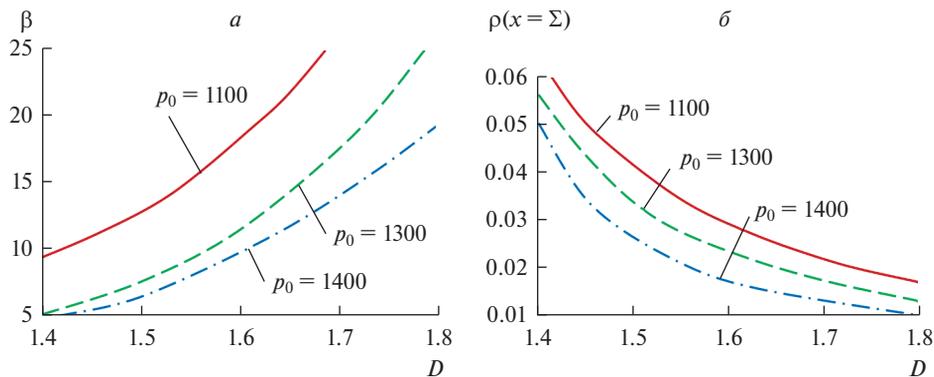


Рис. 3. Зависимости константы параболического роста β и доли жидкой фазы ρ на границе твердая фаза–двухфазная зона (при $x = \Sigma$ или $\eta = \beta$) от скейлингового параметра D для сплава Fe–Ni (0.38 мас. % Ni): $k = 0.68$, $\Lambda = 1.76$, $a = 1$, $G = 0.2$, $p^* = 1529.5$, $\varepsilon_l = \varepsilon_s = 10^{-4}$, $\alpha = 7071$, $p_{l\infty} = 1700$.

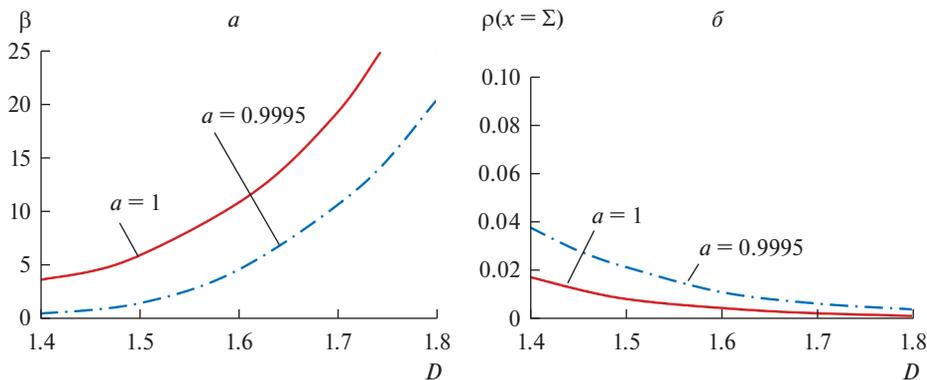


Рис. 4. Зависимости константы параболического роста β и доли жидкой фазы ρ на границе твердая фаза–двухфазная зона (при $x = \Sigma$ или $\eta = \beta$) от скейлингового параметра D для сплава Al–Cu (0.4 мас. % Cu): $k = 0.17$, $\Lambda = 2.32$, $p_0 = 500$, $G = 0.1$, $p^* = 660$, $\varepsilon_l = \varepsilon_s = 10^{-4}$, $\alpha = 7071$, $p_{l\infty} = 800$.

затвердевания $d\Sigma/d\tau = \beta/(2\sqrt{D\tau})$ увеличивается с ростом скейлингового параметра D . Рисунки 2б–4б иллюстрируют, что с ростом скейлингового коэффициента уменьшается объемная доля жидкой фазы на границе $x = \Sigma$ фазового перехода. Это означает, что с ростом D уменьшается свободное пространство между растущими структурами твердого материала. Уменьшение безразмерной температуры p_0 охлаждаемой границы приводит к увеличению скорости кристаллизации (рис. 2а, 3а) и повышает долю жидкой фазы ρ (рис. 2б, 3б). На рис. 4 показано влияние изменения параметра a (определяющего плотность затвердевшего вещества в области фазового превращения) на скорость затвердевания и граничную долю жидкости. С увеличением этого параметра скорость $d\Sigma/d\tau$ увеличивается, а доля жидкой фазы ρ уменьшается при фиксированном значении скейлингового параметра D .

Развиваемая в настоящей работе скейлинговая теория двухфазной зоны, описывающая кристаллизацию двухкомпонентных расплавов, может быть обобщена на затвердевание трехкомпонентных систем с основной и котектической двухфазными регионами на основе экспериментальных данных и теории предшествующих исследований [45–50].

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-58-00034 Бел_а и БРФФИ в рамках научного проекта № Ф18Р-195.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. Москва: Наука. 1975.
2. Авдонин Н.А. Математическое описание процессов кристаллизации. Рига: Зинатне. 1980.
3. Buvevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Macrokinetics of crystallization. New York: Begell House. 2001.
4. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Boundary integral approach for propagating interfaces in a binary non-isothermal mixture // *Physica A*. 2017. **469**. P. 420–428.
5. Galenko P.K., Alexandrov D.V., Titova E.A. The boundary integral theory for slow and rapid curved solid/liquid interfaces propagating into binary systems // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2018. **378**. P. 20170218.
6. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of solidification // Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publ. 1989.
7. Galenko P.K. Rapid advancing of the solid-liquid interface in undercooled alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375–377**. P. 493–497.
8. Galenko P.K., Danilov D.A., Alexandrov D.V. Solute redistribution around crystal shapes growing under hyperbolic mass transport // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2015. **89**. P. 1054–1060.
9. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // *Acta Mater*. 2017. **137**. P. 64–70.
10. Иванцов Г.П. “Диффузионное” переохлаждение при кристаллизации бинарного сплава // Доклады АН СССР. 1951. **LXXXI**. С. 179–182.
11. Worster M.G. Solidification of an alloy from a cooled boundary // *J. Fluid. Mech*. 1986. **167**. P. 481–501.
12. Alexandrov D.V., Churbanov A.G., Vabishchevich P.N. Emergence of a mushy region in processes of binary melt solidification // *Int. J. Fluid Mech. Research*. 1999. **26**. P. 248–264.
13. Alexandrov D.V. On the theory of the formation of the two-phase concentration-supercooling region // *Doklady Physics*. 2003. **48**. P. 481–486.
14. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // *J. Appl. Phys*. 1964. **35**. P. 444–451.
15. Sekerka R.F. Morphological stability // *J. Cryst. Growth*. 1968. **3–4**. P. 71–81.
16. Delves R.T. The theory of the stability of the solid-liquid interface under constitutional supercooling (II) // *Phys. Stat. Sol*. 1966. **17**. P. 119–130.
17. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. Dynamic stability analysis of the solidification of binary melts in the presence of a mushy region: changeover of instability // *J. Cryst. Growth*. 2000. **210**. P. 797–810.
18. Alexandrov D.V. Self-similar solidification: morphological stability of the regime // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2004. **47**. P. 1383–1389.
19. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Convective instability of directional crystallization in a forced flow: The role of brine channels in a mushy layer on nonlinear dynamics of binary systems // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2011. **54**. P. 1144–1149.
20. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // *J. Phys. A: Math. Theor*. 2013. **46**. P. 455101.
21. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth in binary systems // *J. Phys. A: Math. Theor*. 2014. **47**. P. 125102.
22. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // *Proc. R. Soc. A*. 2014. **470**. P. 20130647.

23. Alexandrov D.V. On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // *Phys. Lett. A*. 2014. **378**. P. 1501–1504.
24. Борисов В.Т. Теория двухфазной зоны металлического слитка // М.: Металлургия. 1987.
25. Flemings M. *Solidification processing* // New York: McGraw Hill. 1974.
26. Chalmers B. *Principles of solidification* // New York: Wiley. 1964.
27. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable solids from undercooled melts* // Amsterdam: Elsevier. 2007.
28. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // *Q. J. Appl. Math.* 1983. **36**. P. 505–539.
29. Fowler A.C. The formation of freckles in binary alloys // *IMA J. Appl. Math.* 1985. **35**. P. 159–174.
30. Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. Solidification of leads: approximate solutions of non-linear problem // *Ann. Glaciol.* 2006. **44**. P. 118–122.
31. Martin S., Kauffman P. The evolution of under-ice melt ponds, or double diffusion at the freezing point // *J. Fluid Mech.* 1974. **64**. P. 507–527.
32. Worster M.G. Convection in mushy layers // *Annu. Rev. Fluid Mech.* 1997. **29**. P. 91–122.
33. Schulze T.P., Worster M.G. A time-dependent formulation of the mushy-zone free-boundary problem // *J. Fluid Mech.* 2005. **541**. P. 193–202.
34. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Self-similar solidification of an alloy from a cooled boundary // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2006. **49**. P. 763–769.
35. Kerr R.C., Woods A.W., Worster M.G., Huppert H.E. Solidification of an alloy cooled from above. Part I. Equilibrium growth // *J. Fluid Mech.* 1990. **216**. P. 323–342.
36. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2011. **189**. P. 134–141.
37. Jones D.W.R., Worster M.G. Fluxes through steady chimneys in a mushy layer during binary alloy solidification // *J. Fluid Mech.* 2013. **714**. P. 127–151.
38. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. Nonlinear dynamics of mushy layers induced by external stochastic fluctuations // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2018. **376**. P. 20170216.
39. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V. Analytical solutions of mushy layer equations describing directional solidification in the presence of nucleation // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2018. **376**. P. 20170217.
40. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. Scaling properties of a two-phase zone in directed crystallization // *Doklady Physics*. 2002. **47**. P. 499–503.
41. Vicsek T. *Fractal growth phenomena* // Singapore: World Scientific. 1989.
42. Mansurov V.V. The nonlinear dynamics of solidification of a binary melt with a nonequilibrium mushy region // *Math. Comput. Modell.* 1990. **14**. P. 819–821.
43. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Directional solidification of binary melts with a nonequilibrium mushy layer // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2006. **49**. P. 4903–4909.
44. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a non-equilibrium two-phase zone // *Phys. Dokl.* 2006. **51**. P. 291–295.
45. Aitta A., Huppert H.E., Worster M.G. Diffusion-controlled solidification of a ternary melt from a cooled boundary // *J. Fluid Mech.* 2001. **432**. P. 201–217.
46. Anderson D.M. A model for diffusion-controlled solidification of ternary alloys in mushy layers // *J. Fluid Mech.* 2003. **483**. P. 165–197.
47. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. The Stefan problem of solidification of ternary systems in the presence of moving phase transition regions // *J. Exper. Theor. Physics*. 2009. **108**. P. 821–829.
48. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2009. **52**. P. 4807–4811.
49. Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics of solidification in three-component systems // *Doklady Physics*. 2008. **53**. P. 471–475.
50. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Nonlinear dynamics of directional solidification of ternary solutions with mushy layers // *Heat Mass Transfer*. 2009. **45**. P. 1467–1472.

ON THE THEORY OF DIRECTIONAL SOLIDIFICATION
WITH A PHASE TRANSFORMATION DOMAIND. V. Alexandrov¹, I. G. Nizovtseva¹, I. V. Alexandrova¹, A. A. Ivanov¹,
I. O. Starodumov¹, L. V. Toropova², O. V. Gusakova², V. G. Shepelevich³¹*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*²*International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus*³*Belarusian State University, Minsk, Belarus*

In this paper, a model of the directional solidification process of binary melts with a two-phase zone is developed in which the fraction of the liquid phase is described by the spatio-temporal scaling dependence. Self-similar variables with the growth laws of interphase boundaries, which are inversely proportional to the square root of time, are used. The mathematical model of the process is reformulated using the self-similar variables. Exact self-similar solutions to the heat and mass transfer equations are determined in the presence of two moving boundaries of the phase transition: solid phase—two-phase zone and two-phase zone—liquid phase. The distributions of temperature and impurity concentration in the solid phase, two-phase region, and melt are found in the form of integral expressions. A decrease in the dimensionless temperature of the cooled boundary leads to an increase in the crystallization rate and an increase in the liquid phase fraction. The crystallization rate, parabolic growth constants, and the liquid phase fraction at the solid-phase—two-phase zone are determined depending on the scaling parameter and the thermophysical constants of the solidified melt. The positions of the phase transition boundaries between the solid phase and the two-phase region, as well as the two-phase region and the binary melt, are found. The dependences for the solidification rate (inversely proportional to the square root of time) are analyzed. It was shown that the scaling parameter significantly affects the rate of the solidification process and the liquid phase fraction in the phase transformation region. The developed model and the method of its solution can be generalized to the case of directional solidification of multicomponent melts in the presence of several regions of phase transformation (for example, the main and cotectic two-phase zones during crystallization of three-component melts).

Keywords: phase transitions, crystallization, two-phase zone

REFERENCES

1. Lubov B.Y. Teoriya kristallizatsii v bol'shikh ob'yemakh [Crystallization theory in large volumes]. Moscow: Nauka. 1975. [In Russian].
2. Avdonin N.A. Matematicheskoye opisaniye protsessov kristallizatsii [Mathematical description of crystallization processes]. Riga: Zinatne. 1980. [In Russian].
3. Buvevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Macrokinetics of crystallization. New York: Beggell House. 2001.
4. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Boundary integral approach for propagating interfaces in a binary non-isothermal mixture // *Physica A*. 2017. **469**. P. 420–428.
5. Galenko P.K., Alexandrov D.V., Titova E.A. The boundary integral theory for slow and rapid curved solid/liquid interfaces propagating into binary systems // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2018. **378**. P. 20170218.
6. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of solidification // Aedermannsdorf: Trans. Tech. Publ. 1989.
7. Galenko P.K. Rapid advancing of the solid-liquid interface in undercooled alloys // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375–377**. P. 493–497.
8. Galenko P.K., Danilov D.A., Alexandrov D.V. Solute redistribution around crystal shapes growing under hyperbolic mass transport // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2015. **89**. P. 1054–1060.
9. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // *Acta Mater*. 2017. **137**. P. 64–70.

10. Ivantsov G.P. "Diffuzionnoye" pereokhlazhdeniye pri kristallizatsii binarnogo splava ["Diffusion" supercooling during crystallization of a binary alloy] // Doklady AN USSR. 1951. **LXXXI**. P. 179–182. [In Russian].
11. Worster M.G. Solidification of an alloy from a cooled boundary // J. Fluid. Mech. 1986. **167**. P. 481–501.
12. Alexandrov D.V., Churbanov A.G., Vabishchevich P.N. Emergence of a mushy region in processes of binary melt solidification // Int. J. Fluid Mech. Research. 1999. **26**. P. 248–264.
13. Alexandrov D.V. On the theory of the formation of the two-phase concentration-supercooling region // Doklady Physics. 2003. **48**. P. 481–486.
14. Mullins W.W., Sekerka R.F. Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy // J. Appl. Phys. 1964. **35**. P. 444–451.
15. Sekerka R.F. Morphological stability // J. Cryst. Growth. 1968. **3–4**. P. 71–81.
16. Delves R.T. The theory of the stability of the solid-liquid interface under constitutional supercooling (II) // Phys. Stat. Sol. 1966. **17**. P. 119–130.
17. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. Dynamic stability analysis of the solidification of binary melts in the presence of a mushy region: changeover of instability // J. Cryst. Growth. 2000. **210**. P. 797–810.
18. Alexandrov D.V. Self-similar solidification: morphological stability of the regime // Int. J. Heat Mass Transfer. 2004. **47**. P. 1383–1389.
19. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Convective instability of directional crystallization in a forced flow: The role of brine channels in a mushy layer on nonlinear dynamics of binary systems // Int. J. Heat Mass Transfer. 2011. **54**. P. 1144–1149.
20. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // J. Phys. A: Math. Theor. 2013. **46**. P. 455101.
21. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth in binary systems // J. Phys. A: Math. Theor. 2014. **47**. P. 125102.
22. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // Proc. R. Soc. A. 2014. **470**. P. 20130647.
23. Alexandrov D.V. On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // Phys. Lett. A. 2014. **378**. P. 1501–1504.
24. Borisov V.T. Teoriya dvukhfaznoy zony metallichesкого slitka [Theory of a two-phase zone of a metal ingot] // M.: Metallurgia Publishing House. 1987. [In Russian].
25. Flemings M. Solidification processing // New York: McGraw Hill. 1974.
26. Chalmers B. Principles of solidification // New York: Wiley. 1964.
27. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable solids from undercooled melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
28. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // Q. J. Appl. Math. 1983. **36**. P. 505–539.
29. Fowler A.C. The formation of freckles in binary alloys // IMA J. Appl. Math. 1985. **35**. P. 159–174.
30. Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. Solidification of leads: approximate solutions of non-linear problem // Ann. Glaciol. 2006. **44**. P. 118–122.
31. Martin S., Kauffman P. The evolution of under-ice melt ponds, or double diffusion at the freezing point // J. Fluid Mech. 1974. **64**. P. 507–527.
32. Worster M.G. Convection in mushy layers // Annu. Rev. Fluid Mech. 1997. **29**. P. 91–122.
33. Schulze T.P., Worster M.G. A time-dependent formulation of the mushy-zone free-boundary problem // J. Fluid Mech. 2005. **541**. P. 193–202.
34. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Self-similar solidification of an alloy from a cooled boundary // Int. J. Heat Mass Transfer. 2006. **49**. P. 763–769.
35. Kerr R.C., Woods A.W., Worster M.G., Huppert H.E. Solidification of an alloy cooled from above. Part I. Equilibrium growth // J. Fluid Mech. 1990. **216**. P. 323–342.
36. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // Phys. Earth Planet. Inter. 2011. **189**. P. 134–141.

37. Jones D.W.R., Worster M.G. Fluxes through steady chimneys in a mushy layer during binary alloy solidification // *J. Fluid Mech.* 2013. **714**. P. 127–151.
38. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. Nonlinear dynamics of mushy layers induced by external stochastic fluctuations // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2018. **376**. P. 20170216.
39. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Alexandrova I.V. Analytical solutions of mushy layer equations describing directional solidification in the presence of nucleation // *Phil. Trans. R. Soc. A.* 2018. **376**. P. 20170217.
40. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. Scaling properties of a two-phase zone in directed crystallization // *Doklady Physics.* 2002. **47**. P. 499–503.
41. Vicsek T. *Fractal growth phenomena* // Singapore: World Scientific. 1989.
42. Mansurov V.V. The nonlinear dynamics of solidification of a binary melt with a nonequilibrium mushy region // *Math. Comput. Modell.* 1990. **14**. P. 819–821.
43. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Directional solidification of binary melts with a nonequilibrium mushy layer // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2006. **49**. P. 4903–4909.
44. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a nonequilibrium two-phase zone // *Phys. Dokl.* 2006. **51**. P. 291–295.
45. Aitta A., Huppert H.E., Worster M.G. Diffusion-controlled solidification of a ternary melt from a cooled boundary // *J. Fluid Mech.* 2001. **432**. P. 201–217.
46. Anderson D.M. A model for diffusion-controlled solidification of ternary alloys in mushy layers // *J. Fluid Mech.* 2003. **483**. P. 165–197.
47. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. The Stefan problem of solidification of ternary systems in the presence of moving phase transition regions // *J. Exper. Theor. Physics.* 2009. **108**. P. 821–829.
48. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers // *Int. J. Heat Mass Transfer.* 2009. **52**. P. 4807–4811.
49. Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics of solidification in three-component systems // *Doklady Physics.* 2008. **53**. P. 471–475.
50. Alexandrov D.V., Ivanov A.A. Nonlinear dynamics of directional solidification of ternary solutions with mushy layers // *Heat Mass Transfer.* 2009. **45**. P. 1467–1472.

УДК 532.13

**КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНАЯ МОДЕЛЬ ВЯЗКОСТИ ФТОРИДА НАТРИЯ
В СОПОСТАВЛЕНИИ С МОДЕЛЬЮ ФРЕНКЕЛЯ**© 2020 г. А. М. Макашева^а, В. П. Мальшев^{а, *}^аХимико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан

*e-mail: eia_hmi@mail.ru

Поступила в редакцию 09.08.2019 г.

После доработки 04.03.2020 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Целью исследований является разработка температурной зависимости динамической вязкости для фторида натрия. Актуальность исследований связана с недостаточной изученностью природы вязкого состояния и течения жидкости, с разрозненностью температурных зависимостей вязкости, с фрагментарностью и узостью экспериментального определения этой характеристики и невозможностью ее отображения в полном температурном диапазоне жидкого состояния, особенно для расплавов. Научная новизна работы состоит в отображении температурной зависимости вязкости кластерно-ассоциатной вероятностной математической моделью, иерархическая структура которой адекватна физической природе агрегации частиц без учета их конкретного строения, но с учетом изменения степени их ассоциации с повышением температуры. Расчет данных проводился на основе нового кластерно-ассоциатного уравнения, которое было выведено в рамках концепции хаотизированных частиц. Приведены расчетные данные в температурном диапазоне от температуры плавления до точки кипения. Показано, что степень ассоциации кластеров при повышении температуры закономерно понижается, равная в среднем трех-четырёх-частичной компоновке кластеров в ассоциате. Проведено сопоставление кластерно-ассоциатной модели с уравнением Френкеля в логарифмических координатах. Аппроксимация проводилась двумя прямолинейными зависимостями, пересекающимися в области температуры 1500 К. Высокий коэффициент корреляции френкелевской и кластерно-ассоциатной моделей указывает на функциональный характер взаимосвязи, взаимное соответствие и дополнительность этих моделей.

Ключевые слова: распределение Больцмана, динамическая вязкость, хаотизированные частицы, ассоциат, кластер, фторид натрия

DOI: 10.31857/S0235010620050060

ВВЕДЕНИЕ

Авторами [1] на основе концепции хаотизированных частиц была разработана кластерно-ассоциатная модель вязкости жидкости в полном диапазоне от температуры плавления до точки кипения.

Согласно этой концепции, в соответствии с фундаментальным распределением Больцмана вязкое течение рассматривается как разрушение ассоциатов путем преодоления сил Ван-дер-Ваальсового притяжения между кластерами, что в принципе не противоречит существующим представлениям о вязком течении и подчиняется новой зависимости [2–4]:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^a, \quad (1)$$

где η_1 – реперная экспериментальная (справочная) точка динамической вязкости при температуре T_1 , К; a – степень ассоциации кластеров (среднее число кластеров в ассоциате). Для вычисления показателя a необходимо иметь вторую реперную точку η_2 , T_2

$$a = a_2 (T_2/T)^b, \quad (2)$$

где b – степень агрегации ассоциаций кластеров. Для идентификации показателя b используется третья реперная точка η_3 , T_3

$$a_2 = \frac{\ln(\eta_2/\eta_1)}{\ln(T_1/T_2)}, \quad (3)$$

$$a_3 = \frac{\ln(\eta_3/\eta_1)}{\ln(T_1/T_3)}, \quad (4)$$

$$b = \frac{\ln(a_3/a_2)}{\ln(T_2/T_3)}. \quad (5)$$

Таким образом, общая форма двухуровневой иерархической модели будет представлена следующим образом:

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}. \quad (6)$$

При этом уравнение (6) можно определить как обобщенное полуэмпирическое, поскольку, сохраняя причастность к фундаментальному распределению Больцмана, в нем используются реперные значения (при T_1 , T_2 и T_3).

Реперные точки целесообразно выбирать соответственно в начале, середине и в конце всего имеющегося экспериментального массива η_i , T_i . В этом случае можно ограничиться расчетом a_2 , a_3 и b , не обрабатывая весь экспериментальный массив, с дальнейшим введением необходимых величин в модель (6) и вычислением η для сопоставления со всеми экспериментальными значениями по коэффициенту корреляции.

ПРОВЕРКА КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ НА ПРИМЕРЕ ФТОРИДА НАТРИЯ

Фторид натрия (флюорит) является неорганическим бинарным соединением. NaF используется в качестве металлургического флюса, для защиты от окисления сплавов во время их переработки, а также в процессах брожения как ингибитор [5].

Вязкость фторида натрия представлена следующими сведениями [6]: температурой плавления – $T_m = 1265$ К и температурой кипения $T_b = 1973$ К.

Приведенный справочный массив данных η_i , T_i [6] состоит из трех точек, которые и были использованы в качестве реперных: $T_1 = 1288$ К, $\eta_1 = 1.85$ мПа · с; $T_2 = 1383$ К, $\eta_2 = 1.41$ мПа · с; $T_3 = 1473$ К, $\eta_3 = 1.14$ мПа · с. По ним с помощью формул (3)–(5) рассчитаны значения $a_2 = 3.816$, $b = 0.893$ и в соответствии с моделью (6) получено расчетное уравнение вязкости

$$\eta = 1.85 \left(\frac{1288}{T} \right)^{3.816(1383/T)^{0.893}}, \quad \text{мПа} \cdot \text{с}. \quad (7)$$

Результаты расчета по этому уравнению вместе с вычислениями температурной зависимости степени ассоциации (2)

$$a = 3.816(1383/T)^{0.893} \quad (8)$$

Таблица 1. Справочные [6] и рассчитанные по (7) и (8) данные по динамической вязкости и степени ассоциации жидкого фторида натрия

T, K	$\eta [6], \text{мПа} \cdot \text{с}$	$\eta (7), \text{мПа} \cdot \text{с}$	$a(8)$	T, K	$\eta (7), \text{мПа} \cdot \text{с}$	$a(8)$
$T_m = 1265$	—	1.993	4.133	1600	0.894	3.351
1288	1.85	1.850	4.067	1650	0.825	3.260
1300	—	1.782	4.033	1700	0.767	3.174
1350	—	1.540	3.900	1750	0.717	3.093
1383	1.41	1.410	3.817	1800	0.674	3.016
1400	—	1.350	3.775	1850	0.637	2.943
1450	—	1.199	3.659	1900	0.605	2.874
1473	1.14	1.140	3.607	1950	0.577	2.808
1500	—	1.077	3.549	$T_b = 1973$	0.566	2.779
1550	—	0.977	3.447			

приведены в табл. 1 и на рис. 1 в сопоставлении со справочными данными по вязкости из [6].

Как видно из табл. 1, предлагаемая модель (7) полностью согласуется со справочными данными в рассматриваемом диапазоне температур. По степени ассоциации кластеров a можно отметить, что при повышении температуры она закономерно понижается, варьируясь от $a = 4.13$ до $a = 2.78$ в точке кипения.

Среднеинтегральное значение степени ассоциации кластеров в интервале $T_m - T_b$, согласно формуле среднеинтегральной величины [7]:

$$y = \frac{1}{d - c} \int_c^d f(x) dx,$$

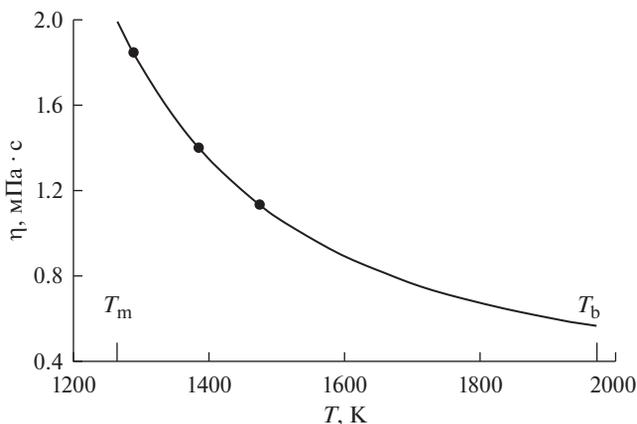


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости фторида натрия от температуры. T_m – температура плавления, T_b – температура кипения. Точки – справочные данные [6], линия – по уравнению (7).

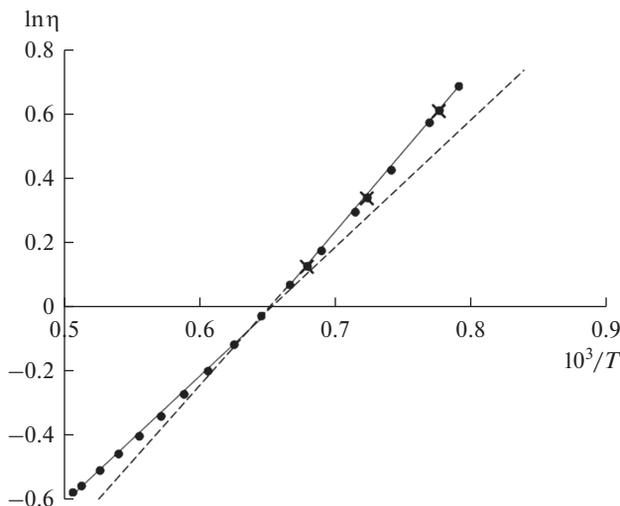


Рис. 2. Логарифмическая зависимость вязкости NaF от обратной температуры. Крестики – по справочным данным [6], точки – по кластерно-ассоциатной модели (7), сплошные прямые линии – аппроксимация по модели Френкеля, штриховые линии – экстраполяция в другую область температуры.

где c и d – начало и конец интересующего интервала изменения x , выразится как

$$\bar{a} = \frac{1}{T_b - T_m} \int_{T_m}^{T_b} a_2 (T_2/T) dT = \frac{a_2 T_2^b (T_b^{1-b} - T_m^{1-b})}{(1-b)(T_b - T_m)},$$

и составило $\bar{a} = 3.361$, что указывает в среднем на трех-четыре частичную компоновку кластеров в ассоциате.

СОГЛАСОВАНИЕ КЛАСТЕРНО-АССОЦИАТНОЙ МОДЕЛИ С УРАВНЕНИЕМ ФРЕНКЕЛЯ

Для сравнения кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля необходимо представление полученных данных в логарифмических координатах. Результаты соответствующей обработки данных табл. 1 представлены на рис. 2.

Размещение точек по кластерно-ассоциатной модели (7) носит заметно нелинейный характер, и эти точки можно аппроксимировать двумя прямолинейными зависимостями, пересекающимися в области температуры 1500 К.

Строго говоря, кластерно-ассоциатная модель общего вида (6)

$$\eta = \eta_1 (T_1/T)^{a_2(T_2/T)^b}$$

вообще не линеаризуется в координатах $\ln \eta - 1/T$:

$$\ln \eta = \ln \eta_1 + a_2 (T_2/T)^b \ln (T_1/T), \tag{9}$$

и в ней барьеры хаотизации имманентно присутствуют на основе трансформации распределения Больцмана на кластерном и ассоциатном уровнях [8].

Напротив, модель вязкости Френкеля предписывает возможность определения энергии активации, по сути своей – барьера хаотизации, в нешироких температурных интервалах, что подтверждается обширными экспериментальными данными [9].

Таблица 2. Сопоставление температурных зависимостей вязкости фторида натрия по моделям Френкеля, (10) и (11), с кластерно-ассоциатной моделью (7) при температурах ниже и выше 1500 К

T, K	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$			T, K	$\eta, \text{мПа} \cdot \text{с}$		
	(7)	(10)	(11)		(7)	(10)	(11)
$T_m = 1265$	1.993	1.963	1.717	1550	0.977	0.977	0.971
1288	1.850	1.834	1.625	1600	0.894	0.887	0.898
1300	1.782	1.772	1.580	1650	0.825	0.810	0.833
1350	1.540	1.546	1.413	1700	0.767	0.743	0.777
1383	1.410	1.420	1.318	1750	0.717	0.686	0.728
1400	1.350	1.362	1.274	1800	0.674	0.636	0.684
1450	1.199	1.210	1.157	1850	0.637	0.591	0.645
1473	1.140	1.149	1.109	1900	0.605	0.552	0.610
1500	1.077	1.083	1.057	1950	0.577	0.518	0.578
				$T_b = 1973$	0.566	0.503	0.565

Таким образом, две сравниваемые модели оказываются взаимодополнительными: кластерно-ассоциатная модель способна описывать температурную зависимость вязкости в полном диапазоне жидкого состояния вещества, так как в ней учитывается закономерное уменьшение степени ассоциации кластеров, а модель Френкеля позволяет определять энергию активации вязкого течения по псевдопрямолинейным участкам на основе экспериментальных или экстраполированных данных с помощью кластерно-ассоциатной модели.

Для прямолинейной аппроксимации данных на рис. 2 используем два множества точек для низкотемпературного (до 1500 К) и высокотемпературного (выше 1500 К) участков.

Для низкотемпературной области находим уравнение Френкеля

$$\eta = 4.416 \cdot 10^{-2} e^{\frac{39909}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (10)$$

Для высокотемпературной части уравнение Френкеля выразится как

$$\eta = 7.746 \cdot 10^{-2} e^{\frac{32592}{RT}}, \text{ мПа} \cdot \text{с}. \quad (11)$$

Сопоставление двух моделей Френкеля, (10) и (11) с кластерно-ассоциатной моделью (7) приведено в табл. 2.

По данным табл. 2 и по рис. 2 заметно, что экстраполяция уравнений Френкеля за пределы линеаризованных областей температуры приводит к отклонениям от единой кластерно-ассоциатной модели, достигая на внешних границах экстраполяции 11–14%. В то же время в пределах линеаризованных областей коэффициент корреляции с кластерно-ассоциатной моделью в целом по всему массиву данных составляет величину $R = 0.99968$ при значимости $t_R = 6382 \gg 2$ и детерминации $D = R^2 = 0.99935$, что указывает на функциональный характер взаимосвязи кластерно-ассоциатной и френкелевской моделей вязкости.

На это же указывает взаимосвязь средней степени ассоциации кластеров в кластерно-ассоциатной модели (\bar{a}) с энергией активации по Френкелю (E), отношение которых (E/\bar{a}) дает инвариант ~ 11 кДж/кластер в пределах диапазона 2–20 кДж/моль, характерного для энергии притяжения за счет Ван-дер-Ваальсовых сил [10], что согласуется с известными представлениями о доминировании именно таких сил при межчастичном взаимодействии в жидком состоянии вещества. В соответствии с этим вязкое течение должно сопровождаться преодолением самых слабых сил, и в рамках кластерно-ассоциатной модели вязкости сводится к разрушению ассоциатов без разрушения самих кластеров, в которых действуют насыщенные связи ближнего порядка в период виртуальной реализации этого порядка [7].

Среднеинтегральное значение степени ассоциации кластеров в уравнении общего вида (1) для любого интервала температур в пределах от нижнего (lower) значения T_l до верхнего (upper) T_u выразится как

$$\bar{a} = \frac{a_2 T_2^b (T_u^{1-b} - T_l^{1-b})}{(1-b)(T_u - T_l)}. \quad (12)$$

Для низкотемпературного интервала $T_l = 1265$ К, $T_u = 1500$ К, и согласно (8) находим

$$\bar{a} = \frac{3.816 \cdot 1383^{0.893} (1500^{0.107} - 1265^{0.107})}{0.107(1500 - 1265)} = 3.825.$$

Для этого интервала $E = 39909$ Дж/моль и отношение $E/\bar{a} = 10433$ Дж/кластер = 10.4 кДж/кластер, что соответствует среднему значению энергии Ван-дер-Ваальсового притяжения.

В высокотемпературном интервале $T_l = 1500$ К, $T_u = 1973$ К и среднеинтегральное значение равно

$$\bar{a} = \frac{3.816 \cdot 1383^{0.893} (1973^{0.107} - 1500^{0.107})}{0.107(1973 - 1500)} = 3.131.$$

В этом интервале $E = 32592$ Дж/моль и отношение $E/\bar{a} = 10409$ Дж/кластер = 10.4 кДж/кластер, практически совпадающее с подобной величиной для низкотемпературного интервала и тем самым служащее инвариантом для сопоставляемых моделей вязкости жидкого фторида натрия.

Степень ассоциации кластеров, которая является специфическим атрибутом кластерно-ассоциатной модели вязкости, информативна еще и в том, что коррелирует с взаимосвязью структурного и теплового барьеров хаотизации. Первый из них характеризуется теплотой плавления ΔH_m , которая затрачивается на разрушение структуры твердой фазы или виртуальных образований твердой фазы в жидкости, то есть кластеров, а второй – на преодоление теплового барьера, то есть уровня тепловой энергии при данной температуре RT .

Суммарная величина структурного и теплового барьеров хаотизации, $\Delta H_m + RT$, должна определять долю частиц, способных удержаться в кластерно-ассоциатном состоянии, по сравнению с долей частиц, обладающих только запасом тепловой энергии RT . Отношение этих величин $(\Delta H_m + RT)/(RT)$ можно сопоставить со степенью ассоциации кластеров. Такое сопоставление приведено в табл. 3 с учетом $\Delta H_m = 33350$ Дж/моль [11].

Некоторое расхождение сравниваемых величин наблюдается в области высоких температур, но даже в точке кипения оно составляет не более 10%. В целом же коэффициент нелинейной корреляции составил $R = 0.9296$ при значимости $t_R = 28.2 > 2$

Таблица 3. Сопоставление отношения $(\Delta H_m + RT)/(RT)$ со степенью ассоциации кластеров для жидкого фторида натрия (8)

T, K	$a(8)$	$(\Delta H_m/RT) + 1$	T, K	$a(8)$	$(\Delta H_m/RT) + 1$	T, K	$a(8)$	$(\Delta H_m/RT) + 1$
$T_m = 1265$	4.133	4.171	1473	1.140	3.723	1800	3.016	3.228
1288	4.067	4.114	1500	1.077	3.674	1850	2.943	3.168
1300	4.033	4.086	1550	0.977	3.588	1900	2.874	3.111
1350	3.900	3.971	1600	3.351	3.507	1950	2.808	3.057
1383	3.817	3.900	1650	3.260	3.431	$T_b = 1973$	2.779	3.033
1400	3.775	3.865	1700	3.174	3.360			
1450	3.659	3.766	1750	3.093	3.292			

и степени детерминации $D = R^2 = 0.864$, свидетельствующей о функциональной связи барьеров хаотизации со степенью ассоциации кластеров.

ВЫВОДЫ

Таким образом, кластерно-ассоциатную модель температурной зависимости динамической вязкости фторида натрия рекомендуется использовать во всем диапазоне жидкого состояния с экстраполяцией как в область температуры кипения, так и плавления. Предлагаемую зависимость можно принять в качестве первого приближения до последующего уточнения по мере появления дополнительных экспериментальных данных.

Практическое совпадение данных по кластерно-ассоциатной модели вязкости с моделью Френкеля свидетельствует о взаимном соответствии и дополнительности этих моделей.

Работа выполнена в рамках проекта АР05130844/ГФ по грантовому финансированию МОН РК.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.П., Бектурганов Н.С., Турдукожаева (Макашева) А.М. Вязкость, текучесть и плотность веществ как мера их хаотизации. М.: Научный мир. 2012.
2. Малышев В.П., Толымбеков М.Ж., Турдукожаева А.М., Кажикенова А.Ш., Акуов А.М. Течение расплавов – разрушение ассоциатов кластеров // Расплавы. 2010. № 6. С. 43–49.
3. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Уточнение кластерно-ассоциатной модели вязкости расплавов на основе учета влияния температуры на степень ассоциации кластеров // Расплавы. 2011. № 6. С. 72–79.
4. Малышев В.П., Турдукожаева А.М. Площадь поверхности кластеров в жидкости // Расплавы. 2013. № 4. С. 69–83.
5. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия. Т. 1. Химия металлов. М.: Мир. 1971.
6. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: химия. 1972.
7. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bektaganov N.S. Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization. Lambert: Academic Publishing (Germany). 2013.

8. Бронштейн М.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся в вузов. 13-е изд., исправл. М.: Наука. 1986.
9. Шпильрайн Э.Э. Фомин В.А., Сквородько С.Н., Сокол Г.Ф. Исследование вязкости жидких металлов. М.: Наука. 1983.
10. Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. Основные законы химии. М.: Мир, 1982. Т. 1.
11. Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Мн.: Современная школа. 2005.

CLUSTER AND ASSOCIATE MODEL OF VISCOSITY OF SODIUM FLUORIDE IN COMPARISON WITH FRENKEL MODEL

A. M. Makasheva¹, V. P. Malyshev¹

¹*Chemical and Metallurgical Institute named after J. Abishev, Karaganda, Kazakhstan*

The aim of the research is to develop the temperature dependence of the dynamic viscosity for sodium fluoride. The relevance of the research is related to the insufficient knowledge of the nature of the viscous state and fluid flow, the scattered temperature dependences of the viscosity, the fragmentation and narrowness of the experimental determination of this characteristic and the impossibility of displaying it in the full temperature range of the liquid state, especially for melts. The scientific novelty of the work consists in displaying the temperature dependence of the viscosity of a cluster and associate probabilistic mathematical model, the hierarchical structure of which is adequate to the physical nature of the aggregation of particles without taking into account their specific structure, but taking into account the change in the degree of their association with temperature. The data were calculated on the basis of a new cluster and associate equation, which was derived in the framework of the concept of randomized particles. The calculated data are given in the temperature range from the melting point to the boiling point. It is shown that the degree of association of clusters with increasing temperature naturally decreases, equal on average to three to four-particle arrangement of clusters in an associate. The cluster and associate model is compared with the Frenkel's equation in logarithmic coordinates. The approximation was carried out by two rectilinear dependences intersecting in the temperature range of 1500 K. The high correlation coefficient of the Frenkel and cluster and associate models indicates the functional nature of the relationship, mutual correspondence and complementarity of these models.

Keywords: Boltzmann's distribution, dynamic viscosity, randomized particles, associate, cluster, sodium fluoride

REFERENCES

1. Malyshev V.P., Bekturganov N.S., Turdukozhaeva (Makasheva) A.M. Vyazkost', te-kuchest' i plotnost' veshchestv kak mera ih haotizacii [Viscosity, fluidity and density of substances as a measure of their randomization]. Moscow: Nauchnyj mir Publ., 2012. [In Russian].
2. Malyshev V.P., Tolymbekov M.ZH., Turdukozhaeva A.M., Kazhikenova A.SH., Akuov A.M. Tehenie rasplavov – razrushenie asociatov klasterov [Melts flow – destruction of cluster associates] // Rasplavy. 2010. № 6. P. 43–49. [In Russian].
3. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Utochnenie klasterno-associatnoj modeli vyazkosti rasplavov na osnove ucheta vliyaniya temperatury na stepen' asociacii klasterov [Refinement of the cluster and associate model of melt viscosity based on the influence of temperature on the degree of cluster association] // Rasplavy. 2011. № 6. P. 72–79. [In Russian].
4. Malyshev V.P., Turdukozhaeva A.M. Ploshchad' poverhnosti klasterov v zhidkosti [The surface area of clusters in a liquid] // Rasplavy. 2013. № 4. P. 69–83. [In Russian].
5. Ripan R., CHetyanu I. Neorganicheskaya himiya. Tom 1. Himiya metallov [Inorganic chemistry. Vol. 1. Chemistry of metals]. Moscow: Mir Publ. 1971. [In Russian].

6. Rabinovich V.A., Havin Z.YA. *Kratkij himicheskij spravochnik* [Brief chemical reference]. Leningrad: Himiya Publ. 1972. [In Russian].
7. Malyshev V.P., Makasheva A.M., Bekturganov N.S. *Viscosity, fluidity and density of substances. Aspect of Chaotization*. Lambert: Academic Publishing (Germany). 2013.
8. Bronshtejn M.N., Semendyaev K.A. *Spravochnik po matematike dlya inzhenerov i uchashchihsya vuzov*. 13-e izd., ispravl. [Math reference book for engineers and college students. 13-th ed., corrected]. Moscow: Nauka Publ. 1986. [In Russian].
9. SHpil'rajn E.E. Fomin V.A., Skovorod'ko S.N., Sokol G.F. *Issledovanie vyazkosti zhidkih metallov* [Study of the viscosity of liquid metals]. Moscow: Nauka Publ. 1983. [In Russian].
10. Dikerson R., Grej G., Hejt Dzh. *Osnovnye zakony himii* [Basic laws of chemistry]. Moscow: Mir Publ. 1982. Vol. 1. [In Russian].
11. Volkov A.I., ZHarskij I.M. *Bol'shoj himicheskij spravochnik* [Great chemical reference]. Minsk: Modern school Publ. 2005. [In Russian].

УДК 539.25:620.187

**ФОРМИРОВАНИЕ И ЭНЕРГИЯ ОБОРВАННЫХ, МАЛОУГЛОВЫХ,
МЕЖБЛОЧНЫХ ГРАНИЦ С ИЗМЕНЯЮЩИМСЯ МОДУЛЕМ
И ЗНАКОМ ВЕКТОРА РАЗОРИЕНТИРОВКИ
В НАНОТОНКИХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУРАХ
ГЕКСАГОНАЛЬНОГО СЕЛЕНА**

© 2020 г. В. Б. Малков^{a, *}, **И. В. Николаенко^b**, **Г. П. Швейкин^b**,
В. Г. Пушин^{c, d}, А. В. Малков^e, Б. В. Шульгин^c, О. В. Малков^e

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^cУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^dИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^eЗАО НПЦ «РОСНА», Екатеринбург, Россия

*e-mail: mvb@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 29.07.2019 г.

Принята к публикации 25.08.2019 г.

С помощью анализа картин изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких (~80 нм) пространственных диссипативных структур, исследуются процессы формирования оборванных, малоугловых, межблочных границ в нанотонких пространственных диссипативных структурах гексагонального селена с упругим ротационным искривлением решетки вокруг [001]. Обнаружен эффект изменения знака вектора разориентировки вдоль оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения. С учетом изменения вдоль межблочной границы и модуля, и знака вектора разориентировки развивается модель формирования оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения в нанотонких пространственных диссипативных структурах гексагонального селена, решетка которых испытывает упругое ротационное искривление. Выводится формула для расчета энергии оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения, сформировавшихся в нанотонких пространственных диссипативных структурах, вдоль которых изменяются и модуль, и знак вектора разориентировки.

Ключевые слова: межблочная граница, электронная микроскопия, изгибные экстинкционные контуры, диссипативная структура, селен

DOI: 10.31857/S0235010620050072

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в процессе формирования в аморфных пленках нанотонких пространственных диссипативных структур (ПДС) гексагонального селена – нанотонких кристаллов гексагонального селена с упругим ротационным искривлением решетки вокруг [001] после стадии закалки нанотонких ПДС [1, 2]; в центре, первоначально бездислокационной, ромбовидной, нанотонкой ПДС, может зародиться оборванная, малоугловая, межблочная граница, развитие которой происходит путем ее удлинения [3–6]. Зарождение оборванной, малоугловой, межблочной границы кручения в центральной части нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена, обусловлено релаксацией неоднородного упругого ротационного искривления решетки нано-

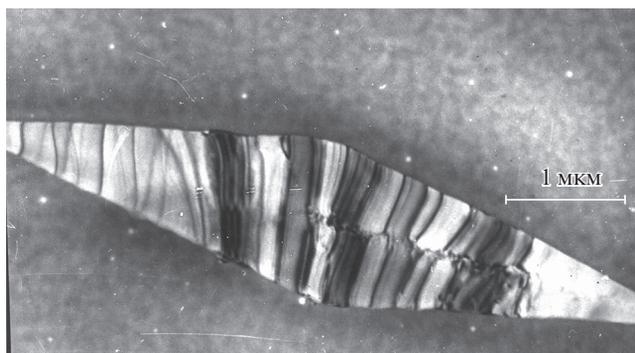


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена с оборванной, малоугловой, межблочной границей кручения.

тонкой ПДС вокруг $[001]$ в части нанотонкой ПДС [4–7]. Исследования разориентировок решетки на различных этапах формирования оборванных, малоугловых, межблочных границ в нанотонких ПДС [4–6], проведенные с помощью метода изгибных контуров [8], позволили установить, что оборванные, малоугловые, межблочные границы являются границами кручения с изменяющимся вдоль границы модулем вектора разориентировки $|\omega|$ [4–6]. При этом вопрос об изменении знака вектора разориентировки ω оставался открытым.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Электронно-микроскопические изображения ромбовидных нанотонких ПДС гексагонального селена с упругим ротационным искривлением решетки вокруг $[001]$, совпадающего по направлению с короткой диагональю ромбовидной нанотонкой ПДС, без межблочных границ, характеризуется системой изгибных экстинкционных контуров параллельных $[001]$ [7]. Появление систем изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС гексагонального селена, обусловлено, неоднородным упругим ротационным искривлением их решетки вокруг $[001]$ [1–7]. Образование оборванной границы кручения приводит к сдвигу параллельно расположенных изгибных контуров в одном из соседних блоков нанотонкой ПДС по отношению к изгибным контурам в другом блоке (рис. 1). Для границ кручения, знак вектора разориентировки ω которых оставался неизменным, оставался неизменным и порядок чередования изгибных экстинкционных контуров вдоль межблочной границы [4–6].

В результате исследования оборванных, межблочных границ кручения, сформировавшихся в нанотонких ПДС гексагонального селена, с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, в том числе с помощью метода изгибных контуров [4–6, 8] и способа диагностики эффекта изменения знака вектора разориентировки вдоль межблочных границ [9], обнаружены оборванные, малоугловые, межблочные границы с изменяющимся вдоль границы порядком чередования изгибных контуров. В соответствие с выводами, полученными в [9], для данных границ имеет место эффект изменения знака вектора разориентировки ω . Рассмотрим электронно-микроскопические изображения нанотонкой ПДС (рис. 2), в которой в результате формирования оборванной, малоугловой границы (E_1 и E_2 – точки начала и конца оборванной границы, соответственно) (рис. 3) произошел сдвиг параллельно расположенных изгибных контуров с изменением порядка их чередования. Оборванная граница делит

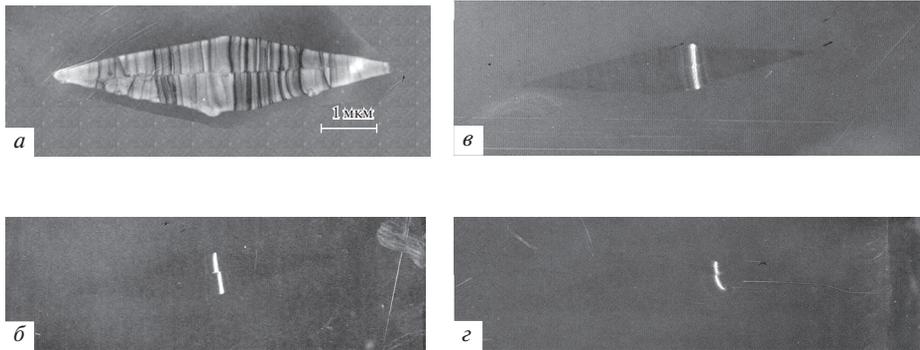


Рис. 2. Микрофотографии нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена с оборванной, малоугловой, межблочной границей кручения, знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль которой изменяется: *a* – светлопольное изображение; *б, в, г* – темнопольные изображения нанотонкой ПДС в рефлексах $(\bar{2}0\bar{1})$, $(\bar{2}00)$, $(\bar{2}01)$ соответственно.

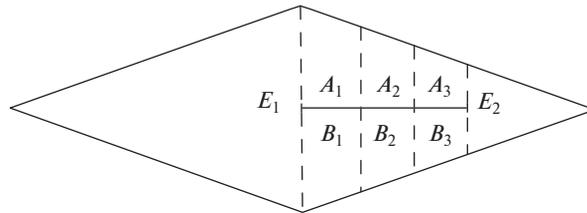


Рис. 3 Схема нанотонкой ПДС гексагонального селена с оборванной, малоугловой, межблочной границей кручения.

ромбовидную ПДС на различающиеся по ориентировке блоки *A* и *B*, которые по порядку чередования контуров можно разделить на три, в общем случае, неравные области 1, 2 и 3 (рис. 3). На рис. 2*a*, в области $(A_1 B_1)$, контур $\overline{h_1 k_1 l_1}$ блока *A* отстаёт от соответствующего контура $\overline{h_1 k_1 l_1}$ блока *B*, что хорошо видно на темнопольном изображении нанотонкой ромбовидной ПДС, полученном в рефлексе $\bar{2}0\bar{1}$ (рис. 2*б*). В области $(A_2 B_2)$ контуры $\overline{h_2 k_2 l_2}$ расположены друг над другом, что подтверждается темнопольным изображением нанотонкой ПДС, полученном в рефлексе $\bar{2}00$ (рис. 2*г*). В области $(A_3 B_3)$ изгибной экстинкционный контур $\overline{h_3 k_3 l_3}$ блока *A* опережает соответствующий контур $\overline{h_3 k_3 l_3}$ блока *B*, о чем свидетельствует темнопольное изображение ромбовидной ПДС, полученное в рефлексе $\bar{2}01$ (рис. 2*д*). Положение изгибного контура hkl на электронно-микроскопическом изображении нанотонкой ПДС определяет положение плоскости hkl , находящейся в отражающем положении. Анализ положений изгибных контуров вдоль межблочной границы (рис. 2), сформировавшейся в нанотонкой ПДС гексагонального селена, позволяет сделать вывод: межблочная граница, представленная на рис. 2, является границей кручения с вектором разориентировки $\vec{\omega}$, знак и модуль которого изменяются вдоль границы [9].

Итак, для оборванных границ кручения, порядок чередования изгибных контуров в соседних блоках вдоль которых изменяется, изменяется вдоль границы и знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$.



Рис. 4. Изменение вектора разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль оборванной, малоугловой, межблочной границы кручения, сформировавшейся в ромбовидной нанотонкой ПДС гексагонального селена.

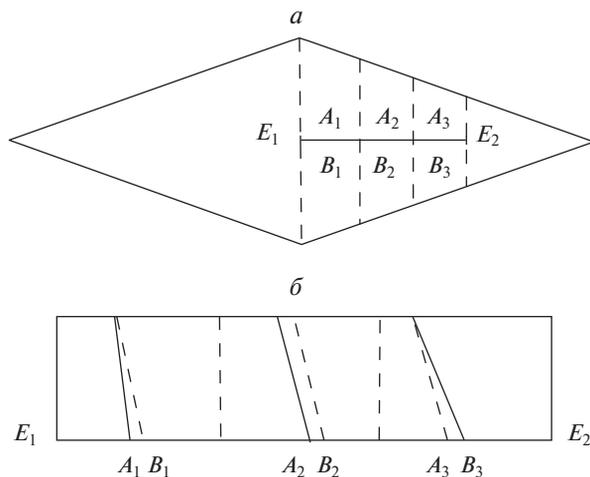


Рис. 5. Схема нанотонкой ПДС гексагонального селена с оборванной, малоугловой, межблочной границей кручения, вектор разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль которой изменяется. Условное разделение соседних блоков нанотонкой ПДС A и B на участки $A_1 B_1, A_2 B_2, A_3 B_3$ вдоль границы ($E_1 E_2$) — (а); схема сечения нанотонкой ПДС плоскостью перпендикулярной ее поверхности вдоль границы, линиями, сплошной и пунктирной, условно показано положение произвольно выбранного кристаллографического направления в блоках B и A , соответственно, на участках $A_1 B_1, A_2 B_2, A_3 B_3$ — (б).

Результаты исследования изменения вектора разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль оборванной границы кручения представлены на рис. 3. Область ($A_1 B_1$) нанотонкой ПДС, где знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$ является положительным, отделена от области ($A_3 B_3$), где знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$ является отрицательным, областью ($A_2 B_2$), разориентировка решетки в которой близка к нулю. Как уже отмечалось выше, области 1, 2 и 3 (рис. 3), на которые межблочная граница кручения делит нанотонкую ПДС, в общем случае, неравны; область ($A_2 B_2$), в рассматриваемом примере, мала, и на графике изменения вектора разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль оборванной границы кручения (рис. 4) представлена “точкой”.

На рис. 5 представлена схема сечения нанотонкой ромбовидной ПДС вдоль границы $E_1 E_2$, иллюстрирующая искривление решетки нанотонкой ПДС в блоках A и B .

Изменение произвольно выбранного кристаллографического направления в блоке A , нанотонкой ПДС показано пунктирными линиями, в блоке B – сплошными линиями. Разориентировка решетки на границе $E_1 E_2$ обусловлена не разворотом блоков нанотонкой ПДС, как целого в пространстве, а изменением внутреннего изгиба решетки в блоках нанотонкой ПДС. Эффект изменения знака вектора разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения в нанотонкой ПДС, наблюдается всегда только один раз.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные данные позволяют классифицировать оборванные, малоугловые, межблочные границы кручения, сформировавшиеся в нанотонких ПДС гексагонального селена, как границы разориентации, вдоль которых могут изменяться и модуль, и знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$ [10]. Таким образом, характерной особенностью оборванных, малоугловых, межблочных границы кручения, сформировавшихся в нанотонких ПДС гексагонального селена, является изменение не только модуля вектора разориентировки $|\vec{\omega}|$, но и изменение знака вектора разориентировки $\vec{\omega}$ вдоль границы.

В работах по исследованию нанотонких ПДС подобные структурные несовершенства, относящиеся, согласно классификации приведенной в [10], к границам разориентации, до настоящего времени не описывались. Другой характерной особенностью исследованных межблочных границ, является наличие участка с разориентировкой решетки близкой к нулю. На данном участке границы происходит изменение знака вектора разориентировки $\vec{\omega}$. Естественным является вопрос: как формируется граница разориентации, включающая в себя участок с разориентировкой решетки близкой к нулю? Можно предположить, что указанные особенности в разориентировки решетки вдоль исследованных границ обусловлены особенностями механизма их формирования.

В работах [4–6] предложен механизм формирования межблочной границы кручения с изменяющимся модулем вектора разориентировки $|\vec{\omega}|$. В соответствии с данным механизмом образование в исследуемых нанотоках ПДС гексагонального селена обусловлено релаксацией упругого ротационного искривления решетки вокруг [001] в части нанотонкой ПДС. Здесь же [4–6] отмечается, что движущей силой процесса релаксации упругого изгиба решетки нанотонких ПДС является стремление к уменьшению энергии упруго искаженной решетки.

Рассмотрим подробнее релаксационный механизм формирования оборванной границы кручения. При рассмотрении сравним процессы формирования границы кручения с изменяющимся модулем вектора разориентировки $|\vec{\omega}|$ и границы с изменяющимся модулем и знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$. Для оборванной границы кручения с изменяющимся модулем вектора разориентировки $|\vec{\omega}|$ сохраняется порядок чередования изгибных контуров, что можно получить при релаксации упругого изгиба решетки в одном из блоков. Для оборванной границы кручения с изменяющимся модулем и знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$ порядок чередования изгибных контуров не сохраняется, что достигается только при релаксации упругого изгиба решетки нанотонкой ПДС и в блоке A , и в блоке B . При этом, если на первом участке границы ($A_1 B_1$) “раскручивание” решетки нанотонкой ПДС происходит в большей степени в части блока B , на втором участке границы ($A_2 B_2$) релаксация упругого изгиба решетки происходит в блоках A и B в равной степени, то на третьем участке границы ($A_3 B_3$) “раскручивание” решетки нанотонкой ПДС происходит в большей степени в части блока A . В связи с этим, понятно, что для объяснения формирования оборванной границы с изменяющимся модулем и знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$ необходимо

предположить: процесс формирования границы реализуется в два этапа. На первом этапе происходит релаксация упругого изгиба решетки нанотонкой ПДС в одном из соседних блоков, что приводит к формированию границы с изменяющимся модулем вектора разориентировки $|\bar{\omega}|$. На втором этапе происходит релаксация упругого изгиба решетки в другом блоке, что приводит к формированию границы с изменяющимся и модулем, и знаком вектора разориентировки $\bar{\omega}$.

Итак, суперпозицией последовательно реализующихся процессов релаксации упругого изгиба решетки нанотонкой ПДС в каждом из соседних блоков можно объяснить все наблюдаемые в эксперименте особенности разориентировок решетки на оборванных, малоугловых, межблочных границах кручения в нанотонких ПДС гексагонального селена, включая эффект изменения знака вектора разориентировки $\bar{\omega}$.

Изменение знака вектора разориентировки $\bar{\omega}$ вдоль границы кручения является весьма специфическим, отличающим данный тип границ эффектом [9], и существенным образом сказывается на физических величинах, зависящих от значения угла разориентировки решетки на границе. Так, энергия малоугловой границы в кристалле равна [11]:

$$E = E_0\omega(A_0 - \ln \omega), \quad (1)$$

где A_0 и E_0 – константы; ω – угол разориентировки блоков или зерен.

Однако, данная формула не пригодна для вычисления энергии границ, формирующихся в нанотонких ПДС, модуль и знак вектора разориентировки вдоль которых изменяются. Для малоугловой, межблочной границы кручения, сформировавшейся в нанотонкой ПДС, с изменяющимся модулем вектора разориентировки, в работе [6] была получена следующая формула для энергии малоугловой границы:

$$E^\omega = \int_{l_0}^{l_1} E[\omega(l)]dl, \quad (2)$$

где $E[\omega(l)] = E_0\omega(l)[A_0 - \ln \omega(l)]$, где l_0 и l_1 – значения параметра, соответствующие началу и концу границы.

Для исследованных оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения, сформировавшихся в нанотонких ПДС гексагонального селена, вдоль которых изменяются модуль и знак вектора разориентировки $\bar{\omega}$ была обнаружена только одна точка, в которой происходит изменение знака вектора разориентировки $\bar{\omega}$. Если точка на малоугловой границе кручения, где $\bar{\omega} = 0$ располагается между l_0 и l_1 , соответствующих началу и концу границы, то формула (2) будет выглядеть следующим образом:

$$E^\omega = \int_{l_0}^0 E[\omega(l)]dl + \int_0^{l_1} E[\omega(l)]dl. \quad (3)$$

Совершенно ясно, что энергия малоугловой границы кручения не может зависеть от того, решетка какого из соседних блоков нанотонкой ПДС повернута относительно решетки другого блока, то есть не может зависеть от знака вектора разориентировки $\bar{\omega}$. В связи с этим формулу (3) необходимо записать следующим образом:

$$E^{|\omega|} = \int_{l_0}^0 E[|\omega(l)|]dl + \int_0^{l_1} E[|\omega(l)|]dl. \quad (4)$$

Наличие двух интервалов в правой части формулы (4) обусловлено различием, в общем случае, поведения $|\omega(l)|$ на участках малоугловой границы кручения нанотонкой ПДС от l_0 до 0 и от 0 до l_1 .

Анализ выражений для энергии малоугловой границы кручения, сформировавшейся в нанотонкой ПДС (1)–(4) позволяет сделать вывод: энергия малоугловых границ с изменяющимися вдоль границы модулем и знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$, формирующихся в нанотонких ПДС, существенно ниже энергии границ с $\vec{\omega} = \text{const}$, формирующихся в нанотонких кристаллах.

ВЫВОДЫ

Анализ взаимного расположения изгибных экстинкционных контуров в соседних блоках нанотонкой ромбовидной ПДС с оборванной, малоугловой, межблочной границей кручения позволил установить:

1. Вдоль оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения, сформировавшихся в нанотонких ПДС гексагонального селена, изменяются не только модуль, но и знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$.

2. Особенностью оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения с изменяющимися вдоль границы знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$, является наличие участка с разориентировкой решетки близкой к нулю, на котором и происходит изменение знака вектора разориентировки $\vec{\omega}$.

3. Формирование оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения, с изменяющимися вдоль границы модулем и знаком вектора разориентировки, является результатом суперпозиции процессов релаксации неоднородного упругого ротационного искривления решетки нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена вокруг [001], последовательно реализующихся в соседних блоках.

4. Получена формула для вычисления энергии оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения, вдоль которых изменяются не только модуль, но и знак вектора разориентировки $\vec{\omega}$.

5. На основании анализа исследования оборванных, малоугловых, межблочных границ кручения с изменяющимися вдоль границы модулем и знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$ сделан вывод: энергия малоугловых границ с изменяющимися вдоль границы модулем и знаком вектора разориентировки $\vec{\omega}$, формирующихся в нанотонких ПДС, существенно ниже энергии границ с $\vec{\omega} = \text{const}$, формирующихся в нанотонких кристаллах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Пушин В.Г., Малков А.В., Малков О.В., Шульгин Б.В. Формирование диссипативных структур в аморфной пленке // Докл. Академии Наук. 2018. **478**. № 5. С. 543–545.
2. Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Пушин В.Г., Малков А.В., Шульгин Б.В., Малков О.В., Плаксин С.В. Способ получения диссипативных структур. Патент РФ 2637396 от 04.12.2017.
3. Болотов И.Е., Кожин А.В., Мельников П.С. Электронно-микроскопическое изучение блокообразования в тонких кристаллах селена в процессе их роста // Изв. АН СССР, сер. физическая. 1977. **41**. № 5. С. 1065–1067.
4. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu., Malkov V.B. Application of Bend-Contour Method the Investigation of Block Formation in Thin-Film Crystals // Electron Microscopy. Budapest, 1984. **2**. P. 42–45.
5. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu., Malkov V.B. Electron Microscopy Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement 3. Formation of Subgrain Boundaries in Dislocation-Free Crystals of Selenium // Phys. Stat. Sol. (a). 1986. **95**. P. 377–383.
6. Болотов И.Е., Колосов В.Ю., Малков В.Б. Новый тип межблочных границ в тонкопленочных кристаллах селена // Кристаллография. 1986. **1**. № 1. С. 204–206.
7. Малков В.Б., Малков А.В., Малков О.В., Пушин В.Г., Шульгин Б.В., Агалаков С.П. Явление упругого ротационного искривления решетки нанотонких кристаллов гексагонального селена вокруг [001] в рамках несимметричной теории упругости // Сб. докл. Харьковской нанотехнол. Ассамблеи. 2008. **2**. С. 18–23.

8. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu. Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement. 1 Relationship between Bend-Contour Arrangement and Bend Geometry // *Phys. Stat. Sol.(a)*. 1982. **69**. № 1. P. 85–96.
9. Малков В.Б. Малков А.В., Пушин В.Г., Стрекаловский В.Н., Малков О.В. Способ диагностики эффекта изменения знака вектора разориентировки вдоль межблочных границ в нанотонких кристаллах. Патент РФ 2534719 от 20.07.2012.
10. Лихачев В.А. Кооперативная пластичность, обусловленная движением границ разориентации и границ раздела фаз // *Изв. Вузов*. 1982. № 6. С. 83–102.
11. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения в металлах. М.: Металлургия, 1983.

FORMING AND ENERGY OF WRAPPED, LOW-TYPE, INTER-BLOCK BORDERS WITH VARIABLE MODULE AND SIGN OF THE DISTORIZATION VECTOR IN NANOTUBE SPATIAL DISTRIBUTIVE STRUCTURES OF THE HEAT-TYPE

V. B. Malkov¹, I. V. Nikolaenko², G. P. Shveykin², V. G. Pushin^{3,4},
A. V. Malkov⁵, B. V. Shul'gin³, O. V. Malkov⁵

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

⁴*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

⁵*ZAO NPTs ROSNA, Yekaterinburg, Russia*

By analyzing the patterns of bending extinction contours present on the electron microscopic images of nanotubic (~80 nm) Spatial dissipative structures, the formation of dangling, low-angle, interblock boundaries in nanotin spatial dissipative structures of hexagonal selenium with elastically rotating rotational curvature around [001] is studied. The effect of a change in the sign of the misorientation vector along the torn-off, small-angle, interblock torsion boundaries was discovered. Taking into account the change along the interblock boundary and the modulus and the sign of the misorientation vector, a model for the formation of dangling, low-angle, interblock torsion boundaries in the nano-current spatial dissipative structures of hexagonal selenium, whose lattice undergoes elastic rotational curvature, is developed. A formula is derived for calculating the energy of dangling, small-angle, interblock torsion boundaries formed in nano-current spatial dissipative structures, along which both the modulus and the sign of the misorientation vector change.

Keywords: interfacial boundary, electron microscopy, bending extinction contours, dissipative structure, selenium

REFERENCES

1. Malkov V.B., Nikolayenko I.V., Shveykin G.P., Pushin V.G., Malkov A.V., Malkov O.V., Shul'gin B.V. Formirovaniye dissipativnykh struktur v amorfnoy plenke [Formation of dissipative structures in an amorphous film] // *Dokl. Akademii Nauk*. 2018. **478**. № 5. P. 543–545. [In Russian].
2. Malkov V.B., Nikolayenko I.V., Shveykin G.P., Pushin V.G., Malkov A.V., Shul'gin B.V., Malkov O.V., Plaksin S.V. Sposob polucheniya dissipativnykh struktur [The method of obtaining dissipative structures]. The patent of the Russian Federation № 2637396 dated 04.12.2017. [In Russian].
3. Bolotov I.Ye., Kozhin A.V., Mel'nikov P.S. Elektronno-mikroskopicheskoye izucheniye blokobrazovaniya v tonkikh kristallakh selena v protsesse ikh rosta [Electron-microscopic study of block formation in thin selenium crystals during their growth] // *Izv. AN SSSR*. 1977. **41**. № 5. P. 1065–1067. [In Russian].
4. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu., Malkov V.B. Application of Bend-Contour Method the Investigation of Block Formation in Thin-Film Crystals // *Electron Microscopy*. Budapest, 1984. **2**. P. 42–45.
5. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu., Malkov V.B. Electron Microscopy Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement 3. Formation of Subgrain Boundaries in Dislocation-Free Crystals of Selenium // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1986. **95**. P. 377–383.
6. Bolotov I.Ye., Kolosov V.Yu., Malkov V.B. Novyy tip mezhblochnykh granits v tonkoplennochnykh kristallakh selena [New type of interblock borders in thin-film crystals of selenium] // *Kristallografiya*. 1986. **1**. № 1. P. 204–206. [In Russian].

7. Malkov V.B., Malkov A.V., Malkov O.V., Pushin V.G., Shul'gin B.V., Agalakov S.P. Yavleniye uprugogo rotatsionnogo iskrivleniya reshetki nanotonkikh kristallov geksagonal'nogo selena vokrug [001] v ramkakh nesimmetrichnoy teorii uprugosti [The phenomenon of the elastic rotational curvature of the lattice of hexagonal selenium nano-thin crystals around [001] in the framework of the asymmetric theory of elasticity] // Sb. dokl. Khar'kovskoy nanotekhnol. Assamblei. 2008. 2. P. 18–23. [In Russian].
8. Bolotov I.E., Kolosov V.Yu. Investigation of Crystals Based on Bend-Contour Arrangement. 1 Relationship between Bend-Contour Arrangement and Bend Geometry // Phys. Stat. Sol(a). 1982. 69. № 1. P. 85–96.
9. Malkov V.B. Malkov A.V., Pushin V.G., Strekalovskiy V.N., Malkov O.V. Sposob diagnostiki effekta izmeneniya znaka vektora razoriyentirovki vdol' mezhblochnykh granits v nanotonkikh kristallakh [A method for diagnosing the effect of a change in the sign of the misorientation vector along the interblock boundaries in nano-thin crystals]. The patent of the Russian Federation № 2534719 dated 20.07.2012. [In Russian].
10. Likhachev V.A. Kooperativnaya plastichnost', obuslovlennaya dvizheniyem granits razoriyentatsii i granits razdela faz [Cooperative plasticity due to the movement of the disorientation boundaries and phase boundaries] // Izv. Vuzov. 1982. № 6. P. 83–102. [In Russian].
11. Novikov I.I. Defekty kristallicheskogo stroeniya v metallakh [Defects of a crystal structure in metals]. M.: Metallurgiya. 1983. [In Russian].

УДК 544.016.22-549.4

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ LiF–MnCl₂© 2020 г. В. Н. Докутович^{а, *}, И. В. Корзун^а, Н. К. Ткачев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: v.dokutovich@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 28.02.2020 г.

После доработки 24.03.2020 г.

Принята к публикации 29.03.2020 г.

Солевые смеси находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Для разработки новых композиций и поиска оптимальных составов для их практического использования необходимо изучение фазовых диаграмм. В настоящее время имеется ряд существенных пробелов в понимании и описании диаграмм плавкости взаимных солевых смесей. Реакция обмена в так называемых тройных взаимных системах приводит к целому ряду существенных особенностей, проявляющихся на фазовой диаграмме. В качестве объекта исследования была выбрана солевая смесь LiF–MnCl₂, которая является одной из пограничных бинарных систем во взаимной смеси Li, Mn || F, Cl. Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системе LiF–MnCl₂, включающее анализ возможности протекания в ней обменной реакции и построение диаграммы плавкости. В данной работе исследования проводили методом синхронного термического анализа (СТА) с использованием термоанализатора STA 449C *Jupiter* фирмы NETZSCH (Германия). Исследуемые соли, обладая высокой агрессивностью, после плавления начинают “выползать” по стенкам тигля. Кроме того, высокая летучесть компонентов смесей при высоких температурах приводит к неконтролируемому изменению состава. Это затрудняет интерпретацию полученных результатов. В связи с этим было принято решение разработать и сконструировать прибор дифференциального термического анализа (ДТА), в котором в качестве контейнеров используются герметичные ампулы из нержавеющей стали марки 12X18Н10Т. Впервые методами ДТА и ДСК были исследованы фазовые равновесия жидкость–твердое во взаимной солевой системе LiF–MnCl₂. Результаты РФА застывших плавлен подтвердили наличие в них только двух исходных веществ (фторида лития и хлорида марганца), что хорошо согласуется с результатами термодинамического анализа реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$. Фазовая диаграмма системы LiF–MnCl₂ имеет вид простой двухкомпонентной системы с одной эвтектической точкой. Эвтектика близка к составу 0.547LiF–0.453MnCl₂ и характеризуется температурой 734.2 К.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, взаимные смеси, ДСК, ДТА, фторид лития, дихлорид марганца

DOI: 10.31857/S0235010620050047**ВВЕДЕНИЕ**

Солевые смеси находят широкое применение в самых различных областях науки и техники. Для разработки новых композиций и поиска оптимальных составов для их практического использования необходимо изучение фазовых диаграмм. За последние десятилетия накоплен огромный материал по фазовым равновесиям в различных солевых смесях. Как правило, изучались системы с одинаковыми катионами или анио-

нами [1, 2]. Системы, содержащие различные ионы, изучены гораздо меньше. На наш взгляд, исследование таких объектов может представлять значительный интерес, как с теоретической, так и практической точки зрения.

С точки зрения практического применения, соли лития и содержащие их солевые смеси, благодаря своей высокой электропроводности и электрохимической активности, являются перспективными электролитами при электрометаллургических процессах, в тепловых источниках тока [3, 4]. Получение высокочистого марганца также важно для различных областей его применения, таких как: новые полупроводниковые материалы с уникальными физико-химическими свойствами, необходимые для развития новых технологий, электроники и оптоэлектроники; измерительные приборы; создание квантовых генераторов, компьютеров нового поколения и преобразователей энергии света в электрическую. Марганец также используется в производстве точных приборов, микросхем и микрочипов в электронике, телефонной и спутниковой связи.

В настоящее время имеется ряд существенных пробелов в понимании и описании диаграмм плавкости взаимных солевых смесей. Реакция обмена по типу $\text{LiX} + \text{MeY}_2 = \text{MeX}_2 + \text{LiY}$, где X или Y обозначают галоген в так называемых тройных взаимных системах (а фактически четверных: $\text{LiX}-\text{LiY}-\text{MeX}_2-\text{MeY}_2$) приводит к целому ряду существенных особенностей, проявляющихся на фазовой диаграмме. Следует добавить, что экспериментальные сведения о пограничных бинарных системах часто являются противоречивыми, сильно устаревшими и основываются на экстраполяции линий ликвидус в область высоких температур. Поэтому до сих пор существует необходимость систематического анализа диаграмм плавкости в подобных солевых смесях. Отметим, что галогениды марганца, хрома, железа и других переходных металлов являются весьма трудными объектами для экспериментального изучения в силу их высокой склонности к окислению и гидролизу даже следами кислорода или паров воды. В результате, калориметрические измерения с помощью стандартных приборов Netsch или Setaram, как правило, проблематичны и способны привести к порче приборов из-за необратимого загрязнения чувствительных датчиков. Таким образом, приходится возвращаться к проверенным временем методам, таким как, дифференциально-термический анализ. При этом особое внимание должно быть уделено капсулированию образцов в герметичные и коррозионно-стойкие контейнеры [5, 6].

Экспериментальных данных о тройных взаимных системах, в которых присутствуют соли переходных металлов известных в литературе до сих пор крайне мало. Если говорить о фазовых диаграммах взаимных систем, в которых возможно образование устойчивого соединения смешанного состава на пограничной (бинарной) диаграмме, например, $\text{Li, Me} \parallel \text{F, Cl}$, или адиагональных по классификации Бергмана [7], то здесь ключевым и наиболее интересным моментом является возможность одновременного протекания реакции обмена и образования устойчивого соединения (в рассматриваемом примере LiMeFCl_2 или LiMeF_2Cl) [8–17].

Впервые в работе [18] для бинарной хлоридной смеси $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ сообщалось о существовании соединения Li_2MnCl_4 шпинельного типа. Недавно мы подтвердили его присутствие на диаграмме плавкости с $T_m = 855 \text{ K}$ [19].

В качестве объекта данного исследования была выбрана солевая смесь $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$, которая является одной из пограничных бинарных систем во взаимной смеси $\text{LiF}-\text{MnCl}_2-\text{LiCl}-\text{MnF}_2$.

Цель настоящей работы – изучение фазовых равновесий в системе $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$, включающее анализ возможности протекания в ней обменных реакций и построение диаграммы плавкости.

ЭКСПЕРИМЕНТ

1. Метод синхронного термического анализа

Фазовые равновесия в солевых системах в последние годы успешно исследуются методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [20]. В данной работе исследования проводили методом синхронного термического анализа (СТА) с использованием термоанализатора STA 449C *Jupiter* фирмы NETZSCH (Германия). Этот комплекс позволяет одновременно выполнять исследования одного и того же образца методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрии (ТГ). Измерения выполняли в режиме нагрева со скоростью 5 К/мин в атмосфере высокочистого аргона (99.998%). Контейнерами служили тиглы из сплава Pt–Rh с пробитыми крышками. Однако эта методика имеет некоторые недостатки. Исследуемые соли, обладая высокой агрессивностью, после плавления начинают “выползать” по стенкам тигля. Кроме того, высокая летучесть компонентов смесей при высоких температурах приводит к неконтролируемому изменению состава. Это затрудняет интерпретацию полученных результатов. Поэтому данным методом удалось исследовать только некоторые композиции. В связи с этим было принято решение разработать и сконструировать прибор дифференциального термического анализа (ДТА), в котором в качестве контейнеров используются герметичные ампулы из нержавеющей стали марки 12X18H10T.

2. Метод дифференциального термического анализа

Методика измерения кривой охлаждения была реализована следующим образом. Схема установки приведена на рис. 1. Ампулы из нержавеющей стали, содержащие исследуемую солевую смесь и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве эталона, помещали в специальные гнезда в металлическом блоке, находящемся в кварцевой пробирке. На блок опускали теплоизолирующую заглушку и закрывали резиновой пробкой. После чего откачивали газовую атмосферу пробирки, нагревая ее до 473 К и выдерживая при этой температуре в течение 30 минут, для термической десорбции следов влаги. После этого пробирку заполняли аргоном высокой чистоты и нагревали выше температуры плавления самого тугоплавкого компонента (до 1273 К). Выдержав 10 минут, отключали нагрев печи и фиксировали изменение во времени температуры металлического блока, а также разницы температур между эталонной и исследуемой ампулами. Измерения проводили с шагом в 10 градусов от 1273 до 573 К с помощью хромель-алюмелевых термопар, откалиброванных по образцовой платино-платинородиевой термопаре.

3. Метод рентгенофазового анализа

Фазовый состав солевых смесей определяли на сертифицированном оборудовании ЦКП ИВТЭ УрО РАН с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Япония).

4. Метод термодинамического анализа

Термодинамические расчеты реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$ проводили с помощью программного пакета HSC Chemistry 7.11 с встроенными базами данных термодинамических характеристик индивидуальных веществ.

5. Подготовка солей

Фторид лития квалификации “х. ч.” сушили под разряжением при температуре 473 К до установления постоянного давления. Затем соль подвергали трехкратной

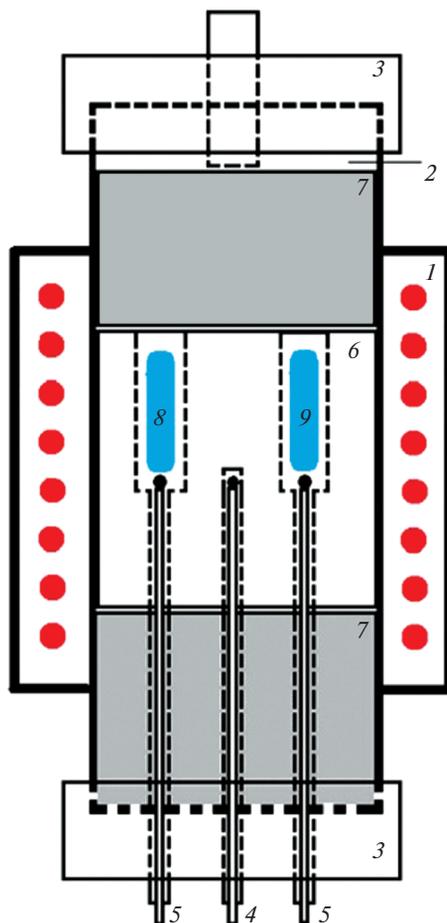


Рис. 1. Схема установки для ДТА: 1 – печь; 2 – кварцевая пробирка; 3 – резиновые пробки; 4 – хромель-алюмелевая термопара для измерения температуры в ячейке; 5 – хромель-алюмелевые термопары для измерения дифференциального сигнала тепловых эффектов; 6 – металлический блок; 7 – термоизолирующие блоки; 8 – ампула с исследуемой смесью; 9 – ампула с эталоном.

зонной перекристаллизации. Хлорид марганца получали, обезвоживая кристаллогидрат $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ квалификации “х. ч.” парами четыреххлористого углерода. Подробная методика осушки описана в работе [19]. Безводные соли хранили в боксе в атмосфере сухого азота. Температуры плавления индивидуальных безводных LiF (1122.0 K) и MnCl_2 (928.1 K), определенные методом ДСК, хорошо согласуются со справочными данными [21].

6. Приготовление солевых смесей

Солевые смеси: $0.875\text{LiF}-0.125\text{MnCl}_2$, $0.750\text{LiF}-0.250\text{MnCl}_2$, $0.625\text{LiF}-0.375\text{MnCl}_2$, $0.500\text{LiF}-0.500\text{MnCl}_2$, $0.375\text{LiF}-0.625\text{MnCl}_2$, $0.125\text{LiF}-0.875\text{MnCl}_2$ (для ДТА), $0.875\text{LiF}-0.125\text{MnCl}_2$, $0.440\text{LiF}-0.560\text{MnCl}_2$, $0.200\text{LiF}-0.800\text{MnCl}_2$ (для ДСК) готовили по точным навескам. Все операции проводили в боксе.



Рис. 2. Изготовление ампул из нержавеющей стали: 1 – составные части; 2 – ампула и переходник; 3 – ампула с приваренным переходником.

7. Изготовление ампул из нержавеющей стали

Составные части ампул изготавливали из трубок из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т подходящего диаметра и толщины (рис. 2). Ампулы и переходники сваривали для дальнейшей герметизации под вакуумом. Готовые ампулы с переходниками промывали раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой, тщательно сушили под разряжением при 473 К и заполняли инертным газом. Затем помещали в бокс в атмосферу сухого азота и заполняли приготовленными по точным навескам солевыми смесями. В эталонную ампулу помещали порошок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Масса навески исследуемых солевых смесей и эталона была равна 1 г. На переходник надевали резиновый шланг и пережимали его зажимом. Загруженные ампулы переносили из бокса к месту заваривания, подключали к вакуумному насосу и откачивали газ до значения $2 \cdot 10^{-2}$ – $3 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., в течение 30 мин. Прокаливали на бензиновой горелке переходник до красного каления (для придания мягкости металлу) и саму пробирку до температуры 393–403 К (для удаления следов влаги). Повторно откачивали газ до прежнего значения давления, обжимали и заваривали тонкостенную трубку переходника, лишнюю часть обрезали.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты термодинамических расчетов реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$. Проанализировав температурную зависимость константы равновесия реакции, мы сделали вывод, что равновесие смещено в сторону исходных веществ даже при самой высокой температуре.

После проведения ДТА все ампулы были вскрыты, застывшие плавы исследованных смесей были подвергнуты рентгенофазовому анализу. На рис. 3 представлена рентгенограмма смеси $0.750\text{LiF}-0.250\text{MnCl}_2$ в качестве примера. Результаты РФА показали, что все плавы содержат два вещества: LiF и две формы (безводную и гидратированную) MnCl_2 . Обнаружение кристаллогидрата дихлорида марганца объясняется высокой гигроскопичностью соли и проведением РФА на воздухе.

Анализ кривых ДСК и ДТА показал наличие двух термических эффектов, соответствующих точкам солидуса и ликвидуса на фазовой диаграмме системы $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$.

Таблица 1. Результаты термодинамических расчетов

$$2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$$

T, K	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж/К}$	$\Delta G, \text{кДж}$	K	$\lg K$
673	45.014	24.419	28.580	$6.048 \cdot 10^{-3}$	-2.218
773	45.440	25.009	26.109	$1.720 \cdot 10^{-2}$	-1.764
873	45.938	25.613	23.578	$3.883 \cdot 10^{-2}$	-1.411
973	48.478	30.322	18.975	$9.578 \cdot 10^{-2}$	-1.019
1073	52.405	34.102	15.814	$1.699 \cdot 10^{-3}$	-0.770
1173	-2.424	-14.789	14.923	$2.165 \cdot 10^{-3}$	-0.665
1273	27.667	10.862	13.840	$2.704 \cdot 10^{-3}$	-0.568

На рис. 4 показано хорошее соответствие между кривыми ДСК и ДТА для смеси $0.125\text{LiF}-0.875\text{MnCl}_2$.

В табл. 2 собраны экспериментальные результаты термического анализа смеси $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$ и индивидуальных солей LiF и MnCl_2 .

Проанализировав данные, приведенные в табл. 2, можно прийти к выводу, что фазовая диаграмма системы $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$ имеет вид простой двухкомпонентной системы с одной эвтектической точкой (рис. 5). При построении солидуса использовали линейную аппроксимацию, линии ликвидуса аппроксимировали полиномами третьей степени. Точку эвтектики определили, экстраполируя правую часть ликвидуса (с наи-

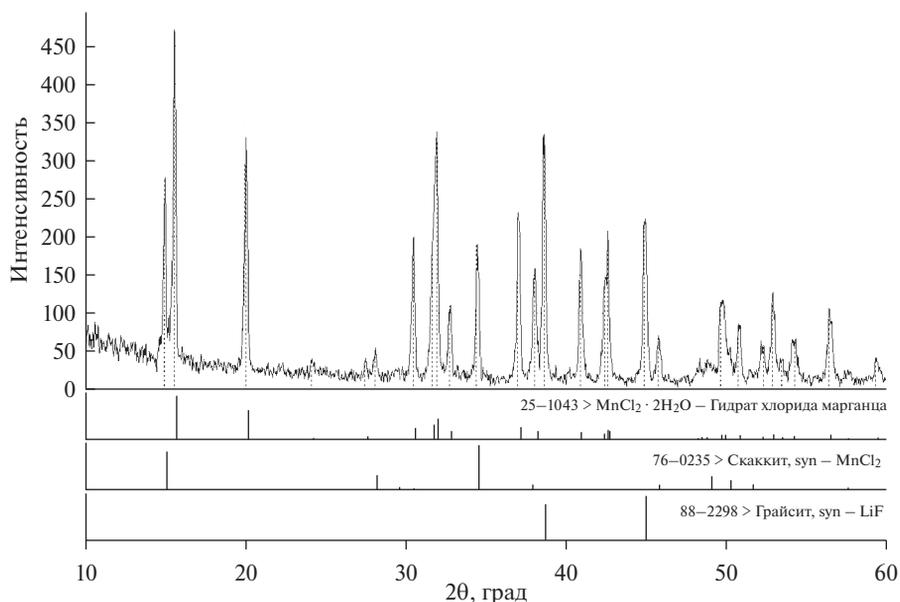


Рис. 3. Рентгенограмма смеси $0.750\text{LiF}-0.250\text{MnCl}_2$.

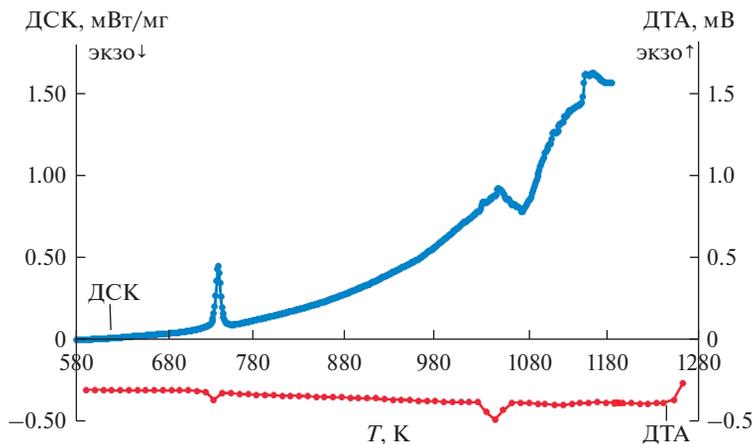


Рис. 4. Соответствие сигналов ДСК и ДТА для смеси $0.125\text{LiF}-0.875\text{MnCl}_2$.

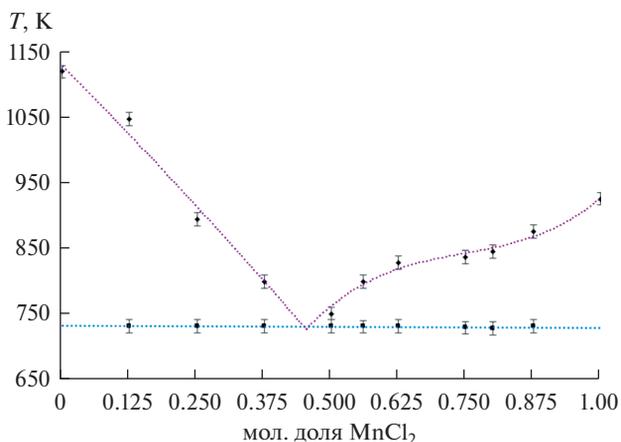


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$: ■ – температуры солидуса, ◆ – температуры ликвидуса.

большим количеством экспериментальных точек) до пересечения с линией солидуса. По нашим данным эвтектика близка к составу $0.547\text{LiF}-0.453\text{MnCl}_2$ и характеризуется температурой 734.2 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые методами ДТА и ДСК были исследованы фазовые равновесия жидкость-твердое во взаимной солевой системе $\text{LiF}-\text{MnCl}_2$. Были исследованы 9 составов при нагреве и последующем охлаждении расплавленных смесей. Результаты РФА застывших плавов подтвердили наличие в них только двух исходных веществ (фторида лития и хлорида марганца), что хорошо согласуется с результатами термодинамического анализа реакции обмена $2\text{LiF} + \text{MnCl}_2 = 2\text{LiCl} + \text{MnF}_2$.

Таблица 2. Результаты термического анализа смеси LiF–MnCl₂

Состав солевой смеси, мол. %		T солидуса, К	T ликвидуса, К	Метод измерения
LiF	MnCl ₂			
1	0	1122.0		ДСК
0.875	0.125	734.2	1050.2	ДТА
0.875	0.125	734.3	1053.5	ДСК
0.750	0.250	734.2	897.2	ДТА
0.625	0.375	734.2	801.2	ДТА
0.500	0.500	734.2	753.2	ДТА
0.440	0.560	733.0	801.8	ДСК
0.375	0.625	734.2	830.2	ДТА
0.250	0.750	731.2	839.2	ДТА
0.200	0.800	730.8	848.2	ДСК
0.125	0.875	734.2	878.2	ДТА
0	1	928.1		ДСК

Фазовая диаграмма системы LiF–MnCl₂ имеет вид простой двухкомпонентной системы с одной эвтектической точкой.

Эвтектика близка к составу 0.547LiF–0.453MnCl₂ и характеризуется температурой 734.2 К.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-03-00606А).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посьпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник в 2 ч. М.: “Металлургия”. 1977.
2. Bale C.W. FactSage. Thermochemical Software and Databases. 2010–2016. <http://www.factsage.com>.
3. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. **17**. № 2. P. 44–205.
4. Rattanaphan S., Kanlahasuth Ph. Enhanced electrical conductivity by modifying LiCl–KCl mole fraction at high temperature // IJASEAT. 2016. **4**. № 2. P. 201–206.
5. Lantelme F., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. San Diego. 2013.
6. Василькова И.В., Ефимов А.И., Питиримов Б.З. Комплексообразование в системах MeCl–CrCl₃ (Me – щелочной металл) // ЖНХ. 1964. **9**. № 4. С. 900–904.
7. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием // Изв. сектора физ.-хим. анализа. 1952. **21**. С. 228–249.
8. Банашек Е.И., Бергман А.Г. Тройная адигональная взаимная система из фторидов и хлоридов натрия и бария. // Докл. Академии Наук СССР. 1947. **56**. № 5. С. 485–486.
9. Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя // Журн. Росс. физ.-хим. общества. 1929. **61**. С. 1451–1478.
10. Гаркушин И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург: УрО РАН. 2006.
11. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М.: Metallurgia. 1975.
12. Беляев И.Н., Ревина О.Я. Система MeF–MnF₂ (Me–Li, Na, K, Rb, Cs) // Журн. неорганической химии. 1966. **11**. № 6. С. 1446–1450.
13. de Kozak M.A. Systems of CrF₃–MF (M = Li, Na and K) // C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1969. **268**. P. 416–418.
14. Dessureault Y., Pelton A. D. Contribution to the quasichemical model of reciprocal molten salt solutions // J. Chim. Phys. 1991. **88**. P. 1811–1830.

15. Pelton A.D., Sharma R.A. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in MCl_3 – MF_3 – $MgCl_2$ – MgF_2 systems where $M = La, Nd, Ce$ // *Calphad*. 1996. **20**. № 2. P. 231–246.
16. Chartrand P., Pelton A.D. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $LiCl$ – $NaCl$ – KCl – $RbCl$ – $CsCl$ – $MgCl_2$ – $CaCl_2$ – $SrCl_2$ system using the modified quasichemical model // *Canadian Metallurgical Quarterly*. 2000. **39**. № 4. P. 405–420.
17. Kang Y.B., Pelton A.D. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order // *J. Chem. Thermodynamics*. 2013. **60**. P. 19–24.
18. Sandonnini C., Scarpa G. Binary systems of $MnCl_2$ with alkali chlorides // *Atti della Reale Accad. dei Lincei*. 1913. ser. 5. **22**. № II. P. 163–168.
19. Корзун И.В., Докутович В.Н., Степанова Е.В., Ткачев Н.К. Фазовая диаграмма бинарной системы $LiCl$ – $MnCl_2$ // *Расплавы*. 2018. № 6. С. 642–651.
20. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. **113**. P. 231–238.
21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Электронный справочник в 6-ти томах. М.: Наука. 1978–2004.
<http://twt.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>

AN EXPERIMENTAL STUDY OF THE LiF – $MnCl_2$ PHASE DIAGRAM

V. N. Dokutovich¹, I. V. Korzun¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Salt mixtures are widely used in various fields of science and technology. To develop new ionic media and to find optimal compositions for practical use, it is necessary to study their phase diagrams. Currently, there is a number of significant gaps in understanding and description of the fusion diagrams of reciprocal salt mixtures. The LiF – $MnCl_2$ salt mixture, which is one of the boundary binary systems in the $Li, Mn \parallel F, Cl$ reciprocal mixture, was chosen as the object of this study. The purpose of our study is to determine the solid-liquid phase equilibria in the LiF – $MnCl_2$ system by the DTA and DSC methods, including the analysis of exchange reaction and the presentation of the fusibility diagram. For differential thermal analysis (DTA), we had to construct a thermal analyzer, in which hermetic ampoules made of stainless steel are used as containers. The XRD analysis of the solidified melts confirmed the presence of only two starting materials (lithium fluoride and manganese chloride), which is in good agreement with the results of the thermodynamic analysis of the $2LiF + MnCl_2 = 2LiCl + MnF_2$ exchange reaction, which is shifted strongly to the left. The phase diagram of the LiF – $MnCl_2$ system has the form of a simple binary system with eutectic point. The composition of the eutectic mixture is $0.547LiF$ – $0.453MnCl_2$ and its melting point is equal to 734.2 K.

Keywords: phase diagram, reciprocal mixtures, DSC, DTA, lithium fluoride, manganese dichloride

REFERENCES

1. Posypayko V.I., Alekseyeva Ye.A. Diagrammy plavkosti solevykh sistem [Charts of fusibility of salt systems. Handbook in 2 parts]. М.: “Metallurgiya”. 1977. [In Russian].
2. Bale C.W. FactSage. Thermochemical Software and Databases. 2010–2016. <http://www.factsage.com>.
3. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts: correlation equations for critically evaluated density, surface tension, electrical conductance, and viscosity data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. **17**. № 2. P. 44–205.
4. Rattanaphan S., Kanlahasuth Ph. Enhanced electrical conductivity by modifying $LiCl$ – KCl mole fraction at high temperature // *IJASEAT*. 2016. **4**. № 2. P. 201–206.
5. Lantelme F., Groult H. Molten salts chemistry from lab to applications. Elsevier. San Diego. 2013.
6. Vasil’kova I.V., Yefimov A.I., Pitirimov B.Z. Kompleksoobrazovaniye v sistemakh $MeCl$ – $CrCl_3$ (Me – shchelochnoy metall) [Complexation in $MeCl$ – $CrCl_3$ systems (Me is an alkali metal)] // *ZHKNK*. 1964. **9**. № 4. P. 900–904. [In Russian].
7. Bergman A.G., Bukhalova G.A. Termodinamicheskie vzaimootnosheniya v trojnykh vzaimnykh sistemah s kompleksoobrazovaniem [Thermodynamic interactions in ternary systems with complex formation] // *Izvestiya Sectora Phys.-Khim. analiza*. 1952. **21**. P. 228–249. [In Russian].

8. Banashek Ye. I., Bergman A.G. Trojnaya adiagonal'naya vzaimnaya sistema iz fluoridov i hloridov natriya i bariya [Triple adiagonal reciprocal system of fluorides and chlorides of sodium and barium] // Dokl. Akademii Nauk SSSR. 1947. **56**. № 5. P. 485–486. [In Russian].
9. Bergman A.G., Dombrovskaya N.S. Ob obmenom razlozhenii v otsutstvii rastvoritelya [About exchange decomposition in the absence of solvent] // Zhurn. Ross. fiz.-khim. Obshchestva. 1929. **61**. P. 1451–1478. [In Russian].
10. Garkushin I.K. Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov [Analysis, prognosis and experimental study of a number of systems of halide and halide-earth elements] // UB RAS: Yekaterinburg. 2006. [In Russian].
11. Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya [Prognosis of binary phase diagrams] // Metallurgiya: Moscow. 1975. [In Russian].
12. Belyaev I.N., Revina O.Ya. Sistema $\text{MeF}-\text{MnF}_2$ (Me – Li, Na, K, Rb, Cs) [Systems of $\text{MeF}-\text{MnF}_2$ (Me = Li, Na, K, Rb, Cs)] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1966. **11**. № 6. P. 1446–1450. [In Russian].
13. de Kozak M.A. Systems of CrF_3-MF (M = Li, Na and K) // C. R. Acad. Sc. Paris. Serie C. 1969. **268**. P. 416–418.
14. Dessureault Y., Pelton A.D. Contribution to the quasicheical model of reciprocal molten salt solutions // J. Chim. Phys. 1991. **88**. P. 1811–1830.
15. Pelton A.D., Sharma R.A. Thermodynamic evaluation of phase equilibria in $\text{MCl}_3-\text{MF}_3-\text{MgCl}_2-\text{MgF}_2$ systems where M = La, Nd, Ce // Calphad. 1996. **20**. № 2. P. 231–246.
16. Chartrand P., Pelton A.D. Thermodynamic Evaluation and Optimization of the $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{RbCl}-\text{CsCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{SrCl}_2$ system using the modified quasicheical model // Canadian Metallurgical Quarterly. 2000. **39**. № 4. P. 405–420.
17. Kang Y.B., Pelton A.D. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order // J. Chem. Thermodynamics. 2013. **60**. P. 19–24.
18. Sandonnini C., Scarpa G. Binary systems of MnCl_2 with alkali chlorides // Atti della Reale Accad. dei Lincei. 1913. ser. 5. **22**. № II. P. 163–168.
19. Korzun I.V., Dokutovich V.N., Stepanova E.V., Tkachev N. K. Fazovaya diagramma binarnoy sistemy $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ [Phase diagram of the $\text{LiCl}-\text{MnCl}_2$ binary system] // Rasplavy. 2018. № 6. C. 642–651. [In Russian].
20. Rycerz L. Practical remarks concerning phase diagrams determination on the basis of differential scanning calorimetry measurements // J. Therm. Anal. Calorim. 2013. **113**. P. 231–238.
21. Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv [Thermodynamic properties of individual substances] Electronic directory in 6 vol. M.: Nauka. 1978–2004. [In Russian].
<http://twf.mpei.ac.ru/TTHB/2/OIVT/IVTANThermo/Rus/index.htm>.

УДК 544.3.01

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУС В БИНАРНЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF И NaCl–CsCl ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ© 2020 г. А. Г. Давыдов^{а, *}, Н. К. Ткачев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 24.03.2020 г.

После доработки 25.05.2020 г.

Принята к публикации 01.06.2020 г.

Представлен метод учета поляризационных взаимодействий между ионами в бинарных жидкосолевых расплавах с общими катионами и анионами посредством термодинамической теории возмущений на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер различающихся диаметров. На этой основе проведены расчеты температур плавления простых галогенидных солей натрия и цезия, а также поверхности ликвидус на фазовых диаграммах бинарных солевых смесей NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl эвтектического типа. Показано, что учет ион-дипольных взаимодействий в жидкой фазе приводит к снижению температур плавления щелочно-галлоидных солей по сравнению с моделью заряженных твердых сфер. Погрешность в определении температур плавления простых солей натрия и цезия без подгонки параметров парного потенциала не превышает 10%. При описании линий ликвидус в рассмотренных бинарных системах наблюдается смещение положения эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на величину до 5% и небольшое завышение температуры эвтектической точки по сравнению с температурами плавления чистых компонентов смеси.

Ключевые слова: поляризуемость, заряженные твердые сферы, термодинамическая теория возмущений, среднесферическое приближение, галогениды натрия и цезия, фторидно-хлоридные смеси, температура плавления, поверхность ликвидус, фазовые диаграммы, эвтектическое равновесие

DOI: 10.31857/S0235010620050035

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к расплавленным солевым системам обусловлен их широким применением в различных сферах производства и химических наук [1]. Например, в последнее время все большее внимание сосредоточено на использовании солевых расплавов в целях эффективного развития ресурсосберегающей и безопасной энергетики, ядерных разработок, а также металлургии и электрохимии [1–5]. При этом в вопросах, связанных с материаловедением, одними из первоочередных являются сведения о границах стабильного существования фаз [6], и особый интерес с точки зрения практических приложений представляют многокомпонентные системы, свойства которых можно регулировать в зависимости от состава смеси [7–9]. Вследствие этого большое внимание уделяется развитию теоретических подходов к описанию и предсказанию фазовых диаграмм расплавленных солей [6, 9–11].

Наиболее распространенным в этой области теоретических исследований является метод термодинамического моделирования (ThermoCalc, CALPHAD и др.), который

основан на использовании феноменологической модели субрегулярных растворов и поиском параметров с помощью баз данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям простых систем (таких как SGTE, CCT, ThermoTech, NPL, NIST, MIT и т.д.) для расчета фазовых равновесий в системах более сложного типа [12]. Данная группа методов хорошо зарекомендовала себя при описании фазовых равновесий в солевых системах [12–15], однако, к сожалению, применение данного подхода в описании жидких фаз не имеет микроскопического обоснования. Например, остается открытым вопрос об ограничении радиуса взаимодействия второй координационной сферой, как это осуществлялось в работах Пельтона и соавторов [16, 17]. При этом возрастание числа подгоночных параметров является наиболее уязвимым местом методов данного типа. В результате, потенциал достоверного прогнозирования фазовых равновесий все более сложных систем резко снижается.

В последнее время с ростом вычислительных возможностей получили развитие и другие подходы к описанию фазовых диаграмм расплавленных солей, основанные на методах *ab initio* и молекулярной динамики [18–21], где возможно учесть различные типы реалистичных межионных взаимодействий, в том числе поляризационный вклад (Polarizable ion model – PIM) [22, 23]. Кроме того, комбинация методов *ab initio* и молекулярной динамики дает более приемлемые результаты, поскольку позволяет уточнить данные моделирования за счет квантово-химической оптимизации параметров парных потенциалов взаимодействия ионов в расплаве [23–26].

В рамках статистической теории задачу, связанную с рассмотрением таких эффектов, наиболее удобно решать с помощью термодинамической теории возмущений (ТРТ) [27], учитывая более сложные взаимодействия на базе простых моделей, имеющих аналитические решения. Термодинамическая теория возмущений успешно применяется при рассмотрении различных взаимодействий и для расчетов на этой основе физико-химических свойств в самых разнообразных системах (органических и неорганических, молекулярных и ионных, полярных и неполярных жидкостях) [28–32]. Также ТРТ-подход нашел применение при моделировании термодинамических свойств и фазовых равновесий в чистых металлических системах и их сплавах [33–38].

При построении таких моделей важной особенностью является удачный выбор системы сравнения и параметров парного потенциала, а также учет наиболее значительных дополнительных вкладов в свободную энергию. К примеру, для вычисления свойств жидких металлов в качестве систем сравнения наиболее часто используют такие модели статистической теории как модель твердых сфер, потенциал с прямоугольной ямой, заряженные твердые сферы в однородном нейтрализующем фоне и др. [35, 36, 38].

Однако для солевых расплавов термодинамическая теория возмущений на основе модели заряженных твердых сфер вообще не была разработана. Кроме того, в отличие от металлических расплавов, например, в случае описания энергии жидкосолевых электролитов необходимо также учитывать эффекты взаимной поляризации ионов. Такой вид межчастичного взаимодействия имеет более сложную многочастичную природу, поскольку заряд каждого иона индуцирует дипольные моменты на соседних ионах, которые будут не только взаимодействовать друг с другом, но и в свою очередь индуцировать дипольные моменты на других ионах [39].

В рамках данной работы рассматривается только наиболее существенный тип поляризационных эффектов, который необходимо учитывать в галогенидных расплавах щелочных металлов, связанный с ион-дипольными взаимодействиями. При этом пренебрегается еще более слабыми диполь-дипольными и диполь-квадрупольными межионными взаимодействиями, которые могут оказаться существенны в расплавах щелочноземельных и редкоземельных солей, содержащих более сложные по своему электронному строению ионы. Отметим, что в работе [40] была представлена модель учета ион-дипольного вклада в свободную энергию простых солей на примере галоген-

нидов цезия, однако рассмотрение поляризационных взаимодействий и описание равновесий жидкость–кристалл в многокомпонентных галогенидных расплавах на основе термодинамической теории возмущений ранее не проводилось. Поэтому целью настоящей работы было: 1) обобщить термодинамическую теорию возмущений, позволяющую учесть вклад поляризационных взаимодействий между ионами на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер, для бинарных жидких расплавов с общими катионами и анионами; 2) провести расчеты и сопоставление результатов с экспериментальными кривыми ликвидус в бинарных галогенидных системах NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl.

МОДЕЛЬ

Рассмотрим систему из $N = N_1 + N_2 + N_3$ свободных частиц, которая содержит N_1 катионов M_1^+ с зарядом $z_1 = +1$ и N_2 анионов X_1^- с зарядом $z_2 = -1$, а также N_3 ионов M_2^+ или X_2^- с зарядом $z_3 = \pm 1$ (где $M^+ = Na^+$ или Cs^+ , а $X^- = F^-$ или Cl^-). Определим также мольные доли компонентов в такой смеси как $x_i = N_i/N$, и диаметры ионов как d_1 , d_2 и d_3 , соответственно. Поскольку кулоновское взаимодействие практически полностью определяет структуру солевых расплавов [41], основной вклад в свободную энергию рассматриваемой системы описывается в рамках модели многосортной смеси заряженных твердых сфер (“charged hard spheres” – CHS). Среднесферическое приближение (“mean spherical approximation” – MSA) для этого случая можно записать в виде [42, 43]:

$$C_{ij}(R) = \begin{cases} C_{ij}^{hs}(R), & R \leq d_{ij} \\ -\frac{z_i z_j e^2}{\epsilon R k_B T}, & d_{ij} < R \end{cases}, \quad (1)$$

где k_B – постоянная Больцмана, T – температура, z_i – электровалентность частицы i -го сорта, e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая постоянная среды, $C_{ij}(R)$ – прямая корреляционная функция, и $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$. Среднесферическая модель может быть решена аналитически в общем виде [44] и поэтому активно используется в работах по статистической теории растворов электролитов. При этом удобно рассмотреть ион-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей с помощью термодинамической теории возмущений (“thermodynamic perturbation theory” – TPT) [45], учитывая более слабые, но сложные взаимодействия на основе аналитической модели. В соответствие с этим свободную энергию можно представить в следующем виде:

$$F_{liq} = F_{CHS} + 2\pi\rho \sum_{i,j} x_i x_j \int_0^\infty \phi_{ij}^{Pol}(R) \cdot g_{ij}^{CHS}(R) \cdot R^2 dR, \quad (2)$$

где $g_{ij}^{CHS}(R)$ – парная функция распределения системы сравнения, $\phi_{ij}^{Pol}(R)$ – возмущающая добавка в парный потенциал системы сравнения за счет поляризационных взаимодействий, $\rho = N/V$ – численная плотность, F_{liq} – полная свободная энергия солевого расплава, F_{CHS} – свободная энергия системы сравнения заряженных твердых сфер, которая включает три основных вклада [40]:

$$F_{CHS} = F_{id} + F_{hs} + F_{msa}, \quad (3)$$

Здесь F_{id} – вклад идеальной газовой смеси, F_{hs} – вклад твердосферных взаимодействий в рамках интерполяционной схемы Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда (MCSL) [46], основанной на решении Лебовитца системы уравнений Перкуса–Йевики для задачи о многосортной смеси твердых сфер отличающихся диаметров, F_{msa} –

кулоновский вклад в среднесферическом приближении для многосортной смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей [47].

Дополнительный ион-дипольный вклад в свободную энергию системы описывается вторым слагаемым в выражении (2). Однако, с точки зрения уменьшения потребности в вычислительных ресурсах удобнее оперировать структурными факторами в пространстве Фурье-образов. Тогда свободную энергию жидкосолевой смеси можно записать в виде:

$$F_{\text{лид}} = F_{\text{CHS}} + \frac{1}{4\pi^2} \cdot \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^\infty \phi_{ij}^{\text{Pol}}(k) \cdot (S_{ij}^{\text{CHS}}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk + \frac{\rho}{2} \cdot \sum_{i,j} x_i x_j \phi_{ij}^{\text{Pol}}(0), \quad (4)$$

где $S_{ij}^{\text{CHS}}(k)$ – структурные факторы системы сравнения в Фурье-пространстве, $\phi_{ij}^{\text{Pol}}(k)$ – возмущающая добавка в парный потенциал в Фурье-пространстве.

При этом Фурье-образы парциальных структурных факторов для всех пар ионов в трехсортной смеси рассчитываются аналогично следующим выражениям:

$$S_{11}(k) = \frac{(1 - \rho \cdot x_2 \cdot c_{22}(k))(1 - \rho \cdot x_3 \cdot c_{33}(k)) - x_2 \cdot x_3 \cdot \rho^2 \cdot c_{23}^2(k)}{D(k)}, \quad (5)$$

$$S_{12}(k) = \frac{(1 - \rho \cdot x_3 \cdot c_{33}(k)) \cdot \rho \cdot \sqrt{x_1 x_2} \cdot c_{12}(k) + \rho^2 \cdot x_3 \cdot \sqrt{x_1 x_2} \cdot c_{13}(k) \cdot c_{23}(k)}{D(k)},$$

где $c_{ij}(k)$ – Фурье-образы прямых корреляционных функций в рамках среднесферического приближения (см., например, [40]), а $D(k)$ – определитель матрицы $|1 - c(k)|$ [48].

Выражение для вклада ион-дипольных взаимодействий в парный потенциал можно записать в следующем виде:

$$\phi_{ij}^{\text{Pol}}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left(\frac{\sin kd_{ij}}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos kd_{ij}}{kd_{ij}} - \text{Si}(kd_{ij}) \right), \quad (6)$$

где $\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{kd_{ij}} \frac{\sin kR}{R} dR$ – интегральный синус, а параметр E_{ij} описывает интенсивность ион-дипольного воздействия ионов и определяется следующим выражением [39]:

$$E_{ij} = \frac{(\epsilon - 1) b_i^3 - (\epsilon + 2) \alpha_i}{(2\epsilon + 1) b_i^3 - 2(\epsilon - 1) \alpha_i} \cdot \frac{(z_i e)^2 b_i^3}{\epsilon} + \frac{(\epsilon - 1) b_j^3 - (\epsilon + 2) \alpha_j}{(2\epsilon + 1) b_j^3 - 2(\epsilon - 1) \alpha_j} \cdot \frac{(z_j e)^2 b_j^3}{\epsilon}. \quad (7)$$

Здесь α_i – поляризуемость иона i -го сорта, b_i – радиус Борновской полости, который естественно приравнять ионному радиусу ($r_i = d_i/2$) [39].

Свободная энергия кристаллов рассчитывалась в соответствие с уравнением Борна–Майера [49], которое включает в себя энергию Маделунга и энергию отталкивания электронных оболочек с добавлением колебательного вклада по модели Дебая:

$$F_{\text{sol}} = \frac{NAz_i z_j e^2}{2R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_e}{R_0} \right) + Nk_B T \cdot \left[3 \ln \left(1 - e^{-\frac{\theta_d}{T}} \right) + \frac{9}{8} \cdot \frac{\theta_d}{T} - D \left(\frac{\theta_d}{T} \right) \right]. \quad (8)$$

Здесь A – постоянная Маделунга, ρ_e – параметр отталкивания Борна, R_0 – равновесное межионное расстояние в кристалле, θ_d – характеристическая температура Дебая, а

$D\left(\frac{\theta_d}{T}\right)$ – функция Дебая. Отметим, что характеристические температуры Дебая хорошо известны в случае кристаллов галогенидов щелочных металлов [49]. Вблизи температуры плавления это слагаемое (пропорциональное температуре) мало по сравнению с энергией Маделунга.

Вычисление точки равновесия жидкости и кристалла при заданном составе и давлении осуществлялось стандартно посредством приравнивания химических потенциалов компонентов в обеих фазах [50].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Представленная модель учета ион-дипольных взаимодействий в бинарных жидко-солевых смесях с общими катионами и анионами опробована при расчете поверхностей ликвидус на диаграммах плавкости бинарных пограничных смесей эвтектического типа в системе Na, Cs || F, Cl. В литературе собрано достаточно количество данных по экспериментально измеренным фазовым диаграммам указанных бинарных смесей [51, 52], а также и самой тройной взаимной системы Na, Cs || F, Cl [53]. В данном разделе приводятся результаты расчетов линий ликвидус в указанных системах при сопоставлении с имеющимися в литературе экспериментальными данными и зависимостями, взятыми из базы данных FactSage [54].

На рис. 1 представлены данные о поверхности ликвидус на фазовой диаграмме эвтектического типа бинарной смеси NaF–NaCl. Сплошными линиями обозначены результаты расчетов на основе предложенной в данной работе модели, пунктирными линиями – литературные значения, взятые из базы данных FactSage. Кроме того, на диаграмме плавкости отмечены рассчитанные по модели значения температур плавления чистых компонентов смеси, а также температура плавления и содержание NaF в точке эвтектического равновесия.

По данным различных авторов [52] положение точки эвтектического равновесия в смеси NaF–NaCl находится в диапазоне температур 946–955 К и 33.5–34.5 мол. % содержания NaF. Рассчитанное значение эвтектической точки составляет 1029.9 К и 29.8% NaF. Нетрудно увидеть из сопоставления расчетных и литературных данных, что вычисленное в рамках ТРТ-модели положение эвтектического равновесия дополнительно смещено в сторону менее тугоплавкого компонента не более чем на 5 мол. %, а температура плавления смеси завышена примерно на 80 К. Рисунок 1 также наглядно демонстрирует указанные расхождения. При этом из рисунка видно, что температура эвтектики завышена сильнее по сравнению с температурами плавления чистых

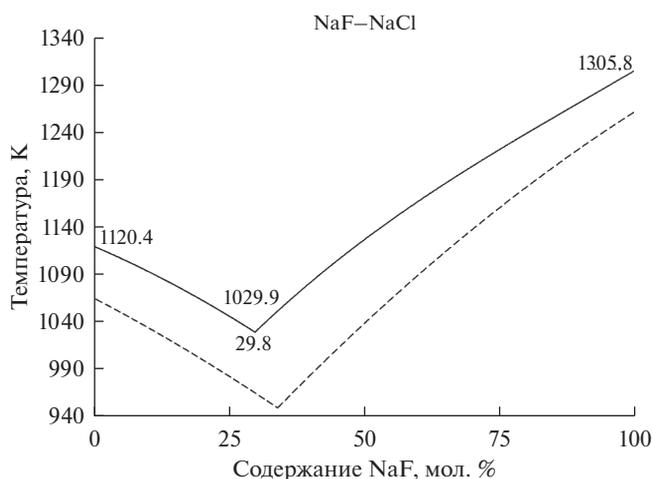


Рис. 1. Поверхность ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–NaCl (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

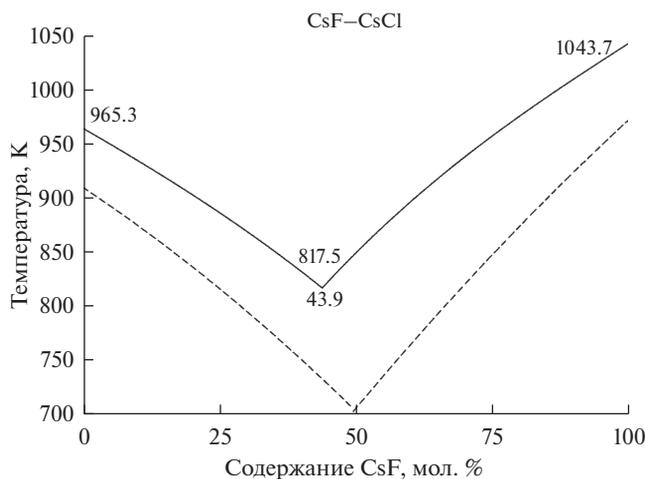


Рис. 2. Поверхность ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси CsF–CsCl (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

компонентов смеси. В целом же рассчитанные кривые ликвидус достаточно хорошо повторяют топологию зависимостей, представленных в литературе.

На рис. 2 представлены расчетные и литературные зависимости линий ликвидус от состава бинарной смеси CsF–CsCl эвтектического типа, где сплошными линиями обозначены рассчитанные в данной работе значения, пунктирными линиями – данные FactSage. Также на рисунке нанесены расчетные значения температур плавления чистых солей CsF и CsCl, температура и содержание CsF в эвтектической точке.

Для смеси солей CsF–CsCl положение экспериментально измеренной точки эвтектического равновесия соответствует температуре 713 К и содержанию CsF – 49 мол. % [52]. Вычисленное по модели положение эвтектической точки – 817.5 К и 43.9% CsF. Видно, что рассчитанное положение эвтектики также смещено в сторону менее тугоплавкого компонента примерно на 5 мол. %, а температура плавления смеси завышена на 105 К. Сопоставление, проведенное на рис. 2, также показывает, что температура плавления смеси в эвтектической точке демонстрирует большее отклонение от литературных данных по сравнению с чистыми солями.

Рисунок 3 иллюстрирует поверхность ликвидус на диаграмме плавкости бинарной смеси NaF–CsF с общим анионом. Сплошными кривыми обозначены расчетные зависимости, пунктирными кривыми – значения базы данных FactSage. Аналогично, на рисунке представлены вычисленные температуры плавления чистых солей, а также температура и содержание NaF в точке эвтектического равновесия.

Литературные данные по фазовой диаграмме системы NaF–CsF [51] свидетельствуют о положении точки эвтектического равновесия в диапазоне температур 878–888 К при содержании NaF 20–24 мол. %. Вычисленное в данной работе положение эвтектического равновесия соответствует 986.2 К и 15.1% содержания NaF. Аналогично предыдущим случаям, рассчитанное значение состава в эвтектической точке смещено в сторону менее тугоплавкого компонента, а температура плавления смеси завышена менее чем на 100 К, в то время как для чистых компонентов смеси температура плавления завышена не более чем на 70 К. При этом рассчитанная кривая ликвидус имеет те же топологические закономерности, что и кривая по данным FactSage database.

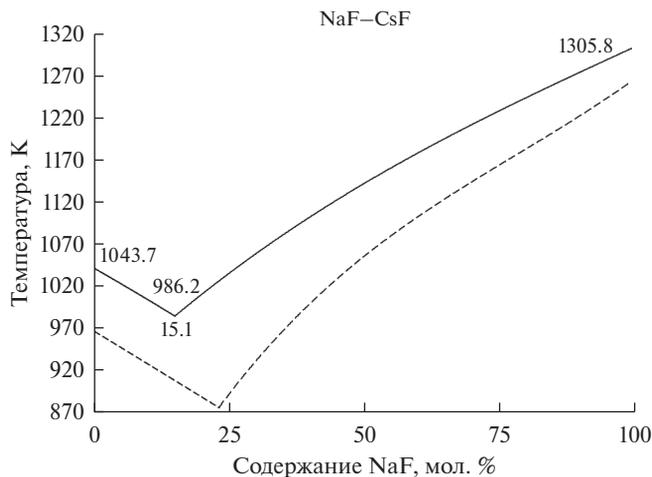


Рис. 3. Поверхность ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–CsF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

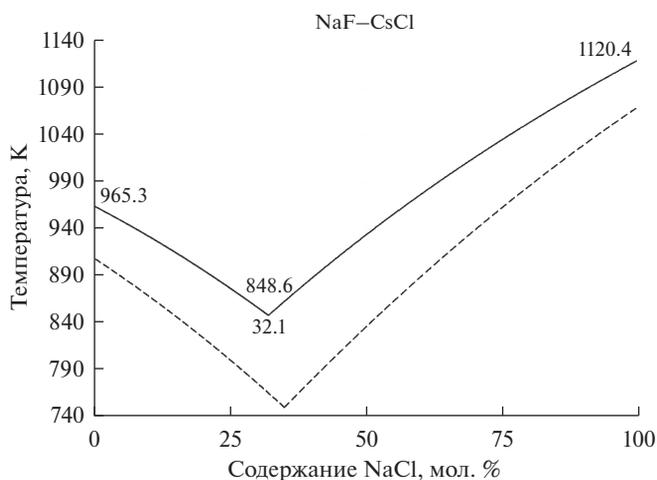


Рис. 4. Поверхность ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaCl–CsCl (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

Наконец, на рис. 4 представлены рассчитанные линии ликвидус на фазовой диаграмме бинарной смеси NaCl–CsCl в зависимости от содержания NaCl в сопоставлении с данными FactSage и с использованием тех же обозначений. На рисунке также отмечены температуры плавления и состав в эвтектической точке.

По различным экспериментальным данным [51] смесь NaCl–CsCl в точке эвтектического состава 34–36 мол. % NaCl имеет температуру плавления 763–768 К. Вычисленное в работе положение эвтектической точки составляет 32.1% при температуре 848.6 К. Закономерно рассчитанная точка эвтектики смещена в сторону менее тугоплавкого компонента примерно на 2–4% по оси состава смеси и вверх по температуре

Таблица 1. Результаты расчетов температур плавления T_m для простых солей NaX и CsX (где $X^- = F^-, Cl^-, Br^-$ и I^-) в сопоставлении с литературными данными

MX	$T_{m \text{ Exp}}, K [55]$	$T_{m \text{ Calc}}, K$	$\Delta, \%$	MX	$T_{m \text{ Exp}}, K [55]$	$T_{m \text{ Calc}}, K$	$\Delta, \%$
NaF	1269	1305.84	2.90	CsF	976	1043.69	6.94
NaCl	1075	1120.41	4.22	CsCl	919	965.33	5.04
NaBr	1020	1103.59	8.20	CsBr	909	966.68	6.34
NaI	934	1035.47	10.86	CsI	905	968.02	6.96

на 80–85 К. При сопоставлении расчетных и литературных данных на рис. 4 наблюдаются те же закономерности, что и для других рассмотренных выше смесей.

В табл. 1 представлены результаты моделирования температур плавления простых галогенидов натрия и цезия в рамках предложенной модели, учитывающей поляризационный вклад в свободную энергию расплавленных солей, в сопоставлении с экспериментальными данными. Также в таблице приведены значения относительной погрешности (Δ) между расчетными и литературными данными.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что разработанная модель учета поляризационных эффектов способна неплохо описывать температуры плавления щелочно-галогидных солей. Погрешность в описании температур плавления солей натрия и цезия не превышает 10%. Завышение температуры плавления наиболее сильно проявляется с увеличением размеров аниона, то есть при переходе от фторидов щелочных металлов к иодидам. Такая закономерность связана с тем, что свободная энергия расплавов, содержащих более крупные анионы с наибольшими значениями поляризуемостей, недооценена значительно сильнее по сравнению с фтор- и хлорсодержащими расплавами. Данный факт является следствием повышения диэлектрической постоянной в системах с наибольшими поляризуемостями анионов и, вероятно, может быть исправлен при учете дополнительных вкладов в свободную энергию, например, за счет дисперсионных взаимодействий. Аналогичная ситуация наблюдается и для расплава CsF, однако в данном случае ключевую роль в завышении температуры плавления играет поляризуемость катиона Cs^+ , которая значительно больше поляризуемости фторид-аниона. При этом стоит отметить, что в отсутствие вклада ион-дипольных взаимодействий свободные энергии всех расплавов недооцениваются еще более существенно, что приводит к резкому завышению температур плавления по сравнению с экспериментальными данными [40].

В целом сопоставление расчетных и экспериментальных данных для рассмотренных галогенидных расплавов натрия и цезия, а также их бинарных смесей показывает неплохое согласие модели с литературными данными без использования каких-либо подгоночных параметров. Во всех рассмотренных системах наблюдается некоторое завышение расчетных температур плавления вследствие недооцененной свободной энергии жидкой фазы. Также можно отметить общую тенденцию смещения положения эвтектического равновесия в бинарных смесях в сторону менее тугоплавкого компонента и завышение температуры эвтектики по сравнению с температурами плавления чистых компонентов. Данная закономерность, вероятно, связана с излишним упорядочением (понижением энтропии) в рамках среднесферической модели, которое становится еще более существенным с появлением третьего сорта частиц в смеси со своими значениями твердосферных диаметров.

ВЫВОДЫ

1. Проведено обобщение термодинамической теории возмущений для учета ион-дипольного вклада в свободную энергию бинарных щелочно-галогидных расплавов на базе модели многосортной смеси заряженных твердых сфер различающихся диаметров.

2. На этой основе проведены расчеты температур плавления галогенидных солей натрия и цезия, а также линий ликвидус на диаграммах плавкости бинарных пограничных смесей в системе Na, Cs || F, Cl.

3. Учет ион-дипольных взаимодействий в жидкой фазе приводит к снижению температур плавления галогенидных солей по сравнению с моделью заряженных твердых сфер. Несмотря на отсутствие подгоночных параметров погрешность в описании температур плавления простых солей натрия и цезия не превышает 10%.

4. При описании линий ликвидус на фазовых диаграммах бинарных солевых смесей NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF и NaCl–CsCl показано смещение положения эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на величину до 5% и завышение температуры эвтектики не более чем на 100 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01234 и частично № 18-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Петрянов-Соколов И.В. Популярная библиотека химических элементов. М.: Наука, 1977.
3. Janz G.J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc., 1967.
4. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry, V. 1. Plenum Press, 1971.
5. Gale J., Lovering D. Molten Salt Techniques, V. 2. Springer Science & Business Media, 1984.
6. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013.
7. Capelli E., Beneš O., Konings R.J.M. // Journal of Nuclear Materials. 2018. **501**. P. 238–252. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.024>
8. Mamantov G., Marassi R. Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications. D. Reidel Publishing Company, 1987.
9. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons, 2014.
10. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science & Business Media, 2002.
11. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry, V. 3. Plenum Press, 1975.
12. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. Phase diagram calculation: past, present and future // Progress in Materials Science. 2004. **49**. P. 313–345.
13. Gong W. // Thermochimica Acta. 2013. **562**. P. 105–108. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.038>
14. Gong W., Wu Y., Zhang R., Gaune-Escard M. // Calphad. 2012. **36**. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.11.001>
15. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // J. Alloys and Compounds, 2008. **451**. P. 679–681. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085>
16. Zhu Z., Pelton A.D. // J. Alloys and Compounds. 2015. **641**. P. 261–271. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.227>
17. Kang Y.-B., Pelton A.D. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order // J. of Chemical Thermodynamics. 2013. **60**. P. 19–24.
18. Anwar J., Frenkel D., Noro M. // J. Chem. Phys. 2003. **118**. P. 728–735. <https://doi.org/10.1063/1.1522375>
19. Rodrigues P.C.R., Fernandes F.M.S. Phase diagrams of alkali halides using two interaction models: A molecular dynamics and free energy study // J. Chem. Phys. 2007. **126**. P. 02450301–02450310.
20. Jayaraman S., Thompson A., Anatole von Lilienfeld O. Molten salt eutectics from atomistic simulations // Physical Review E. 2011. **84**. P. 0302011–0302014.
21. Aragonés J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. Calculation of the melting point of alkali halides by means of computer simulations // J. Chem. Phys. 2012. **137**. P. 10450701–10450710.

22. Sarou-Kanian V., Rollet Anne-Laure, Salanne M., Simon C., Bessada C., Madden P.A. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. **11**. P. 11501–11506.
<https://doi.org/10.1039/b912532a>
23. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. Chem. Phys.* 2009. **130**. P. 13471601–13471613.
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>
24. Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. Molecular dynamics of LiF melting // *Physical Review B*. 2000. **61**. P. 11928–11935.
25. Tabacchi G., Mundy C.J., Hutter J., Parrinello M. Classical polarizable force fields parametrized from ab initio calculations // *J. Chem. Phys.* 2002. **117**. P. 1416–1433.
26. Pentin I.V., Schön J.C., Jansen M. // *J. Chem. Phys.* 2007. **126**. P. 12450801–12450815.
<https://doi.org/10.1063/1.2711431>
27. Zwanzig R.W. // *J. Chem. Phys.* 1954. **22**. P. 1420–1426.
<https://doi.org/10.1063/1.1740409>
28. Xue X.-Y., Sun J.-X., Wen-Juan M. // *J. Molecular Liquids*. 2008. **139**. P. 80–88.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.11.003>
29. Mahboub M.S., Farrokhpour H., Parsafar G.A. // *J. Molecular Liquids*. 2016. **220**. P. 623–630.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.094>
30. Urbic T. // *J. of Molecular Liquids*. 2017. **238**. P. 129–135.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.095>
31. Jover J., Galindo A., Jackson G., Müller E.A., Haslam A.J. // *Molecular Physics*. 2015. **113**. P. 2608–2628.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1047425>
32. Chanda S., Ahmed A.Z., Bhuiyan G.M., Barman S.K., Sarker S. A test of distribution function method in the case of liquid transition metals alloys // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. **357**. P. 3774–3780.
33. Thakor P.B., Sonvane Y.A., Gajjar P.N., Jani A.R. Thermodynamics of Na-based liquid binary alloys // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2011. **49**. P. 237–246.
34. Kasem R., Bhuiyan G.M., Maruf H.U. // *J. Chem. Phys.* 2015. **143**. P. 0345031–0345038.
<https://doi.org/10.1063/1.4926573>
35. Akinlade O. // *Physica Status Solidi B*. 1990. **161**. P. 75–83.
<https://doi.org/10.1002/pspb.2221610106>
36. Dubinin N., Yuryev A., Vatolin N. Gibbs–Bogoliubov variational procedure with the square-well reference system // *J. Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2010. **35**. P. 289–300.
37. Hausleitner C., Hafner J. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1988. **18**. P. 1013–1023.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/6/007>
38. Umar I.H., Meyer A., Watabe M., Young W.H. Thermodynamic calculations for liquid alloys with an application to sodium-potassium // *J. Physics F: Metal Physics*. 1974. **4**. P. 1691–1706.
39. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts. *Molten salt chemistry*, 1964.
40. Давыдов А.Г., Смолярчук Е.В., Ткачев Н.К. // *Расплавы*. 2019. № 6. С. 513–530.
<https://doi.org/10.1134/S0235010619060021>
41. Ziman J.M. *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems*. Cambridge University Press, 1979.
42. Lebowitz J.L., Percus J.K. // *Physical Review*. 1966. **144**. P. 251–258.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.251>
43. Blum L. // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. 1980. **5**. P. 1–66.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4>
44. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. of Statistical Physics*. 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/BF01030005>
45. Solana J.R. *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
46. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres // *J. Chem. Phys.* 1971. **54**. P. 1523–1525.
47. Hiroike K. // *Molecular Physics*. 1977. **33**. P. 1195–1198.
<https://doi.org/10.1080/0026897770010101136>
48. Ashcroft N.W., Langreth D.C. // *Physical Review*. 1967. **159**. P. 500–510.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.500>
49. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali halides: A handbook of physical properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
50. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. Longmans Green and Co, 1954.
51. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977.
52. Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 3. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979.

53. Шегурова Г.А., Бухалова Г.А., Ягубьян Е.С. Система Na, Cs || F, Cl // Журн. неорганической химии. 1971. **16**. С. 2600–2602.
54. FTsalt – FACT Salt Phase Diagrams. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm
55. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.

CALCULATION OF THE LIQUIDUS IN NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF AND NaCl–CsCl BINARY SALT MIXTURES OF THE EUTECTIC TYPE BASED ON THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY

A. G. Davydov¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

A method to take into account polarization interactions between ions in binary molten salts with common cations and anions by means of thermodynamic perturbation theory based on the model of a mixture of charged hard spheres with different diameters is presented. On this basis, the melting points of simple sodium and cesium halide salts were calculated, as well as the liquidus in the phase diagrams of binary NaF–NaCl, CsF–CsCl, NaF–CsF and NaCl–CsCl mixtures of the eutectic type was computed. We have showed that the inclusion of ion-dipole interactions in the free energy of liquid phase leads to a decrease in the melting temperature of alkali-halide salts as compared with the reference system of charged hard spheres. The errors in determining the melting temperatures of sodium and cesium salts without fitting the parameters of pair potential don't exceed ten percent. When describing the liquidus in considered binary systems, a shift in the position of the eutectic equilibrium towards the less infusible component by up to five percent is observed and a slight overestimation in the eutectic temperature as compared with the melting temperatures of pure components is showed.

Keywords: polarizability, charged hard spheres, thermodynamic perturbation theory, mean spherical approximation, sodium and cesium halides, fluoride-chloride mixtures, melting temperature, liquidus, phase diagrams, eutectic equilibrium

REFERENCES

1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
2. Petryanov-Sokolov I.V. Populyarnaya biblioteka khimicheskikh elementov [Popular library of chemical elements]. Moscow: Nauka Publ., 1977. [In Russian].
3. Janz G.J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc., 1967.
4. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry, V. 1. Plenum Press, 1971.
5. Gale J., Lovering D. Molten Salt Techniques, V. 2. Springer Science & Business Media, 1984.
6. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013.
7. Capelli E., Beneš O., Konings R.J.M. // Journal of Nuclear Materials. 2018. **501**. P. 238–252. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.01.024>
8. Mamantov G., Marassi R. Molten Salt Chemistry: An Introduction and Selected Applications. D. Reidel Publishing Company, 1987.
9. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons, 2014.
10. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science & Business Media, 2002.
11. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry, V. 3. Plenum Press, 1975.
12. Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. Phase diagram calculation: past, present and future // Progress in Materials Science. 2004. **49**. P. 313–345.
13. Gong W. // Thermochimica Acta. 2013. **562**. P. 105–108. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.03.038>
14. Gong W., Wu Y., Zhang R., Gaune-Escard M. // Calphad. 2012. **36**. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.11.001>

15. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // *J. Alloys and Compounds*, 2008. **451**. P. 679–681.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085>
16. Zhu Z., Pelton A.D. // *J. of Alloys and Compounds*. 2015. **641**. P. 261–271.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.227>
17. Kang Y.-B., Pelton A.D. The shape of liquid miscibility gaps and short-range-order // *J. Chemical Thermodynamics*. 2013. **60**. P. 19–24.
18. Anwar J., Frenkel D., Noro M. // *J. Chem. Phys.* 2003. **118**. P. 728–735.
<https://doi.org/10.1063/1.1522375>
19. Rodrigues P.C.R., Fernandes F.M.S. Phase diagrams of alkali halides using two interaction models: A molecular dynamics and free energy study // *J. Chem. Phys.* 2007. **126**. P. 02450301–02450310.
20. Jayaraman S., Thompson A., Anatole von Lilienfeld O. Molten salt eutectics from atomistic simulations // *Physical Review E*. 2011. **84**. P. 0302011–0302014.
21. Aragonés J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. Calculation of the melting point of alkali halides by means of computer simulations // *J. Chem. Phys.* 2012. **137**. P. 10450701–10450710.
22. Sarou-Kanian V., Rollet Anne-Laure, Salanne M., Simon C., Bessada C., Madden P.A. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2009. **11**. P. 11501–11506. <https://doi.org/10.1039/b912532a>
23. Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // *J. Chem. Phys.* 2009. **130**. P. 13471601–13471613.
<https://doi.org/10.1063/1.3097550>
24. Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. Molecular dynamics of LiF melting // *Physical Review B*. 2000. **61**. P. 11928–11935.
25. Tabacchi G., Mundy C.J., Hutter J., Parrinello M. Classical polarizable force fields parametrized from ab initio calculations // *J. Chem. Phys.* 2002. **117**. P. 1416–1433.
26. Pentin I.V., Schön J.C., Jansen M. // *J. Chem. Phys.* 2007. **126**. P. 12450801–12450815.
<https://doi.org/10.1063/1.2711431>
27. Zwanzig R.W. // *J. Chem. Phys.* 1954. **22**. P. 1420–1426.
<https://doi.org/10.1063/1.1740409>
28. Xue X.-Y., Sun J.-X., Wen-Juan M. // *J. Molecular Liquids*. 2008. **139**. P. 80–88.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2007.11.003>
29. Mahboub M.S., Farrokhpour H., Parsafar G.A. // *J. of Molecular Liquids*. 2016. **220**. P. 623–630.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.094>
30. Urbic T. // *J. of Molecular Liquids*. 2017. **238**. P. 129–135.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.04.095>
31. Jover J., Galindo A., Jackson G., Müller E.A., Haslam A.J. // *Molecular Physics*. 2015. **113**. P. 2608–2628.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2015.1047425>
32. Chanda S., Ahmed A.Z., Bhuiyan G.M., Barman S.K., Sarker S. A test of distribution function method in the case of liquid transition metals alloys // *J. Non-Crystalline Solids*. 2011. **357**. P. 3774–3780.
33. Thakor P.B., Sonvane Y.A., Gajjar P.N., Jani A.R. Thermodynamics of Na-based liquid binary alloys // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2011. **49**. P. 237–246.
34. Kasem R., Bhuiyan G.M., Maruf H.U. // *J. Chem. Phys.* 2015. **143**. P. 0345031–0345038.
<https://doi.org/10.1063/1.4926573>
35. Akinlade O. // *Physica Status Solidi B*. 1990. **161**. P. 75–83.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221610106>
36. Dubinin N., Yuryev A., Vatolin N. Gibbs–Bogoliubov variational procedure with the square-well reference system // *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*. 2010. **35**. P. 289–300.
37. Hausleitner C., Hafner J. // *J. Physics F: Metal Physics*. 1988. **18**. P. 1013–1023.
<https://doi.org/10.1088/0305-4608/18/6/007>
38. Umar I.H., Meyer A., Watabe M., Young W.H. Thermodynamic calculations for liquid alloys with an application to sodium-potassium // *J. Physics F: Metal Physics*. 1974. **4**. P. 1691–1706.
39. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts. Molten salt chemistry, 1964.
40. Davydov A.G., Smolyarchuk E.V., Tkachev N.K. // *Rasplavy*. 2019. № 6. P. 513–530. [In Russian].
<https://doi.org/10.1134/S0235010619060021>
41. Ziman J.M. Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems. Cambridge University Press, 1979.
42. Lebowitz J.L., Percus J.K. // *Physical Review*. 1966. **144**. P. 251–258.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.144.251>
43. Blum L. // *Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives*. 1980. **5**. P. 1–66.
<https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4>
44. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. of Statistical Physics*. 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/BF01030005>

45. Solana J.R. *Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
46. Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. Equilibrium thermodynamic properties of the mixture of hard spheres // *J. Chem. Phys.* 1971. **54**. P. 1523–1525.
47. Hiroike K. // *Molecular Physics*. 1977. **33**. P. 1195–1198.
<https://doi.org/10.1080/0026897770010101136>.
48. Ashcroft N.W., Langreth D.C. // *Physical Review*. 1967. **159**. P. 500–510.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.500>
49. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali halides: A handbook of physical properties*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
50. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics*. Longmans Green and Co, 1954.
51. Posypayko V.I., et al. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Chast' 1. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom [Fusibility Diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. Moscow: Metallurgy, 1977. [In Russian].
52. Posypayko V.I., et al. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Chast' 3. Dvoynnye sistemy s obshchim kationom [Fusibility Diagrams of salt systems. Part 3. Binary systems with a common cation]. Moscow: Metallurgy, 1979. [In Russian].
53. Shegurova G.A., Bukhalova G.A., Yagubyan E.S. System Na, Cs || F, Cl // *J. Inorganic Chemistry*. 1971. **16**. P. 2600–2602. [In Russian].
54. FTsalt – FACT Salt Phase Diagrams. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm
55. Haynes W.M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition*. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.

УДК 532.74

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОЙ ГРУППЫ ЗАФИКСИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ И МАКСИМАЛЬНАЯ ПЛОТНОСТЬ СЛУЧАЙНОЙ УПАКОВКИ ЖЕСТКИХ СФЕР

© 2020 г. А. Б. Шубин*

*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия***e-mail: abshubin@gmail.com*

Поступила в редакцию 26.05.2020 г.

После доработки 15.06.2020 г.

Принята к публикации 19.06.2020 г.

Рассмотрено определение случайных упаковок жестких сфер, не предполагающее каких-либо специфических особенностей ближнего порядка. Полученные результаты позволяют (в частности) определить максимально возможную плотность случайной упаковки, в которой отсутствуют какие-либо виды явного или скрытого дальнего порядка. Представлены новые данные компьютерных экспериментов, описывающие статистико-геометрические свойства случайных упаковок двухмерных (2D) и трехмерных (3D) жестких сферических частиц. Исследованы закономерности поведения малой группы случайно выбранных и зафиксированных сфер при разных плотностях упаковки, различия между свойствами этой группы и основного “большого” ансамбля, которые следуют, в том числе, из полученных теоретических результатов. Найденные экспериментально закономерности согласуются с предложенным теоретическим решением. Пусть ансамбль состоит из N частиц, занимающих общий объем V (при плотности упаковки $\eta = Nu/V$, где u – объем одной частицы). Максимально возможная плотность случайной упаковки сферических частиц (η_{\max}) задается следующим геометрическим условием: средний объем многогранника Вороного в случайной плотной упаковке не может быть меньше, чем среднее значение исключенного объема для всех точек этой упаковки. Для произвольной точки ансамбля, лежащей на расстоянии x от ближайшего к ней центра сферы (единичного радиуса, $R = 1$), исключенный объем (w) определяется следующими соотношениями. В двухмерном пространстве: $w(x) = \pi(2-x)^2$ при $0 \leq x \leq 2$; $w(x) = 0$ при $x > 2$. В трехмерном пространстве: $w(x) = (4\pi/3)(2-x)^3$ при $0 \leq x \leq 2$; $w(x) = 0$ при $x > 2$. Усредняя $w(x)$ для всех точек объема ансамбля частиц, можно найти средний исключенный объем ($\langle w \rangle$) для данной плотности упаковки (η). Можно сформулировать также следующее положение, вытекающее из описанного выше условия: если плотность упаковки η превышает η_{\max} , то такая упаковка не может быть статистически однородной (гомогенной). Используемый в работе подход позволяет вычислить максимально возможное значение (верхнюю границу) для плотности случайной плотной упаковки. Эта величина составляет $\eta_{\max} = 0.6813 \pm 0.001$ (в двухмерном случае ансамбля жестких дисков) и $\eta_{\max} = 0.6329 \pm 0.0005$ (для трехмерного ансамбля жестких сфер).

Ключевые слова: случайная плотная упаковка, средний исключенный объем, жесткие сферы, жесткие диски, максимальная плотность, фиксированная частица, малая группа, случайная подрешетка

DOI: 10.31857/S0235010620050126

ВВЕДЕНИЕ

Случайные упаковки (ансамбли) одинаковых сферических частиц в двух- и трехмерном евклидовом пространстве могут служить удобными идеализированными моделями структуры ряда жидких и коллоидных систем, композитов, расплавов и аморфных металлов [1], использоваться при расчете термодинамических и структурных свойств жидкометаллических систем [2]. Эти модели продолжают привлекать внимание исследователей, обнаруживающих новые неочевидные закономерности их строения и свойств [3–9]. Историография работ Бернала и ряда других известных авторов в данной области представлена в обзорной работе Финни [10]. Предельная плотность ($\eta = Nu/V$, где N – количество частиц; u – объем одной частицы; V – общий объем всего ансамбля) для трехмерной упаковки жестких сфер (случайная плотная упаковка, СПУ), найденная экспериментально Скоттом [11] и равная 0.637, была подтверждена в дальнейших исследованиях. Принятым значением считается величина, полученная в работе [12] и равная 0.6366. В работе [13] систематизированы и табулированы близкие значения η (СПУ), полученные различными методами – прямым (натурным) экспериментом, в различных вычислительных моделях упаковок, а также путем термодинамических расчетов. Финни и Вудкок [14] полагают, что данная величина имеет глубокий фундаментальный смысл и отвечает известной математической постоянной – константе Буффона ($2/\pi = 0.6366198\dots$).

Одной из основных проблем, касающихся СПУ жестких сфер, является отсутствие общепринятого определения этих объектов. В известной работе [15], с одной стороны, принимается, что это – упаковка, в которой отсутствует статистически значимый дальний порядок. С другой стороны, предложенное определение СПУ [15] основано на предположении об особенностях только ближайшего окружения сфер (размерности 1, 2 или 3).

Вопросу определения случайной плотной упаковки специально посвящена, в частности, широко цитируемая работа Торкватто с соавторами [16]. В этом исследовании отмечается, что точное математическое определение СПУ-состояния ансамбля сфер должно относиться (быть применимым) к статистически гомогенной и изотропной системе идентичных сфер в пространстве размерности D . Далее в работе [16] констатируется, что случайная плотная упаковка не имеет строгого определения (ill-defined), что требует введения несколько иного понятия – “случайной максимально сжатой” (maximally random jammed, MRJ) упаковки.

Ранее [17, 18] автором было введено определение случайной плотной упаковки жестких сфер и, далее, одинаковых жестких выпуклых частиц [9] (в трехмерном пространстве), которое позволило найти, в частности, предел плотности СПУ. В работе [19] была рассмотрена система жестких дисков, а впоследствии в [20, 21] – случайные ансамбли жестких сфер в евклидовом пространстве любой размерности. Статьи [20, 21] содержат также доказательство основного положения и следствий из него, приведенных в более ранних работах.

В данном сообщении представлены новые результаты компьютерных экспериментов, описывающие статистико-геометрические свойства случайных упаковок двумерных (2D) и трехмерных (3D) жестких сферических частиц. В частности, исследованы закономерности поведения малой группы случайно выбранных и зафиксированных сфер при разных плотностях упаковки, различия между свойствами этой группы и основного “большого” ансамбля, которые следуют, в том числе, из полученных ранее теоретических результатов.

СРЕДНИЙ ИСКЛЮЧЕННЫЙ ОБЪЕМ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЙ ПРЕДЕЛ ПЛОТНОСТИ

Основная идея работ автора, касающихся расчетов предельно возможной плотности случайных упаковок, состоит в следующем. В статистически однородной упаковке N одинаковых сфер в объеме V (численные значения N и V могут быть сколь угодно велики), дополнительно размещают группу из K таких же сфер ($K \ll N$). Каждая из этих добавочных частиц размещается в объеме V последовательно, случайным образом, и далее имеет фиксированные координаты. При заданной плотности упаковки η , это приводит к увеличению общего объема на Ku/η . Можно потребовать, чтобы алгоритм размещения (сколь угодно сложный) обеспечивал статистическую однородность упаковки. Это означает, что статистико-геометрические свойства произвольной частицы (из числа K) будут неотличимы от таковых для любой другой частицы ансамбля. В то же время, мы помним, что сферы (из числа K) размещены со случайными и фиксированными координатами друг относительно друга, т.е. образуют своего рода случайную “подрешетку”.

Можно показать, что для “большой” случайной упаковки, содержащей малую группу случайно расположенных частиц (из числа K), существует предельная плотность η_{\max} . При плотности упаковки $\eta > \eta_{\max}$ статистическая гомогенность ансамбля неизбежно нарушается. Максимально возможная плотность случайной упаковки сферических частиц задается геометрическим условием [9, 17–21]: *Средний объем многогранника Вороного в случайной плотной упаковке не может быть меньше, чем среднее значение исключенного объема для всех точек этой упаковки.*

Это утверждение может быть записано в виде:

$$u/\eta \geq \langle w \rangle(\eta). \quad (1)$$

В данной формуле u/η есть средний объем многогранника Вороного (МВ), а функция $\langle w \rangle(\eta)$ представляет собой зависимость среднего исключенного объема по всему ансамблю от плотности упаковки. Она задается следующим образом.

Для произвольной точки ансамбля, лежащей на расстоянии x от ближайшего к ней центра сферы (единичного радиуса, $R = 1$), исключенный объем определяется соотношениями:

В двухмерном пространстве:

$$w(x) = \pi(2 - x)^2 \text{ при } 0 \leq x \leq 2, \quad w(x) = 0 \text{ при } x > 2.$$

В трехмерном пространстве:

$$w(x) = (4\pi/3)(2 - x)^3 \text{ при } 0 \leq x \leq 2, \quad w(x) = 0 \text{ при } x > 2.$$

Усредняя $w(x)$ для всех точек объема ансамбля частиц можно найти величину $\langle w \rangle$ для данного η .

Можно сформулировать также следствия из условия (1):

Следствие 1. Плотность η случайной упаковки жестких сфер не может превышать $u/\langle w \rangle$.

Следствие 2. Если плотность упаковки η превышает $u/\langle w \rangle$, то такая упаковка не может быть статистически однородной (гомогенной).

Таким образом, плотность упаковки, при которой ансамбль становится статистически неоднородным, может различаться для разных алгоритмов уплотнения; однако не существует алгоритма, который позволял бы построить гомогенный ансамбль жестких сфер при плотности $\eta > u/\langle w \rangle$.

Зависимость $\langle w \rangle(\eta)$ может быть рассчитана аналитически [17, 18] путем использования различных приближений, либо определена путем исследования статистико-геометрических свойств компьютерных моделей СПУ.

Верхний предел η_{\max} для плотности случайной упаковки жестких сфер (при единичном радиусе) может быть найден из условия:

$$u/\eta_{\max} = \langle w \rangle (\eta_{\max}). \quad (2)$$

Следует отметить, что данная величина задает предел плотности в рамках системы определений, предложенной в работах [9, 17–21]. Разумеется, существуют и другие факторы (например, термодинамические – если учитывается энергия частиц), а также различные алгоритмы генерации, которые определяют наибольшую плотность различных модельных “случайных” ансамблей сферических частиц. Указанная плотность может быть меньше или равна η_{\max} . Однако, существует геометрический предел (соотношение (2)), превышение которого неизбежно приводит к появлению фазовой неоднородности (или дальнего порядка).

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Упаковку жестких сфер первоначально генерировали путем размещения частиц в боксах с линейными размерами 1000×1000 для 2D сфер (может быть выбрана любая единица длины) и $100 \times 100 \times 100$ для 3D-сфер. Этот “стартовый” ансамбль, полученный методом случайной последовательной адсорбции (RSA-алгоритм), включал (соответственно) 250–350 тысяч дисков, или 100–115 тысяч 3D-сфер.

Далее производили уплотнение начального ансамбля путем пошагового увеличения радиуса сфер. Одновременно задавали случайное смещение каждой частицы. Таким образом, использованный в работе способ близок к алгоритму, предложенному Берналом и Мэйсоном, наряду с другими методами, описанному в работе [22]. В разумное время нами достигалась плотность упаковки $\eta = Nu/V$ для ансамбля дисков – 0.820–0.845, а для ансамбля трехмерных сфер – 0.610–0.625 (где N – количество частиц, которое не изменялось в ходе уплотнения, u – объем одной частицы (соответствует площади 2D-сферы), V – объем бокса (соответствует площади для ансамбля дисков)). Таким образом, плотность упаковки увеличивалась от первоначального значения (0.45–0.50 для дисков и 0.30–0.35 для трехмерных сфер) до описанного выше предела для данного алгоритма уплотнения.

Статистико-геометрические свойства ансамбля определяли для выделенной области внутри бокса, достаточно удаленной от его границ, центр которой совпадал с центром бокса. Эта область для случая 2D имела размер 960×960 , а в 3D – $80 \times 80 \times 80$. Плотность упаковки, средний исключенный объем [9] и функцию радиального распределения (ФРР) находили методом Монте-Карло (МК) по данным о 10^7 точек, случайно выбранных в описанной “внутренней” области. Интегрируя ФРР до определенного расстояния (заданной максимальной дистанции для ближайших соседей), находили среднее координационное число (КЧ) Z . Эти данные были получены во всем интервале исследованных значений плотности упаковки.

Малая группа частиц, свойства которой исследовали отдельно, представляла собой набор из K сфер (K -группу), случайным образом выбранных из числа частиц первоначального (несжатого) ансамбля и лежащих в заданной выше “внутренней” области упаковки. Количество этих сфер ($K \ll N$) лежало в интервале 50–300. Координаты данных частиц фиксировали и не изменяли на протяжении всего процесса уплотнения (*jamming*). При этом радиус частиц пошагово увеличивали синхронно с радиусом всех остальных сфер ансамбля. Статистико-геометрические характеристики этой группы зафиксированных частиц (ФРР, координационные числа и др.) определяли отдельно и сравнивали их с таковыми для ансамбля в целом; это позволило сделать определенные выводы об особенностях поведения подобных случайных “подрешето” в процессе генерации плотных упаковок (RCP).

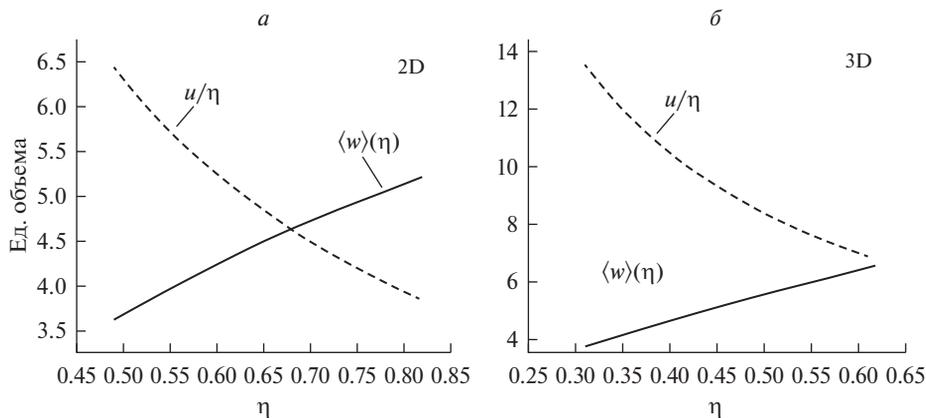


Рис. 1. Зависимости среднего исключенного объема $\langle w \rangle(\eta)$ и среднего объема многогранника Вороного u/η для случайного ансамбля жестких дисков (а) и жестких 3D-сфер (б) (рассчитано для сферических частиц единичного радиуса).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в результате компьютерных экспериментов зависимости среднего исключенного объема (приведенного к единичному радиусу сфер), и соответствующие кривые для среднего объема МВ для двух- и трехмерного случая представлены на рис. 1.

Геометрическому условию для максимально возможной плотности соответствует точка пересечения кривых. Для ансамбля жестких дисков величина η_{\max} оказалась равной 0.6813 ± 0.001 . Для упаковки жестких 3D-сфер: 0.6329 ± 0.0005 .

Согласно сформулированным выше положениям, отличие статистико-геометрических свойств (для K -группы случайно выбранных и зафиксированных частиц) от свойств остальных частиц ансамбля возникает при плотности упаковки, меньшей или равной величине η_{\max} . При плотности $\eta > \eta_{\max}$ такое расхождение обязательно будет иметь место. С целью проверки этого утверждения, для компьютерных моделей 2D и 3D-ансамблей определяли зависимости функций радиального распределения (ФРР) отдельно для указанных групп сфер.

На рис. 2 показаны ФРР для ансамбля жестких дисков и жестких сфер при плотности упаковки, близкой к пределу уплотнения для использованных компьютерных алгоритмов. ФРР для основной группы из $\sim(1-3) \cdot 10^5$ частиц показана сплошной линией, а для малой группы – точками. Величина x/D обозначает расстояние до центра сфер x , отнесенное к диаметру сферы D . Функция радиального распределения $g(x) = \rho(x)/\rho_0$ – отношение числовой плотности при данном (x/D) к средней числовой плотности $\rho_0 = N/V$, определенной методом МК для исследуемой “внутренней” области бокса.

Можно видеть, что при плотности упаковки $\eta = 0.825$ для системы жестких дисков (рис. 2а), имеет место появление пиков, отражающих появление дальнего порядка (частичной кристаллизации случайного ансамбля). При этом “невооруженным” глазом можно заметить существенное отклонение ФРР для K -группы частиц (точки), даже несмотря на их значительный статистический разброс. Отметим, что статистический разброс кривой для остальных частиц ансамбля очень мал – поэтому на рисунке показана совершенно несглаженная кривая (сплошная линия), соединяющая экспериментальные точки ФРР для основной группы сфер.

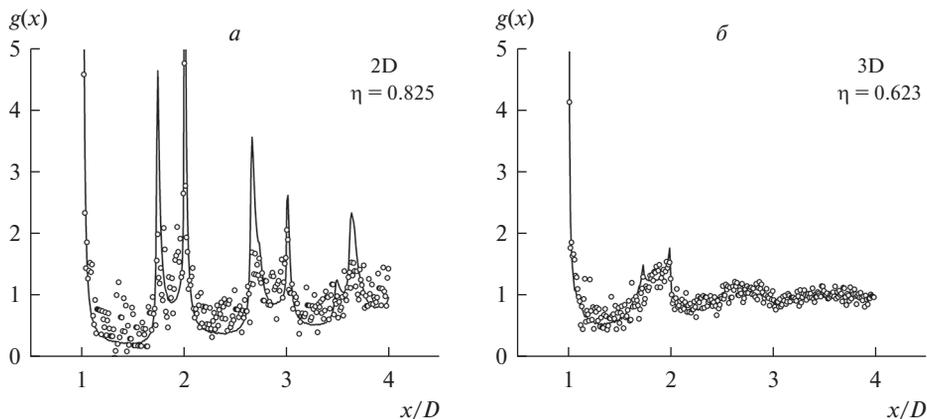


Рис. 2. Функция радиального распределения для ансамбля жестких дисков (а) и случайной упаковки жестких сфер (б) при высоких плотностях упаковок. Точки – K -группа; кривая – остальные частицы ансамбля.

В то же время, для случая 3D-сферических частиц (рис. 2б), зарождение скрытого дальнего порядка (или неоднородности) не столь очевидно при плотности $\eta = 0.623$, сравнительно близкой к пределу, заданному соотношением (2). Эта величина соответствует практически наибольшему уплотнению ансамбля с использованием, описанного выше алгоритма.

Для математической оценки различия ФРП K -группы и основного ансамбля первоначально использовали среднеквадратическое отклонение S_0 указанных зависимостей друг от друга. Оказалось, что эта величина зависит от плотности упаковки и демонстрирует существенное возрастание, когда величина сжатия стремится к своим предельным значениям (рис. 3). Существенный статистический разброс отдельных значений S_0 (особенно для 3D-сфер, рис. 3б) не столь сильно проявляется, если использовать интегральную характеристику – координационное число (Z). Первое координационное число рассчитывали для максимального расстояния $1.07D$ от центров сферических частиц. Были получены зависимости $Z(\eta)$ для малой группы зафиксированных частиц (точки) и остальных частиц (сплошные кривые), показанные на рис. 4. Можно видеть, что и в случае жестких дисков (рис. 4а), и в случае жестких 3D-сфер (рис. 4б), имеет место симбатность (или почти совпадение) зависимостей вплоть до определенного значения плотности упаковки. Далее кривые расходятся и это расхождение (как правило) растет с ростом плотности упаковки.

Интервал плотностей η , в которых зависимости $Z(\eta)$ начинают существенно расходиться, соответствует приблизительно 0.63–0.68 для ансамбля жестких дисков и 0.45–0.50 для упаковки трехмерных сфер. Эти величины согласуются с интервалами плавления–затвердевания ансамблей жестких сфер и дисков [23], а также с более точно вычисленными значениями критических плотностей упаковки для перехода “замерзания” (*freezing*): 0.697 [24], 0.690 [25] (2D-сферы) и 0.516 [24], 0.494 [25] (3D-сферы).

Можно видеть, что различия в статистико-геометрических свойствах малой группы зафиксированных частиц и всего ансамбля возникают (при данном алгоритме уплотнения) задолго до рассчитанного выше максимально возможного предела плотности случайного ансамбля жестких 3D-сфер. В то же время, для упаковки жестких дисков наблюдаемая плотность упаковки при фазовом переходе “замерзания” [24, 25] близка к полученному нами значению ($\eta_{\max} = 0.6813 \pm 0.001$) и интервалу начала “расхождения” статистико-геометрических характеристик на рис. 4б ($\eta \sim 0.63$ –0.68).

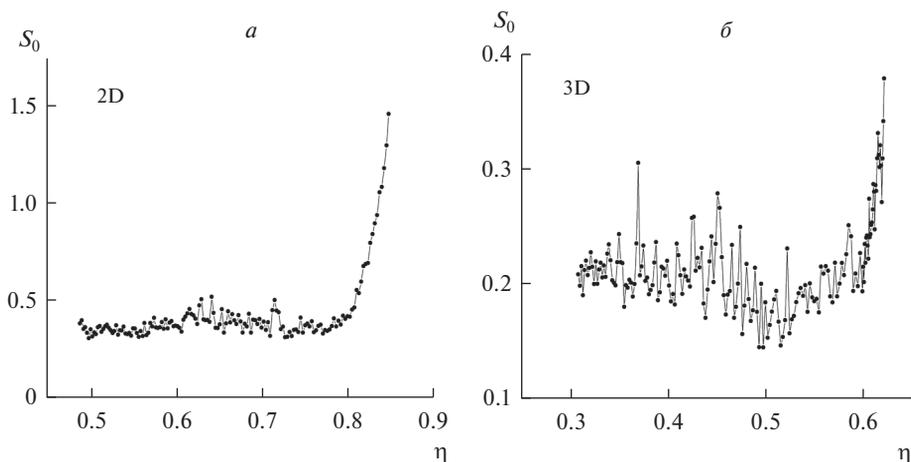


Рис. 3. Среднеквадратичное отклонение ФРП K -группы и остальных частиц для ансамбля жестких дисков (а) и жестких сфер (б) при различных плотностях упаковки.

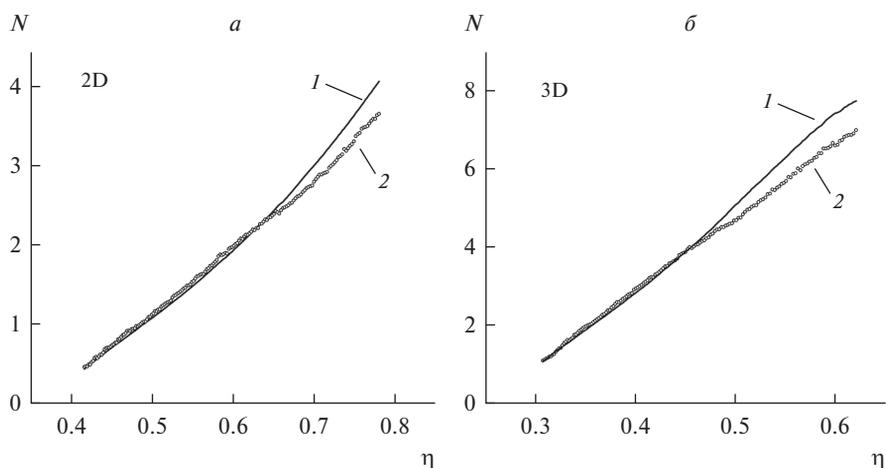


Рис. 4. Среднее первое координационное число Z для частиц K -группы (точки, 2) и остальных частиц (сплошная кривая, 1) в ансамбле жестких дисков (а) и жестких сфер (б) при различных плотностях упаковки.

Напомним, что использованный в работе подход дает лишь максимально возможное значение (верхнюю границу) для плотности СПУ. Реальное значение может быть меньше или равно $\eta_{\max} = 0.6813 \pm 0.001$ в двухмерном случае и $\eta_{\max} = 0.6329 \pm 0.0005$ для трехмерного ансамбля сферических частиц.

Величина максимальной плотности для случайной упаковки жестких дисков не согласуется с “принятым” литературным значением (0.82–0.84) [26]. Данный интервал плотности для системы твердых дисков отражает максимальное сжатие при использовании многих вычислительных алгоритмов генерации подобных упаковок (в том числе, использованных автором). По-видимому, величина η в интервале (0.82–0.84) может рассматриваться как “состояние максимального сжатия” (*maximally random*

jammed, MRJ [27]) для двухмерной системы жестких сфер, а не как СПУ. Это подтверждается данными исследования [19] и настоящей работы, в которых признаки появления скрытого дальнего порядка (рис. 4а) появляются в случайной упаковке жестких дисков уже при плотностях упаковки, близких к 0.68 и существенно меньших, чем плотность MRJ-состояния. Предсказанная в данной работе максимальная плотность случайной упаковки 2D-сфер хорошо согласуется с известным интервалом плотностей плавления-затвердевания системы жестких дисков: η (*fluid-solid*) = 0.674–0.710 [28] и значениями критических плотностей [24, 25].

В то же время, найденный в данном исследовании абсолютный максимум плотности для трехмерной случайной упаковки жестких сфер (0.6329) согласуется с “принятым” значением 0.6366, однако, не совпадает с ним. Поэтому, вопрос обоснования близости указанной величины и константы Буффона [8] остается весьма интересным и, вообще говоря, открытым.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Появление явной или “скрытой” упорядоченности, которая может быть неочевидна и выявляется на различных масштабах, отличает упаковки сфер с плотностью, превышающей плотность СПУ, от полностью случайных упаковок. Это явление было детально исследовано Торкватто с соавторами, которыми сравнительно недавно был введен термин “гиперуниформность” (*hyperuniformity*) [29, 30].

Если вернуться к определению случайной плотной упаковки, предложенному в данной работе, можно сделать следующие выводы. В том случае, когда плотность случайной упаковки жестких сфер превышает строго определенный предел, заданный полученным выше утверждением и его следствиями, в объеме упаковки неизбежно возникает негомогенность. Она может проявляться, например, как возникновение фазовых границ, гиперуниформность, или иные виды явного или скрытого дальнего порядка.

Присутствие в объеме ансамбля сферических частиц малой группы зафиксированных сфер со случайными координатами создает своего рода “случайную подрешетку”. Сравнение статистико-геометрических свойств частиц этой группы и остальных частиц упаковки позволяет при определенных плотностях выявить существенные расхождения между ними, которые служат “индикатором” перехода от случайного ансамбля к “неслучайному” – т.е. демонстрирующему явный или скрытый дальний порядок и статистическую неоднородность.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
2. Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N. A. Pseudopotential calculation of the structure and thermodynamics of liquid alkali metals with a square-well model as a reference system. // *J. of Structural Chemistry*. 2012. **53**. № 3. P. 468–475.
3. Torquato S. Perspective: Basic understanding of condensed phases of matter via packing models. // *J. Chem. Phys.* 2018. **149**. P. 020901–1–31.
4. Klumov B.A., Jin Yuliang, Makse A.H. Structural properties of dense hard sphere packings // *J. Phys. Chem. B*. 2014. **118**. № 36. P. 10761–10766.
5. Buryachenko V.A., Pagano N.J., Kim R.Y., Spowart J.E. Quantitative description and numerical simulation of random microstructures of composites and their effective elastic moduli. // *International Journal of Solids and Structures*. 2003. **40**. P. 47–72.
6. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Order and topology in systems with many particles // *Acta Crystallographica*. 1997. **A53**. P. 144–160.
7. Anikeenko A.V., Medvedev N.N. Polytetrahedral nature of the dense disordered packings of hard spheres // *Phys. Rev. Letters*. 2007. **98**. P. 235504-1–235504-8.
8. Berlin A.A., Gendelman O. V., Mazo M.A., Manevitch L. I., Sinelnikov N. N. On solid–liquid transition in plane disc systems // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1999. **11**. P. 4583–4596.

9. Shubin A.B. The geometric condition for density limits in idealized models of liquids. // Russian J. Phys. Chem. A. 1996. **70**. № 4. P. 711–712.
10. Finney J.L. Bernal's road to random packing and the structure of liquids // Philosophical Magazine. 2013. **93**. № 31–33. P. 3940–3969.
11. Scott G.D. Packing of spheres: packing of equal spheres. // Nature. 1960. **188**. P. 908–909.
12. Finney J.L. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing // Proc. Roy. Soc. London A. 1970. **319**. № 1539. P. 479–493.
13. Woodcock L.V. Thermodynamic description of liquid-state limits // J. Phys. Chem. B. 2012. **116**. P. 3735–3744.
14. Finney J.L., Woodcock L.V. Renaissance of Bernal's random close packing and hypercritical line in the theory of liquids // J. Physics. Condensed Matter. 2014. **26**. P. 463102–463121.
15. Berryman J.G. Random close packing of hard spheres and disks // Phys. Rev. A. 1983. **27**. № 2. P. 1053–1061.
16. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. Is random close packing of spheres well defined? // Phys. Rev. Letters. 2000. **84**. № 10. P. 2064–2067.
17. Шубин А.Б. О максимальной плотности случайной упаковки одинаковых твердых сфер // Расплавы. 1995. № 1. С. 93–97.
18. Shubin A.B. Concerning the geometric limit of the density of a loose medium modeled by identical spherical particles // J. Engineering Physics and Thermophysics. 1995. **68**. № 4. P. 460–463.
19. Shubin A.B., Yatsenko S.P. Geometric constraints for the density limit in the two-dimensional model of liquid // Russian J. Phys. Chem. A. 1999. **73**. № 1. P. 140–141.
20. Шубин А.Б. Предельная плотность случайной упаковки одинаковых фигур в D-мерном пространстве // Расплавы. 1999. № 3. С. 95–100.
21. Shubin A.B. Density limit for random close packing of equal figures in D-dimensional Euclidean space // Proceedings of the 8th International Conference on Material Technologies and Modeling MMT-2014. Ariel, Israel. 2014. P. 1–130–1–135.
22. Speedy R.J. Random jammed packings of hard discs and spheres // J. Phys.: Condensed Matter. 1998. **10**. P. 4185–4194.
23. Hoover W.G., Ree F.H. Melting transition and communal entropy for hard spheres // J. Chem. Physics. 1968. **49**. № 8. P. 3609–3617.
24. Bayer M., Brader J., Ebert F. et al. Dynamic glass transition in two dimensions // Phys. Rev. E. 2007. **76**. P. 011508–1–12.
25. Truscett T.M., Torquato S., Sastry S., Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems // Phys. Rev. E. 1998. **58**. № 3. P. 3083–3088.
26. Meyer S., Song Chaoming, Jin Yuliang, Wang Kun, Hernán A. Makse A.H. Jamming in two-dimensional packings // Physica A. 2010. **389**. P. 5137–5144.
27. Atkinson S., Stillinger F.H., Torquato S. Existence of isostatic, maximally random jammed monodisperse hard-disk packings // PNAS. 2014. **111**. № 52. P. 18436.
28. Huerta A., Henderson D., Trokchymchuk A. Freezing of two-dimensional hard disks // Physical Review E. 2006. **74**. P. 061106-1–061106-4.
29. Torquato S. Hyperuniform states of matter // Physics Reports. 2018. **745**. P. 1–95.
30. Ma Zheng, Torquato S. Hyperuniformity of generalized random organization models // Physical Review E. 2019. **99**. P. 022115.

STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF A SMALL GROUP OF FIXED PARTICLES AND THE MAXIMUM DENSITY OF RANDOM PACKING OF HARD SPHERES

A. B. Shubin

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

The definition of random packings of hard spheres, which does not imply any specific features of short-range order in an ensemble of particles, is considered. The results obtained allow us to determine the maximum possible density of random packing, in which there are no any types of explicit or hidden long-range order. New data from computer experiments are presented that describe the statistical-geometric properties of random packings of two-dimensional (2D) and three-dimensional (3D) hard spherical particles. The regularities of the behavior of a small group of randomly selected and fixed spheres at different packing densities, the differences between the properties of this group and the main “large” ensemble, which follow from the theoretical results obtained, are investigated. The regularities found experimentally are consistent with the proposed theoretical solution. Let the ensemble consist of N particles occupying the volume V (with density $\eta = Nu/V$, where u – volume of one

particle). The maximum possible density of random packing of spherical particles (η_{\max}) is given by the following geometric condition: the average volume of the Voronoi polyhedron in a random packing cannot be less than the average value of the excluded volume $\langle w \rangle$ for all points of this packing. For an arbitrary point of the ensemble lying at a distance x from the center of the sphere closest to it (of unit radius, $R = 1$), the excluded volume w is determined by the following relations. In two-dimensional space: $w(x) = \pi(2 - x)^2$ for $0 \leq x \leq 2$; $w(x) = 0$ for $x > 2$. In three-dimensional space: $w(x) = (4\pi/3)(2 - x)^3$ for $0 \leq x \leq 2$; $w(x) = 0$ for $x > 2$. Averaging $w(x)$ for all points of the volume of the ensemble of particles, we can find the average excluded volume $\langle w \rangle$ for given packing density (η). We can also formulate the following statement, which follows from the condition described above: if the packing density η exceeds η_{\max} , then such a packing cannot be statistically homogeneous. The approach used in the work allows us to calculate the maximum possible value (upper bound) for the density of random close packing. This value is $\eta_{\max} = 0.6813 \pm 0.001$ (in the two-dimensional case, ensemble of hard disks) and $\eta_{\max} = 0.6329 \pm 0.0005$ (for a three-dimensional ensemble of hard spheres).

Keywords: random close packing, average excluded volume, hard spheres, hard disks, maximum density, fixed particle, small group, random sublattice

REFERENCES

1. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye amorfnykh metallov [Modeling of amorphous metals]. M.: Nauka, 1985. [In Russian].
2. Dubinin N.E., Yuryev A.A., Vatolin N.A. Pseudopotential calculation of the structure and thermodynamics of liquid alkali metals with a square-well model as a reference system. // J. Structural Chemistry. 2012. **53**. № 3. P. 468–475.
3. Torquato S. Perspective: Basic understanding of condensed phases of matter via packing models. // J. Chem. Phys. 2018. **149**. P. 020901–1–31.
4. Klumov B.A., Jin Yuliang, Makse A.H. Structural properties of dense hard sphere packings // J. Phys. Chem. B. 2014. **118**. № 36. P. 10761–10766.
5. Buryachenko V.A., Pagano N.J., Kim R.Y., Spowart J.E. Quantitative description and numerical simulation of random microstructures of composites and their effective elastic moduli. // International Journal of Solids and Structures. 2003. **40**. P. 47–72.
6. Blatov V.A., Serezhkin V.N. Order and topology in systems with many particles // Acta Crystallographica. 1997. **A53**. P. 144–160.
7. Anikeenko A.V., Medvedev N.N. Polytetrahedral nature of the dense disordered packings of hard spheres // Phys. Rev. Letters. 2007. **98**. P. 235504-1–235504-8.
8. Berlin A.A., Gendelman O.V., Mazo M.A., Manevitch L.I., Sinelnikov N.N. On solid–liquid transition in plane disc systems // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. **11**. P. 4583–4596.
9. Shubin A.B. The geometric condition for density limits in idealized models of liquids // Russian J. Phys. Chem. A. 1996. **70**. № 4. P. 711–712.
10. Finney J.L. Bernal's road to random packing and the structure of liquids // Philosophical Magazine. 2013. **93**. № 31–33. P. 3940–3969.
11. Scott G.D. Packing of spheres: packing of equal spheres // Nature. 1960. **188**. P. 908–909.
12. Finney J.L. Random packings and the structure of simple liquids. I. The geometry of random close packing // Proc. Roy. Soc. London A. 1970. **319**. № 1539. P. 479–493.
13. Woodcock L.V. Thermodynamic description of liquid-state limits // J. Phys. Chem. B. 2012. **116**. P. 3735–3744.
14. Finney J.L., Woodcock L.V. Renaissance of Bernal's random close packing and hypercritical line in the theory of liquids // J. Physics: Condensed Matter. 2014. **26**. P. 463102–463121.
15. Berryman J.G. Random close packing of hard spheres and disks // Phys. Rev. A. 1983. **27**. № 2. P. 1053–1061.
16. Torquato S., Truskett T.M., Debenedetti P.G. Is random close packing of spheres well defined? // Phys. Rev. Letters. 2000. **84**. № 10. P. 2064–2067.
17. Shubin A.B. O maksimal'noy plotnosti sluchaynoy upakovki odinakovykh tverdykh sfer [On the maximum density of random packing of identical hard spheres] // Rasplavy. 1995. № 1. P. 93–97. [In Russian].
18. Shubin A.B. Concerning the geometric limit of the density of a loose medium modeled by identical spherical particles // J. Engineering Physics and Thermophysics. 1995. **68**. № 4. P. 460–463.
19. Shubin A.B., Yatsenko S.P. Geometric constraints for the density limit in the two-dimensional model of liquid // Russian J. Phys. Chem. A. 1999. **73**. № 1. P. 140–141.

20. Shubin A.B. Predel'naya plotnost' sluchaynoy upakovki odinakovykh figur v D-mernom prostranstve [Ultimate density of random packing of identical figures in a D-dimensional space] // Rasplavy. 1999. № 3. P. 95–100. [In Russian].
21. Shubin A.B. Density limit for random close packing of equal figures in D-dimensional Euclidean space // Proceedings of the 8th International Conference on Material Technologies and Modeling MMT-2014. Ariel, Israel. 2014. P. 1-130–1-135.
22. Speedy R.J. Random jammed packings of hard discs and spheres // J. Phys.: Condensed Matter. 1998. **10**. P. 4185–4194.
23. Hoover W.G., Ree F.H. Melting transition and communal entropy for hard spheres // J. Chem. Physics. 1968. **49**. № 8. P. 3609–3617.
24. Bayer M., Brader J., Ebert F. et al. Dynamic glass transition in two dimensions // Phys. Rev. E. 2007. **76**. P. 011508–1–12.
25. Truscett T.M., Torquato S., Sastry S., Debenedetti P.G., Stillinger F.H. Structural precursor to freezing in the hard-disk and hard-sphere systems // Phys. Rev. E. 1998. **58**. № 3. P. 3083–3088.
26. Meyer S., Song Chaoming, Jin Yuliang, Wang Kun, Hernán A. Makse A.H. Jamming in two-dimensional packings // Physica A. 2010. **389**. P. 5137–5144.
27. Atkinson S., Stillinger F.H., Torquato S. Existence of isostatic, maximally random jammed monodisperse hard-disk packings // PNAS. 2014. **111**. № 52. P. 18436.
28. Huerta A., Henderson D., Trokchymchuk A. Freezing of two-dimensional hard disks // Physical Review E. 2006. **74**. P. 061106-1–061106-4.
29. Torquato S. Hyperuniform states of matter // Physics Reports. 2018. **745**. P. 1–95.
30. Ma Zheng, Torquato S. Hyperuniformity of generalized random organization models // Physical Review E. 2019. **99**. P. 022115.

УДК 669.055:669.71

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ОБРАЗОВАНИЯ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА Al–Nb–Ti–V–Zr****© 2020 г. Ю. А. Митюшова^а, *, А. Ф. Гибадуллина^б, Е. М. Жилина^а,
А. С. Русских^а, С. А. Красиков^а**^а*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*^б*Уральский федеральный университет**им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия***e-mail: mityushova_yulia@mail.ru*

Поступила в редакцию 23.03.2020 г.

После доработки 14.05.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) являются предметом внимания множества научных исследователей. По теме ВЭС известно более 200 тысяч публикаций и их число растет с каждым днем. Особый интерес к ВЭСам вызван особенностями их формирования и строения, а также свойствами, которыми такие сплавы обладают. В материаловедческой классификации ВЭСы выделены в особую группу, так как процессы структуро- и фазообразования в них, а также диффузионная подвижность атомов, механизм формирования механических свойств и термическая стабильность существенно отличаются от аналогичных процессов в традиционных сплавах. Главная особенность ВЭСов заключается в формировании однофазного термодинамически стабильного твердого раствора замещения, преимущественно, с ГЦК или ОЦК решеткой. Прогнозирование формирования структуры высокоэнтропийных сплавов является важной задачей, которая позволит получить информацию о новых системах, не прибегая к сложному и дорогостоящему эксперименту. В настоящее время в мире существует два базовых подхода к прогнозированию возможного фазового состава ВЭСов. Первый предполагает использование феноменологических параметров, основанных на критериях Юм-Розери и термодинамических параметрах, второй – термодинамическое моделирование. В представленной работе вероятность существования системы Al–Nb–Ti–V–Zr как высокоэнтропийного сплава рассматривается на примере композиций: AlNbTiVZr_{0.25}, AlNbTiVZr_{0.5}, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr_{1.25}. Выполнены расчеты феноменологических параметров и выявлены граничные условия, определяющие стабильность и тип фаз. Методом CALPHAD построены бинарные фазовые диаграммы, которые указывают на возможность образования однофазных структур и интерметаллических соединений при формировании изучаемых составов сплавов. По результатам проведенных исследований выявлено, что наиболее вероятно сплавы на основе AlNbTiVZr представляют собой неупорядоченные однофазные твердые растворы со структурой ОЦК-типа.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, термодинамические параметры, фазообразование

DOI: 10.31857/S0235010620050084

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы уникальные физико-механические свойства высокоэнтропийных сплавов (ВЭС или НЕА) являются предметом повышенного внимания исследователей [1–5]. Изучение термодинамических характеристик таких материалов могут

представлять интерес для создания принципов формирования структур с необходимыми функциональными характеристиками [2–8]. Типичные высокоэнтропийные системы (ВЭС) содержат от 5 и более элементов, которые присутствуют в эквиатомных или близких к эквиатомным (5–35%) соотношениях. Многокомпонентные системы чаще всего являются многофазными структурами, в которых упорядоченные фазы сосуществуют с неупорядоченными фазами твердого раствора. В идеале ВЭС представляет собой твердый раствор с одним неупорядоченным состоянием (ОЦК, ГЦК или ГПУ) кристаллической структуры [7, 8], которая обладает стабильностью при атмосферном давлении [1]. Для исследования фазообразования в НЕА используют параметры, которые позволяют выявить граничные условия, определяющие стабильность и тип фаз. Из известных работ, можно отметить расчеты по определению фазового состава при помощи термодинамического моделирования [9, 10], но они были направлены на исследование бинарных расплавов, где формировались интерметаллические соединения. С точки зрения сочетания физико-механических и коррозионных свойств привлекательно рассмотрение композиций на основе тугоплавких металлов, таких как Nb, Ta, Ti, V, W и Zr. Особое место в этой группе элементов занимает изучение поведения циркония вследствие его большой склонности к образованию интерметаллических соединений с алюминием и существенного влияния на пластичность и прочность [2]. Алюминий, несмотря на то, что он является металлом с ГЦК решеткой, обладает большой способностью растворяться во многих ОЦК-металлах и может стабилизировать неупорядоченную структуру [1–5].

Цель настоящей работы заключалась в изучении вероятности существования сплава из 5-ти компонентов AlNbTiVZr как ВЭС. Расчет феноменологических параметров и анализ бинарных фазовых диаграмм проводили для систем AlNbTiVZr_x ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$) с вариативностью содержания циркония.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

В настоящее время существует два базовых подхода к прогнозированию возможного фазового состава ВЭСов. Первый основывается на использовании феноменологических критериев, второй – термодинамическое моделирование [1].

Прогнозирование образования неупорядоченных твердых растворов замещения (НЕА) для составов AlNbTiVZr_{0.25}, AlNbTiVZr_{0.5}, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr_{1.25} рассматривалось с помощью критериев фазообразования высокоэнтропийных сплавов, основанных на модифицированных правилах Юм-Розери и термодинамических параметрах [3]:

1.1. Энтальпия смешения (ΔH_{mix})

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum 4\omega_{ij} \cdot c_i \cdot c_j,$$

где ΔH_{mix} – энтальпия смешения; ω_{ij} – концентрационно-зависимый параметр взаимодействия между элементами i и j в субрегулярной модели твердого раствора.

1.2. Энтропия смешения (ΔS_{mix})

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^N c_i \ln(c_i),$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8.31 \text{ м}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{с}^{-2} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$).

1.3. Разница в атомных размерах (δ)

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2},$$

где r_i – атомный радиус i -го элемента, \bar{r} – средний радиус (с учетом атомных долей).

Таблица 1. Энтальпии смешения (кДж/моль) бинарных систем [13]

	Al	Ti	V	Nb	Zr
Al	–	–30.481	–16	–18	–44
Ti	–30.481	–	–1.65	1.975	–0.222
V	–16	–1.65	–	–1.034	–3.629
Nb	–18	1.975	–1.034	–	3.945
Zr	–44	–0.222	–3.629	3.945	–

Согласно литературным данным [2–8], твердые растворы в ВЭСах AlNbTiVZr образуются при значениях $\delta \leq 6.6$; $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль, $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ Дж/моль · К [3]. Равным образом, при рассмотрении высокоэнтропийных сплавов учитывается энтропийный фактор, и вводится обобщенный термодинамический параметр Ω [8], который выступает в качестве достаточно достоверного “инструмента” для разделения между образованием твердых растворов или интерметаллидных фаз в многокомпонентных системах [3].

1.4. Параметр Ω определяется как фактор энтропии времени перемешивания для средней температуры плавления элементов по энтальпии смешения.

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{\text{mix}}}{\Delta H_{\text{mix}}},$$

где T_m – температура плавления многокомпонентной системы.

При высоком значении параметра Ω ($\Omega \geq 1.1$ [12]) и малой величине δ_r ($\delta_r < 6.6$) формируются твердые растворы в ВЭСах [3, 4].

1.5. Температура плавления многокомпонентной системы находится из выражения

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i,$$

где $(T_m)_i$ – температура плавления i -компонента системы.

По правилу Юм-Розери [5, 13, 14], число валентных электронов (Valence Electron Count или VEC) предсказывает тип кристаллической решетки. Так, при $\text{VEC} \geq 8.0$ – формируется однофазная ГЦК структура; при $6.87 \leq \text{VEC} < 8.0$ – ОЦК и ГЦК фазы сосуществуют вместе; при $\text{VEC} < 6.87$ – наблюдается однофазная ОЦК структура [1, 11].

1.6. Концентрация валентных электронов (VEC) рассчитывается по формуле:

$$\text{VEC} = \sum_{i=1}^n c_i (\text{VEC})_i,$$

где $(\text{VEC})_i$ – концентрация валентных электронов i -го элемента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Энтальпии смешения бинарных систем ΔH_{ij} , рассчитанные по теории Миедемы, представлены в табл. 1. Дополнительную информацию для расчета брали из [11–15].

Атомный радиус (r), концентрация валентных электронов (VEC), температура плавления (T_m) составляющих элементов сплава AlNbTiVZr приведены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики составляющих элементов [13–15]

Элемент	Al	Nb	Ti	V	Zr
$r, \text{Å}$	1.43	1.43	1.45	1.31	1.59
VEC	3	5	4	5	4
T_m, K	933.3	2750	1941	2183	2128

Таблица 3. Рассчитанные параметры ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , δ , T_m и Ω и VEC

Сплав	$-\Delta H_{\text{mix}},$ кДж/моль	$\Delta S_{\text{mix}},$ Дж/моль · К	$\delta_r, \%$	T_m, K	Ω	VEC	Мольная доля Zr	Мольные доли Al, Nb, Ti, V
AlNbTiVZr _{0,25}	16.65	12.69	4.89	1960	1.49	4.23	0.059	0.235
AlNbTiVZr _{0,5}	17.05	13.14	5.52	1969	1.52	4.22	0.111	0.222
AlNbTiVZr	17.36	13.37	6.18	1987	1.53	4.20	0.200	0.200
AlNbTiVZr _{1,25}	17.33	13.34	6.39	1990	1.53	4.18	0.238	0.190

Как видно из табл. 3, результаты вычислений для сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$) значений параметров δ_r и ΔH_{mix} и ΔS_{mix} удовлетворяют условиям $\delta_r \leq 6.6$; $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7$ кДж/моль; $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5$ Дж/моль · К [3], что указывает на вероятность образования неупорядоченного твердого раствора.

Также на возможность образования твердого раствора вместо Al-содержащих интерметаллидов указывают (табл. 3) значения рассчитанных параметров $\delta < 6.4$ и $\Omega = 1.49-1.53$ ($\delta < 6.6$ и $\Omega > 1.1$ – критерии образования твердого раствора [12]) и VEC близкого к 4.2 (VEC < 6.87 [9]). Величина концентрации валентных электронов свидетельствует о большой вероятности формирования твердых растворов с ОЦК-решеткой во всех исследуемых композициях и изменение концентрации циркония на это не влияет.

Расчеты критериев фазообразования и термодинамических параметров дополнили построением бинарных фазовых диаграмм (рис. 1) методом CALPHAD с помощью программы Thermo-Calc-2019a и базы данных – TCBDIN, которые позволяют выявить возможность образования одно- и многофазных структур при формировании исследуемого сплава AlNbTiVZr. Титан и цирконий (IV группа) так же, как и ниобий и ванадий (V группа), характеризуются уникальными свойствами бинарных состояний – имеют полную растворимость друг в друге [2]. При этом, Zr и Ti, так же, как и Nb и V, существуют в ОЦК-фазе в области высоких температур (до 1600°C) и во всем твердотельном диапазоне (до 2000°C), соответственно (рис. 1а, 1б). Во многих ОЦК-металлах Al растворим и может стабилизировать неупорядоченную структуру ОЦК-типа [1]. Эта комбинация элементов демонстрирует сильные тенденции к упорядочению из-за присутствия Al, а также демонстрирует тенденции разделения из-за положительных параметров взаимодействия между Zr и Nb и между Ti и Nb. При этом, добавление

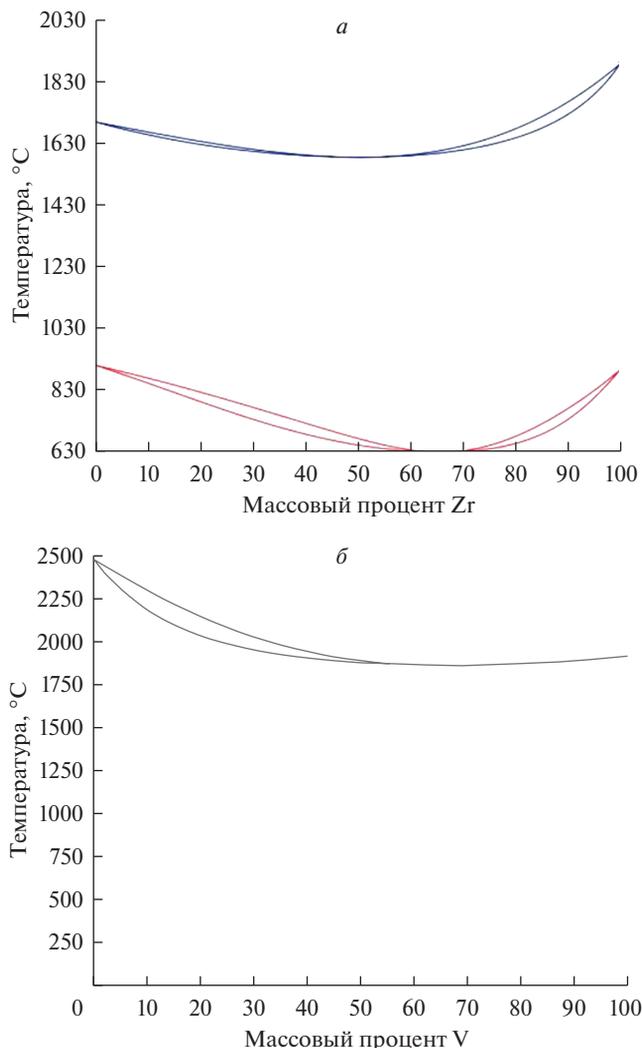


Рис. 1. Бинарные фазовые диаграммы систем: *a* – Ti–Zr, *б* – Nb–V, *в* – Al–Zr, *г* – Ti–Al.

алюминия как в цирконий, так и в титан также способствует образованию не только фаз ОЦК-типа, но и интерметаллических соединений [2, 4] (рис. 1*в*, 1*г*). Однако следует ожидать, что при подборе необходимых условий синтеза в исследуемых сплавах эквиатомного состава количество интерметаллидов в виде алюминидов Zr и Ti (а также возможных соединений с V и Nb) должно быть незначительным. Высказанные предположения подтвердилось при проведении пробного алюминотермического получения опытного образца сплава AlNbTiVZr в лабораторной электропечи. Как видно из дифрактограммы на рис. 2, даже при избыточном содержании в сплаве алюминия (табл. 4) основной фазой является твердый раствор Zr–Nb–V, а доля образовавшихся интерметаллидов в виде AlTi и Al₃Ti составляет менее 20% и не является преобладающей. Следует также отметить, что точность количественной оценки фаз в РФА составляет около 5%. Поэтому часть алюминия, не обозначенная на дифрактограмме вслед-

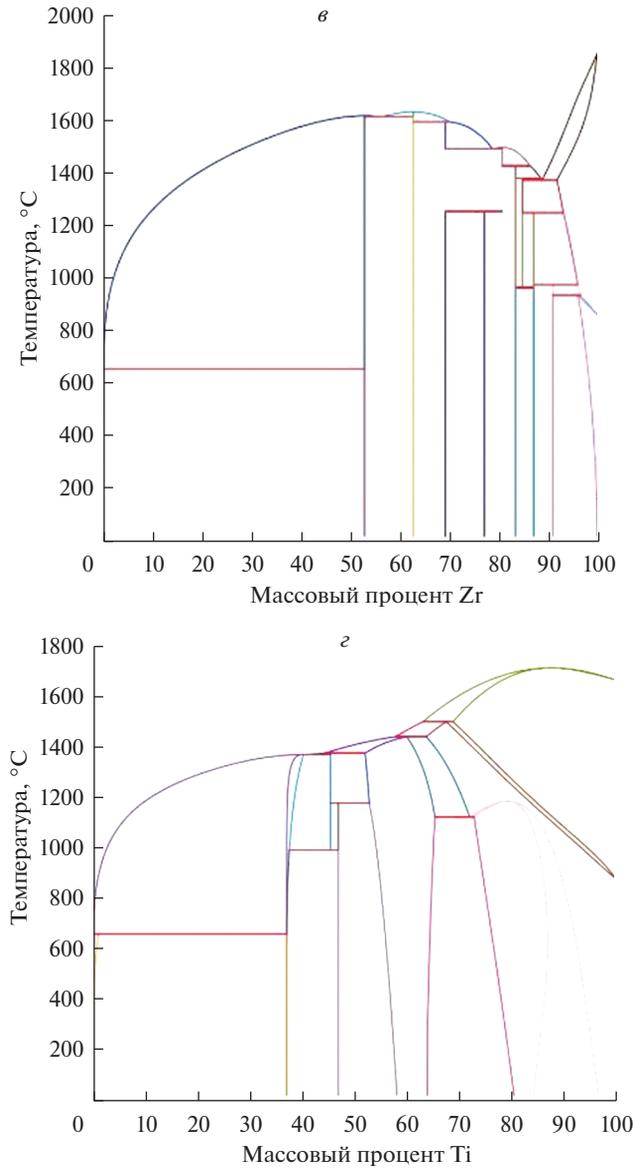


Рис. 1. Окончание.

ствии малого количества, может быть растворена в элементарном виде в фазе Zr–Nb–V, а часть находится в виде известных устойчивых интерметаллических соединений Al_3V , Al_3Nb , Al_3Zr .

Таблица 4. Химический анализ сплава $AlNbTiVZr$ (ат. %) после переплава в инертной атмосфере

Сплав	Al	Nb	Ti	V	Zr
$AlNbTiVZr$	53.2	9.1	14.5	16.3	6.8

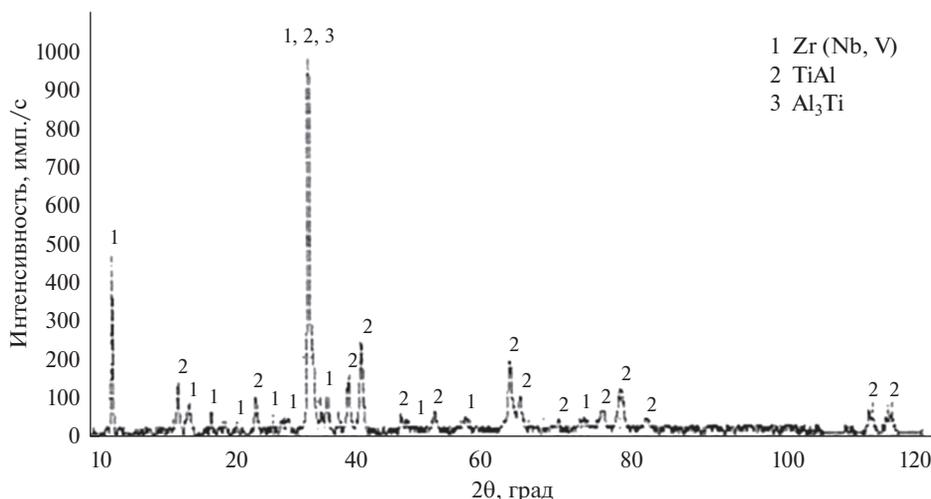


Рис. 2. Дифрактограмма сплава AlNbTiVZr.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выявлена термодинамическая возможность образования неупорядоченного однофазного твердого раствора со структурой ОЦК-типа при синтезе высокоэнтропийных сплавов AlNbTiVZr_x ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$). В исследованном диапазоне составов изменение содержания циркония не отразилось на формировании типа решетки.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yang X., Zhang Y., Liaw B. Microstructure and compression properties of high-entropy alloys NbTiVTaAl_x // *Procedia Engineering*. 2012. **36**. P. 292–298.
2. Yurchenko N.Yu., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0–1.5$) high-entropy alloys // *Materials Science & Engineering*. 2017. **A704**. P. 82–90.
3. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S., Singh S., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy // *Scripta Materialia*. 2016. **124**. P. 146–150.
4. Sun X., Zhang H., Lu S., Ding X., Wang Y., Vitos L. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles // *Acta Materialia*. 2017. **140**. P. 366–374.
5. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G., Liaw P.K., Tang Z., Cheng Y.Q., Gao M.C. *MRS Commun.* 4.57, 2014.
6. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. *Fundamentals and Applications*. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>
7. Yang X., Zh. Yong. // *Materials Chem. and Phys.* 2012. **132**. P. 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>
8. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. // *J. Appl. Phys.* 2011. **109**. 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
9. Krasikov S.A., Agafonov S.N., Chentsov V.P., Zhilina E.M. Influence of phase formation on the interphase interactions during the aluminothermic reduction of zirconium from its dioxide // *Russian Metallurgy*. 2015. № 8. P. 615–618.
10. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the phase formation during the metalothermic interaction of aluminum with titanium dioxide // *Russian Metallurgy*. 2019. № 2. P. 85–89.
11. Debski A., Debski R., Gąsior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014. **59**. № 4. P. 1337–1343.

12. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // Entropy. 2013. **15**. P. 4504–4519.
13. The periodic table of the elements by WebElements. <https://www.webelements.com/>.
14. Температура кипения и плавления металлов. Температура плавления стали. <http://thermalfinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-temprovodnost>.
15. Мишенина Л.Н., Шелковников В.В. Атомные радиусы. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/AtomicRadius/>.

THERMODYNAMIC EVALUATION OF THE FORMATION OF A HIGH-ENTROPY ALLOY Al–Nb–Ti–V–Zr

Yu. A. Mityushova¹, A. F. Gibadullina², E. M. Zhilina¹, A. S. Russkih¹, S. A. Krasikov¹

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

High-entropy alloys (HEA) are the subject of interest for many scientific researchers, more than 200 thousand publications are currently known on the HEA topic, and their number is growing every day. Particular interest in HEA is caused by the features of their formation and structure, as well as the properties that such alloys possess. Predicting the formation of the structure of high entropy alloys is an important task that will allow obtaining information about new systems without resorting to a complex and expensive experiment. At the moment, there are 2 basic approaches to forecasting the possible phase composition of HEA in the world. The first involves the use of phenomenological parameters based on the Hume-Rothery criteria and thermodynamic quantities, the second—thermodynamic modeling. In the present work, the probability for the existence of the AlNbTiVZr_x system ($x = 0.25, 0.5, 1, 1.25$) as a high entropy alloy will be considered from a theoretical point of view. HEA are singled out in a special group, since the processes of structure and phase formation in them, as well as the diffusion mobility of atoms, the mechanism of the formation of mechanical properties, and thermal stability differ significantly from similar processes in traditional alloys. The main feature of HEA is the formation of a single-phase thermodynamically stable and high-strength solid substitution solution mainly with an fcc or bcc lattice. In this work, the prediction of a possible phase composition is considered on the example of alloys of the following compositions AlNbTiVZr_{0.25}, AlNbTiVZr_{0.5}, AlNbTiVZr, AlNbTiVZr_{1.25}. The calculations of the phenomenological parameters are performed, the boundary conditions that determine the stability and type of phases are identified. Binary phase diagrams were constructed using the CALPHAD method, which shows the formation of single-phase structures that can be formed in the AlNbTiVZr alloy under study. According to the results of studies, it was found that most likely AlNbTiVZr-based alloys are disordered single-phase solid solutions with a bcc type structure.

Keywords: high-entropy alloys, thermodynamic parameters, phase formation

REFERENCES

1. Yang X., Zhang Y., Liaw B. Microstructure and compression properties of high-entropy alloys NbTiVTaAl_x // Procedia Engineering. 2012. **36**. P. 292–298.
2. Yurchenko N.Yu., Stepanov N.D., Zherebtsov S.V., Tikhonovsky M.A., Salishchev G.A. Structure and mechanical properties of B2 ordered refractory AlNbTiVZr_x ($x = 0–1.5$) high-entropy alloys // Materials Science & Engineering. 2017. **A704**. P. 82–90.
3. Vishwanadh B., Sarkar N., Gangil S., Singh S., Tewari R., Dey G.K., Banerjee S. Synthesis and microstructural characterization of a novel multicomponent equiatomic ZrNbAlTiV high entropy alloy // Scripta Materialia. 2016. **124**. P. 146–150.
4. Sun X., Zhang H., Lu S., Ding X., Wang Y., Vitos L. Phase selection rule for Al-doped CrMnFeCoNi high-entropy alloys from first-principles // Acta Materialia. 2017. **140**. P. 366–374.
5. Zhang Y., Lu Z.P., Ma S.G., Liaw P.K., Tang Z., Cheng Y.Q., Gao M.C. MRS Commun. 4.57, 2014.
6. Gao M.C., Yeh J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. High-Entropy Alloys. Fundamentals and Applications. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.

7. Yang X., Zh. Yong. // *Materials Chem. and Phys.* 2012. **132**. P. 233–238.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
8. Guo S., Ng C., Lu J., Lu C.T. // *J. Appl. Phys.* 2011. **109**. 103505.
<https://doi.org/10.1063/1.3587228>
9. Krasikov S.A., Agafonov S.N., Chentsov V.P., Zhilina E.M. Influence of phase formation on the interphase interactions during the aluminothermic reduction of zirconium from its dioxide // *Russian Metallurgy*. 2015. № 8. P. 615–618.
10. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. Influence of niobium and tantalum on the phase formation during the metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide // *Russian Metallurgy*. 2019. № 2. P. 85–89.
11. Dębski A., Dębski R., Gašior W. New features of Entall database: comparison of experimental and model formation enthalpies // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2014. **59**. № 4. P. 1337–1343.
12. Gao M.C., Alman D.E. Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions // *Entropy*. 2013. **15**. P. 4504–4519.
13. The periodic table of the elements by WebElements. <https://www.webelements.com/>.
14. Boiling and melting points of metals. <http://thermalinfo.ru/svoystva-materialov/metally-i-splavy/temperatura-plavleniya-i-kipeniya-metallov-plotnost-i-teploprovodnost>.
15. Mishenina L.N., Shelkovnikov V.V. Atomic radius. <https://dpva.ru/Guide/GuidePhysics/Length/AtomicRadius/>.

УДК 532.13:54-143:546.682'87'81

ВЯЗКОСТЬ РАСПЛАВОВ InBi–Pb

© 2020 г. В. В. Филиппов^{a, b, *}, К. Ю. Шуняев^{a, b}

^aИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург, Россия

*e-mail: vvfilippov@mail.ru

Поступила в редакцию 21.05.2020 г.

После доработки 11.06.2020 г.

Принята к публикации 22.06.2020 г.

Исследованы температурные зависимости динамической вязкости расплавов InBi_{100-x}Pb_x (где $x = 19, 40, 60, 80, 100$ ат. %) в интервале от температуры ликвидуса до 1200 К методом затухающих крутильных колебаний. Температурная зависимость вязкости расплавов исследованных составов хорошо описывается уравнением Аррениуса. Вязкость расплавов InBi–Pb при постоянной температуре имеет небольшие отрицательные отклонения от вязкости идеальной смеси. Энергия активации вязкого течения имеет отрицательные отклонения от аддитивных значений с минимумом вблизи 20 ат. % свинца. Проведены расчеты концентрационной зависимости вязкости расплавов данной системы по известным уравнениям, основанным на данных по термодинамическим свойствам. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

Ключевые слова: температурная зависимость, вязкость, энергия активации вязкого течения, расплавы InBi–Pb

DOI: 10.31857/S0235010620050059

ВВЕДЕНИЕ

Эвтектический сплав состава Pb₄₅Bi₅₅ (ePbBi) является одним из немногих теплоносителей, которые реально используются в ядерной энергетике. В частности, он используется в реакторах, установленных на ряде подводных лодок. Указанный сплав может использоваться в очень широком интервале температур (более полутора тысяч градусов), поскольку имеет температуру плавления 398.5 К, а температуру кипения 1943 К. Кроме того, он обладает очень хорошими теплофизическими свойствами, что позволяет сконструировать реакторы относительно небольших размеров. Однако имеются и недостатки, которые стимулируют поиск новых составов, подходящих для использования в качестве теплоносителя. Во-первых, сплав ePbBi является достаточно агрессивным по отношению к конструкционным материалам, во-вторых, в мире сложилась устойчивая тенденция, заключающаяся в максимальном отказе от использования свинца, который признан токсичным элементом, в-третьих, температура плавления обсуждаемого сплава, все-таки, относительно высока. Эти обстоятельства стимулируют поиск новых теплоносителей, сочетающих высокие теплофизические свойства, отсутствие или пониженное содержание свинца и относительно низкую температуру плавления. Одними из возможных перспективных теплоносителей могут оказаться эвтектические сплавы системы In–Bi–Pb. В указанной системе имеются четыре тройные эвтектические точки, две из которых находятся на квази-двойных сече-

ниях InBi–Pb и In₂Bi–Pb [1–3]. Температура плавления этих эвтектик на 50 К ниже ePbBi.

Вязкость является одним из наиболее структурно чувствительных свойств расплава, и измерение ее температурных и концентрационных зависимостей зачастую используется в качестве косвенного метода при изучении особенностей строения жидких сплавов и при анализе межчастичного взаимодействия в них. С другой стороны, информация о вязкости теплоносителя очень важна для проектирования и эксплуатации реакторных установок.

В данной работе представлены результаты исследований температурных и концентрационных зависимостей вязкости расплавов InBi–Pb. Проведены расчеты концентрационной зависимости вязкости расплавов данной системы по известным уравнениям, основанным на данных по термодинамическим свойствам. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными данными.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Вязкость расплавов InBi–Pb, содержащих 19 (эвтектический состав), 40, 60, 80 и 100 ат. % Pb, измерена в режиме охлаждения со скоростью 3 К/мин. Измерения вязкости проводили методом крутильных колебаний на автоматизированной установке по методике, подробно описанной в работе [4]. Образцы были получены сплавлением свинца чистотой 99.9985 мас. % и соединения InBi в печи вискозиметра в атмосфере высокочистого гелия при температуре 1200 К и изотермической выдержке не менее 1 часа с последующим охлаждением до комнатной температуры. Соединение InBi приготавливали сплавлением индия (99.999 мас. %) и висмута (99.996 мас. %) в печи сопротивления в атмосфере высокочистого гелия при температуре 300°C. Измерения проводили в защитной атмосфере гелия в цилиндрических тиглях из BeO внутренним диаметром ~10.5 мм и высотой 40 мм. Общая погрешность измерения вязкости не превышает 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость динамической вязкости расплавов InBi–Pb, полученных при охлаждении со скоростью 3 К/мин, приведена на рис. 1. Экспериментальные значения динамической вязкости η исследованных расплавов описаны уравнением Аррениуса

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

где η_0 – динамическая вязкость при $T = \infty$, E_a – энергия активации вязкого течения, R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура. Значения коэффициентов η_0 и E_a для расплавов InBi–Pb, определенные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. В данной таблице также представлены результаты измерений вязкости расплава InBi [5]. Отклонения экспериментальных данных от результатов, полученных с помощью уравнения (1), не превышают 1.5%. Кривые $\eta(T)$, рассчитанные по уравнению Аррениуса, обозначены сплошными линиями на рис. 1.

Концентрационная зависимость вязкости расплавов InBi–Pb при 673 К приведена на рис. 2. По рисунку видно, что вязкость расплавов InBi–Pb имеет небольшие отрицательные отклонения от вязкости идеальной смеси

$$\ln \eta_{id} = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2, \quad (2)$$

где x_i и η_i – концентрация и динамическая вязкость i -го компонента сплава.

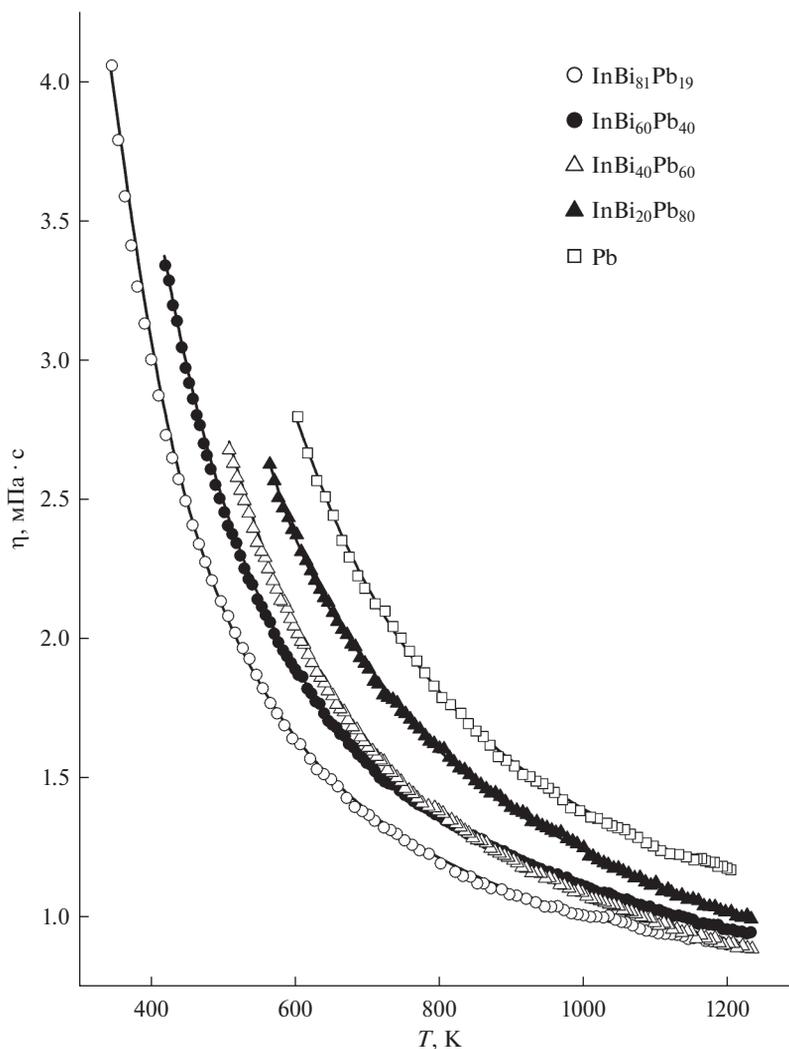


Рис. 1. Температурная зависимость динамической вязкости расплавов InBi–Pb.

Из уравнений (1) и (2) следует, что для идеальной смеси энергия активации вязкого течения

$$E_a = x_1 E_1 + x_2 E_2, \quad (3)$$

где E_i – энергия активации вязкого течения i -го компонента сплава.

Энергия активации вязкого течения E_a расплавов InBi–Pb в концентрационном интервале 0–60 ат. % Pb (рис. 3) имеет отрицательные отклонения от аддитивных значений, рассчитанных по формуле (3). При более высоком содержании свинца E_a совпадает с аддитивными значениями.

В настоящее время известно достаточно большое количество уравнений, описывающих концентрационную зависимость вязкости жидких бинарных сплавов, на основании данных по вязкости чистых компонентов и термодинамических свойств систе-

Таблица 1. Параметры уравнения Аррениуса для расплавов InBi–Pb

Сплав, ат. % Pb	η_0 , мПа · с	E_a , кДж · моль ⁻¹	Температурный интервал, К
0	0.415 ± 0.019	6.15 ± 0.22	383–723 [5]
19	0.460 ± 0.003	6.069 ± 0.015	347–1210
40	0.474 ± 0.002	6.912 ± 0.010	425–1235
60	0.414 ± 0.003	7.912 ± 0.020	514–1235
80	0.456 ± 0.005	8.172 ± 0.036	565–1235
100	0.484 ± 0.005	8.777 ± 0.033	601–1200

мы. Рассмотрим некоторые из этих уравнения. Термодинамические свойства системы InBi–Pb взяты из работы [2].

Уравнение Мелвина-Хьюза [6] – первое уравнение, в котором вязкое течение связывается с энергией когезии:

$$\eta = (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \left(1 - 2 \frac{\Delta H}{RT} \right), \quad (4)$$

где ΔH – энтальпия смешения расплава заданного состава. Данное уравнение было получено из формулы, определяющей коэффициент взаимной диффузии компонентов в бинарном растворе, с применением формулы Стокса для связи диффузии с динамической вязкостью.

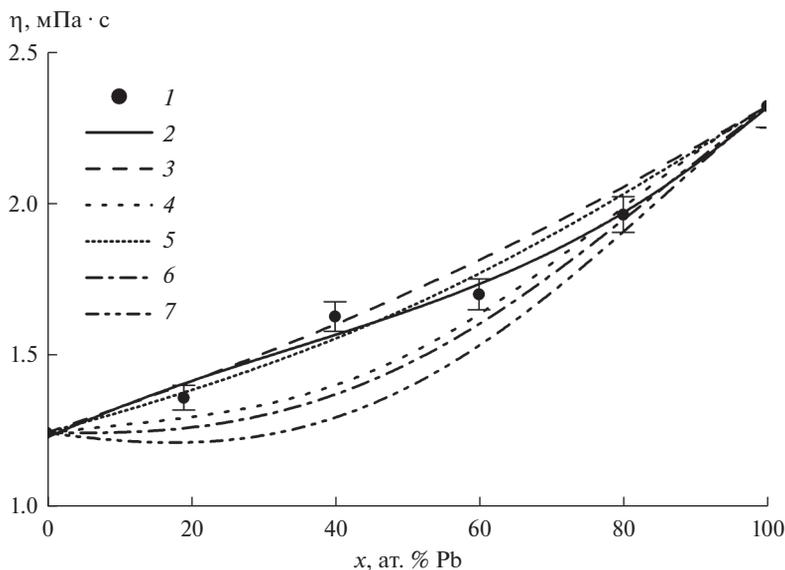


Рис. 2. Концентрационная зависимость динамической вязкости расплавов InBi–Pb при 673 К: 1 – эксперимент; 2 – результат аппроксимации экспериментальных данных. Результаты расчетов вязкости по моделям вязкости идеальной смеси (3), Мелвина-Хьюза (4), Козлова–Романова–Петрова (5), Gaşior–Moser (6) и Gaşior (7).

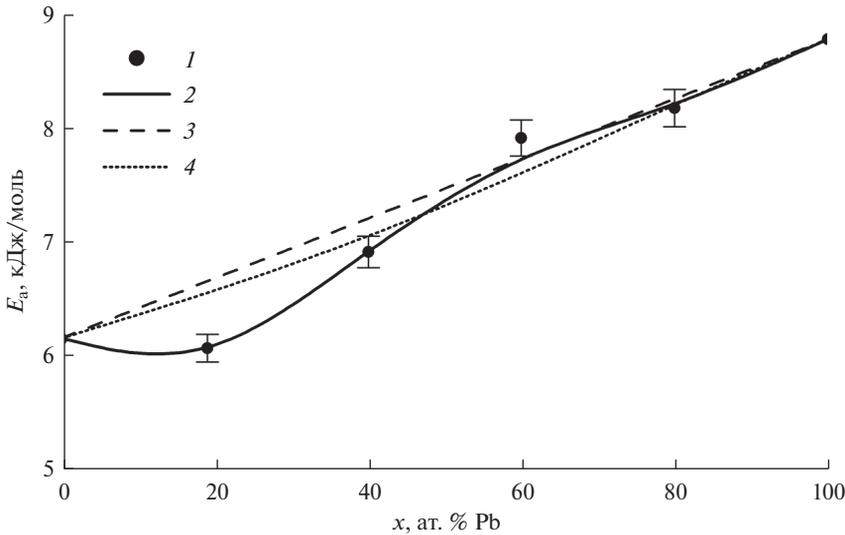


Рис. 3. Концентрационная зависимость энергии активации вязкого течения E_a расплавов InBi–Pb: 1 – эксперимент; 2 – результат аппроксимации экспериментальных данных. Результаты расчетов E_a по моделям вязкости идеальной смеси (3) и Козлова–Романова–Петрова (4).

Уравнение Козлова–Романова–Петрова [7] связывает отклонение вязкости от идеального поведения с энтальпией смешения расплава:

$$\ln \eta = x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2 - \frac{\Delta H}{3RT}. \quad (5)$$

Из равнений (2), (3) и (5) следует, что в данной модели энергия активации вязкого течения

$$E_a = x_1 E_1 + x_2 E_2 - \frac{\Delta H}{3}. \quad (6)$$

Уравнения Gaşior–Moser (7) и Gaşior (8), которые впоследствии были названы “энтропийными моделями” [8], являются модификациями уравнения (4):

$$\eta = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left(1 - k_s \cdot \frac{\Delta S^E}{RT} \right), \quad (7)$$

$$\eta = (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \left(1 - 2 \cdot \frac{\Delta S^E}{RT} \right). \quad (8)$$

В уравнении (7) $k_s = 1 + 2 \cdot \frac{(\eta_1 - \eta_2)^2}{(\eta_1 + \eta_2)^2}$. По мнению авторов этих уравнений, для прогнозирования вязкости жидких сплавов лучше подходит избыточная энтропия смешения расплава (ΔS^E), а не энтальпия смешения (ΔH).

Результаты расчетов концентрационной зависимости вязкости расплавов InBi–Pb по приведенным выше уравнениям представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что среди приведенных уравнений наилучшее согласие с экспериментальными данными дает уравнение Козлова–Романова–Петрова. Вязкости, рассчитанные по уравнениям Мелвина-Хьюза, Gaşior–Moser и Gaşior имеют большие отрицательные отклонения

от экспериментальных данных. Энергия активации вязкого течения в модели Козлова–Романова–Петрова имеет небольшие отрицательные отклонения от аддитивных значений. Модель Козлова–Романова–Петрова не может предсказать асимметричный вид концентрационных зависимостей вязкости и энергии активации вязкого течения расплавов InBi–Pb. Очевидно, что вязкость расплавов в феноменологических моделях нельзя сформулировать только с точки зрения термодинамических свойств. Различия в атомных размерах и атомной массе компонентов также должны быть учтены.

ВЫВОДЫ

Температурная зависимость вязкости расплавов InBi–Pb в интервале от температуры ликвидуса до 1200 К хорошо описывается уравнением Аррениуса. Вязкость расплавов InBi–Pb при постоянной температуре имеет небольшие отрицательные отклонения от вязкости идеальной смеси. Подобное поведение концентрационной зависимости вязкости, а также небольшие значения энтальпии смешения указывают на то, что система InBi–Pb в жидком состоянии близка к идеальной. Энергия активации вязкого течения E_a имеет отрицательные отклонения от аддитивных значений с минимумом вблизи 20 ат. % свинца.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-03-00770-а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ильвес В.Г., Филиппов В.В., Яценко С.П. Фазовые равновесия в системе In–Bi–Pb // *Металлы*. 1992. № 5. С. 166–168.
2. Boa D., Ansara I. Thermodynamic assessment of the ternary system Bi–In–Pb // *Thermochim. Acta*. 1998. **314**. P. 79–86.
3. Živkovic D., Manasijevic D., Živkovic Ž. Thermodynamic and phase diagram investigation of Pb–BiIn section in Pb–Bi–In ternary system // *Thermochim. Acta*. 2004. **417**. P. 119–125.
4. Филиппов В.В., Упоров С.А., Быков В.А., Шуняев К.Ю., Гельчинский Б.Р. Автоматизированная установка для измерения вязкости металлических расплавов // *Приборы и техника эксперимента*. 2016. № 2. С. 139–145.
5. Walsdorfer H., Apshofen I., Predel B. Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand flüssiger Legierungen der Systeme In–Sn und In–Bi // *Z. Metallkd.* 1988. **79**. № 8. P. 503–512.
6. Мелвин-Хьюз Э.А. *Физическая химия: в 2 кн., книга 2 / под ред. Герасимова Я.И.* / М.: Изд-во ИЛ, 1962.
7. Козлов Л.Я., Романов Л.М., Петров Н.Н. Прогнозирование вязкости многокомпонентных металлических расплавов // *Известия высших учебных заведений. Черная металлургия*. 1983. № 3. С. 7–11.
8. Gasior W. Viscosity modeling of binary alloys: comparative studies // *Calphad*. 2014. **44**. P. 119–128.

VISCOSITY OF InBi–Pb MELTS

V. V. Filippov^{1, 2}, K. Yu. Shunyaev^{1, 2}

¹*Institute of Metallurgy of Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The temperature dependences of the dynamic viscosity of InBi_{100-x}Pb_x melts (where $x = 19, 40, 60, 80, 100$ at. %) in the range from the liquidus temperature to 1200 K are studied by the method of damped torsional oscillations. The temperature dependence of the viscosity of investigated melts is well described by the Arrhenius equation. The viscosity of InBi–Pb melts at a constant temperature has small negative deviations from the viscosity of an ideal mixture. The activation energy of a viscous flow has negative deviations from additive values with a minimum near 20 at. % lead. The concentration dependence of the viscosity of the melts of this system was calculated using well-known equations based on data on thermodynamic properties. The results obtained are compared with experimental data.

Keywords: temperature dependence, viscosity, viscous flow activation energy, InBi–Pb melts

REFERENCES

1. Il'ves V.G., Filippov V.V., Yatsenko S. P. Fazovye ravnovesiya v sisteme In–Bi–Pb [Phase equilibria in the In–Bi–Pb system] // *Metally*. 1992. № 5. P. 166–168 [in Russian].
2. Boa D., Ansara I. Thermodynamic assessment of the ternary system Bi–In–Pb // *Thermochim. Acta*. 1998. **314**. P. 79–86.
3. Živkovic D., Manasijevic D., Živkovic Ž. Thermodynamic and phase diagram investigation of Pb–BiIn section in Pb–Bi–In ternary system // *Thermochim. Acta*. 2004. **417**. P. 119–125.
4. Filippov V.V., Uporov S.A., Bykov V.A., Shunyaev K.Yu., Gelchinsky B. R. An automated setup for measuring the viscosity of metal melts // *Instrum. Exp. Tech.* 2016. **59**. P. 305–311.
5. Walsdorfer H., Apshofen I., Predel B. Viskosität und spezifischer elektrischer Widerstand flüssiger Legierungen der Systeme In–Sn und In–Bi [Viscosity and specific electrical resistance of liquid alloys of the In–Sn and In–Bi systems] // *Z. Metallkd.* 1988. **79**. № 8. P. 503–512. [In German].
6. Moelwyn-Hughes E.A. *Physical chemistry*. 2d rev. ed. London–New York–Paris: Pergamon Press, 1961.
7. Kozlov L.Ya., Romanov L.M., Petrov N.N. Prognozirovaniye vyazkosti mnogokomponentnykh metallicheskikh rasplavov [Prediction of viscosity of multicomponent metal melts] // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya*. 1983. № 3. P. 7–11. [In Russian].
8. Gasior W. Viscosity modeling of binary alloys: comparative studies // *Calphad*. 2014. **44**. P. 119–128.

ХОХЛОВУ ВЛАДИМИРУ АНТОНОВИЧУ – 80 ЛЕТ

3 сентября 2020 г. исполняется 80 лет доктору химических наук, профессору, главному научному сотруднику Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Владимиру Антоновичу Хохлову.

Владимир Антонович родился в г. Сестрорецке Ленинградской области. В 1962 году окончил химический факультет Уральского госуниверситета им. А.М. Горького и пришел работать в Институт электрохимии УФАН СССР. Ученик профессора М.В. Смирнова, с 1988 по 2015 г. он возглавлял лабораторию расплавленных солей, а в период с 1996 по 2006 г. руководил Институтом. В.А. Хохлов сформулировал и реализовал крупную научную программу комплексных физико-химических исследований ионных расплавов. Он сыграл заметную роль в разработке научных основ применения расплавов неорганических веществ в качестве электролитов, регенеративных жидкостей, солевых топлив и теплоносителей ядерных реакторов нового поколения. По материалам исследований опубликовано около 600 научных работ, сделано 13 изобретений. В 1988 г. за вклад в развитие науки о ионных расплавах удостоен звания лауреата Государственной премии СССР.

Научная и общественная деятельность В.А. Хохлова широка и разнообразна. Она включает в себя работу в Экспертном совете ВАК по неорганической химии, редколлегии журнала “Расплавы”, Объединенном ученом совете УрО РАН по химическим наукам, Научно-издательском совете УрО РАН, диссертационном совете на базе ИВТЭ УрО РАН. Владимир Антонович является экспертом РФФИ и РНФ, членом оргкомитетов научных конференций и школ разного уровня. Как профессор Института естественных наук и математики УрФУ В.А. Хохлов читает студентам спецкурс “Электрохимия расплавленных солей”. За успешную производственную и общественную работу награжден медалью “За трудовые заслуги”.

Научный авторитет и эрудиция, огромная работоспособность и ответственность, душевная теплота и преданность делу снискали Владимиру Антоновичу признание и уважение среди коллег.

Коллектив Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН сердечно поздравляет юбиляра и желает ему новых свершений и успехов во всех направлениях деятельности.

ЗИНИГРАДУ МИХАИЛУ ИОСИФОВИЧУ – 75 ЛЕТ

24 июня 2020 года исполнилось 75 лет доктору химических наук, профессору Михаилу Иосифовичу Зиниграду.

М.И. Зиниград родился в 1945 году в пос. Быстрый Исток Алтайского края, где его родители были в эвакуации. В 1963 году окончил среднюю школу с золотой медалью. В 1968 году получил диплом с отличием инженера-металлурга в Днепропетровском металлургическом институте, Украина. В этом же году он переехал в Свердловск (ныне Екатеринбург), где поступил в аспирантуру в Уральский политехнический институт (ныне Уральский федеральный университет). В 1972 году получил ученую степень кандидата технических наук, а в 1982 – ученую степень доктора химических наук в Уральском отделении Академии наук СССР. В 1972–1992 годах работал ассистентом и старшим преподавателем, доцентом, профессором и заведующим кафедрой Уральского политехнического института. В 1992 году М.И. Зиниград репатриировался с семьей в Израиль, где успешно продолжил свою научную и научно-организационную деятельность. С 1994 года – профессор, в 1995–2008 годах – декан факультета естественных наук, с 2008 года по настоящее время – ректор Ариэльского университета, Израиль.

Научная деятельность М.И. Зиниграда посвящена вопросам материаловедения. Он является признанным в мире специалистом по разработке методов получения металлических материалов с заданными свойствами. Результатами его исследований явилось создание нового научного направления физико-химического и математического моделирования процессов получения новых материалов. Разработанные модели и со-

зданные на их основе компьютерные программы позволили решить ряд важных прикладных задач.

По инициативе М.И. Зиниграда и академика РАН Л.И. Леонтьева, начиная с 2002 года ежегодно проводится Международная Российско-Израильская конференция “Оптимизация состава, структуры и свойств металлических, оксидных, композиционных, нано- и аморфных материалов”. В результате проведения конференции были установлены прочные научные контакты между учеными России и Израиля. Это позволило осуществить многочисленные совместные научные исследования, РФ.

Мы желаем юбиляру крепкого здоровья, светлых идей для его научных изысканий, а также благодарных учеников и коллег. С юбилеем, уважаемый Михаил Иосифович!