СОДЕРЖАНИЕ

Растворимость оксидов редкоземельных элементов в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах	
А. Б. Иванов, В. А. Волкович, А. В. Щетинский, А. С. Мухамадеев, А. А. Рыжов, А. И. Петров	333
Исследование продуктов электролизного борирования поверхности инструментальных сталей с реверсированием тока в борсодержащем оксихлоридном расплаве на основе CaCl ₂	
Е.С.Филатов, Н.И.Шуров, К.Р.Каримов, Е.В.Никитина, Д.О.Чухванцев, Н.С.Семёнова	338
Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава KCl–KF–K ₂ SiF ₆	
С. И. Жук, Т. А. Гевел, Ю. П. Зайков	354
Получение ультрапористого железа посредством электрохимического деаллоинга ферромарганца в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия	
Д. А. Роженцев, О. А. Тропин, Д. С. Ренев, Н. К. Ткачев, В. И. Жучков, О. В. Заякин	365
К отбору устойчивой моды роста дендритного кристалла в условиях конвективного тепломассопереноса	
Л. В. Торопова, Д. В. Александров, П. К. Галенко	376
Молекулярные модели комплексов на основе ионов РЗМ во фторидных солевых расплавах	
И. А. Бабина, Б. С. Воронцов, В. В. Москвин, А. О. Бабин	391
Получение и электрохимические свойства двойных литий-замещенных натрий-ванадиевых бронз	
М. И. Пантюхина, О. И. Гырдасова, О. А. Неволина	406
Нестационарные зависимости при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных солях при образовании структур типа циркуляционных ячеек	
Ю. Г. Михалев, Н. Ю. Жаринова	416
Влияние редкоземельных металлов на плотность сплава Co–Fe–Si–B–Nb в кристаллическом и жидком состояниях	
Б. А. Русанов, В. Е. Сидоров, С. А. Петрова, П. Швец Ст., Д. Яничкович	432

Solubility of oxides of rare earth elements in chloride-fluoride and fluoride melts A. B. Ivanov, V. A. Volkovich, A. V. Shchetinskiy, A. S. Mukhamadeev, A. A. Ryzhov, A. I. Petrov	333
Re-search of electrolysis boring products surface of instrumental steels with reverse current in borne-containing oxychloride melt based on $CaCl_2$	
E. S. Filatov, N. I. Shurov, K. R. Karimov, E. V. Nikitina, D. O. Chukhvantsev, N. S. Semenova	338
Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the $KCl-KF-K_2SiF_6$ melt	
S. I. Zhuk, T. A. Gevel, Yu. P. Zaikov	354
Production of ultraporous iron by electrochemical dealoing of ferromanganese in a melted equimol mixture of sodium and potassium chloride	
D. A. Rozentsev, O. A. Tropin, D. S. Renev, N. K. Tkachev, V. I. Zhuchkov, O. V. Zayakin	365
On the selection of stable dendritic growth mode in conditions of convective heat and mass transfer	
L. V. Toropova, D. V. Alexandrov, P. K. Galenko	376
Molecular models of complexes based on REM ions in fluoride salt melts	
I. A. Babina, B. S. Vorontsov, V. V. Moskvin, A. O. Babin	391
Synthesis and electrochemical properties of double lithium-substituted sodium-vanadium bronzes	
M. I. Pantyukhina, O. I. Gyrdasova, O. A. Nevolina	406
Non-stationary dependencies during polarization of liquid metal electrodes in melted salts during formation of structures of type of circulation cells	
Yu. G. Mikhalev, N. Yu. Zharinova	416
The influence of rare-earth metals on density of Co–Fe–Si–B–Nb alloy in crystalline and liquid states	
B. A. Rusanov, V. E. Sidorov, S. A. Petrova, P. Sevc Sr., D. Janickovic	432

УДК 546.64:546.65

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. А. Б. Иванов^{*a*}, В. А. Волкович^{*a*}, *, А. В. Щетинский^{*a*}, А. С. Мухамадеев^{*a*}, А. А. Рыжов^{*a*}, А. И. Петров^{*a*}

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

> Поступила в редакцию 11.12.2020 г. После доработки 22.12.2020 г. Принята к публикации 29.12.2020 г.

Методом изотермического насыщения определена растворимость оксидов редкоземельных элементов (иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария) в расплавленных смесях на основе хлоридов и фторидов кальция и бария состава CaCl₂– CaF₂ (20 или 75 мол. % CaF₂), BaCl₂–BaF₂ (15 или 73 мол. % BaF₂), CaF₂–BaF₂ (50 мол. % BaF₃) при температурах до 1400°C.

Ключевые слова: иттрий, лантан, церий, празеодим, неодим, самарий, оксид, растворимость, хлоридно-фторидные расплавы

DOI: 10.31857/S0235010621040046

введение

Расплавленные смеси галогенидов щелочноземельных металлов являются перспективными рабочими средами для электролитического получения редкоземельных металлов (РЗМ). Фторидные или фторидно-хлоридные расплавы позволяют проводить электролиз при высоких температурах и получать жидкие РЗМ, что облегчает последующее разделение металла и солевого электролита. Для предотвращения выделения фреонов на аноде в электролит вводят оксиды РЗМ. Кроме электролитического получения РЗМ фторидные и фторидно-хлоридные расплавы могут быть также использованы в качестве солевых флюсов при переплавке РЗМ, полученных, например, посредством металлотермии. Использование подобных флюсов позволяет проводить дополнительную очистку металла от оксидных примесей. Практическое использование того или иного солевого электролита или флюса будет определяться его температурой плавления и растворимостью оксидов РЗМ.

Растворимость оксидов РЗМ в чисто хлоридных расплавах невелика [1], но возрастает в присутствии фторид-ионов. Однако, растворимость оксидов РЗМ во фторидных электролитах в основном была исследована для расплавов, одним из компонентов которых являлся фторид соответствующего редкоземельного металла [2–10]. Целью настоящей работы поэтому являлось экспериментальное определение растворимости оксидов некоторых РЗМ в расплавах на основе смесей фторидов и хлоридов кальция и бария, не содержащих фторидов РЗМ, и установление влияния температуры и состава электролита на растворимость оксидов РЗМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли в расплавах на основе смесей хлоридов и фторидов кальция и бария следующего состава: $CaCl_2-CaF_2$ (20 или 75 мол. % CaF_2), $BaCl_2-BaF_2$ (15 или 73 мол. % BaF_2), CaF_2-BaF_2 (50 мол. % BaF_2).

Безводные хлориды кальция (AppliChem Panreac) и бария (Merck KGaA) предварительно просушивали при 250°C в течение 24 ч. Затем соли помещали в кварцевые ячейки, нагревали под вакуумом до 500°C и далее под аргоном (99.998%) – до 850°C для хлорида кальция или 1000°C для хлорида бария. Через расплавленные соли в течение 2 ч барботировали газообразный хлористый водород и далее в течение 1 ч – аргон. Замороженные соли хранили в инертном перчаточном боксе.

Фториды кальция и бария сушили при 250°С в течение 24 ч и затем прокаливали при 700°С. Солевые смеси необходимого состава готовили сплавлением навесок индивидуальных солей в тиглях из стеклоуглерода. Температуры плавления приготовленных смесей определяли методом одночашечного дифференциального термического анализа (TGA 851e, Mettler Toledo) в платиновых тиглях. За температуру плавления принимали температуру начала эндотермического эффекта.

В качестве метода определения растворимости оксидов РЗМ в настоящей работе был выбран метод изотермического насыщения, являющийся наиболее прямым и универсальным. Известно [10], что присутствие избытка оксида РЗМ в системе не оказывает влияния на значение растворимости. Введение в расплав избыточного количества оксида РЗМ приводит лишь к увеличению скорости насыщения расплава за счет увеличения площади контакта солевого электролита и твердого оксида. В предварительной серии экспериментов на примере оксида неодима и расплава 0.8CaCl2-0.2CaF₂ было установлено, что варьирование продолжительности контакта оксида с расплавом от 2 до 31 ч не оказывает влияния на концентрацию неодима в солевой фазе. Поэтому в последующих экспериментах продолжительность контакта расплава с оксидом была выбрана равной 4 ч. Эксперименты до 1100°С проводили в вертикальной трубчатой печи, расположенной в перчаточном аргоновом боксе (Glovebox Systemtechnik). Для более высоких температур (до 1400° C) использовали установку на базе вертикальной трубчатой печи LORA GLB 1800 (HTM Reetz GmbH), оборудованной шлюзовым устройством, позволяющим проводить отбор проб электролита без нарушения чистоты атмосферы. После выдержки расплава в контакте с оксидом РЗМ при заданной температуре отбирали пробы солевой фазы (1.4–2 г), в которых далее определяли содержание соответствующих РЗМ методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (PerkinElmer NexION 350x).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температуры плавления приготовленных солевых смесей составили 1034°С для 0.5CaF₂-0.5BaF₂; 643.8°С для 0.8CaCl₂-0.2CaF₂; 1070.5°С для 0.25CaCl₂-0.75CaF₂; 847°С для 0.85BaCl₂-0.15BaF₂; и 948.5°С для 0.27BaCl₂-0.73BaF₂. Измерения, выполненные для смесей, содержащих оксид неодима, показали, что введение оксида РЗМ приводит к снижению температуры плавления на 2–15 градусов.

Для определения влияния температуры на растворимость оксидов P3M была выполнена серия экспериментов в расплаве на основе смеси $0.8CaCl_2-0.2CaF_2$. Полученные результаты представлены в табл. 1. Растворимость оксидов P3M в указанном расплаве составила от 0.01 до 1.5 мол. %. Полученные значения несколько ниже, чем приводимые в литературе для растворимости оксидов P3M в расплавах LiF– MgF₂(CaF₂) и LiF–MgF₂–CaF₂(BaF₂), составившие 0.14–3.8 мол. % при 1000°C [11].

Растворимость оксида лантана в эвтектическом расплаве LiF–NaF–KF также была выше и составляла 1.5–6.0 мол. % при 447–995°С [6]. Вероятно, что причиной меньшей растворимости оксидов РЗМ в расплаве $0.8CaCl_2-0.2CaF_2$ является присутствие значительного количества хлорид-ионов. Повышение температуры способствовало увеличению растворимости оксидов всех рассмотренных РЗМ, что согласуется с имеющимися в литературе данными о влиянии температуры на растворимость оксидов этих элементов в солевых электролитах [7].

D2M	T °C	Концентрация РЗМ в насыщенном расплаве		
F JIVI	<i>I</i> , C	мас. %	мол. %	
Y	761	0.012	0.014	
		0.014	0.017	
	822	0.016	0.018	
		0.017	0.020	
	914	0.036	0.042	
		0.034	0.040	
	996	0.068	0.080	
	1007	0.087	0.102	
	1090	0.214	0.252	
La	744	0.023	0.017	
	801	0.057	0.043	
	898	0.139	0.105	
	995	0.444	0.334	
	1071	0.937	0.706	
Ce	754	0.008	0.006	
	803	0.040	0.030	
	893	0.057	0.042	
	986	0.165	0.123	
	1079	0.440	0.328	
Pr	753	0.027	0.020	
		0.041	0.030	
	816	0.057	0.042	
	882	0.123	0.091	
	981	0.383	0.283	
	1070	0.885	0.657	
Nd	700	0.009	0.006	
	800	0.022	0.016	
	900	0.050	0.036	
	1013	0.251	0.182	
	1103	0.557	0.404	
	1200	2.062	1.501	
Sm	804	0.055	0.038	
	885	0.178	0.124	
	980	0.271	0.188	
	1075	0.749	0.521	

Таблица 1. Растворимость оксидов РЗМ в расплавах на основе 0.8CaCl₂-0.2CaF₂

Для определения возможного влияния состава электролита на растворимость оксидов РЗМ была выполнена серия экспериментов с оксидом неодима и различными солевыми смесями. Полученные результаты представлены в табл. 2. Для всех расплавов увеличение температуры приводило к повышению растворимости оксида неодима.

Анализ полученных экспериментальных данных не показал какой-либо однозначной зависимости растворимости оксида от природы РЗМ. Из всех исследованных металлов при сопоставимых температурах растворимость оксида иттрия была наименьшей. Растворимость оксида церия была несколько выше. Для остальных оксидов (лантана, празеодима, неодима, самария) четкой зависимости не прослеживается, хотя в большинстве случаев растворимость оксидов этих элементов возрастала в ряду $Nd_2O_3 < Sm_2O_3 < Pr_6O_{11} < La_2O_3$. В литературе [8] отмечается, что растворимость оксидов La_2O_3 , Sm_2O_3 и Ho_2O_3 в расплавленных смесях фторидов щелочных металлов и циркония уменьшалась с увеличением ионного радиуса РЗМ. Однако, в нашем случае оксид РЗМ с наименьшим радиусом (иттрий) имел наименьшую растворимость. Анализ имеющихся в литературе данных о растворимости оксидов РЗМ в фторидных расплавах безотносительно их катионного состава [7] показывает, что во многих случаях растворимость оксидов

Роспись	T °C	Концентрация Nd в насыщенном расплаве		
т асплав	<i>I</i> , C	мас. %	мол. %	
0.5CaF ₂ -0.5BaF ₂	1100	0.65	0.57	
2 2	1200	0.87	0.77	
	1300	1.69	1.49	
	1400	2.47	2.18	
0.25CaCl ₂ -0.75CaF ₂	1100	0.46	0.28	
	1200	2.70	1.63	
	1300	5.57	3.41	
	1400	8.36	5.18	
0.85BaCl ₂ -0.15BaF ₂	900	0.00084	0.0010	
	1000	0.00079	0.0012	
	1100	0.0026	0.0037	
	1200	0.039	0.055	
0.27BaCl ₂ -0.73BaF ₂	1000	0.0026	0.0033	
	1100	0.0068	0.0087	
	1200	1.44	1.83	

Таблица 2. Растворимость оксида неодима в хлоридно-фторидных и фторидных расплавах

уменьшается в следующем порядке: $La_2O_3 > CeO_2 > Nd_2O_3 > Y_2O_3 > Ho_2O_3 > Sm_2O_3$, хотя разброс данных для каждого отдельно взятого оксида довольно значителен. В нашем случае для хлоридно-фторидного расплава $0.8CaCl_2-0.2CaF_2$ наблюдается иная зависимость.

Сравнение растворимость оксида неодима в расплавах различного состава (табл. 1 и 2) показало, что состав смесей $CaCl_2-CaF_2$ и $BaCl_2-BaF_2$ практически не оказывал влияния на растворимость. В большинстве случаев наименьшая растворимость оксида неодима была получена для бариевых систем $0.85BaCl_2-0.15BaF_2$ и $0.27BaCl_2-0.73BaF_2$. Уменьшение растворимости оксида неодима при переходе от кальциевых к бариевым электролитам согласуется с имеющимися в литературе наблюдениями. Так, растворимость оксидов РЗМ в фторидных расплавах, содержащих фториды щелочных металлов, уменьшалась при замене фторида лития на фторид натрия, а его, в свою очередь, на фторид калия, т.е при увеличении среднего радиуса катиона соли-растворителя [6, 8].

Повышение концентрации фторида кальция в расплавах $CaCl_2-CaF_2$ от 20 до 75 мол. % не привело к заметному увеличению растворимости Nd_2O_3 . В случае расплавов $BaCl_2-BaF_2$ влияние концентрации BaF_2 на растворимость Nd_2O_3 было несколько более выраженным, и только при 1200°С повышение содержания фторида бария с 15 до 73 мол. % привело к заметному увеличению растворимости оксида неодима. Интересно отметить, что растворимость оксида неодима в чисто фторидном расплаве $0.5CaF_2-0.5BaF_2$ только при 1100°С превышала растворимость в хлоридно-фторидных расплавах. При 1200–1400°С растворимость оксида неодима в расплаве $0.25CaCl_2-0.75CaF_2$ была наибольшей.

выводы

Проведенные измерения показали, что оксиды иттрия, лантана, церия, празеодима, неодима и самария обладают ограниченной растворимостью в расплавах на основе смесей фторидов и хлоридов кальция и бария. Наибольшая растворимость была отмечена в расплавленных смесях CaCl₂–CaF₂ и CaF₂–BaF₂. Увеличение температуры способствует повышению растворимости.

Работа была выполнена при поддержке частного учреждения Госкорпорации "Росатом" "Инновационно-технологический центр проекта "Прорыв".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Laitinen H.A., Bhatia B.B. Electrochemical study of metallic oxides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic // J. Electrochem. Soc. 1960. 107. P. 705–710.

- 2. Xiaoping Z., Shuchen S., Chuan L., Ganfeng T. // Adv. Eng. Res. 2017. 125. P. 466-471. https://doi.org/10.2991/mseee-17.2017.80
- 3. Wu W., Zhang J. The solubility of rare earth oxide in LiF–BaF₂–ReF₃ melts // J. Nonfer. Mining Metall. 2000. 16. P. 34–36.
- 4. Abbasalizadeh A., Seetharaman S., Venkatesan P., Sietsma J., Yang Y. // Electrochim. Acta. 2019. 310. P. 146-152.
 - https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.161
- 5. Liao C., Sun Q., Wang X., Jiao Y., Cai B., Lin J. // J. Chinese Rare Earth Soc. 2019. 37. P. 99–104. https://doi.org/10.11785/S1000-4343.20190114
- 6. Ambrová M., Jurisová J., Danielik V., Gabcová J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. 91. P. 569–573. https://doi.org/10.1007/s10973-007-8533-6
- 7. Guo X., Sietsma J., Yang Y. A critical evaluation of solubility of rare earth oxides in molten fluorides // Rare Earths Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications. Amsterdam, Elsevier Inc., 2016. P. 223-233.
- 8. Пшеничный Р.Н., Омельчук А.А. Взаимодействие оксидов редкоземельных элементов с бинарными расплавленными смесями фторидов циркония и шелочных металлов // Журн. неорг. хим. 2012. 57. С. 123-127.
- 9. Reddy R.G., Kumar S.G. // Metall. Material. Trans. B. 1994. 25. P. 91–96. https://doi.org/10.1007/bf02663182
- 10. Porter B., Brown E.A. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report 5878, Washington, DC. 1961. P. 4.
- 11. Du S., Wu M., Du F., Liu Y. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts // Chinese Rare Earths. 1987. 8. P. 59-62.

SOLUBILITY OF OXIDES OF RARE EARTH ELEMENTS IN CHLORIDE-FLUORIDE AND FLUORIDE MELTS

A. B. Ivanov¹, V. A. Volkovich¹, A. V. Shchetinskiy¹, A. S. Mukhamadeev¹, A. A. Ryzhov¹, A. I. Petrov¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The method of isothermal saturation was used to determine solubility of rare earth oxides (yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium) at temperatures up to 1400°C in molten mixtures based on calcium and barium chlorides and fluorides of the following compositions $CaCl_2-CaF_2$ (20 or 75 mol % CaF_2), $BaCl_2-BaF_2$ (15 or 73 mol % BaF₂), CaF₂–BaF₂ (50 mol $\tilde{\%}$ BaF₂).

Keywords: yttrium, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, oxide, solubility, chloride-fluoride melts

REFERENCES

- 1. Laitinen H.A., Bhatia B.B. Electrochemical study of metallic oxides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic // J. Electrochem. Soc. 1960. 107. P. 705-710.
- 2. Xiaoping Z., Shuchen S., Chuan L., Ganfeng T. // Adv. Eng. Res. 2017. 125. P. 466-471. https://doi.org/10.2991/mseee-17.2017.80
- 3. Wu W., Zhang J. The solubility of rare earth oxide in LiF-BaF₂-ReF₃ melts // J. Nonfer. Mining Metall. 2000. 16. P. 34–36.
- 4. Abbasalizadeh A., Seetharaman S., Venkatesan P., Sietsma J., Yang Y. // Electrochim. Acta. 2019. 310. P. 146-152.

https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.161

- Liao C., Sun Q., Wang X., Jiao Y., Cai B., Lin J. // J. Chinese Rare Earth Soc. 2019. 37. P. 99–104. https://doi.org/10.11785/S1000-4343.20190114
- 6. Ambrová M., Jurisová J., Danielik V., Gabcová J. // J. Therm. Anal. Calorim. 2008. 91. P. 569-573. https://doi.org/10.1007/s10973-007-8533-6
- 7. Guo X., Sietsma J., Yang Y. A critical evaluation of solubility of rare earth oxides in molten fluorides // Rare Earth's Industry: Technological, Economic, and Environmental Implications. Amsterdam, Elsevier Inc., 2016. P. 223–233.
- 8. Pshenichny R.N., Omelchuk A.A. Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. 57. P. 115–119.
- Reddy R.G., Kumar S.G. // Metall. Material. Trans. B. 1994. 25. P. 91–96. https://doi.org/10.1007/bf02663182
- 10. Porter B., Brown E.A. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Dept. of the Interior, Bureau of Mines, Report 5878, Washington, DC. 1961. P. 4.
- 11. Du S., Wu M., Du F., Liu Y. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts // Chinese Rare Earths.1987. 8. P. 59-62.

УДК 621.793.6

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО БОРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ С РЕВЕРСИРОВАНИЕМ ТОКА В БОРСОДЕРЖАЩЕМ ОКСИХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ CaCl₂

© 2021 г. Е. С. Филатов^{*a*, *b*, *, Н. И. Шуров^{*a*}, К. Р. Каримов^{*a*}, Е. В. Никитина^{*a*, *b*}, Д. О. Чухванцев^{*a*}, Н. С. Семёнова^{*b*}}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет им. Первого президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: e.filatov@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 19.10.2020 г. После доработки 02.12.2020 г. Принята к публикации 29.12.2020 г.

Борирование – один из наиболее эффективных и перспективных методов поверхностного упрочнения стальных деталей машин и инструмента, работающих при повышенных статических и динамических нагрузках. В целях экономии энергоресурсов и отказа от дорогостоящих порошков бора, создания замкнутого цикла использования сырья и промывочной воды в ИВТЭ УрО РАН проведены исследования по разработке технологий по упрочнению деталей машин и инструмента методами электролизного борирования (электролизное, электролизно-циклическое, электролизное с применением реверсированного тока) расплавленных солях на основе хлорида кальция. Изучена кинетика образования боридных покрытий на порошковой стали (ЖГР) Cr11Ni6Cu15, 20X13 в расплаве CaCl₂ + 3 мас. % В₂O₃ при температурах 800, 850 и 900°С и времени выдержки 1, 2 и 3 ч, определены основные температурные, концентрационные и токовые параметры процесса борирования, обуславливающие получение качественного защитного покрытия. Методами рентгенофазового и микрорентгеноспектрального анализа исследованы продукты процесса борирования поверхности инструментальных сталей в расплаве на основе хлорида кальция с добавлением оксида бора с применением реверсированного тока. Металлографическим методом определен фазовый состав покрытия из продуктов электролизного борирования. Определена толщина, микротвердость и фазовый состав всех полученных боридных покрытий. Результаты по борированию предоставленных опытных деталей позволяют рекомендовать технологию нанесения покрытия для применения в промышленности.

Ключевые слова: солевой расплав, хлорид кальция, оксид бора, реверсированный ток, плотность тока, покрытие, фазовый состав

DOI: 10.31857/S0235010621040034

ВВЕДЕНИЕ

В подавляющем большинстве случаев при эксплуатации деталей машин и механизмов разрушение их начинается с поверхности или в приповерхностных слоях, поэтому в решении проблемы надежности деталей важную роль играет химико-термическая обработка, которая позволяет путем легирования поверхностных слоев изделий придавать им требуемый комплекс свойств. Создание защитных покрытий является в ряде случаев наиболее эффективным, а иногда и единственно возможным средством решения сложных технических проблем повышения прочности, износостойкости, жаростойкости, коррозионной устойчивости металлов и сплавов. Применение защитных покрытий часто позволяет заменять дорогостоящие и редкие металлы менее дефицитными материалами без существенного изменения работоспособности деталей, узлов и конструкций.

Одним из наиболее эффективных и перспективных методов поверхностного упрочнения деталей машин и инструментов из стали, работающих при повышенных статических и динамических нагрузках, является борирование. Главное из преимуществ технологий борирования — это замена более дорогих сложнолегированных конструкционных, инструментальных и других машиностроительных сталей на менее легированные и более дешевые, что также способствует импортозамещению. Борированная поверхность значительно повышает износостойкость, поверхностную твердость и усталостную прочность деталей. При сравнительной оценке существующих методов борирования [10] в первую очередь необходимо учитывать их технологические достоинства и недостатки, производительность, скорость насыщения и стоимость (экономическую эффективность). Следует отметить, что в настоящее время не существует метода борирования, который бы по своим технико-экономическим показателям значительно превосходил все остальные. Каждый из методов борирования имеет достоинства и недостатки. Выбор метода должен проводиться с учетом характера и размеров обрабатываемых изделий, условий их работы, объемами производства.

С точки зрения технологической простоты наиболее выигрышным является жидкостное борирование [12]. Этот процесс осуществляется в тиглях из стали 20X18H12T или другой жаропрочной стали, соотношение диаметра тигля к высоте должно быть не менее 1 : 3, разогрев осуществляется в шахтных печах сопротивления или в печах с газовым нагревом. Насыщение проводится в расплавленной буре (Na₂B₄O₇) с добавкой 5–6 мас. % порошка бора или до 40 мас. % карбида бора. Однако расплавы, применяемые при жидкостном борировании, как правило, имеют повышенную вязкость, что приводит к заметному уносу дорогого расплава с обрабатываемыми деталями. Дороговизна порошков бора, низкая стойкость тиглей из жаропрочных марок сталей и большие затраты по энергоресурсам – это главные недостатки указанного способа борирования.

Борирование в порошкообразных смесях [3–20] имеет большое промышленное применение, как в России, так и за рубежом. Однако это обусловлено не столько достоинствами данного метода борирования, сколько нерешенными проблемами и технологическими недоработками других методов борирования. Борирование проводят в герметичных контейнерах из нержавеющих или жароупорных сталей с плавким затвором. Насыщению можно подвергать изделия любой конфигурации. Качество боридных слоев (чистота поверхности и сплошность), заметно ниже качества диффузионных слоев, полученных жидкостными и электролизными методами борирования. Экономическая эффективность порошкового борирования определяется кратностью использования смеси и используемым борсодержащим веществом. Стоимость обработки порошковым методом, как правило, выше, чем жидкостным.

Борирование из обмазок (паст). Развитие этого направления в борировании в значительной мере стимулируется потребностью создания приемлемой технологии упрочнения массивных и крупногабаритных изделий, в частности избирательного борирования отдельных участков деталей машин и механизмов [21]. При достаточной простоте, главный недостаток технологий борирования из паст и обмазок, это сползание обмазок с вертикальных поверхностей деталей при печном нагреве или ТВЧ, и, как правило, обгорание поверхности деталей.

Электролизное борирование нашло более или менее широкое промышленное применение. Оно высокопроизводительно, результаты хорошо воспроизводимы, каче-

339

Метод	Сталь	Состав расплава, мас. %	Время, ч	Режим	Толщина слоя, мкм
Жидкостное	Армко-Fe	79% NaB ₄ O ₇ +	3	Без электролиза	120
борирование	Ст-20	+ 15% NaCl + 6% B	3	Без электролиза	110
Электролизное	Армко-Fe			$i_{\rm K} = 0.2 {\rm A/cm^2},$	110-115
борирование с реверсированием тока	Ст-20	$CaCl_2 + 3\% B_2O_3$	2	$\tau = 1.5 \text{ c};$ $i_a = 0.2 \text{ A/cm}^2,$ $\tau = 0.4 \text{ c}$	120

Таблица 1. Толщина боридных слоев на Армко-железе и Ст. 20 при различных способах борирования в солевых расплавах при температуре 900°С

ство получаемых боридных слоев высокое и т.д. Однако и этот способ борирования не лишен технологических недостатков. Необходима специальная энергоемкая установка. Насыщающей средой при электролизном борировании обычно является расплавленная бура. Чистая бура более агрессивна по отношению к материалам, из которых изготавливаются тигли, чем расплавы, используемые при жидкостном борировании. По этой причине стойкость стальных тиглей заметно ниже. Нахождение в расплаве графитовых анодов уменьшает полезную площадь зеркала расплава. Имеется трудность отмывки деталей от соли и катодного осадка.

В целях экономии энергоресурсов и отказа от дорогостоящих порошков бора, создания замкнутого цикла использования сырья и промывочной воды в ИВТЭ УрО РАН проведены исследования по разработке технологий по упрочнению деталей машин и инструмента методами электролизного борирования (электролизное, электролизноциклическое, электролизное с применением реверсированного тока) в расплаве хлорида кальция с оксидом бора.

Технологии разрабатываются для электролизного борирования деталей в среднетемпературных электродных соляных ваннах типа CBC, серийно выпускаемых промышленностью для безокислительного разогрева металла под закалку, с односторонним расположением электродов, футерованных высокоглиноземистым кирпичом [22].

Борирующий расплав имеет следующий состав: хлорид кальция – 95–97 (мас. %) + + оксид бора – 3–5 (мас. %) [22].

Методы электролизного борирования в хлориде кальция с 3–5 (мас. %) оксида бора при температурах 800–950°С, разработанные в ИВТЭ, когда катодом служит стальная деталь, а анодом – графит, обеспечивают высокую скорость борирования. При этом, регулируя катодную плотность тока, можно получать однофазное или двухфазное боридное покрытие (табл. 1).

Электролизное борирование осуществляется при $i_{\rm K} = 0.01 - 0.05$ А/см², время электролиза от 1 до 5 ч на требуемую толщину покрытия и фазовый состав.

Электролизно-циклическое борирование — электролиз при плотности тока $i_{\rm K} = 0.1-0.2$ А/см², время электролиза 1 мин, выдержка в расплаве без электролиза 8—14 мин. Число циклов — 8—20. Во время электролиза элементарный бор выделяется на деталь из оксида бора, а затем в период выдержки детали в расплаве без электролиза диффундирует в сталь с образованием боридов. Плотность тока, время электролиза, время нахождения детали в расплаве без электролиза стали детали, ее назначения и толщины покрытия.

Применение реверсированного тока увеличивает скорость электролизного борирования на 30%. Объяснение этому – обратимость электродных процессов при электролизе оксида бора, растворенного в расплаве хлорида кальция, и выделение значительного количества элементарного бора на стальном катоде. Параметры реверсированного тока должны обеспечивать только определенное активирование катодной поверхности и поддерживать на поверхности катода (стальной детали) оптимальный уровень концентрации активного бора.

Лучшие результаты боридных покрытий получены при плотностях катодного и анодного токов: $i_{\kappa} = 0.2 \text{ A/cm}^2$, $\tau = 1.5 \text{ c}$ и $i_a = 0.2 \text{ A/cm}^2$, $\tau = 0.4 \text{ c}$.

Ниже в табл. 1 приведены для сравнения боридные слои, полученные при различных способах борирования в солевых расплавах.

В предыдущих наших исследованиях [23–29] была показана принципиальная возможность получения боридных покрытий на сталях в солевых расплавах при бестоковом переносе и наложении постоянного тока для интенсификации процесса. Однако не было выявлены зависимость толщины и состава покрытия от температуры, химического состава сталей, а также времени процесса. В связи с этим целью настоящих исследований было: исследование кинетики борирования сталей гальвано-термодиффузионным методом при различных плотностях реверсированного тока, а также оценка эффективности борирования в расплавленных солях деталей из порошковой стали ЖГР ($Cr_{11}Ni_6Cu_{15}$), стали 20Х13, с целью повышения коррозионной стойкости и абразивно-эррозионной стойкости деталей в коррозионных средах. Выбор сталей обоснован их широким применением в машиностроении, где требуется упрочнение поверхности деталей без использования дорогостоящих сплавов.

В качестве метода нанесения покрытия выбрано электролизное борирование с реверсированием тока как наиболее эффективное.

Работа включала следующие этапы:

1. Изучение кинетики насыщения при 800, 850 и 900°С и времени выдержки 1, 2 и 3 часа;

2. Металлографические исследования (измерение толщины и микротвердости) полученных покрытий;

3. Рентгенофазовый анализ покрытий;

4. Микрорентгеноспектральный анализ покрытий;

5. Борирование опытных деталей по выбранному режиму.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований была создана лабораторная установка, состоящая из соляной ванны с корундовым тиглем, программатора ПР-8 и выпрямителя тока на 10 А.

В корундовом тигле при температуре 900°С наплавляли 800 г расплава, содержащего 3 мас. % оксида бора и 97 мас. % хлорида кальция. Затем в расплав опускали графитовый анод и железный катод. Начальный импульс катодного тока 0.2 A/cм² в течение 15 мин задавали для очистки электролита от следов связанной воды, после чего железный катод удаляли из очищенного расплава, и на специальной подвеске погружали в него стальные образцы, изготовленные из исследуемых сталей. Затем после небольшой выдержки проводили электролизный синтез при выбранных параметрах. После завершения электролиза образцы извлекались из расплава и охлаждались на воздухе до комнатной температуры. Плотная пленка соли предотвращала образование окалины на поверхности деталей. После остывания образцы отмывали от соли в воде и исследовали различными методами, описанными ниже. На этом этапе исследования изучена кинетика насыщения исследуемых материалов бором при 800, 850 и 900°С и времени выдержки 1, 2 и 3 часа.

Обычно на практике борированные детали подвергают закалке для повышения твердости поверхности. Эта технология достаточно отработана, поэтому в настоящих исследованиях она не применялась.

Борированные образцы аттестовывались следующими методами:

341



Рис. 1. Микрофотография шлифа порошкового сплав X11H8Д20 (ЖГР) + В, температура – 850°С, время борирования – 3 ч. Толщина боридного слоя – 43 мкм. *1* – Фаза Fe₂B – 23 мкм, *HV*₅₀ = 8640 МПа; *2* – фаза FeB – 20 мкм, *HV*₅₀ = 12840 МПа; *3* – переходная зона – 3–5 мкм. Основа: *HV*₅₀ = 2254 МПа.

1. Металлографический анализ. Борированные образцы запрессовывались в пластмассу по технологии фирмы "Struers" на термопрессе "LaboPress-1", отрезались на алмазном станке "Minosecar 2", шлифы полировались по технологии фирмы "Struers" на станке "LaboPol-4", Травление шлифов для исследования структуры покрытий проводилось в 5–8% растворе азотной кислоты в спирте. Исследование шлифов производилось на металлографическом микроскопе "Reichert", микротвердость (*HV*) измерялась на микротвердомере "ПМТ-3" при нагрузке 50 г.

2. Рентгенофазовый анализ покрытий. Производился на рентгеновском дифрактометре "Rigaku DMAX-D1200".

3. *Микрорентеноспектральный анализ покрытий*. Производился на рентгеновском микроанализаторе "Jeol".

Аттестация борированной стали состава Cr11Ni6Cu15 (ЖГР)

Результаты металлографического исследования борированного образца из порошковой стали ЖГР приведены на рис. 1. Видно, что покрытие сплошное, полностью покрывает поверхность образца, хотя сам сплав пористый, в нем много раковин. Боридное покрытие состоит из двух фаз, имеющих игольчатую структуру. Так же наблюдается переходная зона между фазами боридов и основой толщиной до 5 мкм.

Проведенный рентгенофазовый анализ (РФА) образца выявил фазы FeB и Fe₂B (рис. 2).

На рентгенограмме присутствуют слабые нерасшифрованные линии. Они принадлежат сложным боридам никеля и хрома, как основным легирующим элементам. Ниже приведены результаты микрорентгеноспектрального исследования, включающие фотографии с цифрового микроскопа, карты распределения элементов и точечные элементные анализы.



Рис. 2. РФА борированного образца из сплава ЖГР.



Рис. 3. Электронные фотографии шлифа борированного образца стали ЖГР при увеличениях *a*) 100; *б*) 200; *в*) 500; *c*) 1000.

На рис. 3 приведены электронные фотографии шлифа борированного образца из стали ЖГР при увеличениях 100, 200, 500 и 1000. На фотографиях с меньшим увеличением показаны области, фотографии которых представлены с большим увеличением.

343



Рис. 4. Карты распределения элементов по поверхности шлифа борированного образца стали ЖГР.

На рис. 4 приводятся карты распределения элементов по поверхности шлифа. Карта распределения элемента показывает схематичное изображение распределения его концентрации по выбранной поверхности. Для удобства элементы изображают разными цветами. Для количественного анализа карты всех элементов объединяют на одном изображении.

На рис. 5 и в табл. 2 приведены результаты качественного анализ по точкам.



Рис. 5. Изображение шлифа борированного образца из стали ЖГР с указанием точек, в которых выполнен поэлементный анализ.

Проведенные микрорентгеноспектральные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Боридное покрытие на стали ЖГР сплошное, равномерное. Покрывается вся поверхность образца (рис. 3), несмотря на то, что сплав пористый и имеет большое количество раковин. Это в свою очередь подтверждает достоинство, как метода, так и каче-

Точка	В	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Итог
1	0.00	0.47	15.41	0.25	69.63	9.04	5.31	100.10
2	0.00	0.39	16.60	0.00	67.84	9.07	5.91	99.82
3	0.00	0.46	19.27	0.00	65.32	9.26	4.24	98.56
4	0.00	0.17	3.30	0.17	88.52	2.07	5.26	99.50
5	0.00	0.30	5.92	0.12	86.11	2.46	4.05	98.97
6	0.00	0.24	5.88	0.14	83.37	2.93	6.59	99.14
7	0.00	0.00	0.54	0.14	3.81	1.73	94.80	101.02
8	0.00	0.00	0.52	0.15	3.71	1.69	93.91	99.97
9	0.00	0.27	0.60	0.00	5.34	2.69	92.18	101.09
10	10.07	0.10	7.53	0.14	78.16	4.47	0.36	100.84
11	9.41	0.07	4.69	0.24	83.30	2.04	0.41	100.16
12	10.50	0.00	6.50	0.17	80.31	3.14	0.98	101.60
13	10.87	0.13	15.26	0.00	71.41	3.47	0.55	101.69
14	20.57	0.07	10.77	0.19	69.84	3.71	0.41	105.56
15	20.34	0.00	10.76	0.00	68.26	4.80	0.45	104.61
16	21.70	0.09	6.07	0.00	75.79	2.18	0.40	106.22
17	19.99	0.08	10.74	0.23	67.25	3.47	2.80	104.57
18	18.81	0.06	10.85	0.00	68.69	3.92	0.33	102.66

Таблица 2. Результаты качественного анализа шлифа борированного образца из стали ЖГР, (мас. %)



Рис. 6. Фото шлифа. Сталь 20Х13 + В, температура – 900°С, время борирования – 2 ч. Толщина боридного слоя – 43 мкм. *I* – фаза Fe₂B – 23 мкм. *HV*₅₀ = 12293 МПа, *2*, *5* – основа, *HV*₅₀ = 3431 МПа, *3* – переходная зона – 3 – 5 мкм, *HV*₅₀ = 2732 МПа; *4* – фаза FeB – 20 мкм, *HV*₅₀ = 19920 МПа.

ства покрытия. В покрытии видны 2 фазы, имеющие игольчатую структуру. Толщина покрытия — до 50 мкм. Под покрытием видна переходная зона, толщина до 5 мкм;

2. Покрытие в основном содержит железо и бор. Основные легирующие компоненты – хром и никель.

3. Медь присутствует в материале основы в основном в виде связки. В покрытии характер ее распределения такой же.

4. Видимые дефекты сплава содержат большое количество кремния. Он же формирует переходную зону. В процессе борирования происходит его оттеснение от поверхности образца и концентрирование сразу под покрытием.

5. На стали при 900°С за 3 ч формируется покрытие толщиной до 70 мкм. Покрытие при этом сплошное, равномерное, без сколов.

6. Покрытие состоит из фаз Fe₂B (микротвердость $HV_{50} = 8640$ MПа) и FeB (микротвердость $HV_{50} = 12840$ МПа). Между покрытием и материалом основы выделяется переходная зона, в которой концентрируется кремний.

7. Аттестация борированной стали 20X13.

8. Сталь 20Х13 борировали при 900°С, в течение 3 ч. Вместе с деталями борировались образцы-свидетели, из которых изготавливались металлографические шлифы.

Результаты металлографического исследования борированного образца из стали 20X13 приведены на рис. 6. Видно, что покрытие сплошное, полностью покрывает поверхность образца. Боридное покрытие состоит из двух фаз, имеющих игольчатую структуру. Проведенный рентгенофазовый анализ образца выявил фазы FeB и Fe₂B. Также наблюдается переходная зона между фазами боридов и основой толщиной до 5 мкм. Черная полоса, отделяющая покрытие от основы на фотографии шлифа – следствие химического травления шлифа.

На рис. 7 приведены электронные фотографии шлифа борированного образца из стали 20Х13 при увеличениях 100, 200, 500 и 1000. На фотографиях с меньшим увеличением показаны области, фотографии которых представлены с большим увеличением.



Рис. 7. Электронные фотографии шлифа борированного образца стали 20Х13.

Карты распределения элементов представлены на рис. 8.

Результаты точечного качественного анализа приведены на рис. 9 и в табл. 4.

Точка	В	Si	S	Cr	Mn	Fe	Ni	Итог
1	0.00	0.30	0.00	12.99	0.41	85.64	0.00	99.34
2	0.00	0.35	0.00	13.00	0.54	85.28	0.18	99.34
3	0.00	0.30	0.00	16.03	0.30	81.45	0.16	98.25
4	0.00	0.16	0.00	28.57	0.63	67.58	0.00	96.94
5	0.00	0.18	0.00	27.30	0.56	69.34	0.19	97.56
6	0.00	0.25	0.00	17.51	0.44	79.62	0.25	98.08
7	0.00	0.24	11.96	7.46	23.02	51.49	0.15	94.32
8	0.00	0.14	5.21	24.79	7.82	59.25	0.20	97.40
10	0.00	2.44	0.00	5.36	0.39	90.43	0.66	99.27
11	0.00	2.39	0.00	5.97	0.26	89.37	0.60	98.59
12	0.00	2.45	0.00	5.29	0.33	90.36	0.61	99.05
13	9.01	0.00	0.00	13.47	0.40	76.08	0.23	99.20
14	10.77	0.00	0.00	14.75	0.46	76.34	0.00	102.31
15	12.80	0.00	0.00	12.68	0.37	78.89	0.24	104.97
16	11.68	0.08	0.00	22.05	0.45	68.56	0.18	103.00
17	12.72	0.00	0.00	18.66	0.44	72.02	0.00	103.83
18	8.90	0.10	0.00	17.73	0.41	72.93	0.00	100.07
19	20.35	0.00	0.00	11.59	0.36	71.54	0.18	104.02
20	17.28	0.00	0.00	10.18	0.35	72.23	0.00	100.04
21	18.45	0.00	0.00	8.99	0.31	74.12	0.18	102.05
22	19.89	0.00	0.00	17.48	0.26	66.05	0.00	103.68
23	19.03	0.00	0.00	22.94	0.35	60.69	0.00	103.01
24	19.13	0.07	0.00	21.08	0.26	61.89	0.16	102.59

Таблица 3. Результаты качественного анализа шлифа борированного образца из стали 20X13 (мас. %)



Рис. 8. Карты распределения элементов по поверхности шлифа борированного образца из стали 20Х13.

Результаты исследований позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Покрытие имеет толщину до 50 мкм. Оно сплошное, равномерно покрывает поверхность, внешний вид деталей представлен на рис. 10. На рис. 11 представлена фотография шлифа борированной при 900°С в течение 3 ч детали из стали 20Х13. Покрытие также сплошное, равномерное. Покрыты все участки детали.



Рис. 9. Изображение шлифа борированного образца из стали 20X13 с указанием точек, в которых выполнен поэлементный анализ.



Рис. 10. Борированные детали из стали 20Х13.



Рис. 11. Металлографический шлиф борированого образца. *I* – фаза FeB, *HV*₅₀ = 18600 МПа; *2* – фаза Fe₂B, *HV*₅₀ = 12700 МПа; *3* – переходная зона, *HV*₅₀ = 2100 МПа; *4* – основа, *HV*₅₀ = 4200 МПа.

Сталь	Температура, °С	Время борирования, час	Толщина боридного слоя, мкм	Удельное увеличение массы, г/дм ²	Унос расплава с деталями, г/дм ²
		1	6.2	0.06	
	800	2	9.6	0.10	
		3	14.4	0.11	
		1	14.4	0.12	
20X13	850	2	24	0.21	
		3	39	0.30	
		1	29	0.25	
	900	2	43	0.34	
		3	54	0.36	25
		1	15	0.25	
Порошковая сталь, (ЖГР) Cr11Ni6Cu15	800	2	19	0.35	
		3	24	0.14	
		1	24	0.43	
	850	2	38	0.57	
		3	48	0.66	
		1	32	0.30	
	900	2	48	0.46	
		3	62.3	0.57	40

Таблица 4. Толщина боридного покрытия и удельное увеличение массы на сталях в зависимости от температуры и времени насыщения в расплаве: хлорид кальция – 95–97 мас. %, оксид бора – 3–5 мас. %

Таблица 5. Рекомендуемые режимы борирования деталей из порошковой стали (ЖГР) Cr11Ni6Cu15, сталей 40X, 20X13

Сталь	Температура, °С	Время борирования, ч	Толщина боридного слоя, мкм	Удельное увеличение массы, г/дм ²
Порошковая сталь, (ЖГР) Cr11Ni6Cu15	900	3	60	0.60

2. Покрытие двухфазное, имеет классическую для боридов железа игольчатую структуру. Микротвердость HV_{50} фаз FeB и Fe₂B составляют 19920 и 12293 МПа соответственно;

3. Между иглами боридов и основой находится переходная зона толщиной менее 10 мкм, обедненная по хрому, но обогащенная по кремнию;

4. В покрытии присутствуют легирующие элементы (Cr, Si, Mn) в концентрациях меньших, чем в основе;

5. В материале основы хром распределен неравномерно, видны локальные малые области повышенной концентрации.

Общие результаты исследования приведены в табл. 4. Там же приведена величина уноса расплава с деталью. Эта величина замерялась при борировании деталей по разнице массы вынутой из расплава и отмытой детали. Расход бора на образование покрытия толщиной 40–80 мкм составил в среднем 0.6 г/дм². Этой величине соответствуют значения увеличения массы детали, приведенные в табл. 4.

Анализ полученных результатов борирования позволяет рекомендовать оптимальные параметры процесса, представленные в табл. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность борирования в расплаве CaCl₂ представленных материалов.

2. Изучена кинетика образования боридных покрытий на деталях из порошковых сталей (ЖГР) Cr11Ni6Cu15, 20X13 в расплаве, (мас. %): CaCl₂ + $3-5B_2O_3$ при температурах 800, 850 и 900°С и времени выдержки 1, 2 и 3 часа.

3. Проведены металлографические, рентгенофазовые, микрорентгеноспектральные анализы полученных покрытий. Определена толщина, микротвердость и фазовый состав всех полученных боридных покрытий.

4. Результаты по борированию предоставленных опытных деталей позволяют рекомендовать технологию нанесения покрытия для применения в промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90279.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Крукович М.Г., Прусаков Б.А., Сизов И.Г. Пластичность борированных слоев. М.: Физматлит, 2010.
- Kartal G., Eryilmaz O.L., Krumdick G., Erdemir A., Timur S. Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel // Applied Surface Science. 2011. 257. P. 6928–6934.
- 3. Ozdemir O., Omar M.A., Usta M., Zeytin S., Bindal C., Ucısık A.H. An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel // Vacuum. 2009. № 83. P. 175–179.
- Kartal G., Timur S., Arslan C. Effects of process current density and temperature on electrochemical boriding of steel in molten salts // J. Electron. Mater. 2005. № 34. P. 1538–1542.
- 5. Keddam M. Akinetic model for the borided layer by the pasteboriding process // Appl. Surf. Sci. 2004. 236. P. 451–455.
- Keddam M., Ortiz-Dominguez M., Campos-Silva I., MartinesTrinidad J. A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate // Appl. Surf. Sci. 2010. 256. P. 3128– 3132.
- Kartal G., Timur S., Eryilmaz O.L., Erdemir A. Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel // Surf. Coat. Technol. 2010. 205. P. 1578–1583.
- Kartal G., Timur S., Urgen M., Erdemir A. Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties // Surf. Coat. Technol. 2010. 204. P. 3935–3939.
- Keddam M. Computer simulation of monolayer growth kinetics of Fe₂B phase during the paste-boriding process: influence of the paste thickness // Appl. Surf. Sci. 2006. 253. P. 757–761.
- Yang H., Wu X., Yang Z., Pu Sh., Wang H. Enhanced boronizing kinetics of alloy steel assisted by surface mechanical attrition treatment // J. alloys and compounds. 2014. 500. P. 388–395.
- 11. Лахтин Ю.М. Основы металловедения: учеб. М.: Металлургия, 1988.
- 12. Ворошнин Л.Г., Лабунец В.Ф., Киндрачук М.В. Износостойкие боридные покрытия: справ. Пособие. Киев: Техника, 1989.
- 13. Бернштейн М.Л. Металловедение и термическая обработка стали. М.: Металлургия, 1991.
- 14. Гармаева И.А. Фазовый состав и кинетика формирования диффузионных слоев при борировании сталей: автореферат дис. ... канд. техн. наук, 2008.
- 15. Ворошнин Л.Г. Борирование сталей и чугунов: справ. пособие, 1981.
- 16. Лившиц Б.Г. Металловедение и термическая оброботка: учеб. М.: Металлургия, 1989.
- 17. Солнцев Ю.П. Металловедение и технология металлов: учеб. М.: Металлургия, 1988.
- Ткачев В.Н. Методы повышения долговечности деталей машин. Сельскохозяйственные машины: Учебное пособие для вузов. М.: Машиностроение, 1971.
- Белый А.В., Карпенко Г.Д., Мышкин К.Н. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев. М.: Машиностроение, 1991.
- Гурьев А.М., Козлов Э.В., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Физические основы термоциклического борирования. Барнаул: Изд-во АлтГТУ, 2000.
- 21. Ворошнин Л.Г. Борирование промышленных сталей и чугунов. Минск: Беларусь, 1981.
- 22. Ворошнин Л.Г., Алиев А.А. Борирование из паст. Астрахань. АГТУ. 2006.
- 23. Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Борирование сталей в ионных расплавах. Екатеринбург: УрО РАН, 2001.
- 24. Илющенко Н.Г., Беляева Г.И., Плотникова А.Ф. и др. Расплав для борирования. А.с. 533671 (СССР). Заявл. 07.05.73; Опубл. в БИ 30.10.76. Бюл. № 40. МКИ С 23. С. 9/10.
- 25. Илющенко Н.Г., Беляева Г.И., Анфиногенов А.И., Чернов Я.Б. Способ химико-термической обработки металлов. А.с. 393373 (СССР). Заявл. 02.07.71; Опубл. в БИ 10.08.73. Бюл. № 33. МКИ С 23. С 9/10.

351

- Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И. Состав расплава для борирования. Патент 2215060. RU. Опубликовано 27.10.2003.
- 27. Чернов Я.Б., Анфиногенов А.И., Щемелев А.В., Прудников А.Н. и др. Расплав для жидкостного борирования стальных деталей. Патент 2007498 RU. Опубликовано 15.02.1994
- 28. Чернов Я.Б., Шуров Н.И., Каримов К.Р., Филатов Е.С. Способ электролизного борирования стальных изделий в расплаве, содержащем оксид бора. Патент RU № 247837. Опубликовано 10.04.2013.
- 29. Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Каримов К.Р., Чебыкин В.В. Гальвано-термодиффузионное борирование сталей // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. 2015. № 5. С. 300–303.
- 30. Чернов Я.Б., Филатов Е.С., Каримов К.Р. Термодиффузионное борирование в расплаве на основе хлорида кальция с добавкой оксида бора с применением реверсированного тока // Расплавы. 2016. № 4. С. 307–315.

RESEARCH OF ELECTROLYSIS BORING PRODUCTS SURFACE OF INSTRUMENTAL STEELS WITH REVERSE CURRENT IN BORNE-CONTAINING OXYCHLORIDE MELT BASED ON CaCl₂

E. S. Filatov^{1, 2}, N. I. Shurov¹, K. R. Karimov¹, E. V. Nikitina^{1, 2}, D. O. Chukhvantsev¹, N. S. Semenova²

¹Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University named after First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia

Boroning is one of the most effective and promising methods of surface hardening of steel parts of machines and tools operating at high static and dynamic loads. In order to save energy resources and eliminate expensive boron powders, to create a closed cycle for the use of raw materials and wash water, the Institute of Technology and Technology of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences conducted research on the development of technologies for hardening machine parts and tools using electrolysis boronization (electrolysis, electrolysis, cyclic, electrolysis using reverse current) molten salts based on calcium chloride. The kinetics of the formation of boride coatings on powder steel (GGR) Cr11Ni6Cu15, 20X13 in a CaCl₂ + 3–5 wt % B_2O_3 at temperatures of 800, 850 and 900°C and holding times of 1, 2 and 3 hours. The main temperature, concentration and current parameters of the boronation process are determined, which determine the receipt of a high-quality protective coating. The products of the process of boroning the surface of tool steels in a melt based on calcium chloride with the addition of boron oxide using a reversed current are studied by X-ray phase and micro X-ray spectral analysis. The metallographic method was used to determine the phase composition of the coating from the products of electrolysis boronation. The thickness, microhardness, and phase composition of all obtained boride coatings were determined. The results of boronation of the provided experimental parts allow us to recommend the coating technology for industrial applications.

Keywords: molten salt, calcium chloride, boron oxide, reverse current, current density, coating, phase composition

REFERENCES

- Krukovich M.G., Prusakov B.A., Sizov I.G. Plastichnost' borirovannykh sloyev [Plasticity of borated layers]. M. Fizmatlit, 2010. [In Russian].
- Kartal G., Eryilmaz O.L., Krumdick G., Erdemir A., Timur S. Kinetics of electrochemical boriding of low carbon steel // Applied Surface Science. 2011. 257. P. 6928–6934.
- 3. Ozdemir O., Omar M.A., Usta M., Zeytin S., Bindal C., Ucısık A.H. An investigation on boriding kinetics of AISI 316 stainless steel // Vacuum. 2009. № 83. P. 175–179.
- Kartal G., Timur S., Arslan C. Effects of process current density and temperature on electrochemical boriding of steel in molten salts // J. Electron. Mater. 2005. № 34. P. 1538–1542.
- Keddam M. Akinetic model for the borided layer by the pasteboriding process // Appl. Surf. Sci. 2004. 236. P. 451–455.

- Keddam M., Ortiz-Dominguez M., Campos-Silva I., MartinesTrinidad J. A simple model for the growth kinetics of Fe₂B iron boride on pure iron substrate // Appl. Surf. Sci. 2010. 256. P. 3128– 3132.
- Kartal G., Timur S., Eryilmaz O.L., Erdemir A. Influence of process duration on structure and chemistry of borided low carbon steel // Surf. Coat. Technol. 2010. 205. P. 1578–1583.
- Kartal G., Timur S., Urgen M., Erdemir A. Electrochemical boriding of titanium for improved mechanical properties // Surf. Coat. Technol. 2010. 204. P. 3935–3939.
- 9. Keddam M. Computer simulation of monolayer growth kinetics of Fe₂B phase during the paste-boriding process: influence of the paste thickness // Appl. Surf. Sci. 2006. **253**. P. 757–761.
- Yang H., Wu X., Yang Z., Pu Sh., Wang H. Enhanced boronizing kinetics of alloy steel assisted by surface mechanical attrition treatment // J. alloys and compounds. 2014. 500. P. 388–395.
- 11. Lakhtin Yu.M. Osnovy metallovedeniya: ucheb [Fundamentals of metal science: textbook]. M.: Metallurgiya, 1988. [In Russian].
- 12. Voroshnin L.G., Labunets V.F., Kindrachuk M.V. Iznosostoykiye boridnyye pokrytiya: sprav [Wear-resistant boride coatings]. Posobiye. Kiyev: Tekhnika, 1989. [In Russian].
- 13. Bernshteyn M.L. Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka stali [Metallurgy and heat treatment of steel: rev. and additional]. M.: Metallurgiya, 1991. [In Russian].
- 14. Garmayeva I.A. Fazovyy sostav i kinetika formirovaniya diffuzionnykh sloyev pri borirovanii staley [Phase composition and kinetics of the formation of diffusion layers during borating of steels]: abstract of Ph. D. thesis, 2008. [In Russian].
- 15. Voroshnin L.G. Borirovaniye staley i chugunov: sprav. [Boring of steels and cast irons]: ref. manual, 1981. [In Russian].
- 16. Livshits B.G. Metallovedeniye i termicheskaya obrobotka [Metallurgy and thermal processing]: textbook. M.: Metallurgiya, [In Russian]. 1989.
- 17. Solntsev Yu.P. Metallovedeniye i tekhnologiya metallov [Metal science and technology of metals]: textbook M.: Metallurgiya, 1988. [In Russian].
- Tkachev V.N. Metody povysheniya dolgovechnosti detaley mashin. Sel'skokhozyay-stvennyye mashiny [Methods for increasing the durability of machine parts. Agricultural machines]: a textbook for universities. M.: Mashinostroyeniye, 1971. [In Russian].
- 19. Belyy A.V., Karpenko G.D., Myshkin K.N. Struktura i metody formirovaniya iznosostoykikh poverkhnostnykh sloyev [Structure and methods of formation of wear-resistant surface layers] M.: Mashinostroyeniye, 1991. [In Russian].
- Gur'yev A.M., Kozlov E.V., Ignatenko L.N., Popova N.A. Fizicheskiye osnovy ter-motsiklicheskogo borirovaniya [Physical bases of thermocyclic borating]. Barnaul: Izd-vo AltGTU, 2000. [In Russian].
- Voroshnin L.G. Borirovaniye promyshlennykh staley i chugunov: Sprav. Posobiye [Boroning of industrial steels and cast irons: Ref. Allowance]. Minsk: Belarus, 1981. [In Russian].
- Voroshnin L.G., Aliyev A.A. Borirovaniye iz past [Boring from pastes]. Astrakhan'. AGTU. 2006. [In Russian].
- Chernov Ya.B., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. Borirovaniye staley v ionnykh rasplavakh [Boronation of steels in ionic melts]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2001. [In Russian].
- 24. Islushchenko N.G., Belyaeva G.I., Plotnikova A.F. Rasplav dlya borirovaniya [Melt for boronation]. A.S. 533671 (USSR). Claim 05.07.73; Publ. in BI 10.10.76. Bull. № 40. MKI C 23. C. 9/10. [In Russian].
- 25. Islushchenko N.G., Belyaeva G.I., Anfinogenov A.I., Chernov Ya.B. Sposob khimiko-termicheskoy obrabotki metallov [The method of chemical-thermal treatment of metals]. A.S. 393373 (USSR). Claim 07.02.71; Publ. in BI 10.08.73. Bull. № 33. MKI C 23. C 9/10. [In Russian].
- Chernov Ya.B., Anfinogenov A.I. Sostav rasplava dlya borirovaniya [The composition of the melt for boronation]. Patent 2215060. RU. Published 27.10.2003. [In Russian].
- 27. Chernov Ya.B., Anfinogenov A.I., Schemelev A.V., Prudnikov A.N. and others. Rasplav dlya zhidkostnogo borirovaniya stal'nykh detaley [Melt for liquid boronation of steel parts]. Patent № 2007498 RU. Posted 02.15.1994. [In Russian].
- 28. Chernov Ya.B., Shurov N.I., Karimov K.R., Filatov E.S. Sposob elektroliznogo bo-rirovaniya stal'nykh izdeliy v rasplave, soderzhashchem oksid bora [Method of electrolysis boronation of steel products in a melt containing boron oxide]. Patent RU № 2478737. Published 10.04.2013. [In Russian].
- 29. Chernov Ya.B., Filatov E.S., Karimov K.R., Chebykin V.V. Gal'vano-termodiffuzionnoye borirovaniye staley [Galvanic-thermal diffusion boronation of steels] // Trudy Kol'skogo nauchnogo tsentra. Khimiya i materialovedeniye. 2015. № 5. P. 300–303. [In Russian].
- 30. Chernov Ya.B., Filatov E.S., Karimov K.R. Termodiffuzionnoye borirovaniye v rasplave na osnove khlorida kal'tsiya s dobavkoy oksida bora s primeneniyem reversirovannogo toka [Thermodiffusion boronization in a melt based on calcium chloride with the addition of boron oxide using a reversed current] // Rasplavy. 2016. № 4. P. 307–315. [In Russian].

УДК 544.654.2

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА КИНЕТИКУ И МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА КСІ–КF–К₂Sif₆

© 2021 г. С. И. Жук^{а, b, *}, Т. А. Гевел^{а, b}, Ю. П. Зайков^{а, b}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия *e-mail: ZhukSI83@mail.ru

> Поступила в редакцию 11.01.2021 г. После доработки 28.01.2021 г. Принята к публикации 03.02.2021 г.

В работе методом циклической хроновольтамперометрии изучено влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из (мол. %) 66.51 КF-33.26 КС1-0.23 К₂Si F₆ при температуре 750°С. Показано, что на стеклоуглеродном, серебряном и кремниевом электроде электроосаждение кремния протекает в области потенциалов от -0.05 до -0.20 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения с формированием пика катодного тока. На основании анализа зависимостей $i_n(v^{1/2})$ и $E_n(\ln v)$ установлено, что исследуемый процесс на вышеперечисленных электродах протекает в одну стадию в условиях необратимой электрохимической реакции. На никелевом электроде электроосаждение кремния протекает при потенциале отрицательнее 0.20 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения с деполяризацией, связанной с формированием соединения Ni₂Si. По уравнению Мацуды-Аябэ для электрохимически необратимого процесса оценен коэффициент диффузии электроактивных ионов, который составил от 2.8 $\cdot 10^{-5}$ до 5.8 $\cdot 10^{-5}$ см²/с в зависимости от материала катодной подложки. На основании электрохимических измерений определены параметры электроосаждения кремния на разных катодных подложках.

Ключевые слова: кремний, KCl–KF–K₂SiF₆, электроосаждение, хроновольтамперометрия, сплавообразование

DOI: 10.31857/S0235010621040101

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремний является важным элементом, используемым в современной электронике [1, 2]. Фотоэлектрические преобразователи и электронные устройства лишь часть сфер возможного применения кремния. Одним из перспективных методов получения кремния и кремнийсодержащих композиционных материалов с заданным составом и морфологией является электроосаждение из расплавов солей.

Существует ряд работ, направленных на изучение закономерностей электроосаждения кремния из расплавленных галогенидов щелочных металлов при разных температурах, в которых источником кремния служат гексафторсиликат кремния, оксид кремния, монокристаллический или металлургический кремний и ряд других соединений [3–8]. Перспективными являются способы получения кремния из водорастворимых систем KF–KCl–K₂SiF₆ при температуре 700–750°С кинетика и механизм электроосаждения кремния из которых на углероде хорошо изучен [9–17]. Наряду с элементарным кремнием интерес представляют и материалы на его основе, а именно кремниевые порошки, волокна, пленки, а также кремний-металлические композиты и многослойные системы. В этой связи остро встает вопрос о влиянии на процесс электроосаждения и электрокристаллизации кремния не только состава галогенидного расплава и условий поляризации, но и природы материала подложки. Использование различных подложек, в том числе, взаимодействующих с кремнием, может открыть возможности получения кремниевых материалов с новыми свойствами с целью их применения в новых устройствах преобразования и накопления энергии. Так, интерес могут представлять такие подложки как медь, никель и серебро, являющиеся хорошими электрическими проводниками тока.

Целью данной работы было изучение влияния материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K $_2$ SiF $_6$. Ранее в работе [14] были проведены работы, направленные на изучение возможности электроосаждения кремния на стеклоуглероде, графите, серебре, никеле и вольфраме, в то время как внимание механизму и кинетике электроосаждения кремния уделено не было.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Эксперименты проводили в закрытой кварцевой трехэлектродной ячейке в атмосфере аргона, схема которой изображена на рис. 1. Контейнером для электролита служил стеклоуглеродный тигель. Для предотвращения взаимодействия кварцевой ячейки с возгонами использовали экран из никелевого листа толщиной 0.7 мм. Для сохранения инертной атмосферы при смене электрода было предусмотрено шлюзовое устройство. В качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода использовали монокристаллический кремний (99.99%, Китай). В качестве рабочего электрода использовали полупогруженные стеклоуглеродные, серебряные, кремниевые и никелевые пластинки размерами 10 × 1 × 5 мм, которые перед измерениями полировали.

Кинетику электровосстановления кремния изучали в расплаве (мол. %) 66.51КF— 33.26КCl— $0.23K_2SiF_6$. Для приготовления электролита использовали KF·HF марки х. ч. и KCl марки о. с. ч., а также K_2SiF_6 марки ч. д. а; KF·HF предварительно нагревали в тигле до температуры 280°C, выдерживали до удаления HF из смеси, далее плавили и охлаждали. С целью фторирования оксидных примесей K_2SiF_6 смешивали с NH₄F в соотношении 50 : 1 в массовом отношении, нагревали до 300°C и выдерживали в течение 5 ч. Приготовленные реагенты до проведения эксперимента хранили в эксикаторе.

Перед экспериментом соли смешивали, загружали в стеклоуглеродный тигель и помещали в экспериментальную ячейку. Смесь нагревали до 750°С и в течение 2–3 ч вели очистной электролиз с нерастворимым графитовым анодом при потенциале 1.3 В относительно кремниевого электрода сравнения для удаления примесей. Температуру в измерительной ячейке контролировали при помощи термопары *S*-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Для регистрации циклических хроновольтамперограмм использовали PGSTAT AutoLab 302N с ПО Nova 1.11 (MetrOhm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 1.11.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 приведены типичные хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде и серебре в расплаве $KF-KCl-K_2SiF_6$ при температуре 750°C и скорости развертки потенциала от 0.1 до 0.5 В/с. На представленных зависимостях виден один катодный и один анодный пик восстановления и окисления кремния, указывающие



Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки: *1* – кварцевая ячейка, *2* – никелевый экран, *3* – стеклоуглеродный стакан, *4* – вспомогательный электрод, *5* – рабочий электрод, *6* – электрод сравнения, *7* – молибденовый токоподвод, *8* – фторопластовая крышка ячейки, *9* – шлюзовое устройство.

на то, что электровосстановление кремния в условиях эксперимента протекает в одну стадию. Ситуация не меняется и при повышении скорости развертки потенциала до 1.5 В/с.

Заметно, что пики катодной плотности тока на стеклоуглеродном электроде в 1.2– 1.5 раза больше пиков катодной плотности тока на серебряном электроде. Это можно объяснить тем фактом, что поверхность серебра свободна от оксидных соединений, которые при температуре эксперимента разлагаются [18]. В свою очередь поверхность стеклоуглеродного электрода может быть покрыта нестехиометрическими соединениями углерода и кислорода C_xO [19, 20], которые могут облегчить разряд ионов Si⁴⁺ за счет формирования промежуточных соединений Si_vO.

На рис. 6 приведены циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремниевом электроде. На кремниевом электроде также регистрируется один катодный пик Si, связанный с электровосстановлением кремния. На обратной развертке заметен анодный пик Si' и дальнейшее возрастание анодного тока при смещении потенциала в область положительных значений. Анодный пик связан с растворением кремния, осажденного во время прямой развертки тока, поскольку последний является энергетически менее устойчивым. Возрастание анодного тока при дальнейшем смещении потенциала электрода в область положительных значений (волна Si") обусловлено анодным растворением кремниевой подложки.

Стоит отметить, что на стеклоуглеродном, серебряном и кремниевом электроде потенциал пика катодной плотности тока при увеличении скорости развертки потенциала смещается в отрицательную область. Нелинейная зависимость потенциала пика катодной плотности тока от логарифма скорости развертки потенциала в интервале



Рис. 2. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве (мол. %) $66.51 \text{ KF} - 33.26 \text{ KC} l - 0.23 \text{ K}_2 \text{ SiF}_6$ при температуре 750°С и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 B/c.



Рис. 3. Зависимости $i_p - v^{0.5}$ и $E_p - \ln v$, полученные на стеклоуглероде в расплаве (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

скоростей развертки от 0.1 до 1.0 В/с позволяет сделать вывод о квазиобратимом характере электрохимической реакции электровсстановления кремния в таких условиях [21]. Наличие одного пика катодной плотности тока позволяет сделать вывод, что электроосаждение кремния на этих подложках протекает по реакции:

$$Si^{4+} + 4e^{-} = Si^{0}.$$
 (1)



Рис. 4. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на серебре в расплаве (мол. %) 66.51KF- 33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 B/c.



Рис. 5. Зависимости $i_p - v^{0.5}$ и $E_p - \ln v$, полученные на серебре в расплаве (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

359



Рис. 6. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на кремнии в расплаве (мол. %) 66.51KF– 33.26KCl–0.23K₂SiF₆ при температуре 750°С и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 B/c.

На циклических хроновольтамперограммах, полученных на никелевом электроде (рис. 8), имеется пик катодной плотности тока NiSi и катодная волна Si, которые могут быть связаны с образованием соединения Ni₂Si по реакции:

$$Si^{4+} + 4e + Ni = Ni_2Si,$$
 (2)

а также осаждением кремния по реакции (1) соответственно. На это указывает и значение потенциала пика катодной плотности тока при всех приведенных скоростях развертки. Его значение составляет 0.09 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения, в то время как на других подложках оно находится в области потенциалов отрицательнее -0.1 В. Таким образом, при электроосаждении кремния на никелевой подложке наблюдается деполяризация за счет образования соединения Ni₂Si. Факт образования этого соединения подтверждают результаты работы [14]. В анодной области вольтамперограмм имеются пики растворения кремния из индивидуальной фазы кремния и интерметаллидного соединения.

Из хроновольтамперограмм, полученных на стеклоуглероде, кремнии и серебре, была произведена оценка коэффициента диффузии кремнийсодержащих ионов в ходе электролиза расплава KF–KCl–K₂SiF₆ при температуре 750°C. В интервале скоростей развертки от 1 до 1.5 B/c на указанных подложках обратимые электрохимические процессы не реализуются. Подтверждением этого является то, что с увеличением скорости развертки происходит сдвиг потенциала пика. Поэтому для оценки коэффициента



Рис. 7. Зависимости $i_p - v^{0.5}$ и $E_p - \ln v$, полученные на кремнии в расплаве (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.



Рис. 8. Циклические хроновольтамперограммы, полученные на никеле в расплаве (мол. %) 66.51KF– 33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C и скоростях развертки 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5 B/c.

диффузии применимо уравнение Мацуды—Аябэ для необратимого электрохимического процесса [21]:

$$i_{\rm p} = 0.496z F(\alpha z F) \frac{1}{2} (RT)^{-1/2} C D^{1/2} v^{1/2}, \qquad (3)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · K); T – температура, K; z – число электронов (z = 4), участвующих в электрохимической реакции; F – постоянная



Рис. 9. Зависимости $i_p - v^{0.5}$ и $E_p - \ln v$, полученные на никеле в расплаве (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C в результате вольтамперных измерений.

Фарадея, Кл/моль; C — молярная концентрация осаждаемых ионов, моль/см³; D — коэффициент диффузии осаждаемых ионов, см²/с; ν — скорость развертки потенциала, B/c; α — коэффициент переноса заряда.

В оценочных расчетах нами было принято, что значение коэффициента переноса равно 0.5, и электрохимический процесс является необратимым. Расчет проводили для подложек, не взаимодействующих с кремнием – серебро, кремний и стеклоуглерод.

Результаты расчетов приведены в табл. 1. Заметно, что рассчитанные значения для серебрянного электрода существенно отличаются от значений, полученных для стеклоуглеродного и кремниевого электрода, что может быть свидетельством более сложного механизма электровосстановления кремния на серебре. Одним из факторов, оказывающих влияние на этот процесс, может являться зарождение кремниевых кластеров на поверхности серебра.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что электроосаждение кремния на кремнии, серебре и стеклоуглероде следует вести при плотностях катодного тока ниже 0.15 A/cm^2 и при потенциалах отрицательнее -0.1 B относительно кремниевого электрода. Так как при плотности катодного тока 0.15 A/cm^2 в исследуемой системе не достигаются острые диффузионные ограничения, что позволяет получать однород-

N B/c	$D \cdot 10^5$, cm ² /c				
v, b/c	СУ	Si	Ag		
1.0	5.61	5.84	2.96		
1.2	5.51	5.51	2.83		
1.5	5.39	5.53	2.77		

Таблица 1. Коэффициенты диффузии кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ при температуре 750°C

ные хорошо сцепленные осадки. Полученные данные необходимы для выбора параметров и разработки способов электроосаждения кремния и материалов на его основе управляемой морфологии из расплавленных солей на различных подложках.

выводы

В работе методом циклической хроновольтамперометрии исследована кинетика и некоторые особенности механизма электроосаждения кремния из расплава (мол. %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K $_2$ SiF $_6$ при температуре 750°C на стеклоуглероде, кремнии, серебре и никеле. Установлено, что процесс электроосаждения кремния на стеклоуглероде, серебре и кремнии протекает в одну 4-х электронную стадию. На стеклоуглероде, серебре и кремнии электровосстановление кремния протекает в условиях квазиобратимой электрохимической реакции в одну стадию. Электровосстановление кремния на никеле протекает с деполяризацией, вызванной образованием соединения Ni₂Si.

По уравнению Мацуды–Аябе для электрохимически необратимого процесса при скоростях развертки потенциала выше 1 В/с были оценены значения коэффициента диффузии электроактивных ионов кремния к катодам из серебра, стеклоуглерода и кремния, которые составили $2.8 \cdot 10^{-5} - 2.9 \cdot 10^{-5}$ см²/с для серебра и $5.3 \cdot 10^{-5} - 5.8 \cdot 10^{-5}$ см²/с для стеклоуглерода и кремния, соответственно. Предположено, что меньшие значения коэффициента диффузии электроактивных ионов кремния к серебряному катоду могут являться результатом влияния фазозарождения на кинетику электроосаждения кремния на данном электроде.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования (тема АААА-А16-116051110162-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ren W., Zhou Y., Li J.-T., Huang L., Sun Sh.-G. Si anode for next-generation lithium-ion battery // Current Opinion in Electrochem. 2019. 18. P. 46–54.
- Liu Z., Sofia S.E., Laine H.S., Woodhouse M., Wieghold S., Peters, I.M., Buonassisi T. Revisiting thin silicon for photovoltaics: A technoeconomic perspective // Energy and Environmental Science. 2020. 13. P. 12–23.
- Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts // Chemical Reviews. 2020. 120. P. 1690–1709.
- Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO₂ in molten BaCl₂-CaCl₂-NaCl // J. Alloys and Comp. 2017. 695. P. 2131–2135.
- 5. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a *p*-*n* junction on thin film silicon deposited in molten salt // J. Am. Chem. Soc. 2017. **139**. P. 16060–16063.
- Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. 62. P. 282–289.
- Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. 45. С. 797–803.
- Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // J. Electrochem. Soc. 1981. 128. № 8. P. 1708–1711.
- Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. № 4. 042506.
- 10. Зайков Ю.П., Исаков А.В., Аписаров А.П., Чемезов О.В. Получение кремния электролизом галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов // Цветные металлы. 2013. № 2. С. 58–62.
- Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. 2015. 162. № 9. P. D444–D448.
- 12. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF-KCl-K1-K2SiF₆ // Расплавы. 2016. № 5. С. 441-454.
- 13. Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы. 1993. № 5. С. 42–49.

- 14. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF-KCI-K₂SiF₆ melts // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. № 8. P. H5135-H5138.
- 15. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // J. Electrochem. Soc. 2016. 163. № 3. P. D95–D99.
- 16. Худорожкова А.О., Исаков А.В., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Плотность расплавов KF-KCl-KI // Расплавы. 2020. № 3. С. 291-301.
- 17. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава КС1–К₂SiF₆ // Расплавы. 2021. № 2. Р. 187–198.
- 18. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology, Academic Press, NY., 1980.
- 19. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П., Храмов А.П. Хронопотенциометрия на углеродном аноде в расплавах KF-AlF₃-Al₂O₃ // Расплавы. 2011. № 2. C. 18-29.
- 20. Лебедев А.С., Суздальцев А.В., Фарленков А.С., Поротникова Н.М., Акашев Л.А., Вовкотруб Э.Г., Анфилогов В.Н. Карботермический синтез, свойства и структура SiC // Неорганические материалы. 2020. № 1. С. 22–29.
- 21. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y., 2001.

EFFECT OF THE SUBSTRATE MATERIAL ON KINETICS AND MECHANISM OF SILICON ELECTRODEPOSITION FROM THE KCI-KF-K2SiF6 MELT

S. I. Zhuk^{1, 2}, T. A. Gevel^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

In this work, the influence of the substrate material on the kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the (mol %) 66.51KF-33.26KCl-0.23K₂SiF₆ melt at a temperature of 750°C was studied by means of cyclic chronovoltammetry. It was shown that silicon electrodeposition on glassy carbon, silver, and silicon electrodes occurs in the potential region from -0.05 to -0.20 V relative to the potential of the silicon quasi-reference electrode. Silicon electrodeposition is accompanied with the cathode current peak formation. Based on the analysis of the $i_p(v^{1/2})$ and $E_p(\ln v)$ dependences, it was found that the process under study is proceeds in one electrochemically irreversible step. On the nickel electrode, silicon electrodeposition occurs at a potential more negative than 0.20 V relative to the potential of the silicon quasi-reference electrode. Such depolarization associated with the formation of the Ni₂Si compound. According to the Matsuda-Ayabe equation for an electrochemically irreversible process, the diffusion coefficients of electroactive ions was estimated, which ranged from $2.8 \cdot 10^{-5}$ to $5.8 \cdot 10^{-5}$ cm²/s, depending on the material of the cathode substrate. On the basis of electrochemical measurements, the parameters of silicon electrodeposition on different cathode substrates were determined.

Keywords: silicon, KCl-KF-K2SiF6, electrodeposition, chrono voltammetry, alloying

REFERENCES

- 1. Ren W., Zhou Y., Li J.-T., Huang L., Sun Sh.-G. Si anode for next-generation lithium-ion battery // Current Opinion in Electrochem. 2019. 18. P. 46-54.
- 2. Liu Z., Sofia S.E., Laine H.S., Woodhouse M., Wieghold S., Peters, I.M., Buonassisi T. Revisiting thin silicon for photovoltaics: A technoeconomic perspective // Energy and Environmental Science. 2020. 13. P. 12–23.
- 3. Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts // Chemical Reviews. 2020. 120. P. 1690-1709.
- Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO₂ in molten BaCl₂-CaCl₂-NaCl // J. Alloys and Comp. 2017. 695. P. 2131–2135.
 Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a *p*-*n* junction on
- thin film silicon deposited in molten salt // J. Am. Chem. Soc. 2017. 139. P. 16060–16063.
 Bieber A.L., Massot L., Gibilaro M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. 62. P. 282–289.

- 7. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon in a chloride-fluoride melt // Russian J. Electrochemistry. 2009. **45**. № 7. P. 742–748.
- Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // J. Electrochem. Soc. 1981. 128. № 8. P. 1708–1711.
- Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. № 4. 042506.
- 10. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Apisarov A.P., Chemezov O.V. Polucheniye kremniya elektrolizom galogenidnykh i oksidno-galogenidnykh rasplavov [Production of silicon by electrolysis of halide and oxide-halide melts] // Tsvetnye Metally. 2013. № 2. P. 58–62. [In Russian].
- Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // J. Electrochem. Soc. 2015. 162. № 9. P. D444–D448.
- Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KF-KCl-KI-K₂SiF₆ [Silicon electrodeposition from the KF-KCl-KI-K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2016. No 5. P. 441–454. [In Russian].
- Frolenko D.B., Martemyanova Z.S., Baraboshkin A.N., Plaksin S.V. Elektroosazhdeniye kremniya iz ftoridno-khloridnykh rasplavov [Silicon electrodeposition from the fluoride-chloride melts] // Rasplavy. 1993. № 5. P. 42–49. [In Russian].
- Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF–KCl–K₂SiF₆ melts // J. Electrochem. Soc. 2017. 164. № 8. P. H5135–H5138.
- Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF-KCl molten salt: Optimization of electrolysis conditions at 923 K // J. Electrochem. Soc. 2016. 163. № 3. P. D95–D99.
- 16. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaykov Yu.P. Plotnost' rasplavov KF-KCl-KI [Density of KF-KCl-KI melts] // Russian Metallurgy. 2020. № 8. P. 918–924. [In Russian].
- 17. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl–K₂SiF₆ [Silicon electrowinning from the KCl–K₂SiF₆ melt] // Rasplavy. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
- 18. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology, Academic Press, N.Y., 1980.
- 19. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdaltsev A.V., ZaikovYu.P., Khramov A.P. Khronopotentsiometriya na uglerodnom anode v rasplavakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Chronopotentiometry on carbon anode in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melts] // Rasplavy. 2011. № 2. P. 18–29. [In Russian].
- Lebedev A.S., Suzdaltsev A.V., Anfilogov V.N., Farlenkov A.S., Porotnikova N.M., Vovkotrub E.G., Akashev L.A. Carbothermal synthesis, properties, and structure of ultrafine SiC fibers // Inorganic Materials. 2020. 56. № 1. P. 20–27.
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y., 2001.

УДК 669-1:54.057:544.774.2

ПОЛУЧЕНИЕ УЛЬТРАПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА ПОСРЕДСТВОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДЕАЛЛОИНГА ФЕРРОМАРГАНЦА В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ

© 2021 г. Д. А. Роженцев^{а, *}, О. А. Тропин^а, Д. С. Ренев^b, Н. К. Ткачев^а, В. И. Жучков^b, О. В. Заякин^b

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

> Поступила в редакцию 10.12.2020 г. После доработки 26.01.2021 г. Принята к публикации 01.02.2021 г.

Исследовано влияние состава и времени анодного растворения на микроструктуру и морфологию ультрапористого железа путем электрохимического деаллоинга (селективного анодного растворения) сплавов железо—марганец в расплавленной эквимольной смеси NaCl—KCl. Установлена возможность электрохимического получения ультрапористого железа в режиме перколяции при температуре 700°C. Найдена область потенциалов селективного удаления марганца в указанной эквимольной смеси. Для образования характерной взаимно-непрерывной перколяционной структуры пор и лигаментов время выдержки при потенциале 0.1 В составляет один час. При деаллоинге ферромарганца с содержанием Mn 33 мас. % вытравливание марганца происходило практически до конца, и ультрапористое железо получалось более однородным по размеру пор и лигаментов.

Ключевые слова: анодное селективное растворение, деаллоинг, ферросплав, хлоридный расплав

DOI: 10.31857/S0235010621040071

введение

Современный интерес к явлениям анодного растворения, контролируемым поверхностью, которые ярко проявляются в нанопористых материалах, связаны с их многообразным потенциальным применением и обусловлены относительной легкостью их изготовления с использованием простого процесса коррозии: химической или электрохимической. Нанопористые макроскопические тела, получаемые посредством деаллоинга (dealloying) или удаления одного из компонентов сплава, имеют строение сети "связок" (ligaments) с определенным характерным размером, который может варьироваться от нескольких нм до нескольких мкм [1–7]. Они могут быть изготовлены таким образом, что перед деаллоингом будущим изделиям можно придать нужную макроскопическую форму стандартными методами металлургии или металлообработки: литьем или прокаткой. Одним из перспективных способов получения нанопористых металлов является анодное растворение или деаллоинг менее благородных компонентов сплавов в перколяционном режиме [8]. Перколяционный деаллоинг подразумевает подбор таких параметров электрохимического растворения сплава, при которых твердому сплаву выгодно формировать максимально возможную поверхность при заданной температуре, разности потенциалов или кажущейся плотности тока, избавляясь от электроактивного компонента. Подобные процессы известны для многих сплавов и в потенциостатическом, и в гальваностатическом режиме [2–14].

Нанопористое железо и некоторые ферросплавы, содержащие марганец и другие электроактивные металлы, могут стать перспективными материалами в качестве саморассасывающихся имплантов для восстановления костной ткани после переломов [15]. Действительно, железо безвредно для человеческого организма, а показатели твердости нанопористых металлов вполне приемлемы для механических нагрузок на имплант. Нам известны лишь несколько работ, посвященных получению нанопористого железа деаллоингом в водных растворах. В работе [15] описан четырехэтапный способ получения нанопористого железа из сплавов Fe–Mn, Fe–Mn–Zn в водных растворах. Четыре этапа получения конечного материала включают в себя: насыщение поверхности цинком, первоначальный деаллоинг, отжиг и второй деаллоинг. Основным недостатком подобного метода является затраченное время на получение конечного продукта, которое может достигать нескольких дней.

Деаллоингу посвящено большое количество работ, выполненных в водных растворах, но практически полностью отсутствуют сведения о его проведении в жидкосолевых ионных средах при повышенных температурах. Между тем, такие электролиты способны обеспечить ускорение перколяционного процесса. В научном отношении солевые расплавы являются перспективными модельными системами для изучения влияния катионного и анионного состава среды, температуры и режима электролиза на размеры пор конечного продукта. Проведение анодного растворения в солевых расплавах способно избежать этапа дополнительного отжига сплавов и позволяет провести термическую обработку прямо во время электрохимического синтеза, что также представляет большой интерес.

Целью данной работы было определение потенциалов и времени селективного анодного растворения при высокотемпературном электрохимическом деаллоинге сплавов железо-марганец двух различных составов в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия.

Основными идеями и вытекающими из них задачами исследования являлись: вопервых, использование ферросплава с заметным различием потенциала выделения второго компонента (марганец) и, во-вторых, использование хлоридных расплавов в качестве высокотемпературного электролита. По нашему мнению, такая постановка задачи должна привести к перколяционному режиму деаллоинга и образованию ультрапористых структур железа. Важнейшими параметрами, определяющими возможность такого рода процессов, являются потенциал селективного растворения, и время проведения высокотемпературного электролиза. Среда галогенидных расплавов щелочных металлов призвана значительно интенсифицировать процесс растворения за счет высокой температуры и широкого электрохимического окна, а также обеспечить дополнительную термообработку непосредственно во время изготовления пористого материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и подготовка образцов

Для приготовления образцов Fe–Mn с содержанием марганца: 33 (образец 1) и 67 мас. % (образец 2) были использованы навески карбонильного железа (не менее 97% металлического железа) и электролитического марганца (не менее 99.8% металлического марганца). Подготовленную смесь взвешивали и сплавляли в печи Таммана при $T = 1420^{\circ}$ С в потоке аргона в алундовом тигле, чтобы уменьшить содержание кислорода в сплаве и минимизировать испарение марганца. После гомогенизации расплава в течение 30 мин, производили отбор расплавленного металла в кварцевые трубки ди-
Химический состав в мас. %						
Элемент	Mn	Fe	0	Na	К	Cl
Образец 1	33.13	66.87	_	_	_	_
Образец 2	67.05	32.95	_	_	_	_
Образец 1 после эксперимента: при 0.1 В в течение 30 мин	7.07	87.5	4.14	0.93	0.36	_
Образец 1 после эксперимента: при 0.1 В в течение 1 ч	2.82	91.6	4.96	0.41	—	0.21
Образец 1 после эксперимента: 0.1 В в течение 90 мин	1.92	95.68	2.07	0.33	—	—
Образца 2 после эксперимента: 0.3 В в течение 30 мин	44.15	41.87	13.98	—	—	—
Образец 2 после эксперимента: 0.35 В в течение 90 мин	13.17	86.83	—	—	—	—

Таблица 1. Химический состав образцов

метром 5 мм, полученные стрежни охлаждали на воздухе. Затем, стержни подвергали механической резке на образцы длиной 25 мм и диаметром 4 мм. После этого определяли химическое содержание элементов в полученных образцах по всей длине. В табл. 1 приведены данные о среднем содержании марганца в образцах, состав которых оказался очень близок к заданному. С помощью рентгеновского фазового анализа кристаллическую структуру. Было найдено, что все изготовленные образцы имеют ГЦК решетку (рис. 1).

Перед экспериментами образцы шлифовали на наждачной бумаге разной зернистости до появления зеркального отражения. После шлифовки образцы приваривали к токоподводу из нержавеющей стали.



Рис. 1. Дифрактограмма образца 1 после сплавления.

Подготовка исходных хлоридов щелочных металлов

В качестве солей-растворителей использовали эквимольную смесь хлоридов щелочных металлов NaCl-KCl ($T_{пл} = 650^{\circ}$ C). Ее получали из индивидуальных хлоридов щелочных металлов марки х. ч.: хлорид натрия ($T_{пл} = 806^{\circ}$ C), хлорид калия ($T_{пл} = 782^{\circ}$ C).

Исходные смеси хлоридов щелочных металлов готовили следующим образом: индивидуальные хлориды щелочных металлов сушили под вакуумом в специальных кварцевых ячейках при температуре 573 К в течение 3 ч. После вакуумной сушки соль расплавляли, для этого температуру поднимали выше температуры плавления индивидуальной соли на 50–100 К. Расплавы сливали в чистые тигли из углерода. Соли хранили в сухом инертном боксе в атмосфере азота. Для приготовления эквимолярных смесей брали навески индивидуальных хлоридов щелочных металлов, очищенных и переплавленных вышеупомянутым образом: 0.5NaCl–0.5KCl (мол. %). Навески помещали в кварцевую ячейку и сплавляли при нагреве выше температуре плавления на 50–100 К. После проведения данных процедур расплав сливали в чистые углеродные тигли. Полученную эквимольную смесь хранили в сухом инертном боксе в атмосфере азота.

Электрохимическая ячейка и проведение эксперимента

Электрохимические эксперименты проводили в силитовой печи сопротивления, в трехэлектродной ячейке, состоящей из круглодонной кварцевой колбы в атмосфере аргона, дополнительно очищенном от влаги. Особое внимание было уделено выбору материалов, устойчивых в агрессивной среде расплавленных солей при высоких температурах. В электрохимической ячейке использовали кварцевую круглодонную колбу в качестве контейнера для расплавленной соли, молибденовый электрод в виде проволоки диаметром 4 мм в качестве катода, платиновую проволоку диаметром 2 мм в качестве электрода сравнения. Анодом в данной ячейке являлся образец из предварительно подготовленного сплава Fe–Mn, приваренный к токоподводу из нержавеющей стали диаметром 4 мм. Схема электрохимической ячейки приведена на рис. 2.

Эксперименты проводили при температуре 700°С в атмосфере аргона. Сначала в кварцевую круглодонную колбу загружали примерно 30 г предварительно подготовленной и измельченной смеси хлоридов. Расплавление смеси проводили под вакуумом. После расплавления и гомогенизации смеси в течение 30 мин, в расплав погружали электроды и заполняли электрохимическую ячейку очищенным и высушенным аргоном.

Определение интервала потенциостатического деаллоинга: циклическая вольтамперометрия

Первоначально снимались циклические вольтамперные кривые с помощью потенциостата BioLogic SP-50 для определения характерных параметров (потенциала коррозии), необходимых для выбора режима электролиза (рис. 3). Из рисунка видно, что интервал выделения марганца 0.05–0.2 В. Пик 0.15 В. Интервал выделения железа 0.6–0.8 В, пик– 0.65 В. Разница около 500 мВ позволяет сделать вывод о том, что процесс выделения марганца возможен. После определения подходящего потенциала проводилось анодное растворение сплава Fe–Mn при потенциалах 0.1, 0.15, 0.3 и 0.35 В. После проведения экспериментов и охлаждения ячейки до комнатной температуры полученные образцы аккуратно отрезались алмазным диском от токоподвода и промывались в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде (6 мин), а затем в ацетоне (3 мин).



Рис. 2. Схема экспериментальной ячейки: *1* – молибденовый катод, *2* – токоподвод из нержавеющей стали, *3* – платиновый электрод сравнения, *4* – вакуумные пробки, *5* – алундовые чехлы, *6* – газовый подвод, *7* – образец из сплава ферромарганца, *8* – хлоридный расплав, *9* – кварцевая круглодонная ячейка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 приведен рентгеноспектральный микроанализ (РЭМ) изображения поверхности образца ферромарганца, подвергнутого анодному растворению при 0.1 В в течение 30 мин при 700°С. Видно, что в данном случае пористая структура не успевает сформироваться. Морфология поверхности свидетельствует о вытравливании марганца с образованием рельефа, в котором плотность пор слишком мала.



Рис. 3. Кривая циклической вольтамперометрии (*a*), анодная часть кривой циклической вольтамперометрии (*б*).



Рис. 4. Изображения РЭМ образца 1 (33 мас. % Мп), подвергнутому электрохимическому деаллоингу в расплаве NaCl–KCl при температуре 700°C, электродный потенциал – 0.1 В, время выдержки – 30 мин, увеличение ×10000 и ×20000.

Химический состав, определенный после эксперимента, свидетельствует об удаление марганца до 7 мас. % (табл. 1). В совокупности можно сделать вывод о том, что марганец за 30 мин удалился с поверхности, а деаллоинг не прошел в режиме перколяции.

На рис. 5 приведены РЭМ изображения поверхности образца ферромарганца, подвергнутого анодному растворению при 0.1 В в течение 1 ч при 700°С. Видно, что в данном случае пористая структура успевает сформироваться. Размер пор и лигаментов (связок) примерно одинаков и составляет величину микронного масштаба. В табл. 1 приведен химический состав после эксперимента, видно, что марганец удалился до 2.82% с образованием перколяционной структуры образца.

Если руководствоваться характерными размерами пор и лигаментов, то рассуждения показывают, что 1 см³ такого материала заключает в себе площадь порядка 100 см²



Рис. 5. Изображения РЭМ образца 1 (33 мас. % Мп), подвергнутого электрохимическому деаллоингу в расплаве NaCl–KCl при температуре 700°C, электродный потенциал – 0.1 В, время выдержки – 60 мин, увеличение ×2000 и ×10000.

поверхности. Если размер 1 поры или лигамента порядка 1 мкм, то площадь его поверхности составляет величину порядка 10^{-7} см², объем поры соответствует 10^{-12} см³, а число пор в 1 см³ – 10^{11} . Следовательно, площадь поверхности, заключенной в кубическом сантиметре такого материала будет составлять величину порядка 10^4 см², т.е. порядка 1 м².

На рис. 6 приведены РЭМ изображения поверхности образца ферромарганца, подвергнутого анодному растворению при 0.1 В в течение 90 мин при 700°С. Видно, что за это время характерный размер связок увеличивается до нескольких мкм. В табл. 1 приведен химический состав после эксперимента, видно, что марганец удалился до 2.82%, но перколяционная структура после 90 мин проведения эксперимента начинает зарастать, происходит коалесценция металлической фазы.

На рис. 7 приведены РЭМ изображения поверхности образца ферромаргнаца (33 мас. % Мп), подвергнутого анодному растворению при 0.15 В в течение 45 мин при 700°С. Видно, что за это время начинает возникать пористая структура на поверхности. Характерный размер пор при увеличении содержания марганца уменьшился и составляет до 300 нм.

На рис. 8 приведены РЭМ изображения поверхности образца ферромаргнаца, подвергнутого анодному растворению при 0.3 В в течение 30 мин при 700°С. Видно, что за это время перколяционная структура лишь начинает формироваться, при этом размер связок достигает порядка 1 мкм. В табл. 1 приведен химический состав образца после эксперимента, видно, что марганец удалился до 44 мас. %.

На рис. 9 приведены РЭМ изображения поверхности образца ферромарганца (67 мас. % Мп), подвергнутого анодному растворению при 0.35 В в течение 90 мин при 700°С. Видно, что за это время перколяционная структура сформировалась, при этом размер пор и связок примерно одинаковый и достигает порядка 700 нм. Коалесценция как в образцах с 33% марганца не происходит. В табл. 1 приведен химический состав после эксперимента, видно, что марганец удалился до 13 мас. %.



Рис. 6. Изображения РЭМ образца 1 (33 мас. % Мп), подвергнутого электрохимическому деаллоингу в расплаве NaCl–KCl при температуре 700°C, электродный потенциал – 0.1 В, время выдержки – 90 мин, увеличение ×1000 и ×10000.



Рис. 7. Изображения РЭМ образца 2 (67 мас. % Мп), подвергнутого электрохимическому деаллоингу в расплаве NaCl–KCl при температуре 700°C, электродный потенциал – 0.15 В, время выдержки – 45 мин, увеличение ×10000 и ×40000.

Таким образом, продолжительность процесса, которое необходимо для получения равномерной пористой структуры, приблизительно 1 ч, при меньшем времени порядка 30 мин перколяция не происходит, пористая структура не равномерна. В результате применения высоких температур время получения пористой структуры заметно ниже, чем в случае водных растворах [15], однако размер пор получается в 3–4 раза больше. В качестве перспективы можно отметить понижение температуры деаллоинга за счет использования низкоплавких эвтектик галогенидов щелочных металлов. Также интересно рассмотреть различные составы, в том числе с включением третьего компонента.



Рис. 8. Изображения РЭМ образца 2 (67 мас. % Мп), подвергнутого электрохимическому деаллоингу в расплаве NaCl–KCl при температуре 700°C, электродный потенциал – 0.3 В, время выдержки – 30 мин, увеличение ×5000 и ×50000.



Рис. 9. Изображения РЭМ образца 2 (67 мас. % Мп), подвергнутого электрохимическому деаллоингу в расплаве NaCl–KCl при температуре 700°C, электродный потенциал – 0.35 В, время выдержки – 90 мин, увеличение ×5000 и ×40000.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана возможность электрохимического получения ультрапористого железа в режиме перколяции в эквимиольной смеси NaCl–KCl при температуре рекристализационного отжига сталей $T = 700^{\circ}$ C.

2. Были измерены циклические вольтамперограммы, найдена область потенциалов селективного удаления марганца, интервал выделения составил 0.05–0.2 В; с максимумом на 0.15 В.

3. Найдено, что время выдержки при потенциале 0.1 В составляет около часа для образования характерной взаимно непрерывной перколяционной структуры пор и

лигаментов. Более длительная выдержка приводила к коалесценции металлической фазы железа.

4. Установлено, что при деаллоинге Fe–Mn с содержанием Mn 33 мас. % вытравливание менее благородного металла происходило практически до конца, и ультрапористое железо получалось более равномерным по размеру пор и лигаментов.

Таким образом, сплавы железа и марганца в пропорции 2 : 1 являются перспективными для получения ультрапористого железа с размерами пор микронного размера, а применение жидкосолевого электролита позволяет уменьшить время электрохимического деаллоинга и параллельно провести термообработку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90224.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Stenner C., Shao L.-H., Mameka N., Weissmüller J. // Adv. Funct. Mater. 2016. 26. № 28. P. 5174–5181.
 - https://doi.org/10.1002/adfm.201600938
- 2. Sun S., Chen X., Badwe N., Sieradzki K. // Nat. Mater. 2015. 14. № 9. P. 894–898. https://doi.org/10.1038/nmat4335
- 3. Ian M., Alain K., Jonah E. // Materials Research Society. 2018. **43**. № 1. P. 27–34. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.301
- 4. Zhang J., Li C.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. **41.** № 21. P. 7016–7031. https://doi.org/10.1039/c2cs35210a
- Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. // J. Electrochem. Soc. 2002. 149. № 8. P. 370–377. https://doi.org/10.1149/1.1492288
- 6. Введенский А.В. Термодинамика и кинетика селективного растворения бинарных твердых растворов: дис. д-ра хим. наук. Воронеж. 1994.
- Озеряная И.Н. Особенности коррозии металлов в расплавленных галогенидах и карбонатах. Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее. Наука, 1973.
- 8. Weissmüller J., Sieradzki K. // MRS Bulletin. 2018. **43**. № 1. P. 14–19. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.299
- 9. Masataka H., Mamoru M. // Materials Transactions. 2009. **50**. № 3. P. 431–435. https://doi.org/10.2320/matertrans.MBW200825
- 10. Masataka H., Hiromi N., Toshiyuki F., Masaki T. // J. Phys. Chem. 2010. **114**. № 2. P. 868–873. https://doi.org/10.1021/jp909479m
- 11. Wenjing L., Houyi M., Lihui H., Yi D. // Phys. Chem. 2011. **13**. № 2. P. 5565–5568. https://doi.org/10.1039/c0cp02178d
- Shan S., Jurgen M., Jorg W. // J. Electrochimica Acta. 2018. 285. P. 60–69. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.081
- 13. Junling X., Yan W., Zhonghua Z. // J. Phys. Chem. 2012. **116**. № 9. P. 5689–5699. https://doi.org/10.1021/jp210488t
- 14. Маршаков И.К. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 1988.
- Heiden M., Johnson D., Stanciu L. // Acta Mater. 2016. 103. P. 115–127. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.002

PRODUCTION OF ULTRAPOROUS IRON BY ELECTROCHEMICAL DEALOING OF FERROMANGANESE IN A MELTED EQUIMOL MIXTURE OF SODIUM AND POTASSIUM CHLORIDE

D. A. Rozentsev¹, O. A. Tropin¹, D. S. Renev², N. K. Tkachev¹, V. I. Zhuchkov², O. V. Zayakin²

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia ²Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

The effect of the composition and time of anodic dissolution on the microstructure and morphology of ultraporous iron was studied by electrochemical dealloing (selective anodic dissolution) of iron-manganese alloys in a molten equimolar NaCl–KCl mixture. The possibility of electrochemical production of ultraporous iron in the percolation mode at a temperature of 700°C was established. The region of potentials for selective manganese removal in the indicated equimolar mixture is found. For the formation of a characteristic mutually continuous percolation structure of pores and ligaments, the holding time at a potential of 0.1 V is one hour. When dealing with ferromanganese with a Mn content of 33 wt %, manganese was etched out almost to the end, and ultraporous iron was obtained with more uniform pore and ligament sizes.

Keywords: anodic selective dissolution, dealloing, ferroalloy, chloride melt

REFERENCES

- Stenner C., Shao L.-H., Mameka N., Weissmüller J. // Adv. Funct. Mater. 2016. 26. № 28. P. 5174– 5181. https://doi.org/10.1002/adfm.201600938
- 2. Sun S., Chen X., Badwe N., Sieradzki K. // Nat. Mater. 2015. 14. № 9. P. 894–898. https://doi.org/10.1038/nmat4335
- 3. Ian M., Alain K., Jonah E. // Materials Research Society. 2018. **43**. № 1. P. 27–34. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.301
- 4. Zhang J., Li C.M. // Chem. Soc. Rev. 2012. **41.** № 21. P. 7016–7031. https://doi.org/10.1039/c2cs35210a
- Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. // J. Electrochem. Soc. 2002. 149. № 8. P. 370–377. https://doi.org/10.1149/1.1492288
- 6. Vvedenskiy A.V. Termodinamika i kinetika selektivnogo rastvoreniya binarnykh tverdykh rastvorov [Thermodynamics and kinetics of selective dissolution of binary solid solutions]: Doctor's degree dissertation. Voronezh. 1994. [In Russian].
- Ozeryanaya I.N. Osobennosti korrozii metallov v rasplavlennykh galogenidakh i karbonatakh. Vysokotemperaturnaya korroziya i metody zashchity ot neye [Features of corrosion of metals in molten halides and carbonates. High-temperature corrosion and methods of protection against it]. Nauka, 1973. [In Russian].
- 8. Weissmüller J., Sieradzki K. // MRS Bulletin. 2018. **43**. № 1. P. 14–19. https://doi.org/10.1557/mrs.2017.299
- 9. Masataka H., Mamoru M. // Materials Transactions. 2009. **50**. № 3. P. 431–435. https://doi.org/10.2320/matertrans.MBW200825
- 10. Masataka H., Hiromi N., Toshiyuki F., Masaki T. // J. Phys. Chem. 2010. **114**. № 2. P. 868–873. https://doi.org/10.1021/jp909479m
- 11. Wenjing L., Houyi M., Lihui H., Yi D. // Phys. Chem. 2011. **13**. № 2. P. 5565–5568. https://doi.org/10.1039/c0cp02178d
- Shan S., Jurgen M., Jorg W. // J. Electrochimica Acta. 2018. 285. P. 60–69. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.07.081
- 13. Junling X., Yan W., Zhonghua Z. // J. Phys. Chem. 2012. **116**. № 9. P. 5689–5699. https://doi.org/10.1021/jp210488t
- Marshakov I.K. Anodnoye rastvoreniye i selektivnaya korroziya splavov [Anodic dissolution and selective corrosion of alloys]. Izd-vo Voronezh. gos. un-ta, 1988. [In Russian].
- Heiden, M., Johnson, D., Stanciu, L. // Acta Mater. 2016. 103. P. 115–127. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.10.002

УДК 536.421.4

К ОТБОРУ УСТОЙЧИВОЙ МОДЫ РОСТА ДЕНДРИТНОГО КРИСТАЛЛА В УСЛОВИЯХ КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛОМАССОПЕРЕНОСА

© 2021 г. Л. В. Торопова^{*a*, *}, Д. В. Александров^{*a*}, П. К. Галенко^{*a*}

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия *e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

> Поступила в редакцию 25.10.2019 г. После доработки 21.05.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

Проведено теоретическое исследование квазистационарного процесса устойчивого роста анизотропного дендрита в условиях конвективного тепло- и массопереноса в расплаве. На основе теории морфологической устойчивости и теории микроскопической разрешимости выведено отборное соотношение для скорости роста вершины дендрита и ее диаметра в случае конвективного тепломассопереноса, определяющее устойчивый рост дендритного кристалла с симметрией *n*-ого порядка. Выполнен сравнительный анализ полученного отборного соотношения с теоретической моделью при кондуктивных граничных условиях и экспериментальными данными по кинетике роста дендритов в сплаве $Ti_{45}Al_{55}$.

Ключевые слова: дендриты, тепломассоперенос, критерий отбора, фазовые переходы, конвекция

DOI: 10.31857/S0235010621040095

введение

Хорошо известно, что процессы фазового превращения из жидкого (расплавленного) состояния материала в его твердое состояние определяют свойства и микроструктуру получаемых веществ, а также характеризуют сам процесс перехода, его продолжительность и стадии протекания [1-12]. Дендритный рост из расплавленного переохлажденного состояния вещества является одним из часто встречающихся типов фазовых превращений, протекающих в различных областях науки: от физики конденсированного состояния и материаловедения до процессов получения различных соединений в химической промышленности. Это обуславливает практическую важность изучения различных механизмов роста дендритных кристаллов в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах.

Изучением механизмов устойчивого роста дендритных кристаллов в чистых и бинарных расплавах занимаются уже несколько десятилетий. Одной из важных задач, решенных за это время, стала теория отбора устойчивого режима роста вершины изолированного дендрита в условиях кондуктивного механизма тепло- и массопереноса [13–23], развитая для небольших и умеренных переохлаждений (скоростей роста дендритных кристаллов). Затем эта теория была обобщена на случай быстрого дендритного роста в бинарных расплавах при больших переохлаждениях [24–26]. Однако, обтекание жидкостью дендритных кристаллов может быть настолько интенсивным, что механизм тепломассопереноса станет конвективным [27–29]. Исследованию влияния этого механизма на устойчивый рост дендритных кристаллов посвящена настоящая работа. А именно, в ней проводится исследование устойчивой моды дендритного



Рис. 1. Схема растущего дендритного кристалла во встречном потоке жидкости.

роста при различных кристаллических симметриях и реализации конвективного механизма тепломассопереноса вблизи поверхности растущего дендрита с симметрией *n*-ого порядка.

МОДЕЛЬ РОСТА КРИСТАЛЛА

Рассмотрим процесс роста изолированного дендрита в потоке жидкости, который описывается нелинейной тепло-концентрационной задачей Стефана с подвижной границей фазового перехода [30]. Температура жидкой и твердой фаз *T* и распределение примеси в бинарной системе описываются уравнениями теплопроводности и диффузии, которые записываются в системе координат, движущейся с постоянной скоростью. В этой системе координат дендрит находится в состоянии покоя (рис. 1)

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\vec{w} \cdot \nabla)T = D_T \nabla^2 T, \quad \frac{\partial C}{\partial t} + (w \cdot \nabla)C = D_C \nabla^2 C, \tag{1}$$

где D_T – коэффициент теплопроводности, C – концентрация примеси, D_C – коэффициент диффузии примеси, а \vec{w} – скорость, связанная с пересадкой в подвижную систему отсчета растущего кристалла.

Далее учитываем, что температурное поле на границе фазового перехода (на поверхности дендрита) непрерывно и удовлетворяет соотношению Гиббса–Томсона

$$T = T_l = T_s = T_0 - \frac{Qd(\theta)}{c_p R} - \tilde{\beta}(\theta)\vec{\upsilon} \cdot \vec{n},$$
(2)

где нижние индексы *l* и *s* обозначают температуру с жидкой и твердой стороны границы дендрита, соответственно, T_0 – температура кристаллизации чистого расплава (без примеси), Q – скрытая теплота, выделяемая на единицу объема твердого тела, c_p – удельная теплота, 1/R – локальная кривизна фронта, \vec{v} – скорость межфазной поверхности, \vec{n} – единичный вектор к поверхности дендрита, $d(\theta)$ и $\hat{\beta}(\theta)$ – анизотропная капиллярная длина и анизотропный кинетический коэффициент роста, представленные как [29]

$$d(\theta) = d_0 \left\{ 1 - \alpha_d \cos[4(\theta - \theta_d)] \right\},\tag{3}$$

$$\tilde{\beta}(\theta) = \beta_0 T_Q \left\{ 1 - \alpha_\beta \cos\left[4(\theta - \theta_\beta)\right] \right\},\tag{4}$$

где $T_Q = Q/c_p$, θ – угол между нормалью к границе дендрита и его направлением роста, d_0 и β_0 являются капиллярной и кинетической константами, $\alpha_d \ll 1$ и $\alpha_\beta \ll 1$ – параметры анизотропии, а θ_d и θ_β – углы между направлением роста и направлениями минимальных функций $d(\theta)$ и $\beta(\theta)$.

При существенном конвективном перемешивании расплава вблизи поверхности дендрита скорость его движения зависит от конвективного потока тепла и массы в жидкой фазе. В этом случае граничные условия баланса тепла и массы могут быть записаны, как [22, 28, 31–34]

$$\frac{T_Q}{D_T}\vec{\upsilon}\cdot\vec{n} = \nabla T_s\cdot\vec{n} + \frac{\alpha_h\rho_l c_l u_*}{k_s}(T_i - T_\infty), \quad (1 - k_0)C_i\vec{\upsilon}\cdot\vec{n} = \alpha_m u_*(C_i - C_\infty), \quad (5)$$

где индекс *i* обозначает температуру растворенного вещества на границе дендрита, α_h и α_m являются конвективным коэффициентам тепла и массы, ρ_l и c_l – плотность и удельная теплоемкость жидкой фазы, k_s – коэффициент теплопроводности твердой фазы, T_{∞} и C_{∞} – температура и концентрация вдали от дендрита, а u_* – скорость трения жидкости о межфазную поверхность.

СТАЦИОНАРНЫЕ РЕШЕНИЯ ДЛЯ ПАРАБОЛИЧЕСКИХ ФОРМ

Примем, что дендрит параболической формы растет с постоянной скоростью V вдоль пространственной оси z. Двумерный рост можно описать с помощью специальных параболических координат ξ и η , которые связаны с декартовыми координатами x и z соотношениями (рис. 1)

$$x = \rho \sqrt{\xi \eta},$$

2D:
$$z = \frac{\rho}{2} (\eta - \xi).$$
 (6)

В случае трехмерной геометрии рост кристалла описывается параболоидальными координатами ξ , η , и ϕ , связанными с декартовыми координатами x, y и z соотношениями

$$x = \rho \sqrt{\xi \eta} \cos \phi,$$

3D: $y = \rho \sqrt{\xi \eta} \sin \phi,$ (7)
 $z = \frac{\rho}{2} (\eta - \xi).$

Здесь $\rho/2$ представляет радиус вершины дендрита, а межфазная граница находится при $\eta = 1$.

Проитнегрируем уравнения (1) в координатах (6) и (7). Принимая во внимание граничные условия (5). В результате получим следующие решения задачи в жидкой фазе, зависящие только от η

$$T(\eta) = T_i + (T_{\infty} - T_i) \frac{I_T(\eta)}{I_T(\infty)}, \quad C(\eta) = C_i + (C_{\infty} - C_i) \frac{I_C(\eta)}{I_C(\infty)}, \tag{8}$$

где

$$I_T(\eta) = \int_{1}^{\eta} \frac{\exp\left(-P_g\eta'\right)}{\eta^{\prime j}} d\eta', \quad I_C(\eta) = \int_{1}^{\eta} \frac{\exp\left(-P_C\eta'\right)}{\eta^{\prime j}} d\eta', \tag{9}$$

 $P_g = \rho V/(2D_T)$ представляет собой число Пекле, j = 1/2 и j = 1 в случае двумерного и трехмерного роста соответственно, и

$$T_i = T_{\infty} + \frac{T_Q V k_s}{\alpha_h \rho_l c_l u_* D_T}, \quad C_i = \frac{\alpha_m u_* C_{\infty}}{\alpha_m u_* - (1 - k_0) V}.$$
(10)

ЛИНЕЙНЫЙ АНАЛИЗ УСТОЙЧИВОСТИ

При достаточно малых анизотропиях поверхностного натяжения аналитические решения, описывающие рост дендрита с постоянной скоростью, могут быть найдены в окрестности классических решений параболического дендрита Иванцова [35–37]. Для этого необходимо использовать условие микроскопической разрешимости, представляющее собой интегральное выражение для определения устойчивого режима дендритного роста с заданной симметрией кристаллической решетки, которая учитывает анизотропию преимущественного направления роста кристалла. Это условие принимает следующий вид [14–16]

$$\int_{-\infty}^{\infty} G[X_0(l)] Y_m(l) dl = 0, \quad Y_m(l) = \exp\left[i \int_{0}^{l} k_m(l_1) dl_1\right],$$
(11)

где G – оператор кривизны, $k_m(l)$ – маргинальная мода волнового числа дисперсионного уравнения для возмущений, i – мнимая единица и $X_0(l)$ – континуум решений, ведущих к $k_m(l)$.

Найдем критическое значение волнового числа k_m , воспользовавшись результатами анализа линейной устойчивости в соответствии с теорией работ [13, 16, 30, 38].

Введем локальные декартовы координаты x_c и y_c , связанные с дендритом, которые соответсвенно обозначают тангенциальную и нормальную оси к межфазной поверхности в точке, где вектор нормали к поверхности образует угол θ с осью роста.

Уравнение для температурных $T = T - \overline{T}$ и $C' = C - \overline{C}$ концентрационных возмущений, которые следует из (1) и (2), принимают вид

$$\frac{\partial T'}{\partial t} + \overline{u} \frac{\partial T'}{\partial x_c} + \overline{\upsilon} \frac{\partial T'}{\partial y_c} + \upsilon' \frac{d\overline{T}}{dy_c} = D_T \left(\frac{\partial^2 T'}{\partial x_c^2} + \frac{\partial^2 T'}{\partial y_c^2} \right),$$

$$\frac{\partial C'}{\partial t} + \overline{u} \frac{\partial C'}{\partial x_c} + \overline{\upsilon} \frac{\partial C'}{\partial y_c} + \upsilon' \frac{d\overline{C}}{dy_c} = D_C \left(\frac{\partial^2 C'}{\partial x_c^2} + \frac{\partial^2 C'}{\partial y_c^2} \right),$$
(12)

где $\overline{u} = -V \sin \theta$, $\overline{v} = -V \cos \theta$ [16, 30].

В соответствии с теорией, которая была сформулирована в работах [16, 30], для дендритного роста в ламинарном вынужденном потоке, возмущения полей температуры T' и концентрации C' на поверхности дендрита ξ' можно найти в виде

$$T_{l}' = (T_{l0} + T_{l1}y_{c} + T_{l2}y_{c}^{2})E(t, x_{c}, y_{c}), \quad T_{s}' = (T_{s0} + T_{s1}y_{c} + T_{s2}y_{c}^{2})E(t, x_{c}, y_{c}),$$

$$C' = (C_{0} + C_{1}y_{c} + C_{2}y_{c}^{2})E(t, x_{c}, y_{c}), \quad \xi' = \Sigma \exp(\omega t + ikx_{c}),$$
(13)

где $E(t, x_c, y_c) = \exp(\omega t + ikx_c - \varepsilon ky_c)$, ω и k – частота и волновое число возмущений, параметр ε имеет тот же знак, что и действительная часть k, $\partial \xi' / \partial t = -\upsilon'$, индексы l и sобозначают решения в жидкой и твердой фазах. Здесь T_{lj} , T_{sj} , C_j и Σ представляют собой амплитуды возмущений (j = 0, 1, 2). Подставим теперь (13) в (12) и свяжем коэффициенты амплитуд соотношениями

$$T_{l,s2} = \frac{\omega \Sigma}{4D_T} \frac{dT_{l,s}}{dy_c}, \quad T_{l,s1} = \frac{3\omega \Sigma}{4\varepsilon k D_T} \frac{dT_{l,s}}{dy_c} - \frac{\left[\omega + Vk\left(\varepsilon\cos\theta - i\sin\theta\right)\right]T_{l,s0}}{2\varepsilon k D_T},$$

$$C_2 = \frac{\omega \Sigma}{4D_C} \frac{d\overline{C}}{dy_c}, \quad C_1 = \frac{3\omega \Sigma}{4\varepsilon k D_C} \frac{d\overline{C}}{dy_c} - \frac{\left[\omega + Vk\left(\varepsilon\cos\theta - i\sin\theta\right)\right]C_0}{2\varepsilon k D_C}.$$
(14)

Заметим, что решение (14) переходит к соответствующему выражению в [30, 39] в предельном случае нулевой скорости ламинарного течения, исследованного в [30, 39]. Производные $d\overline{T}_i/dy_c = h_1$ и $d\overline{C}/dy_c = h_2$ на поверхности дендрита, входящие в (14), можно найти из стационарных решений (8)–(10). В этом случае они принимают следующий вид

$$h_{1} = -\frac{2T_{Q}Vk_{s}\exp(-P_{g})}{\rho\alpha_{h}\rho_{l}c_{l}u_{*}D_{T}I_{T}(\infty)}, \quad h_{2} = -\frac{2(1-k_{0})VC_{\infty}\exp(-P_{C})}{\rho[\alpha_{m}u_{*}-(1-k_{0})V]I_{C}(\infty)}.$$
(15)

Теперь, возмущая граничные условия (2) и (5), приходим к следующим условиям для температурных и концентрационных возмущений на поверхности дендрита (при $y_c = 0$)

$$T_{l}' = -(h_{1} + mh_{2})\xi' - mC' - dT_{Q}\frac{\partial^{2}\xi'}{\partial y_{c}^{2}} + \tilde{\beta}\frac{\partial\xi'}{\partial t},$$
(16)

$$T'_{s} = mh_{2}\xi' + mC' + dT_{Q}\frac{\partial^{2}\xi'}{\partial y_{c}^{2}} - \tilde{\beta}\frac{\partial\xi'}{\partial t}, \quad \frac{T_{Q}}{D_{T}}\frac{\partial\xi'}{\partial t} = \frac{\partial T'_{s}}{\partial y_{c}} - 2bh_{1}\xi' - 2bT'_{l}, \quad (17)$$

$$\frac{1-k_0}{\alpha_m u_*} \left(V \cos \theta C' + V \cos \theta h_2 \xi' + C_i \frac{\partial \xi'}{\partial t} \right) + C' + h_2 \xi' = 0, \tag{18}$$

где $b = \alpha_h \rho_l c_l u_* / (2k_s)$.

Подстановка возмущений (13) в граничные условия (16)—(18) приводит к трем уравнениям для амплитуд возмущений T_{l0} , T_{s0} , C_0 и Σ . Далее, приравняв детерминант этой системы к нулю, получим дисперсионное уравнение для функции $\omega(k)$.

Рассмотрим систему координат, движущуюся в направлении нормали к межфазной границе дендрита со скоростью *V* соѕθ. Вследствие вращательной симметрии системы возмущение с волновым числом *k* возрастает со скоростью $\omega(k)$. Однако если начало системы координат движется вдоль оси *z* с постоянной скоростью *V*, то скорость роста возмущения принимает вид $\omega(k) - iVk\sin\theta$ вследствие наличия тангенциальной скорости в новой системе координат *V*sinθ [16]. Поэтому, делая замену $\omega(k)$ на $-iVk\sin\theta$ на кривой нейтральной устойчивости (где ω обращается в нуль) и полагая $\varepsilon = -1$, а также заменяя *i* на -i [3, 16, 30, 38], получим следующее уравнение для маргинальной моды волнового числа $k = k_m$

$$k^{2} + \left(2b - \frac{i\beta V \sin\theta}{d} - \frac{iB \sin\theta}{dA}\right)k - \frac{2bi\beta V \sin\theta}{d} - \frac{iV \sin\theta}{D_{T}d} - \frac{2biB \sin\theta}{dA} = 0,$$
(19)

где

$$A = 1 + \frac{(1 - k_0)V\cos\theta}{\alpha_m u_*}, \quad B = \frac{(1 - k_0)mC_iV}{\alpha_m u_*T_Q}, \quad \beta(\theta) = \frac{\dot{\beta}(\theta)}{T_Q}.$$

КРИТЕРИЙ УСТОЙЧИВОГО РОСТА ВЕРШИНЫ ДЕНДРИТА

Критерий отбора для термически контролируемого роста в однокомпонентной системе

Из уравнения (19) находим следующее выражение для волнового числа

$$k = -b\sqrt{1 + \frac{iqV\sin\theta}{bd}} - b + \frac{i\beta V\sin\theta}{2d},$$
(20)

где $\alpha_{\beta} \ll 1$; скорость роста *V* по порядку величины не превосходит 10 м/с и $q = \beta_0 + \frac{1}{(bD_T)}$.

Далее подставляем *k* из (20) в условие разрешимости (11) при малых параметрах анизотропии ($\alpha_d \ll 1$ и $\alpha_\beta \ll 1$) и нулевом угле между направлением роста и минимумом поверхностной энергии ($\theta_d = 0$)

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\phi G \left[X_0 \left(\eta \left(\phi \right) \right) \right] \exp \left\{ \int_{1/\sqrt{2\alpha_d}}^{\phi} \left[\sqrt{\frac{2^{3/n} \rho^2 bq V \alpha_d^{5/n} A^{5/n} (\phi^{(n+1)/2} - \tilde{\tau} \phi(\phi^{(n/2} - 1)))}{d_0 (1 - \phi^{(n/2})}} + \frac{\rho A_n^{2/n}}{2^{(3n+4)/4}} \sqrt{\alpha_d} \alpha_d^{(n-4)/2n} d_0 \left(2^{(3n+7)/4} \alpha_d^{(n+1)/2n} A_n^{1/n} b d_0 \sqrt{\phi'} + 2^{3n/4} \beta_0 V \alpha_\beta \right) \right] d\phi' \right\},$$
(21)

где введены следующие обозначения (см. также [14, 16, 19, 30])

$$\tilde{\tau} = \tau A_n^{1/n} \alpha_d^{\frac{(n-1)(n-4)}{4n}}, \quad \tau = \frac{2^{3/4} \alpha_d^{(5-n)/4} b d_0}{qV}$$

Отборное соотношение (21) может быть вычислено в соответствии с предыдущей теорией, развитой в работах [14, 16, 19, 30, 38]. Необходимо отметить два главных вклада в этот интеграл: вклад от петли и вклад от стационарных фазовых точек.

Первый вклад может быть рассчитан между расстоянием $\sim \tau^{2/3}$ (расстояние между стационарными фазовыми точками) на пересечении резкой траектории спуска и вещественной оси и ф' ~ 1 . Это условие приводит к осциллирующему фактору экспоненциально малой величины интеграла

$$\cos\left[A_{1}\sqrt{\frac{\rho^{2}\alpha_{d}^{5/n}A_{n}^{5/n}D_{T}bqV}{d_{0}}}\left(1+B_{1}\tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)+\frac{2a_{1}}{3}\tilde{\tau}^{\frac{3}{n-1}}+a_{2}\tilde{\tau}^{\frac{2}{n-1}}\right],$$

$$a_{1}=2^{5/4}A_{n}^{3/n}\alpha_{d}^{3/n}\rho b, \quad a_{2}=\frac{\alpha_{\beta}A_{n}^{2/n}\rho\beta_{0}V}{\sqrt{2}d_{0}\alpha_{d}^{\frac{n-2}{n}}}.$$
(22)

Вклад от стационарных фазовых точек имеет следующую осциллирующую часть

$$\cos\left[A_{2}\sqrt{\frac{\rho^{2}\alpha_{d}^{5/n}A_{n}^{5/n}D_{T}bqV}{d_{0}}}\left(1+B_{2}\tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)+\frac{2a_{1}\left(1-\tilde{\tau}^{\frac{3}{n-1}}\right)}{3}+a_{2}\left(1-\tilde{\tau}^{\frac{2}{n-1}}\right)\right].$$
(23)

Здесь A_1, A_2, B_1 и B_2 – константы. Зануление суммы вкладов (22) и (23) определяет критерий отбора для термо-контролируемого дендритного роста с симметрией *n*-ого порядка в виде

$$\sigma^{*} = \frac{\sigma_{0} \alpha_{d}^{5/n} A_{n}^{5/n} \left(1 + b D_{T} \beta_{0}\right) \left(1 + \mu \tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)^{2}}{\left[1 + \nu \left(\alpha_{d}^{3/n} A_{n}^{3/n} \rho b + \frac{3 \alpha_{d}^{1/4} A_{n}^{2/n} \rho \beta_{0} V}{2^{5/4} d_{0}}\right)\right]^{2}},$$
(24)

где σ_0 , μ и ν представляют собой константы.

Стоит отметить важный момент, что v можно определить из предельного случая высоких скоростей роста кристалла в кинетическом режиме. Таким образом, полагая $b \rightarrow 0$, $\tilde{\tau} \rightarrow 0$ и $\rho\beta_0 V/d_0 \ge 1$, приходим к следующему выражению из (24)

$$\sigma^* = \frac{2^{11/2} \sigma_0 \alpha_d^{5/4} d_0^2 \alpha_d^{\frac{2(n-2)}{n}}}{36 \nu^2 \beta_0^2 \alpha_\beta^2 D_T^2 P_g^2}, \quad P_g = \frac{\rho V}{2D_T}.$$
(25)

Критерий отбора, ранее полученный для роста дендрита в вынужденном ламинарном потоке [уравнение (29) в [19]] в том же пределе принимает вид

$$\sigma^* = \frac{\sigma_0 \alpha_d^{3/4} d_0^2}{\gamma \beta_0^2 D_T^2 P_g^2}, \quad \gamma = \frac{400 \sigma_0}{3}.$$
 (26)

Объединяя выражения (25) и (26), получим

$$v^2 = \frac{\sqrt{2}}{9}a_1^2\sigma_0^2.$$

Таким образом, критерий отбора (24) содержит две константы σ_0 и μ , которые могут быть определены из экспериментальных данных или моделирования фазовым полем [5, 40, 41].

Критерий отбора для термохимического роста

Для определения критерия отбора для двухкомпонентного сплава рассмотрим два разных случая. Первый случай относится к очень разбавленным системам, в которых $\beta_1 = \beta_0 + mC_i(1 - k_0)/(T_Q\alpha_s u_*) \ll \sqrt{d_0/(VD_T)}$ или $\beta_1 \ll bd_0/V$ и $A \sim 1$ (последняя оценка следует из граничного условия (5). В этом пределе волновое число k маргинального режима возьмем из выражения (20), где β_0 заменим на $\beta_0 + mC_i(1 - k_0)/(T_Q\alpha_s u_*)$. Критерий устойчивости можно получить аналогично критерию для однокомпонентных систем. В этом случае масштабный фактор σ^* принимает вид (24), где полагаем β_1 вместо β_0 и получаем

$$\sigma^{*} = \frac{\sigma_{0} \alpha_{d}^{5/n} A_{n}^{5/n} (1 + bD_{T}\beta_{1}) \left(1 + \mu \tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)^{2}}{\left[1 + \nu \left(\alpha_{d}^{3/n} A_{n}^{3/n} \rho b + \frac{3\alpha_{d}^{1/4} A_{n}^{2/n} \rho \beta_{1} V}{2^{5/4} d_{0}}\right)\right]^{2}}, \quad \tilde{\tau} = \tau \frac{\alpha_{d}^{1/n} A_{n}^{1/n} \rho b^{2} d_{0}}{2^{\frac{1}{4}} P_{g} (1 + bD_{T}\beta_{1})}.$$
(27)

Предел применимости этого критерия $\beta_1 \ll \sqrt{d_0/(VD_T)}$ или $\beta_1 \ll bd_0/V$.

Волновое число во втором предельном случае $\beta_1 \ge b d_0/V$ может быть найдено из уравнения

$$k = \frac{i\beta V \sin \theta}{d}.$$
 (28)

Подставляя k из (28) в условие разрешимости (11), получим

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\varphi G \left[X_0 \left(\eta \left(\varphi \right) \right) \right] \exp \left\{ \left(\frac{\sqrt{2} \rho V \beta_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n}}{d_0} \int_{1/\sqrt{2\alpha_d}}^{\varphi} \frac{\varphi'^{n/2} d\varphi'}{\varphi'^{n/2} - 1} \right).$$
(29)

Выражение (29) является доминирующим из-за вклада от петли, который дает осциллирующий множитель экспоненциально малой величины интеграла

$$\cos\left(\frac{A_{3}\rho V\beta_{1}\alpha_{d}^{2/n}A_{n}^{2/n}}{d_{0}}\right),$$
(30)

где A_3 — константа.

Этой функцией можно пренебречь для выбранных значений аргумента. Теперь приравняем последнее выражение к нулю и получаем критерий в следующем виде

$$\sigma^* = \frac{2d_0 D_T}{\rho^2 V} = \frac{2\sigma_0 D_T \beta_1 \alpha_d^{2/n} A_n^{2/n}}{\rho} , \qquad (31)$$

где σ_0 обозначает константу, которая может быть найдена экспериментально или методом моделирования по теории фазового поля. Заметим, что предел применимости критерия (31) $\beta_1 \ge \frac{bd_0}{V}$.

Стоит отметить, что σ^* из уравнения (27), справедливое при $\beta_1 \ll bd_0/V$, стремится к нулю при больших β_1 . С другой стороны, σ^* из (31), полученное в пределе $\beta_1 \gg bd_0/V$, стремится к нулю при малых β_1 . Такое поведение позволяет нам получить единый критерий разрешимости, объединив выражения (27) и (31) при различных β_1 . Следовательно, обобщенный критерий отбора можно записать в виде

$$\sigma^{*}(\rho, V) = \frac{2d_{0}D_{T}}{\rho^{2}V} = \frac{\sigma_{0}\alpha_{d}^{\frac{5}{n}}\alpha_{n}^{\frac{5}{n}}(1+bD_{T}\beta_{1})\left(1+\mu\tilde{\tau}^{\frac{n+5}{2(n-1)}}\right)^{2}}{\left[1+\nu\left(\alpha_{d}^{\frac{3}{n}}\alpha_{n}^{\frac{3}{n}}\rho b + \frac{3\alpha_{d}^{\frac{1}{4}}\alpha_{n}^{\frac{2}{n}}P_{g}\beta_{1}D_{T}}{2^{\frac{1}{4}}d_{0}}\right)\right]^{2}} + \frac{2\sigma_{0}\alpha_{d}^{2/n}A_{n}^{2/n}D_{T}\beta_{1}}{\rho}.$$
(32)

Таким образом, критерий отбора (32) определяет комбинацию между скоростью V и диаметром вершины ρ в случае анизотропного термо-концентрационного дендритного роста с симметрией кристалла *n*-ого порядка при условии конвективного тепло-и массопереноса в жидкости.

БАЛАНС ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ И ТОЧНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ

Выражение для полного переохлаждения $\Delta T = T_m - T_{\infty}$, представляющее собой второе уравнение модели, содержит следующие вклады

$$\Delta T_T = T_i - T_{\infty} = \frac{T_Q V k_S}{\alpha_h \rho_l c_l u_* D_T}, \quad \Delta T_C = m (C_i - C_{l_{\infty}}) = \frac{(1 - k_0) V m C_{l_{\infty}}}{\alpha_m u_* - (1 - k_0) V}, \tag{33}$$

а также $\Delta T_R = 4d_0 T_Q / \rho$ и $\Delta T_K = V / \mu_k$ ($R = \rho/2$). Выражения (33) для ΔT_T и ΔT_C являются независимыми от ρ . Принимая во внимание, что полное переохлаждение $\Delta T = T_m - T_{\infty}$ является постоянной величиной, выразим явную функцию $\rho(V)$ в виде

$$\rho(V) = \frac{4d_0 T_Q}{\Delta T - \Delta T_T(V) - \Delta T_C(V) - V/\mu_k}.$$
(34)

Теперь, подставляя $\rho(V)$ из (34) в (32), получим неявное уравнение для скорости роста дендрита V в виде

$$\frac{\rho^2(V)V}{2d_0 D_T} \sigma^*(\rho(V), V) = 1.$$
(35)

где $\sigma^*(\rho(V), V)$ обозначает правую часть уравнения (32) после замены $\rho(V)$ из выражения (34).

Таким образом, соотношения (34) и (35) представляют собой точное аналитическое решение в случае конвективного тепло- и массопереноса, определяющего устойчивый рост дендритного кристалла.

ВЛИЯНИЕ КОНВЕКТИВНОГО ПОТОКА НА ЗАТВЕРДЕВАНИЕ РАСПЛАВА Ті45Al55

Решение системы двух уравнений для критерия отбора (32) и баланса переохлаждения (35) определяет два параметра: скорость роста V и радиус дендрита $\rho/2$ при заданном переохлаждении ΔT . Полученное решение сравнивается с теоретической моделью при кондуктивных граничных условиях [8] и экспериментальными данными, полученными при затвердевании кристаллов в сплаве Ti₄₅Al₅₅.

Действительно, теоретические предсказания [8] демонстрируют хорошее соответствие с данными эксперимента [42]. Однако, при малых значениях скоростей роста интервалы ошибок экспериментальных данных не захватывают теоретическую кривую, рассчитанную для средних скоростей потока U = 0.5 и 0.75 м/с. Это объясняется тем, что при таких интенсивных скоростях возможен переход от ламинарного течения к турбулентному в левитирующих каплях. В этом случае модель [8] становится неприменимой из-за турбулентного характера течения, и, как следствие, для теоретического описания необходимо использовать модель с конвективными граничными условиями, заданную системой уравнений (32)–(35).

Рисунок 2 иллюстрирует сравнение теоретической модели при кондуктивных и конвективных граничных условиях с экспериментальными данными по кинетике роста дендритов в расплаве $Ti_{45}Al_{55}$. Видно, что модель с неподвижным расплавом (нулевая скорость набегающего потока, U = 0 м/с) не описывает данные эксперимента [8, 42]. Модель с кондуктивными граничными условиями и набегающим потоком со скоростью, представляющей верхний предел ламинарного течения, согласуется с нижним пределом измерений. Таким образом, кондуктивные граничные условия не точно описывают эксперимент в пределе низких скоростей.

Отметим, что включение конвективных граничных условий в модель дендритного роста позволяет описать теоретические данные [42] в пределах погрешности экспери-



Рис. 2. Сравнение теоретической модели с экспериментальными данными по кинетике роста дендритов в сплаве $Ti_{45}Al_{55}$. Данные измерений, выполненных при кондуктивных граничных условиях в отсутствии конвекции, U = 0, и при конвективном потоке со средней скоростью U = 0.5 м/с, описаны в работе [8]. Данные измерений, выполненных при конвективных граничных условиях, описаны теоретической моделью (32)–(35), а параметры системы, принятые при расчетах, приведены в табл. 1. Экспериментальные данные (точки) из работы Хартманна и др. [42] рассчитаны при конвективных граничных условиях для малых значений скоростей потока. Интервалы ошибки показывают погрешность в экспериментальных измерениях скорости роста кристаллов, выполненных высокоскоростной камерой в каплях, обработанных в установке ЭМЛ.

ментальных измерений скорости роста кристаллов. Можно предположить, что характер течения в левитирующих каплях становится турбулентным, а на вершинах растущих дендритов завихрение потока вызывает процессы переноса тепла и массы конвективного типа. Эта особенность позволяет описать экспериментальные данные в пределах низких скоростей роста дендритов в сплаве Ti₄₅Al₅₅ [42].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе развито теоретическое описание устойчивого роста дендритных кристаллов в переохлажденных бинарных расплавах в условиях конвективного тепло- и массопереноса вблизи границы фазового перехода. Выведен критерий отбора устойчивого режима роста при кристаллической симметрии *n*-го порядка. Сформулирована система, состоящая из баланса переохлаждений и критерия отбора, позволяющая определить зависимости скорости роста вершины дендрита и ее диаметра от переохлаждения расплава. Проведенное сравнение теории с затвердеванием расплава Ti₄₅Al₅₅ показало, что выведенные теоретические зависимости описывают экспериментальные данные в области малых переохлаждений жидкости, когда на вершинах растущих дендритов в левитирующих каплях завихрение потока вызывает процессы переноса тепла и массы конвективного типа.

Параметр	Обозначение	Величина	Ед. измерения
Постоянная отбора	σ_0	_	1.17
Капиллярная постоянная	d_0	М	$9.28 \cdot 10^{-10}$
Коэффициент температуропроводности	D_T	м ² /с	$2.5 \cdot 10^{-6}$
Плотность жидкости	ρ_l	кг/м ³	$2.46 \cdot 10^{3}$
Коэффициент распределения примеси	k_0	—	0.86
Номинальная концентрация	$C_{l^{\infty}}$	ат. %	55
Параметр анизотропии	α_d	—	0.3
Постоянная кинетического роста	β_0	с/м	$1.88 \cdot 10^{-2}$
Параметр отбора	μ	—	10^{-3}
Наклон линии ликвидус	т	К/ат. %	8.78
Теплоемкость	c_l	Дж/(кг · К)	1237
Параметр устойчивости	b	M^{-1}	$1.04\cdot 10^6$
Конвективный коэффициент теплоты	α_h	—	3.55
Скорость трения	И*	м/с	4
Переохлаждение	T_Q	К	272.64
Кристаллическая теплопроводность	k_S	Вт/(м ⋅ К)	29.22

Таблица 1. Материальные и расчетные параметры для роста дендритов в сплаве $Ti_{45}Al_{55}$

В дальнейшем представляет интерес объединение теории дендритного роста с теорией зарождения и эволюции полидисперсного ансамбля кристаллов в переохлажденной области фазового перехода — двухфазной зоне. Такие исследования можно осуществить в духе ранее предложенных теоретических подходов [43–50].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 16-11-10095).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification 3rd ed. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ., 1989.
- Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable Solids from Undercooled Melts. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K., Herlach D.M. Selection criterion for the growing dendritic tip in a non-isothermal binary system under forced convective flow // J. Cryst. Growth. 2010. 312. P. 2122–2127.
- 4. Chalmers B. Physical Metallurgy. N.Y.: Wiley, 1959.
- Gao J., Han M., Kao A., Pericleous K., Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendritic growth velocities in an undercooled melt of pure nickel under static magnetic fields: A test of theory with convection // Acta Materialia. 2016. 103. P. 184–191.
- Galenko P.K., Alexandrov D.V. From atomistic interfaces to dendritic patterns // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. P. 20170210.
- Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. Heterogeneous materials: metastable and non-ergodic internal structures // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. 377. P. 20180353.
- Galenko P.K., Danilov D.A., Reuther K., Alexandrov D.V., Rettenmayr M., Herlach D.M. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy // J. Cryst. Growth. 2017. 457. P. 349–355.

- 9. Gusakova O.V., Galenko P.K., Shepelevich V.G., Alexandrov D.V., Rettenmayr M. Diffusionless (chemically partitionless) crystallization and subsequent decomposition of supersaturated solid solutions in Sn–Bi eutectic alloy // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. **377**. P. 20180204.
- Mohan D., Phanikumar G. Experimental and modelling studies for solidification of undercooled Ni–Fe–Si alloys // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. 377. P. 20180208.
- Gomez H., Bures M., Moure A. A review on computational modelling of phase-transition problems // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. 377. P. 20180203.
- Kessler D.A., Koplik J., Levine H. Pattern selection in fingered growth phenomena // Adv. Phys. 1988. 37. P. 255–339.
- Langer J.S., Hong D.C. Solvability conditions for dendritic growth in the boundary-layer model with capillary anisotropy // Phys. Rev. A. 1986. 34. P. 1462–1471.
- 14. Pelcé P. (Ed.) Dynamics of Curved Fronts // Boston: Academic Press. 1988.
- 15. Pelce P., Bensimon D. Theory of dendrite dynamics // Nucl. Phys. B. 1987. 2. P. 259–270.
- Bouissou Ph., Pelcé P. Effect of a forced flow on dendritic growth // Phys. Rev. A. 1989. 40. P. 6673–6680.
- Ben Amar M., Pelcé P. Impurity effect on dendritic growth // Phys. Rev. A. 1989. 39. P. 4263–4269.
- Brener E., Mel'nikov V.I. Pattern selection in two-dimensional dendritic growth // Adv. Phys. 1991. 40. P. 53–97.
- 19. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Thermo-solutal and kinetic regimes of an anisotropic dendrite growing under forced convective flow // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. **17**. P. 19149–19161.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendritic growth with the six-fold symmetry: Theoretical predictions and experimental verification // J. Phys. Chem. Solids. 2017. 108. P. 98–103.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode of dendritic growth with n-fold symmetry in the presence of a forced flow // EPL. 2017. 119. P. 16001.
- Brener E.A. Effects of surface energy and kinetics on the growth of needle-like dendrites // J. Cryst. Growth. 1990. 90. P. 165–170.
- Brener E.A. Pattern formation in three-dimensional dendritic growth // Physica A. 1999. 263. P. 338–344.
- 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.
- 25. Alexandrov D.V., Danilov D.A., Galenko P.K. Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. **101**. P. 789–799.
- 26. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selection criterion of stable mode of dendritic growth with n-fold symmetry at arbitrary Peclet numbers with a forced convection // Proceedings of IUTAM Symposium on Recent Advances in Moving Boundary Problems in Mechanics. Berlin. 2019. P. 203–215.
- McPhee M.G., Maykut G.A., Morison J.H. Dynamics and thermodynamics of the ice/upper ocean system in the marginal ice zone of the Greenland Sea // J. Geophys. Res. 1987. 92. P. 7017– 7031.
- Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. To the theory of underwater ice evolution, or nonlinear dynamics of "false bottoms" // Int. J. Heat Mass Trans. 2008. 51. P. 5204–5208.
- 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.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendrite growth under forced convection: analysis methods and experimental tests // Phys. Usp. 2014. 57. P. 771–786.
- McPhee M.G., Maykut G.A., Morison J.H. Dynamics and thermodynamics of the ice/upper ocean system in the marginal ice zone of the greenland sea // J. Geophys. Res. 1987. 92. P. 7017– 7031.
- Notz D., McPhee M.G., Worster M.G., Maykut G.A., Schlünzen K.H., E.H. Impact of underwater-ice evolution on arctic summer sea ice // J. Geophys. Res. 2003. 108. P. 3223.
- 33. 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 Trans. 2011. 54. P. 1144–1149.
- Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. Sea ice dynamics induced by external stochastic fluctuations // Pure Appl. Geophys. 2013. 170. P. 2273–2282.
- 35. Ivantsov G.P. Temeprature field around spherical, cylinder and needle-like dendrite growing in supercooled melt // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1947. **58.** № 4. P. 567–569.
- 36. Ivantsov G.P. On a growth of spherical and needle-like crystals of a binary alloy // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. 83. № 4. P. 573–575.
- Ivantsov G.P. Thermal and diffusional processes during crystal growth // Growth of Crystals. 1961.
 P. 75–84.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selection criterion of stable dendritic growth at arbitrary Péclet numbers with convection // Phys. Rev. E. 2013. 87. P. 062403.

- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selection criterion for the growing dendritic tip at the inner core boundary // J. Phys. A: Math. Theor. 2013. 46. P. 195101.
- Jeong J.-H., Goldenfeld N., Dantzig J.A. Phase field model for three-dimensional dendritic growth with fluid flow // Phys. Rev. E. 2001. 64. P. 041602.
- Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. Phase-field simulations of dendritic crystal growth in a forced flow // Phys. Rev. E. 2001. 63. P. 061601.
- Hartmann H., Galenko P.K., Holland-Moritz D., Kolbe M., Herlach D.M., Shuleshova O. Nonequilibrium solidification in undercooled Ti₄₅Al₅₅ melts // J. Appl. Phys. 2008. 103. P. 073509.
- Alexandrov D.V. On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // Phys. Lett. A. 2014. 378. P. 1501–1504.
- Barlow D.A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to insulin crystallization // J. Cryst. Growth. 2017. 470. P. 8–14.
- 45. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth kinetics during solidification: The role of crystallite withdrawal rate and external heat and mass sources // Chem. Eng. Sci. 2014. **117**. P. 156–160.
- 46. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. A complete analytical solution of the Fokker-Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. **376.** № 2113. P. 20170327.
- 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.
- 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.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. 55. P. 3196– 3204.
- 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.

ON THE SELECTION OF STABLE DENDRITIC GROWTH MODE IN CONDITIONS OF CONVECTIVE HEAT AND MASS TRANSFER

L. V. Toropova¹, D. V. Alexandrov¹, P. K. Galenko¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A theoretical study of the quasistationary process of stable growth of anisotropic dendrite under the conditions of convective heat and mass transfer in the melt was carried out. Based on the theory of morphological stability and the theory of microscopic solvability, a selection criterion is derived for the growth rate of the dendrite tip and its diameter in the case of convective heat and mass transfer, which determines the stable growth of a dendritic crystal with n-fold symmetry. A comparative analysis of the obtained selection criterion with the theoretical model under conductive boundary conditions and experimental data on the kinetics of dendrite growth in the Ti₄₅Al₅₅ alloy is performed.

Keywords: dendrites, heat and mass transfer, selection criterion, phase transitions, convection

REFERENCES

- 1. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification 3rd ed. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ., 1989.
- Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable Solids from Undercooled Melts. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- 3. Alexandrov D.V., Galenko P.K., Herlach D.M. Selection criterion for the growing dendritic tip in a non-isothermal binary system under forced convective flow // J. Cryst. Growth. 2010. **312.** P. 2122–2127.
- 4. Chalmers B. Physical Metallurgy. N.Y.: Wiley, 1959.
- Gao J., Han M., Kao A., Pericleous K., Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendritic growth velocities in an undercooled melt of pure nickel under static magnetic fields: A test of theory with convection // Acta Materialia. 2016. 103. P. 184–191.
- Galenko P.K., Alexandrov D.V. From atomistic interfaces to dendritic patterns // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. P. 20170210.
- 7. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. Heterogeneous materials: metastable and non-ergodic internal structures // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. **377**. P. 20180353.

- Galenko P.K., Danilov D.A., Reuther K., Alexandrov D.V., Rettenmayr M., Herlach D.M. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy // J. Cryst. Growth. 2017. 457. P. 349–355.
- 9. Gusakova O.V., Galenko P.K., Shepelevich V.G., Alexandrov D.V., Rettenmayr M. Diffusionless (chemically partitionless) crystallization and subsequent decomposition of supersaturated solid solutions in Sn–Bi eutectic alloy // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. **377**. P. 20180204.
- 10. Mohan D., Phanikumar G. Experimental and modelling studies for solidification of undercooled Ni–Fe–Si alloys // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. **377**. P. 20180208.
- Gomez H., Bures M., Moure A. A review on computational modelling of phase-transition problems // Phil. Trans. R. Soc. A. 2019. 377. P. 20180203.
- Kessler D.A., Koplik J., Levine H. Pattern selection in fingered growth phenomena // Adv. Phys. 1988. 37. P. 255–339.
- Langer J.S., Hong D.C. Solvability conditions for dendritic growth in the boundary-layer model with capillary anisotropy // Phys. Rev. A. 1986. 34. P. 1462–1471.
- 14. Pelcé P. (Ed.) Dynamics of Curved Fronts // Boston: Academic Press. 1988.
- 15. Pelce P., Bensimon D. Theory of dendrite dynamics // Nucl. Phys. B. 1987. 2. P. 259-270.
- Bouissou Ph., Pelcé P. Effect of a forced flow on dendritic growth // Phys. Rev. A. 1989. 40. P. 6673–6680.
- 17. Ben Amar M., Pelcé P. Impurity effect on dendritic growth // Phys. Rev. A. 1989. 39. P. 4263–4269.
- Brener E., Mel'nikov V.I. Pattern selection in two-dimensional dendritic growth // Adv. Phys. 1991. 40. P. 53–97.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Thermo-solutal and kinetic regimes of an anisotropic dendrite growing under forced convective flow // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. 17. P. 19149–19161.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendritic growth with the six-fold symmetry: Theoretical predictions and experimental verification // J. Phys. Chem. Solids. 2017. 108. P. 98–103.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode of dendritic growth with n-fold symmetry in the presence of a forced flow // EPL. 2017. 119. P. 16001.
- Brener E.A. Effects of surface energy and kinetics on the growth of needle-like dendrites // J. Cryst. Growth. 1990. 90. P. 165–170.
- Brener E.A. Pattern formation in three-dimensional dendritic growth // Physica A. 1999. 263. P. 338–344.
- 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.
- Alexandrov D.V., Danilov D.A., Galenko P.K. Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. 101. P. 789–799.
- 26. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selection criterion of stable mode of dendritic growth with n-fold symmetry at arbitrary Peclet numbers with a forced convection // Proceedings of IUTAM Symposium on Recent Advances in Moving Boundary Problems in Mechanics. Berlin. 2019. P. 203–215.
- McPhee M.G., Maykut G.A., Morison J.H. Dynamics and thermodynamics of the ice/upper ocean system in the marginal ice zone of the Greenland Sea // J. Geophys. Res. 1987. 92. P. 7017– 7031.
- Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. To the theory of underwater ice evolution, or nonlinear dynamics of "false bottoms" // Int. J. Heat Mass Trans. 2008. 51. P. 5204–5208.
- 29. 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.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Dendrite growth under forced convection: analysis methods and experimental tests // Phys. Usp. 2014. 57. P. 771–786.
- McPhee M.G., Maykut G.A., Morison J.H. Dynamics and thermodynamics of the ice/upper ocean system in the marginal ice zone of the greenland sea // J. Geophys. Res. 1987. 92. P. 7017– 7031.
- Notz D., McPhee M.G., Worster M.G., Maykut G.A., Schlünzen K.H., E.H. Impact of underwater-ice evolution on arctic summer sea ice // J. Geophys. Res. 2003. 108. P. 3223.
- 33. 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 Trans. 2011. 54. P. 1144–1149.
- Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. Sea ice dynamics induced by external stochastic fluctuations // Pure Appl. Geophys. 2013. 170. P. 2273–2282.
- 35. Ivantsov G.P. Temeprature field around spherical, cylinder and needle-like dendrite growing in supercooled melt // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1947. **58.** № 4. P. 567–569.
- 36. Ivantsov G.P. On a growth of spherical and needle-like crystals of a binary alloy // Dokl. Akad. Nauk SSSR. 1952. 83. № 4. P. 573–575.
- 37. Ivantsov G.P. Thermal and diffusional processes during crystal growth // Growth of Crystals. 1961.
 3. P. 75–84.

- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selection criterion of stable dendritic growth at arbitrary Péclet numbers with convection // Phys. Rev. E. 2013. 87. P. 062403.
- Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selection criterion for the growing dendritic tip at the inner core boundary // J. Phys. A: Math. Theor. 2013. 46. P. 195101.
- Jeong J.-H., Goldenfeld N., Dantzig J.A. Phase field model for three-dimensional dendritic growth with fluid flow // Phys. Rev. E. 2001. 64. P. 041602.
- Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. Phase-field simulations of dendritic crystal growth in a forced flow // Phys. Rev. E. 2001. 63. P. 061601.
- Hartmann H., Galenko P.K., Holland-Moritz D., Kolbe M., Herlach D.M., Shuleshova O. Nonequilibrium solidification in undercooled Ti₄₅Al₅₅ melts // J. Appl. Phys. 2008. 103. P. 073509.
- Alexandrov D.V. On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // Phys. Lett. A. 2014. 378. P. 1501–1504.
- Barlow D.A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to insulin crystallization // J. Cryst. Growth. 2017. 470. P. 8–14.
- 45. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth kinetics during solidification: The role of crystallite withdrawal rate and external heat and mass sources // Chem. Eng. Sci. 2014. **117**. P. 156–160.
- 46. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. A complete analytical solution of the Fokker-Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. **376.** № 2113. P. 20170327.
- 47. 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.
- 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.
- Alexandrov D.V., Malygin A.P. Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. 55. P. 3196– 3204.
- 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.

УДК 544.18

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ИОНОВ РЗМ ВО ФТОРИДНЫХ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. И. А. Бабина^{*a*}, *, Б. С. Воронцов^{*b*}, **, В. В. Москвин^{*b*}, А. О. Бабин^{*a*}

^аЮжно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

^bКурганский государственный университет, Курган, Россия

*e-mail: babina_inga@mail.ru **e-mail: fizika@kgsu.ru

Поступила в редакцию 02.03.2021 г. После доработки 31.03.2021 г. Принята к публикации 04.04.2021 г.

Фторидные солевые расплавы применяются во многих металлургических процессах и технологиях. Известно, что даже очень небольшие добавки редкоземельных металлов (РЗМ) существенно изменяют их структурно-чувствительные свойства. Обсуждаются возможные механизмы такого влияния и различные модели участия ионов РЗМ в структурообразовании фторидных расплавов. Методами молекулярной механики и квантовой химии подтверждена возможность образования ионами РЗМ комплексов состава LnF₆Me₁₄ (Ln – La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; Me – Li, Na, K, Cs) во фторидных солевых расплавах. Подобный состав в литературе постулирован на основе интерпретации спектральных данных и гипотезы о близости структур фторидных солей в жидком и твердом состояниях при высоких температурах. Приведены полученные в расчетах с силовым полем ММ+ данные о геометрическом строении молекулярных моделей подобных комплексов в области минимумов поверхности потенциальной энергии. Выявлено три различных по геометрическому строению типа структур. Показана возможность формирования самосогласованной электронной подсистемы в моделях с оптимизированной геометрией. Проанализированы особенности плотности электронных состояний в валентном и SPARKLE приближениях. Показано, что электронные уровни координируемых ионами РЗМ атомов щелочных металлов существенно влияют на плотность электронных состояний основы комплекса, что свидетельствует о перспективности полученных моделей для последующего исследования спектральных свойств. Предложенный подход, который начинается с построения молекулярных моделей комплексов на основе РЗМ и завершается расчетом различного рода спектральных характеристик, связанных с электронной структурой и геометрией этих комплексов, является альтернативным традиционному пути от свойств к структуре.

Ключевые слова: молекулярные модели комплексов, модельный эксперимент, фторидные расплавы ионов, спектральные характеристики, электронная структура

DOI: 10.31857/S0235010621040022

ВВЕДЕНИЕ

Систематические исследования спектральных характеристик расплавов хлоридов, фторидов, бромидов и нитридов щелочных металлов с малыми добавками оксидов редкоземельных металлов [1–4] позволили достаточно обосновано предположить образование в них комплексов на основе ионов РЗМ.



Рис. 1. Схема комплекса на основе иона церия.

Более того, на основе анализа зависимостей параметров спектров от состава и термодинамических условий [5–7] предложен и состав этих комплексов, включая вторую координационную сферу. Предполагается, что в расплаве сохраняются фрагменты кристаллов со структурой эльпасолита [8]. Схематично пример такого фрагмента, образованного ионом церия, показан на рис. 1.

Следует отметить, что при таком подходе предполагаемые модели структуры являются чисто гипотетическими, не содержащими конкретных геометрических параметров.

Целью настоящей работы является разработка альтернативного подхода, который начинается с построения молекулярных моделей комплексов на основе P3M и завершается расчетом различного рода спектральных характеристик, связанных с электронной структурой и геометрией этих комплексов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Сложность реализации поставленной задачи обусловлена спецификой элементов P3M. Имеющиеся стандартные комплексы квантово-химических программ [9–12] не позволяют полностью реализовать намеченную последовательность модельного эксперимента. В программах, реализующих неэмпирические расчеты и позволяющих рассчитывать электронные спектры в УФ и видимой областях, отсутствуют базисные наборы для атомов P3M. Полуэмпирические методы также не решают проблемы, т.к. только в одном методе PM-7 программы МОРАС имеются наборы параметров для атомов P3M. Однако их применение позволяет лишь получить модель с оптимальными геометрическими параметрами, и не дает возможности, необходимого детального исследования электронной структуры.

МЕТОДИКА

В связи со сказанным, реализация намеченной программы разбита на этапы и начата с построения молекулярных моделей, нахождения для них равновесных конфигураций, соответствующих минимуму ППЭ (поверхность потенциальной энергии), и определения на этих моделях геометрических характеристик комплексов РЗМ различного состава.

Построение модели методом молекулярной механики включает следующие этапы:

1. Графическое представление гипотетической молекулярной структуры произвольной стехиометрии и с произвольными геометрическими параметрами — длинами связей, углами между связями и пространственными углами (пробная геометрия).

2. Запись информации об этой структуре в одном из форматов, используемых в квантовохимических программах.

3. С использованием какого-либо силового поля (мы брали стандартные силовые поля, хорошо зарекомендовавшие себя в практике молекулярной механики) проводится варьирование геометрических характеристик и взаимного расположение атомов в поисках устойчивой конфигурации. Такая конфигурация либо находится, и происходит оптимизация геометрии, либо нет, и тогда модель распадается на отдельные атомы или фрагменты.

Фрагменты структуры расплава, которыми являются построенные нами модели комплексов на основе P3M, дают определяемый их геометрией и электронной структурой локальный вклад в суммарную плотность состояний. Электронные переходы атомов P3M зависят от структуры ближнего порядка, что проявится в положении и форме спектральных линий. Кроме того, квантово-химический эксперимент позволяет учесть окружение локальной модели, например, вписав ее в континуум фторидной соли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модели молекулярной механики

Представленные ниже молекулярно-механические модели построены с использованием графического редактора программы HyperChem [10]. В расчетах были апробированы различные силовые поля. В итоге, наиболее систематично устойчивые модели, сходные по строению с фрагментом, показанным на рис. 1, удалось реализовать в рамках силового поля MM⁺ [13]. Метод MM⁺ учитывает потенциальные поля, формируемые всеми атомами рассчитываемой системы и позволяет гибко модифицировать параметры расчета в зависимости от конкретной задачи, что делает его, с одной стороны, наиболее общим, а с другой – резко увеличивает необходимые ресурсы по сравнению с другими методами молекулярной механики.

В зависимости от пространственного распределения атомов щелочных металлов по отношению к каркасу P3M—F6 модели можно разделить на три группы. Пример первого типа моделей показан на рис. 2. В этих моделях во второй координационной сфере наиболее удалены от центра атомы, лежащие на продолжении связей P3M-фтор. На рис. 2 это атомы Na, входящие в состав связей F—Na, атомы же цезия находятся ближе к центру комплекса.

Нами были апробированы сотни различных вариантов, прежде чем удалось получить первую удачную модель. Это рутинная и нетворческая работа, в связи с этим ее описание опущено и приведен только результат. Молекулярно-динамический расчет не проводился, так как была поставлена задача подтверждения или отрицания комплексов с такой стехиометрией, которая предложена при интерпретации спектральных данных в указанных нами статьях.



Рис. 2. Молекулярная модель, соответствующая комплексу церия, представленному на рис. 1.

В моделях второго типа, пример для которых приведен на рис. 3, более удалены атомы, не входящие в состав направленных связей (помечены два таких атома K).

При этом каркас комплекса $\Pr_6 Li_6$ находится внутри сферы несвязанных атомов. Имеются также комплексы промежуточного характера (в них все атомы щелочных металлов примерно равноудалены от центра комплекса).

Например, в моделях комплексов состава MeF_6Li_{14} все атомы лития примерно равноудалены от центрального атома P3M, т.е. эти модели являются промежуточными по отношению к комплексам первого и второго типов (рис. 4).

Геометрические характеристики построенных моделей приведены в табл. 1. Однако не для всех составов удается построить модели качественно сходные по строению со структурой на рис. 1. Так, например, для комплексов состава $M_{P3M}F_6Na_{14}$ атомы натрия координируются в одной полуплоскости так, как это показано на рис. 5.

Следует отметить тот факт, что, несмотря на кажущуюся симметричность, все модели относятся к точечной группе C_1 .

В качестве приближенной оценки объема и площади поверхности построенных моделей использованы соответствующие величины, полученные при расчете в программе MOPAC-12 в модели COSMO (обычно используется при учете влияния растворителя [14]).

На следующем этапе моделирования в работе сделана попытка раскрытия механизма формирования электронной структуры построенных моделей комплексов РЗМ.

Расчеты в приближении "SPARKLE" для РЗМ и с параметрами РМ7 для остальных атомов

В литературе достаточно подробно описана методика построения и "Sparkle" расчетов молекулярных комплексов лантанидов в составе органики [15]. В МОРАС-12 при выборе химического элемента нужного лантаноида в действительности загружается "overall neutral species", который включает ион с зарядом +3 и три электрона, которые



Рис. 3. Молекулярная модель комплекса $PrF_6Li_6K_8$.



Рис. 4. Модель комплекса PrF₆Li₁₄.

распределяются по орбиталям органической части комплекса. Внутренняя электронная структура иона при этом в расчетах не учитывается. Валентные орбитали атомов РЗМ при этом не включаются в базис для нахождения молекулярных орбиталей в приближении МО ЛКАО. Фактически данное приближение дает мало информации об электронной структуре. Однако в решаемой нами задаче оно дает ответ на вопрос о

Состав комплекса	Длина связи ион РЗМ–F, Å	Длина связи F–Me, Å	Радиус координ. сферы <i>R</i> ₂ , Å	Радиус координ. сферы <i>R</i> ₃ , Å	COSMO AREA, Å ²	COSMO Volume, Å ³	Тип модели (1 или 2)
CeF ₆ Na ₆ Cs ₈	2.37	3.07	4.6	3.5	581	1197	1
CeF ₆ Cs ₁₄	2.37	2.75	5.5	3.5	830	1870	1
CeF ₆ K ₁₄	2.37	2.75	5.1	6.1	902	1630	2
CeF ₆ Li ₁₄	2.37	1.95	4.3	4.3	434	663	1-2
CeF ₆ Li ₆ Cs ₈	2.37	1.95	4.3	3.3	555	1129	1
LaF ₆ Na ₆ Cs ₈	2.41	2.26	4.7	3.4	582	1199	1
LaF ₆ K ₆ Cs ₈	2.37	2.75	5.1	3.3	582	1200	1
LaF ₆ Li ₁₄	2.41	1.95	4.4	4.3	436	667	1-2
PrF ₆ Cs ₁₄	2.37	3.07	5.5	3.4	830	1870	1
PrF ₆ Li ₁₄	2.37	1.95	4.3	4.3	434	663	1-2
PrF ₆ Na ₆ Cs ₈	2.37	2.26	5.5	3.4	628	1278	1
PrF ₆ Li ₆ Cs ₈	2.35	1.95	4.6	3.4	559	1139	1
PrF ₆ Li ₆ K ₈	2.35	1.95	4.3	5.7	716	1384	2
NdF ₆ Na ₆ Cs ₈	2.36	2.26	5.4	3.4	628	1278	1
NdF ₆ Na ₆ K ₈	2.36	2.26	4.5	5.5	722	1464	2
NdF ₆ Cs ₁₄	2.36	3.07	5.6	3.3	826	1852	1
NdF ₆ K ₁₄	2.36	2.75	5.0	6.1	884	1919	2
SmF ₆ Na ₆ Cs ₈	2.34	2.26	4.6	3.3	577	1189	1
SmF ₆ Cs ₁₄	2.34	3.07	5.4	3.3	825	1859	1
$\mathrm{SmF}_{6}\mathrm{K}_{14}$	2.34	2.75	5.1	6.3	878	1907	2
SmF ₆ Na ₆ K ₈	2.34	2.26	4.6	5.7	741	1466	2
SmF ₆ Li ₆ K ₈	2.85	2.77	5.6	6.2	643	1545	2
SmF ₆ Li ₆ Cs ₈	2.85	2.77	5.6	6.2	903	2029	2
SmF ₆ Li ₁₄	2.34	1.95	4.3	4.4	431	660	1-2
EuF ₆ Na ₆ Cs ₈	2.57	2.26	4.8	3.3	589	1213	1
EuF ₆ K ₁₄	2.57	2.75	5.3	6.4	896	1952	2
EuF ₆ Li ₁₄	2.57	1.95	4.5	4.4	446	679	1-2
EuF6Li6Cs8	3.08	2.77	5.8	6.3	743	1533	2

Таблица 1. Геометрические характеристики молекулярных моделей комплексов РЗМ, построенных методом молекулярной механики с силовым полем MM⁺

принципиальной возможности формирования самосогласованной электронной подсистемы в полученных моделях с сохранением их геометрии.

Основу всех построенных моделей составляют фрагменты XF_6 (X = La, Ce, Pr). Расчеты показали, что для всех лантанидов они устойчивы по отношению к процедуре оптимизации, заложенной в указанном комплексе программ в рамках полуэмпирического метода NDDO с параметрами PM-7 [16] и SPARKLE приближении для P3M. Качественно их структура практически одинакова. При этом, как и следовало ожидать, для данного приближения, наборы собственных значений энергий (энергетические диаграммы) для них практически одинаковы. На рис. 6 показана типичная молекулярная модель центрального фрагмента комплекса на основе иона лантана.



Рис. 5. Молекулярная модель комплекса CeF₆Na₁₄.



Рис. 6 Молекулярная модель центральной части комплекса на основе иона La (первая координационная сфера).

В табл. 2 приведены собственные значения энергий этой модели, а на рис. 7 – соответствующая им плотность электронных состояний для альфа-электронов.

Из сопоставления с энергетической диаграммой атомов фтора в параметризации PM-7 следует, что 45 электронов "каркаса" комплексов расположены на 24 MO – орбиталях, базисом для которых являются 2s и 2p атомные орбитали фтора. По три энер-



Рис. 7. Плотность электронных альфа-состояний комплекса LaF₆ в SPARKLE-приближении.

гетических уровня, соответствующих 2*s*-орбиталям, расположены вблизи значений 45 и 35 эВ. Заселенные уровни, соответствующие 2*p*-орбиталям располагаются в области от -20 до -14 эВ.

Все рассматриваемые комплексы формируются в результате координации каркасом LaF₆ из 14 атомов щелочных металлов. В результате модель дополняется 14 электронами, а в базис включаются 14s и 42p AO. Расчеты показали, что качественно изменение электронной структуры не зависит от индивидуальности щелочного металла. Три из дополнительных 14 электронов располагаются на вакантных уровнях каркаса. Оставшиеся электроны заселяют 6 новых энергетических уровней, расположенных в области отрицательных значений шириной порядка 4 эВ в высокоэнергетической части спектра. Вакантные уровни при этом расположены, как правило, в области положительных значений.

Альфа-собственные значения (Alpha eigenvalues)						
-46.48155	-44.85311	-43.52734	-35.51889	-35.50164		
-35.43231	-21.43564	-21.18031	-19.91908	-19.66081		
-18.32609	-18.09443	-16.51827	-14.87024	-14.65428		
-14.64370	-14.58003	-14.29066	-14.27792	-14.27438		
-14.26026	-14.20851	-14.19676	-7.27713			
Бета-собственные значения (Beta eigenvalues)						
-46.43191	-43.57697	-41.95144	-35.51632	-35.50098		
-35.43231	-21.48428	-21.22760	-19.88959	-19.87037		
-19.65954	-19.61343	-16.46607	-14.65902	-14.64590		
-14.58003	-14.29206	-14.28290	-14.27827	-14.26840		

Таблица 2. Собственные значения энергии LaF_6 в SPARKLE-приближении



Рис. 8. Плотность электронных состояний модели LaF_6Li_{14} в SPARKLE приближении.



Рис. 9. Плотность электронных состояний: *a*) модели LaF₆K₁₄ в SPARKLE приближении, *б*) область плотности состояний, сформированная атомами калия.

Интересен тот факт, что исчезает имевшее место в каркасе разбиение 6 уровней *s*-орбиталей на две группы. В комплексах они группируются в одной, достаточно узкой области. Область уровней *p*-орбиталей сдвигается вправо по оси энергий на величину ΔE , зависящую от природы щелочного металла.

В качестве примера на рис. 8 приведена, плотность электронных состояний для комплекса LaF_6Li_{14} .

Видно, что уровни атомов лития образуют новую группу занятых и вакантных состояний в высокоэнергетической части спектра.

Подобна же плотность состояний для комплексов LaF_6K_{14} и LaF_6Cs_{14} после их оптимизации в данном приближении (рис. 9, 10).



Рис. 10. Область плотности электронных состояний модели LaF₆Cs₁₄ в SPARKLE приближении, сформированная атомами цезия.

Выборочные характеристики электронной структуры комплексов приведены в табл. 3.

Расчеты с параметрами РМ-7 для комплексов на основе лантана

Лантан — единственный элемент из РЗМ, для которого проведена параметризация методом РМ-7 в валентном приближении [16].

В отличие от расчетов предыдущего раздела, здесь в базис для разложения МО включены 9 валентных АО лантана (одна 6s, три 6p и пять 5d). Из сопоставления плотности электронных состояний на рис. 7 и 11 и в табл. 2 и 3 видно, что уровни, внесенные атомом лантана в энергетический спектр каркаса LaF₆, не заполнены и лежат в высокоэнергетической области.

Для комплексов с атомами щелочных металлов интерпретация энергетического спектра усложняется тем, что в базис дополнительно включено по 4 валентных *s* и *p*

Состав комплекса	Энергия ВЗМО, эВ	Энергия НВМО, эВ	Область уровней <i>s</i> -орбиталей фтора, эВ	ΔE , эВ	Дип. момент, Дб
LaF ₆ Li ₁₄	-3.23/-3.93	3.48/-0.4	-33.834.3	2/1.5	1.42/24.5
			-34.136.8		
LaF ₆ K ₁₄	-4.83/-4.76	-0.68/-0.47	-32.734.9	3/2	12.5/9.72
			-33.935.7		
LaF ₆ Cs ₁₄	-3.63/-3.67	-0.21/-0.4	-34.136.8	2/1.5	21.9/15.4
CeF ₆ Li ₁₄	-3.28	3.46	-33.834.4	2	2.04
CeF ₆ Cs ₁₄	-3.61	-0.22	-31.732.5	4	2.16
$\mathrm{SmF}_{6}\mathrm{Li}_{14}$	-3.4	3.48	-34.034.4	2	2.16
EuF ₆ Li ₁₄	-3.33	3.36	-33.734.4	2	4.12
PrF ₆ Cs ₁₄	-3.62	-0.22	-31.732.4	3.7	21.9
NdF ₆ Li ₁₄	-3.26	3.45	-33.934.5	2.1	2.16

Таблица 3. Характеристики электронной структуры ряда комплексов в SPARKLE приближении

* Для лантана в числителе расчеты в SPARKLE приближении, в знаменателе – в валентном приближении с параметрами PM-7.



Рис. 11. Плотность электронных состояний для модели LaF₆ с параметрами PM-7.



Рис. 12. Модель перекрывающихся сфер комплекса LaF₆Li₁₄.

АО от каждого атома. 56 энергетических уровней этих атомов перемешиваются с уровнями каркаса комплекса. В качестве примера на рис. 13 приведена плотность состояний для модели LaF_6Li_{14} (рис. 12). Однозначно можно утверждать, что только шесть из них попадает в область отрицательных значений, и они заполнены.

Плотность электронных состояний для этого комплекса приведена на рис. 13.

Плотность состояний внутренних уровней также претерпевает изменения: средняя область несколько сужается и примерно на 2 эВ смещается в область более высоких энергий (вправо по оси энергий). Качественные особенности плотности состояний для других комплексов лантана аналогичны. Количественные данные для ряда из них приведены в табл. 4. Сравнение расчетных данных показывает, что отличия двух использованных приближений незначительны.

Основываясь на данных работы [17] предполагается на основе расширения базиса AO атомов P3M более адекватное описание электронной структуры, позволяющее перейти к расчету спектральных характеристик.



Рис. 13. Плотность электронных состояний комплекса LaF₆Li₁₄: *а* – полный диапазон, *б* – высокоэнергетическая область.

	ами I IVI-/						
	Альфа-собственные значения (alpha eigenvalues)						
-43.25658	-2.48868	-40.34189	-37.56618	-37.55844			
-36.90627	-18.10436	-18.06967	-16.54633	-16.51360			
-15.77500	-15.76171	-15.08670	-15.08373	-15.03018			
-14.61523	-14.60942	-14.22067	-14.18237	-14.16512			
-14.16327	-13.37792	-12.60725	-4.17809	-1.39117			
-0.85994	-0.84965	1.14408	1.14869	2.12764			
72.75209	73.91774	73.92318					
Бета-собственные значения (Вета eigenvalues)							
-43.24757	-40.35081	-39.58284	-37.56615	-37.55841			
-36.90624	-18.11228	-18.08020	-17.33761	-17.32831			
-16.53863	-16.50313	-15.08733	-15.08610	-15.03086			
-14.61528	-14.60945	-14.22066	-14.18236	-14.16515			
-14.16331	-13.36641	-4.18943	-3.41860	-1.39104			
-0.86011	-0.84965	1.14425	1.14872	2.12770			
72.75212	73.91777	73.92324					

Таблица 4. Собственные значения энергии модели LaF₆ в валентном приближении с параметрами PM-7
ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены молекулярные модели комплексов, формирование которых постулируется при введении в солевые фторидные расплавы ионов редкоземельных элементов группы лантана. Методом молекулярной механики с силовым полем MM⁺ определены их геометрические характеристики для состояний, соответствующих минимумам поверхности потенциальной энергии.

Установлено, что эти модели устойчивы по отношению к оптимизации, проведенной полуэмпирическим квантовохимическим методом PM7 в SPARKLE приближении и в валентном приближении с учетом s, p, d AO для атомов P3M.

Показано, что, несмотря на определяющий вклад в плотность состояний каркаса комплекса RF_6 (R – ион редкоземельного металла – La, Ce, Pr, Nd, Sm), влияние атомов во второй координационной сфере на электронный спектр значимо и зависит от природы щелочного металла в ней.

Построенные модели перспективны для последующих расчетов спектральных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Photiadis G.M., Voyiatzis G.A., Kipouros G.J., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopic study of NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs and Ca) systems in the solid and liquid states // Oeye Symp. Conference. 1995. P. 313–324.
- 2. Photiadis G.M., Borresenf B., Papatheodorou G.N. Vibration modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts LnBr₃–KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs) // J. Chemical Society. Faraday trans. 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
- Барбанель Ю.А., Котлин В.П., Клокман В.Р. Комплексообразование лантаноидов и актиноидов в галидных расплавах // Радиохимия. 1979. 5. С. 694–705.
- Барбанель Ю.А., Лумпов А.А. Высокотемпературные спектры трихлоридов плутония и празеодима // Радиохимия. 1987. 6. С. 730–741.
- Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицин С.И., Истомин С.А. Электронные спектры отражения Ce³⁺ в расплавах BeF₂ и B₂O₃ // Физика и химия стекла. 2014. 40. С. 407–412.
- 6. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры ионов Nd(III) в расплавленных фторидах шелочных металлов // Расплавы. 2015. 4. С. 3–11.
- Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры растворов трифторида празеодима в расплавленных фторидах шелочных металлов // Журнал неорганической химии. 2015. 60. С. 1717–1772.
- 8. Барнабель Ю.А. Координационная химия *f*-элементов расплавов. М: энергоатомиздат. 1985.
- 9. Stwart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. http://Open MOPAC.net.
- 10. HyperChem version 8.10. http://www.hyper.com/index.html
- 11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
- 12. https://sourceforge.net/projects/mocalc2012/.
- Хельтье Х.-Д., Зиппель В., Роньян Д., Фолькерс Г. Молекулярное моделирование: теория и практика. Изд-во "Лаборатория знаний". 2015.
- Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chemical Society: Perkin Transactions. 1993. 2. P. 799–805.
- Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle / RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculations of Lanthanide Complexes // The Royal Society of Chemistry. 2013. 3. P. 16747–16755.
- 16. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. 19. № 1. P. 1–32.
- 17. Юрьева Э.И., Резницких О.Г., Бамбуров В.Г. Квантовохимические особенности межатомных La−O взаимодействий в системах LnNb_xO_y (La = Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) // ΦTT. 2010. **52**. № 2. С. 215–220.

MOLECULAR MODELS OF COMPLEXES BASED ON REM IONS IN FLUORIDE SALT MELTS

I. A. Babina¹, B. S. Vorontsov², V. V. Moskvin², A. O. Babin¹

¹South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia ²Kurgan State University, Kurgan, Russia

Fluoride salt melts are used in many metallurgical processes and technologies. It is known that even very small additions of REM (rare earth metals) significantly change their structurally sensitive properties. Possible mechanisms of such influence and different models of REM ion participation in the structure formation of fluoride melts are discussed. The possibility of the formation of LnF_6Me_{14} complexes (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu; Me= Li, Na, K, Cs,) by REM (rare earth metal) ions in fluoride salt melts has been confirmed by the methods of molecular mechanics and quantum chemistry. Such a composition is postulated in the literature on the basis of the interpretation of spectral data and the hypothesis of the proximity of the structures of fluoride salts in the liquid and solid states at high temperatures. The calculated data on the geometric structure of molecular models of such complexes in the region of the minima of the potential energy surface are presented. Three types of structures with different geometric structures have been identified. The possibility of forming a self-consistent electronic subsystem in models with optimized geometry is shown. The features of the density of electronic states in the valence and SPARKLE approximations are analyzed. It is shown that the electronic levels of the alkali metal atoms coordinated by REM ions significantly affect the density of the electronic states of the base of the complex, which indicates the prospects of the obtained models for further investigation of the spectral properties. The constructed models are promising for subsequent calculations of spectral characteristics. Molecular models of complexes are shown, the formation of which is postulated by the introduction of ions of rare-earth elements of the lanthanum group into salt fluoride melts. Their geometric characteristics for the states corresponding to the minima of the potential energy surface are determined by the method of molecular mechanics with the MM+ force field. The development of an alternative approach, which begins with the construction of molecular models of complexes based on REM and is covered by the calculation of various spectral characteristics associated with the electronic structure and geometry of these complexes.

Keywords: molecular model complexes, a model experiment, the molten fluoride ions, the spectral characteristics of the electronic structure

REFERENCES

- 1. Photiadis G.M., Voyiatzis G.A., Kipouros G.J., Papatheodorou G.N. Raman spectroscopic study of NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs and Ca) systems in the solid and liquid states // Oeye Symp. Conference. 1995. P. 313–324.
- 2. Photiadis G.M., Borresenf B., Papatheodorou G.N. Vibration modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts LnBr₃-KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl₃-ACl (A = Li, Na, K, Cs) // J. Chemical Society. Faraday trans. 1998. 94. № 17. P. 2605-2613.
- Barbanel' Yu.A., Kotlin V.P., Klokman V.R. Kompleksoobrazovaniye lantanoidov i aktinoidov v galidnykh rasplavakh [Complexation of lanthanides and actinides in halide melts] // Radiokhimiya. 1979. 5. P. 694–705. [In Russian].
- Barbanel' Yu.A., Lumpov A.A. Vysokotemperaturnyye spektry trikhloridov plutoniya i prazeodima [High-temperature spectra of plutonium and praseodymium trichlorides] // Radiokhimiya. 1987.
 P. 730-741. [In Russian].
- 5. Khokhryakov A.A., Payvin A.S., Noritsin S.I., Istomin S.A. Elektronnyye spektry otrazheniya Ce³⁺ v rasplavakh BeF₂ i B₂O₃ [Electronic reflection spectra of Ce³⁺ in BeF₂ and B₂O₃ melts] // Fizika i khimiya stekla. 2014. **40**. P. 407–412. [In Russian].
- 6. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Payvin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry ionov Nd(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Nd (III) ions in molten fluorides of alkali metals] // Rasplavy. 2015. **4**. P. 3–11. [In Russian].
- 7. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Payvin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry rastvorov triftorida prazeodima v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of solu-

tions of praseodymium trifluoride in molten fluorides of alkali metals] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 2015. **60**. P. 1717–1772. [In Russian].

- Barnabel' Yu.A. Koordinatsionnaya khimiya *f*-elementov rasplavov [Coordination chemistry of f-elements of melts. M: energoatomizdat]. M.: Energoatomizdat. 1985. [In Russian].
- Stwart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. http://Open MOPAC.net.
- 10. HyperChem version 8.10. http://www.hyper.com/index.html.
- 11. Alex A. Granovsky, Firefly version 8. http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html.
- 12. https://sourceforge.net/projects/mocalc2012/.
- Heltier H.-D, Zippel V., Ronyan D., Volkers G. Molekulyarnoye modelirovaniye: teoriya i praktika. [Molecular modeling: theory and practice]. Izd-vo "Laboratoriya znaniy". 2015.
- Klamt A., Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chemical Society: Perkin Transactions. 1993. 2. P. 799–805.
- Filho M.A.M., Dutra J.D.L., Rocha G.B., Freire R.O., Simas A.M. Sparkle / RM1 Parameters for the Semiempirical Quantum Chemical Calculations of Lanthanide Complexes // The Royal Society of Chemistry. 2013. 3. P. 16747–16755.
- 16. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
- Yurieva E.I., Reznitskikh OG, Bamburov V.G. Kvantovokhimicheskiye osobennosti mezhatomnykh La–O – vzaimodeystviy v sistemakh LnNb_xO_y (La = Ln, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu) [Quantumchemical features of interatomic La–O – interactions in systems] // FTT. 2010. 52. № 2. P. 215– 220. [In Russian].

УДК 544.6.018.462:539.183.2:543.25

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВОЙНЫХ ЛИТИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ НАТРИЙ-ВАНАДИЕВЫХ БРОНЗ

© 2021 г. М. И. Пантюхина^{*a*, *b*, *, О. И. Гырдасова^{*c*}, О. А. Неволина^{*b*}}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^b Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^c Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: marpantyuhina@yandex.ru

> Поступила в редакцию 22.12.2020 г. После доработки 13.01.2021 г. Принята к публикации 20.01.2021 г.

С использованием методов мягкой химии из формиатов натрия и лития NaHCOO²H₂O, LiHCOO·H₂O и формиата ванадила VO(HCOO)₂·H₂O с последующим отжигом при 600°С по керамической технологии были получены литий-замещенные натрий-ванадиевые бронзы (OBБ) состава Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀ (0.6 \le x \le 1.4). Проведено электрохимическое циклирование ячеек с катодом и анодом из них, а также с расплавленным литиевым анодом и электролитом на основе гексаоксоцирконата лития. Показано, что бронзы состава $Na_{2} - {}_{x}Li_{x}V_{12}O_{30}$ обратимо интеркалируются по катионам лития при повышенных температурах 460-560°С. С помощью сканирующей электронной спектроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA показано, что кристаллы OBБ Na2 - xLixV12O30 после циклирования распадаются на более тонкие пластинчатые агрегаты. По результатам энергодисперсионного рентгеновского анализа (ЭДРА) установлено неравномерное распределение натрия в кристаллитах фазы OBБ Na_{2 – r}Li_rV₁₂O₃₀ после циклирования при сохранении фазового состава образца. Использование двойных литий-натриевых ванадиевых бронз совместно с литийпроводящими твердыми электролитами перспективно и требует дальнейших исследований.

Ключевые слова: литиевые химические источники тока, оксидные ванадиевые бронзы, расплав металлического лития

DOI: 10.31857/S023501062104006X

ВВЕДЕНИЕ

Создание полностью твердофазных литиевых источников тока с твердым электролитом (ТЭЛ) до сих пор остается актуальной проблемой. Эта задача в настоящее время становится важной в связи с потребностью в таких устройствах в области спецтехники, электротранспорта, систем хранения энергии и т.д. Электрические параметры литиевых и литий-ионных аккумуляторов в основном определяются характеристиками материала катода. Помимо высокой практической емкости в материале катода должны отсутствовать фазовые переходы при интеркаляции/деинтеркаляции лития. Это дает возможность многократного циклирования устройства без механического разрушения морфологической структуры катодного материала, что, в свою очередь, позволит значительно повысить ресурс работы.

В литературе достаточно описаны различные оксиды ванадия (V_2O_5 , V_6O_{13} , Li V_3O_8 и др.) применительно к литиевым источникам тока [1]. Меньше исследованы для этих

целей оксидные ванадиевые бронзы типа β (ОВБ- β) Na₂V₁₂O_{30 – δ} [2, 3]. Известно, что OBБ этого типа отличаются обширными областями гомогенности, химической стойкостью и высокой электропроводностью [2–4]. Ее кристаллографические особенности обеспечивают существенную подвижность катионов, внедренных в ванадий-кислородный каркас. Особенный интерес вызывает практическое приложение OBБ в качестве высокоэффективных катодных материалов металл-ионных батарей, которые демонстрируют высокую плотность энергии (зарядная емкость до 650 мА · ч/г) и значительную стабильность цикла [5–9].

Электрохимическое поведение материала в значительной степени зависит от его поверхности, размера кристаллитов и морфологии частиц. Полученные в последнее десятилетие OBБ этого типа в наносостоянии продемонстрировали улучшенную по сравнению с коммерческими кинетику процесса интеркаляции/деинтеркаляции ионов M^{n+} [10]. Вместе с тем, присутствие лития в составе материала катода много-кратно повышает обратимость этого процесса. Имеются публикации, демонстрирующие высокую подвижность лития в структуре V_2O_5 , однако литиевые OBБ Li_x V_2O_5 обычно получаемые при электрохимическом внедрении Li в V_2O_5 , метастабильны, что ограничивает их использование в качестве катода [10].

Фазы Na_{0.33}V₂O₅ и Li_{0.33}V₂O₅ изоструктурны [10, 11], с близкими параметрами элементарных ячеек, поэтому представляется целесообразным использовать в качестве катода OBБ со смешенным Na/Li катионом. Катионы натрия в структуре OBБ Na_{0.33}V₂O₅ обеспечивают термодинамическую стабильность материала, а внедренные в матрицу бронзы катионы Li⁺ благодаря малому ионному радиусу привносят высокую литиевую проводимость в материал катода. Вместе с тем, работ по изучению электрохимических свойств двойных литий-натриевых бронз Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀ сравнительно мало [11–15]. Обычно бронзы типа Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀ получают по традиционной керамической технологии, при этом методе синтеза используют инертную атмосферу [15].

Целью настоящей работы является разработка нового метода синтеза и изучение электрохимических параметров $Na_{0.33 - x}Li_xV_2O_5$ ($Na_{2 - x}Li_xV_{12}O_{30}$). В работе проведено электрохимическое циклирование ячейки $Na_{2 - x}Li_xV_{12}O_{30}$ | электролит на основе гекса-оксометаллата лития | $Na_{2 - x}Li_xV_{12}O_{30}$ с меньшим содержанием лития с целью исследования возможности использования таких бронз в высоко- и среднетемпературных вторичных источниках тока. Также была проведена попытка тестирования ячейки с катодом из $Na_{2 - x}Li_xV_{12}O_{30}$ и расплавленным литиевым анодом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гекса-оксоцирконат лития Li_8ZrO_6 был получен этиленгликоль-нитратным методом из карбоната лития (Li_2CO_3 ; ос. ч.), оксида циркония (ZrO_2 ; х. ч.) с последующим синтезом по керамической технологии. Синтез проводили в герметичном реакторе из жаропрочной стали под вакуумом с периодической продувкой сухим гелием поэтапно в интервале температур от 300 до 980°C [16].

Синтез двойных ОВБ состава Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀ ($0.6 \le x \le 1.4$) осуществляли по прекурсорной технологии. В качестве прекурсоров были использованы полученные по оригинальной методике формиаты натрия, лития NaHCOO·2H₂O, LiHCOO·H₂O и формиат ванадила VO(HCOO)₂·H₂O. Формиаты, взятые в стехиометрических соотношениях, растворяли в воде с добавлением 3–4 мл HCOOH, и выпаривали досуха. Образующийся кристаллический осадок отжигали на воздухе при 600°C в течение 2 ч.

Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных образцов проводили на дифрактометре Rigaku DMAX-2200PC (Japan) в фильтрованном Cu*K*_α-излучении. Набор первичных данных, анализ фазового состава образцов осуществляли по соответствующим программам с использованием картотеки PDF2.

Керамические образцы материала катода, анода и электролита получали в виде таблеток, диаметром 6 и/или 15 мм. Для этого порошки синтезированных составов прессовали на прессе ПГР-10 под давлением 10 МПа. Затем спекали: двойные литийнатриевые ванадиевые бронзы при 590°С в течение 5 ч на воздухе; электролит Li₈ZrO₆ – при 900°С в течение 10 ч в реакторе под гелием в засыпке из того же материала. Кажущаяся плотность керамики твердого электролита Li₈ZrO₆ составила 94–97% от теоретической. Для литий-натриевых ванадиевых бронз, выбранных составов (Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀ и Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀) она находилась в пределах 85–92%.

Морфологические особенности образцов двойных литий-натриевых ОВБ до и после циклирования исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JEOL JSM 6390 LA (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ). Определение их химического состава подтверждалось энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДР) с использованием анализатора EX-23010BU. Анализ выполнялся по 20 точкам в разных участках образца.

В работе были использованы ячейки, прозванные "кресло-качалка". Электрохимическая ячейка состояла из литий-ванадиевой бронзы с большим содержанием по литию – Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀, предполагаемый анод |TЭЛ – Li₈ZrO₆| Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀ – катод. В целях избежания дендритообразования, в качестве электролита/сепаратора в работе был использован твердый электролит на основе гекса-оксоцирконата лития Li₈ZrO₆ с униполярной литий-ионной проводимостью. Кинетическая устойчивость такого электролита и возможность его применения была исследована нами ранее в работах [16–20]. В работе был использован предварительно очищенный путем механической чистки поверхности металлический литий марки ЛЭ-1 99.8%. Все операции очистки лития и сборки ячейки проводились в герметичном боксе с сухой аргоновой атмосферой. Предварительно спеченный образец твердого электролита Li₈ZrO₆ (плотность более 94% от теоретической) в виде диска толщиной 2–3 мм и диаметром около 15 мм помещали в никелевую пробирку, диаметром 20 мм, высотой 3 мм, в которую помещался металлический литий. Сверху находилась предварительно спеченная таблетка катодного материала OBБ – Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀.

Методами циклической вольтамперометрии и импедансной спектроскопии была исследована электрохимическая система $Li_{1.4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}|Li_8ZrO_6|Li_{0.6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$ на потенциостате-гальваностате Autolab 302M при температурах 460–560°C. Эксперименты были проведены в атмосфере сухого аргона в специально разработанной ячейке для измерения электрохимических характеристик. Падение напряжения из-за внутреннего сопротивления ячейки определяли методом разрыва по току и импедансной спектроскопией [21]. О наличии или отсутствии взаимодействия на границах электрод | электролит судили по изменению общего сопротивления всей исследуемой системы. Сочетание этих двух методов позволяет правильно интерпретировать годографы импеданса, полученные с помощью импедансной спектроскопии. Циклирование ячеек было выполнено в гальваностатическом режиме при плотностях тока от 1.5 до 6 мA/см². Годографы импеданса обрабатывались с помощью программы ZView.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были синтезированы образцы двойных ОВБ состава Na_{2 – x}Li_xV₁₂O_{30 – δ} (0.6 \leq x \leq 1.4). Методом РФА была установлена их однофазность. На рис. 1 в качестве примера приведены дифрактограмма для литий-замещенной натрий-ванадиевой



Рис. 1. Дифрактограмма фазы состава; *a* – Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀ после синтеза; *б* – штрих-дифрактограмма для стандарта Na_{0 33}(V₂O₅) картотеки PDF2 № 01-073-6271.

бронзы $Li_{1.4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$ и штрих-дифрактограмма для стандарта $Na_{0.33}(V_2O_5)$ картоте-ки PDF2.

Гальваностатическим методом с помощью методов импедансной спектроскопии было осуществлено циклирование электрохимической ячейки Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀|Li₈ZrO₆| Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀ при температуре 552°C в инертной атмосфере в количестве десяти циклов. На рис. 2а представлены зарядно-разрядные кривые, полученные в гальваностатическом режиме со скоростью 1.5 С (3 мА/см²). С учетом массы катодного материала (таблетки) пропускалось 50 Кл на цикл заряд/разряд. Степень заряда-разряда составляла ~85% от теоретической удельной емкости. Для исследуемой ячейки Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀|Li₈ZrO₆|Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀ потенциал разомкнутой цепи составил примерно 0.1 В. Было установлено, что такая электрохимическая ячейка с катодом на основе двойной литий-натриевой ванадиевой бронзы обратимо циклируется. На рис. 26 приведены годографы ячейки $Li_{1.4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}|Li_8ZrO_6|Li_{0.6}Na_{1.4}V_{12}O_{30}$, снятые после 1-го и 2-го цикла при температуре 552°С. Из результатов видно, что сопротивление всей системы возрастает и ее вольтамперные характеристики изменяются при циклировании. Это может быть связано, во-первых, как с природой интеркаляционного соединения, так и с процессом интеркаляции. Структура электродного материала может подвергаться необратимой реакции при интеркаляции ионов лития и тем самым изменяться с увеличением числа циклов, что может приводить к образованию необратимых фаз [22]. Во-вторых, это может быть так называемая "механическая" причина – потеря электрического контакта в композитном электроде [22].

Нами также было проведено циклирование (50 Кл) ячейки Li|Li₈ZrO₆|Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀ при плотности тока 2 мA/см² при температуре 502°С в инертной атмосфере. Было со-



Рис. 2. Зрядно-разрядные кривые (*a*) и годографы импеданса, снятые после 1-го и 2-го цикла (*б*) для электрохимической ячейки Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀|Li₈ZrO₆|Li_{0.6}Na_{1.4}V₁₂O₃₀ при температуре 552°С.

вершено 3 цикла заряда—разряда. Показано, что такая электрохимическая система с катодом на основе двойной литий-натриевой ОВБ циклируется, но кривые зарядаразряда не целиком совпадают, что, возможно, связано с взаимодействием на границе электрод | электролит.

На рис. 3 и в табл. 1 представлены микрофотографии, карты распределения элементов и результаты ЭДР-анализа двойных литий-натриевых ОВБ до (рис. 3a) и после (рис. 3b) циклирования. В процессе циклирования массивные кристаллы ОВБ Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀ распадаются на более тонкие пластинчатые агрегаты. Кроме того, бы-

Элемент	До циклирования			После циклирования		
Ghemenn	$W_{\rm Mac},\%$	ошибка, %	$W_{\mathrm{at}},\%$	$W_{\rm Mac}, \%$	ошибка, %	<i>W</i> _{at} , %
Na	2.60	0.76	5.58	2.15	0.73	4.65
V	97.40	0.73	94.42	97.85	0.70	95.35
Общее содержание	100.00		100.0	100.00		100.00

Таблица 1. Результаты ЭДР-анализа двойных литий-натриевых ОВБ до и после циклирования



Рис. 3. СЭМ-снимки, карта распределения элементов (mapping) и результаты ЭДР-анализа $Li_{1.4}Na_{0.6}V_{12}O_{30}$ до (*a*) и после (*б*) циклирования.

ло установлено, что до циклирования натрий (литий не определяется энергодисперсионным рентгеновским анализом) равномерно распределен по кристаллитам и содержится в среднем ~4.5 ат. %. После циклирования некоторые области более мелких кристаллитов обедняются до ~1.5 ат. % по натрию, что следует из данных ЭДР-анализа (рис. 3a, 36). Можно предположить, что в мелких кристаллитах электродного материала после циклирования повышается доля лития, который, вероятно, интеркалируется в Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀. Изменений в фазовом составе образца катода Li_{1.4}Na_{0.6}V₁₂O₃₀ по данным РФА после циклирования не было обнаружено (рис. 4), что, вероятно, связано с тем, что изменение состава фазы происходит в пределах области ее гомогенности. Вышесказанное косвенно свидетельствует о деинтеркаляции/интеркаляции лития в образцах Na_{2 – x}Li_xV₁₂O₃₀ при сохранении общей структуры.



Рис. 4. Дифрактограмма фазы состава: $a - \text{Li}_{1.4}\text{Na}_{0.6}\text{V}_{12}\text{O}_{30}$ после циклирования; δ – штрих-дифрактограмма для стандарта Na_{0.33}(V₂O₅) картотеки PDF2 № 01-073-6271.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые получены ОВБ Na_{2 – x}Li_xV₁₂O_{30 – δ} (0.6 ≤ x ≤ 1.4) при термолизе сложного карбоксилатного комплекса Na_{2 – x}Li_x(HCOO)₂·[VO(HCOO)₂]₁₂·*n*H₂O. Установлено, что бронзы состава Na_{2 – x}Li_xV₁₂O_{30 – δ} обратимо интеркалируются по катионам лития при повышенных температурах 460–560°С. Использование двойных литий-натриевых ванадиевых бронз совместно с твердыми электролитами для среднетемпературных источников тока перспективно и требует дальнейших исследований.

Авторы выражают благодарность Шевелину Петру Юрьевичу за проведение циклирования электрохимических ячеек.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами научноисследовательских работ ИВТЭ и ИХТТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- McNulty D., D. Buckley N., O'Dwyer C. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes // J. Power Sources. 2014. 267. P. 831–873.
- Lu Y., Wu J., Liu J., Lei M., Tang Sh., Lu P., Yang L., Yang H., Yang Q. Facile Synthesis of Na_{0.33}V₂O₅ Nanosheet-Graphene Hybrids as Ultrahigh Performance Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. **31**. № 7. P. 17433–17440.
- Song X., Xiao F., Li X., Li Zh. Uniform β-Na_{0.33}V₂O₅ nanorod cathode providing superior rate capability for lithiumion batteries // Nanotechnology. 2020. 31. P. 094001.
- Podval'naya N.V., Volkov V.L. Composition and formation kinetics of sodium polyvanadates in vanadium (IV, V) solutions // Synthesis and Properties of Inorganic Compounds. 2006. 51. № 3. P. 357–361.
- Wen J., Zhang Y., Lu Y., Augustyn V., Dunn B., Chen Z., Shen M. High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V₂O₅ nanowire nanocomposites // Adv. Mater. 2011. 23. № 6. P. 791–795.
- 6. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // J. Power Sources. 2010. **195**. № 4. P. 939–954.
- 7. Dong W., Sakamoto J. and B. Dunn B. Electrochemical properties of vanadium oxide aerogels and aerogel nanocomposites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. 26. № 1–3. P. 641–644.
- Yan M., He P., Chen Y., Wang S. and ect. Water-lubricated Intercalation in V₂O₅·nH₂O for highcapacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries // Adv. Mater. 2018. 30. P. 1703725.
- Przesniak-Welenc M., Karczewski J., Smalc-Koziorowska J., Łapinski M., Sadowskia W., Koscielska B. The influence of nanostructure size on V₂O₅ electrochemical properties as cathode materials for lithium ion batteries // RSC Adv. 2016. 6. P. 55689–55697.
- Baba M., Kumagai N., Kobayashi H., Nakano O., Nishidate K. Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion batteries using V₂O₅ thin films for both electrodes // Electrochem. Solid State Lett. 1999. 2. № 7. P. 320–322.
- Bondarenka V., Grebinskij S., Mickevičius S., Tvardauskas H., Kačiulis S., Volkov V., Zakharova G., Pašiškevičius A. Valence of vanadium in hydrated compounds // Lithuanian J. Physics. 2007. 47. № 3. P. 333–342.
- 12. Koksharova I.U., Koksharov A.G., Fotiev A.A. Dissolution kinetics of vanadium oxide bronzes M₂⁺ (M²⁺)V₁₂O₃₀ (M⁺ = Na, Li; M²⁺ = Ca, Sr) in acids and alkalies // Inorganic materials. 1996. 32. № 7. P. 775–777.
- Shkerin S.N., Gyrdasova O.I., Volkov V.L. Electrode system Ni/Na_yAl_xV₁₂O₃₀ Al³⁺: an impedance spectroscopy study // Russian J. Electrochemistry. 2002. 38. № 5. P. 496–506.
- Zhang W., Xu G., Yang L., Ding J. Ultra-long Na₂V₆O₁₆·xH₂O nanowires: large-scale synthesis and application in binder-free flexible cathodes for lithium ion batteries // RSC. Adv. 2016. 6. № 7. P. 5161–5168.
- 15. Нестеров А.А., Клёнушкин А.А., Медведев Б.С. Разработка методов синтеза фаз состава Na_{0.33 x}Li_xV₂O₅ перспективных для создания катодных материалов // Материалы конф. "Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения". 2015. С. 11.
- 16. Shchelkanova M.S., Pantyukhina M.I., Kalashnova A.V., Plaksin S.V. Electrochemical properties of Li_{8 – 2x}M_xZrO₆ (M = Mg, Sr) solid electrolytes // Solid State Ionics. 2016. 290. P. 12–17.

- 17. Щелканова М.С., Пантюхина М.И., Шевелин П.Ю., Суслов Е.А. Исследование кинетической устойчивости твердых электролитов из систем Li₈ _{2x}M_xZrO₆ (M = Mg, Sr), Li_{8 x} Zr_{1 x}V_xO₆ в расплаве металлического лития // Расплавы. 2014. № 6. С. 90–96.
- 18. Пантюхина М.И., Щелканова М.С., Плаксин С.В. Синтез и электрохимические свойства твердых растворов Li_{8 x}Zr_{1 x}Nb_xO₆ // Физика твердого тела. 2013. **55**. № 4. С. 650–652.
- Андреев О.Л., Баталов Н.Н. Устойчивость литий-проводящих твердых электролитов по отношению к металлическому литию (термодинамическое моделирование) // Электрохимическая энергетика. 2008. 8. № 2. С. 76–79.
- Пантюхина М.И., Шевелин П.Ю., Суслов Е.А., Баталов Н.Н. Синтез И электрохимические свойства литий-ванадиевых бронз Li_xV₂O₅ (x = 0.1, 0.3) // Расплавы. 2018. № 1. С. 125–130.
- 21. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications 2001.
- Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. 104. P. 4271–4301.

SYNTHESIS AND ELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF DOUBLE LITHIUM-SUBSTITUTED SODIUM-VANADIUM BRONZES

M. I. Pantyukhina^{1, 2}, O. I. Gyrdasova³, O. A. Nevolina²

¹Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural branch of UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia ³Institute of Solid State Chemistry, Yekaterinburg, Russia

Lithium-substituted sodium-vanadium bronzes of the Na_{2 - x}Li_xV₁₂O₃₀ (OVB) ($0.6 \le x \le \le 1.4$) were obtained from sodium and lithium formates and vanadyl formate VO(HCOO)₂·H₂O using soft chemistry methods. Electrochemical cycling of cells with a cathode and an anode from them, as well as with a molten lithium anode and an electrolyte based on lithium hexa-oxo zirconate was performed. It is shown, that lithium cations reversibly intercalate into bronzes of the Na_{2 - x}Li_xV₁₂O₃₀ composition at high temperatures of 460–560°C. Using scanning electron spectroscopy (SEM) it was shown that Na_{2 - x}Li_xV₁₂O₃₀ OVB crystals decompose into thin plate aggregates after cycling. According to the results of energy-dispersive X-ray analysis (EDRA) it was found that there is an uneven distribution of sodium in the crystallites of the OVB phase after cycling, while maintaining the phase composition. The use of double lithium-sodium vanadium bronzes Na_{2 - x}Li_xV₁₂O₃₀ together with lithium-conducting solid electrolytes is promising and requires further research.

Keywords: lithium power sources, vanadium oxide bronzes, molten lithium

REFERENCES

- McNulty D., D. Buckley N., O'Dwyer C. Synthesis and electrochemical properties of vanadium oxide materials and structures as Li-ion battery positive electrodes // J. Power Sources. 2014. 267. P. 831–873.
- Lu Y., Wu J., Liu J., Lei M., Tang Sh., Lu P., Yang L., Yang H., Yang Q. Facile Synthesis of Na_{0.33}V₂O₅ Nanosheet-Graphene Hybrids as Ultrahigh Performance Cathode Materials for Lithium Ion Batteries // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2015. **31**. № 7. P. 17433–17440.
- Song X., Xiao F., Li X., Li Zh. Uniform β-Na_{0.33}V₂O₅ nanorod cathode providing superior rate capability for lithiumion batteries // Nanotechnology. 2020. 31. P. 094001.
- Podval'naya N.V., Volkov V.L. Composition and formation kinetics of sodium polyvanadates in vanadium (IV, V) solutions // Synthesis and Properties of Inorganic Compounds. 2006. 51. № 3. P. 357–361.
- Wen J., Zhang Y., Lu Y., Augustyn V., Dunn B., Chen Z., Shen M. High-performance supercapacitors based on intertwined CNT/V₂O₅ nanowire nanocomposites // Adv. Mater. 2011. 23. № 6. P. 791–795.
- 6. Fergus J.W. Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries // J. Power Sources. 2010. **195**. № 4. P. 939–954.

- 7. Dong W., Sakamoto J., Dunn B. Electrochemical properties of vanadium oxide aerogels and aerogel nanocomposites // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. 26. № 1–3. P. 641–644.
- Yan M., He P., Chen Y., Wang S. and ect. Water-lubricated Intercalation in V₂O₅·nH₂O for highcapacity and high-rate aqueous rechargeable zinc batteries // Adv. Mater. 2018. 30. P. 1703725.
- Przesniak-Welenc M., Karczewski J., Smalc-Koziorowska J., Łapinski M., Sadowskia W., Koscielska B. The influence of nanostructure size on V₂O₅ electrochemical properties as cathode materials for lithium ion batteries // RSC Adv. 2016. 6. P. 55689–55697.
- Baba M., Kumagai N., Kobayashi H., Nakano O., Nishidate K. Fabrication and electrochemical characteristics of all-solid-state lithium-ion batteries using V₂O₅ thin films for both electrodes // Electrochem. Solid State Lett. 1999. 2. № 7. P. 320–322.
- Bondarenka V., Grebinskij S., Mickevičius S., Tvardauskas H., Kačiulis S., Volkov V., Zakharova G., Pašiškevičius A. Valence of vanadium in hydrated compounds // Lithuanian J. Physics. 2007. 47. № 3. P. 333–342.
- 12. Koksharova I.U., Koksharov A.G., Fotiev A.A. Dissolution kinetics of vanadium oxide bronzes M²⁺ (M²⁺)V₁₂O₃₀ (M⁺ = Na, Li; M²⁺ = Ca, Sr) in acids and alkalies // Inorganic materials. 1996.
 32. № 7. P. 775–777.
- Shkerin S.N., Gyrdasova O.I., Volkov V.L. Electrode system Ni/Na_yAl_xV₁₂O₃₀ Al³⁺: an impedance spectroscopy study // Russian J. Electrochemistry. 2002. 38. № 5. P. 496–506.
- Zhang W., Xu G., Yang L., Ding J. Ultra-long Na₂V₆O₁₆:xH₂O nanowires: large-scale synthesis and application in binder-free flexible cathodes for lithium ion batteries // RSC. Adv. 2016. 6. № 7. P. 5161–5168.
- 15. Nesterov A.A., Klyonushkin A.A., Medvedev B.S. Razrabotka metodov sinteza faz sostava Na_{0.33 x}Li_xV₂O₅ perspektivnyh dlya sozdania katodnyh materialov [Development of methods of the synthesis of Na_{0.33 x}Li_xV₂O₅ phases which are promising for the creation of cathode materials] // Conference proceedings "Fundamental and applied problems of modern chemistry and materials science". 2015. P. 11. [In Russian].
- 16. Shchelkanova M.S., Pantyukhina M.I., Kalashnova A.V., Plaksin S.V. Electrochemical properties of Li_{8 - 2x}M_xZrO₆ (M = Mg, Sr) solid electrolytes // Solid State Ionics. 2016. 290 P. 12–17.
- 17. Shchelkanova M.S., Pantyukhina M.I., Shevelin P.Yu., Suslov E.A. Kinetic Stability of Li_{8 2x}M_xZrO₆ (M = Mg, Sr) and Li_{8 - x}Zr_{1-x}V_xO₆ Solid Electrolytes in Molten Metallic Lithium // Russian Metallurgy. 2015. № 2. P. 147–152.
- Pantyukhina M.I., Shchelkanova M.S., Plaksin S.V. Synthesis and Electrochemical Properties of Li_{8 - x}Zr_{1 - x}Nb_xO₆ Solid Solutions // Physics of the Solid State. 2013. 55. № 4. P. 707–709.
- Andreeva O.V., Batalov N.N. Ustoychivost litiy-provodyasyh tvyordyh elektrolitov po otnosheniyu k metallicheskomu litiyu (termodinamicheskoe modelirovanie) [Stability of lithium-conducting solid electrolytes with respect to lithium metal (thermodynamic simulation)] // Elektrokhimicheskaya energetika. 2008. 8. № 2. P. 76–79. [In Russian].
- Pantyukhina M.I., Shevelin P.Yu., Suslov E.A., Batalov N.N. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium–Vanadium Li_xV₂O₅ (x = 0.1–0.3) Bronzes // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 205–207.
- 21. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: Fundamentals and Applications 2001.
- Whittingham M.S. Lithium batteries and cathode materials // Chem. Rev. 2004. 104. P. 4271–4301.

УДК 544.636/.638

НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРИ ПОЛЯРИЗАЦИИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ СТРУКТУР ТИПА ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК

© 2021 г. Ю. Г. Михалев^{*a*, *}, Н. Ю. Жаринова^{*a*}

^аФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

*e-mail: y.mihalev@bk.ru

Поступила в редакцию 25.01.2020 г. После доработки 01.02.2020 г. Принята к публикации 13.05.2020 г.

При поляризации жидких металлических электродов в разбавленных расплавах возникают диссипативные структуры, обусловленные естественной и межфазной (эффект Марангони) конвекциями. Вид структур определяет форму поляризационной зависимости. При катодной поляризации жидких электродов из свинца, висмута, кадмия, алюминия в хлоридных расплавах в диапазоне от потенциала без тока до потенциала нулевого заряда у межфазной границы доминируют структуры в виде вихрей – циркуляционных ячеек, обусловленные микроэффектом Марангони. При этом стационарные поляризационные зависимости, полученные в потенциостатических условиях имеют характерный максимум плотности тока, а зависимости перенапряжения η и плотности тока *i* от времени при ступенчатом задании тока в гальваностатических условиях или потенциала в потенциостатических условиях (кривые включения) имеют характерные экстремумы тока или перенапряжения, убывающие по величине вплоть до установления стационарного состояния, т.е. система от момента замыкания цепи эволюционирует по закону затухающих колебаний, с периодом, зависящим от времени. Значения η и *i* в первом экстремуме всегда имеют наибольшую амплитуду. В момент времени т_{экстр} достижения первого экстремума плотности тока і_{экстр} или перенапряжения $\eta_{экстр}$ у межфазной границы становятся видны циркуляционные ячейки. До т_{экстр} никаких движений на межфазной границе визуально не наблюдается. Промежуток времени от момента замыкания цепи до τ_{экстр} (0.1−1 с) представляет собой переходный период при формировании циркуляционных ячеек, в течение которого должны быть одновременно выполнены два условия: а) фронт диффузии отодвинулся бы на достаточное расстояние от электрода, и образовался диффузионный слой с нормальным к межфазной границе градиентом концентрации; б) разность между концентрациями у поверхности электрода и в объеме электролита достигла бы некоторой критической величины. В работе в виде критериального уравнения получена зависимость между т_{экстр}, свойствами систем и геометрическими размерами электродов. $\tau_{
m экстр}$, рассчитанные по уравнению, удовлетворительно совпадают с экспериментальными значениями. Показано, что работа образования циркуляционных ячеек определяется свойствами солевой и металлической фаз. зависит от плотности тока или потенциала и изменяется в широком диапазоне (≈0.3-68 Дж/м²).

Ключевые слова: расплавленные соли, жидкие металлические электроды, диссипативные структуры, циркуляционные ячейки, ламинарный слой электролита, поляризационные зависимости, плотность тока, перенапряжение, кривые включения, межфазное натяжение

DOI: 10.31857/S0235010621040058



Рис. 1. Схема течения жидкостей в циркуляционных ячейках. Стрелки показывают направление движения электролита, металла и межфазной границы.

ВВЕДЕНИЕ

При поляризации жидких металлических электродов в разбавленных расплавах в общем случае возникают нелинейные диссипативные структуры [1], обусловленные естественной конвекцией (ЕК), развивающейся из-за неоднородности поля плотности у поверхности электрода, и межфазной конвекцией (МК), развивающейся из-за неоднородности межфазного натяжения (σ) на границе электрода с электролитом (эффект Марангони [2]). Градиент σ может возникнуть или вследствие неравномерного распределения на межфазной границе (МГ) плотности тока *i*, поверхностной концентрации электрохимически активных частиц c_s , потенциала *E* из-за геометрических особенностей системы – и в этом случае имеет место макроэффект Марангони, или вследствие усиления флуктуаций этих же величин при потере системой устойчивости по отношению к возмущениям *i*, c_s , *E* и σ – и в этом случае имеет место микроэффект или нестабильность Марангони [3].

В большинстве случаев межфазная конвекция доминирует над естественной, и поведение системы определяют структуры, порождаемые межфазной конвекцией.

При катодной поляризации жидких электродов из свинца, висмута, кадмия, алюминия [3, 4] в разбавленных хлоридных расплавах в диапазоне от потенциала без тока до потенциала нулевого заряда у межфазной границы доминируют структуры в виде вихрей — циркуляционных ячеек (ЦЯ), обусловленных микроэффектом Марангони. Фрагмент структуры ЦЯ показан на рис. 1. Визуальные наблюдения за межфазной границей жидкого электрода с электролитом показывают, что подобная структура перемещается по контуру электрода симметрично в обе стороны от центра электрода, таким образом, что частицы жидкостей при движении описывают траекторию напоминающую циклоиду. Характерный масштаб движения имеет порядок 0.1 мм, скорость перемещения жидкости до 10 мм/с, поэтому ЕК и макроэффект Марангони при характерном масштабе движения, равным радиусу электрода, и скорости течения жидкости порядка 1 мм/с [5, 6] оказывают на него лишь малое возмущение.

При анодной поляризации, начиная от потенциала без тока и далее, системы устойчивы к возмущениям, циркуляционные ячейки не образуются, и вид структур определяется взаимодействием макроэффекта Марангони и естественной конвекции. Структура в этом случае существует в виде слоя электролита, движущегося ламинарно вдоль МГ.



Рис. 2. Типичные поляризационные зависимости для жидкого электрода (*I*) при образовании циркуляционных ячеек (катодный процесс) и ламинарного течения (анодный процесс) и для твердого электрода (*2*) в условиях только естественной конвекции. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %), температура 973 K, диаметр электрода 14 мм. Анодная плотность тока отрицательная.

Вид структур, возникающих у электрода при поляризации, определяет форму поляризационной зависимости (ПЗ). На рис. 2 приведены ПЗ для жидкого электрода с характерным максимумом плотности тока для всех изученных систем при образовании ЦЯ и без максимума, когда ячейки не образуются, и для гипотетического горизонтального твердого свинцового электрода, рассчитанная с использованием уравнения модели массопереноса при естественной конвекции [7], связывающего для электрохимических систем плотность тока с разностью концентраций Δc электрохимически активных частиц у поверхности электрода c_s и в объеме электролита c_0 за пределами диффузионного слоя:

$$Sh = K \cdot (Gr \cdot Sc)^n, \tag{1}$$

где Sh = $\frac{i \cdot l}{z \cdot F \cdot |\Delta c|}$ – число Шервуда; *К* и *n* – постоянные, зависящие от формы и раз-

меров электродов и гидродинамической ситуации у поверхности электродов; *z* – число электронов, участвующих в электродной реакции; *F* – число Фарадея; *l* – характерный размер – радиус электрода, м.

В данном случае для катодной поляризации, когда расплав у МГ становится легче, чем в объеме K = 0.2; n = 0.33; для анодной поляризации, когда расплав у МГ тяжелее, чем в объеме K = 0.6; n = 0.2;

$$Sc = \frac{v}{D} - число Шмидта,$$

 $Gr = \frac{g \cdot l^3 \cdot \beta \cdot |\Delta c|}{v^2} - число Грасгофа,$

419

v – коэффициент кинематической вязкости, м²/с; D – коэффициент диффузии электрохимически активных частиц, м²/с; β – концентрационный коэффициент плотно-

сти расплава, $\beta = \frac{1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial c}$, м³/моль; ρ – плотность расплава, кг/м³; g – ускорение свободного падения, м/с².

Для данной c_0 и заданных диффузионных перенапряжениях считаются c_s , а затем по уравнению (1) — величины плотности тока.

При исследовании структур у поляризованных жидких электродов в расплавленных солях основное внимание всегда уделялось стационарным состояниям [3, 4, 8] и влиянию вида структур на интенсивность массопереноса. Нестационарные зависимости (зависимости плотности тока или перенапряжения от времени поляризации), если и приводились в статьях, то лишь фрагментарно [3, 9], чтобы подчеркнуть существенные признаки образования тех или иных структур, хотя в экспериментах всегда наряду со стационарными поляризационными зависимостями снимали и нестационарные.

В данной работе впервые будут детально проанализированы результаты экспериментальных исследований нестационарных зависимостей — кривых включения — при возникновении у МГ циркуляционных ячеек с выявлением характерных параметров кривых, влияния на них плотности тока, перенапряжения и концентрации электрохимически активных частиц.

Изучение нестационарных зависимостей будет, очевидно, полезным для понимания динамики процесса формирования диссипативных структур, соответствующим разным ветвям ПЗ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика эксперимента описана в [3, 4, 8]. Исследования проводили в кварцевой электрохимической ячейке диаметром ≈70 мм, в которую вваривались оптические кварцевые стекла для наблюдения за системой в процессе электролиза. Схема ячейки с оптической системой представлена рис. 3.

В опытах на рабочий электрод, находящийся при потенциале без тока, подавали импульс тока или потенциала и с помощью осциллографа С1-68 фиксировали изменение перенапряжения или тока во времени (кривые включения) до установления стационарного состояния, снимали также поляризационные зависимости.

Рабочий электрод поляризовали катодно в гальваностатических или потенциостатических условиях электролиза относительно свинцового электрода сравнения Pb | NaCl– KCl (1 : 1)–PbCl₂ (10 мас. %) с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 с компенсацией омической составляющей (при получении поляризационных зависимостей). Проводили также визуальные наблюдения и видеосъемку межфазной границы электрода с электролитом. Эксперименты проводили в атмосфере инертного газа, температуру измеряли термопарой XA, погруженной в кварцевом чехле (на рис. 3 не показан) в расплав. Список исследованных систем приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рис. 4—6 показаны типичные для всех изученных систем зависимости плотности тока и перенапряжения η от времени электролиза при ступенчатом изменении тока от нуля до некоторой постоянной величины в гальваностатических условиях или при наложении на электрод определенного потенциала в потенциостатических условиях, когда поверхность электрода незапассивирована и возникают циркуляционные ячейки. Кривые имеют не монотонный ход и характеризуются наличием экстремумов перенапряжения или плотности тока.



Рис. 3. Схема электрохимической ячейки с оптической системой: *1* – гелий-неоновый лазер или источник белого цвета; *2* – система линз для создания пучка параллельных лучей заданного диаметра; *3* – плоскопараллельные полированные кварцевые стекла; *4* – кварцевый сосуд; *5* – пробка резиновая, закрытая снизу пластиной из фторопласта; *6* – токоподводы; *7* – электролит; *8* – объектив; *9* – видеокамера; *10* – рабочий электрод (Pb, Cd, Bi в кварцевой обойме, Al в алундовой обойме); *11* – электрод сравнения; *12* – вспомогательный электрод (Pb, Cd, Bi на дне кварцевого сосуда, Al на дне сосуда в алундовом тигле).

На кривых включения пока не установится стационарное состояние всегда наблюдаются несколько экстремумов, значения перенапряжения или плотности тока, в которых убывают по величине, т.е. система эволюционирует по закону затухающих колебаний, с периодом, зависящим от времени.

Такое поведение систем наблюдалось при поляризации свинцового электрода в эвтектической смеси хлоридов калия и лития [10], однако детально нестационарные зависимости не были изучены; при исследовании процесса развития ячеек Бенара между твердыми электродами [11]; при возникновении завихряющихся струй у горизонтального твердого электрода в водных растворах электролитов [12].

Подобный ход нестационарных зависимостей наблюдается всегда, если при эволюции системы характеризующие ее параметры достигают и превышают некоторые критические значения, после чего система переходит в качественно новое состояние.

Значения η и *i* в первом экстремуме от момента замыкания цепи всегда имеют наибольшую амплитуду. Как следует из визуальных наблюдений за межфазной границей при замыкании цепи, в момент времени $\tau_{\text{экстр}}$ (рис. 4–6) достижения первого экстремума плотности тока *i*_{экстр} или перенапряжения $\eta_{\text{экстр}}$ на МГ становятся видны цирку-

Номер системы	Система
1	$Pb-NaCl-KCl(1:1)-PbCl_2$
2	Pb-KCl-PbCl ₂
3	$Cd-NaCl-KCl(1:1)-CdCl_2$
4	$Bi-NaCl-KCl(1:1)-BiCl_3$
5	Pb-NaCl-PbCl ₂
6	Pb-RbCl-PbCl ₂
7	Al-2.56NaCl-KCl-AlCl ₃
8	Al-0.75KCl-0.25CaCl ₂ -AlCl ₃

Таблица 1. Исследованные системы жидкий металлический электрод-солевой расплав



Рис. 4. Типичные зависимости потенциала электрода от времени в гальваностатических условиях в случае возникновения циркуляционных ячеек. Система Pb–KCl–PbCl₂ (0.7 мас. %). Температура 1073 К. Диаметр электрода 21 мм. Плотность тока, А/м²: *1* – 67; *2* – 135; *3* – 270; *4* – 337; *5* – 404; *6* – 674.



Рис. 5. Зависимости потенциала электрода от времени при ступенчатом задании тока в гальваностатических условиях в случае возникновения циркуляционных ячеек. Система Al–0.75KCl–0.25CaCl₂–AlCl₃ (1 мас. %).

Температура 973 К. Диаметр электрода 8 мм. Плотность тока, А/м²: *I* – 400; *2* – 700.

ляционные ячейки, т.е. в этот момент завершается развитие и формирование структур. До $\tau_{3\kappa c t p}$ никаких движений на межфазной границе визуально не наблюдается. Поэтому, значения $\tau_{3\kappa c t p}$, $\eta_{3\kappa c t p}$ или $i_{3\kappa c t p}$ можно принять за основные характерные величины или параметры кривых включения и процесса формирования структур. Для всех исследованных систем наблюдается одинаковая тенденция изменения параметров включения от плотности тока или перенапряжения, т.е. рост $\eta_{3\kappa c t p}$ и снижение $\tau_{3\kappa c t p}$ с плотностью тока в гальваностатических условиях и сначала (до перенапряжения, соответствующего максимуму плотности тока на ПЗ) рост $i_{3\kappa c t p}$ и снижение $\tau_{3\kappa c t p}$ с перенапряжением, а затем снижение $i_{3\kappa c t p}$ и рост $\tau_{3\kappa c t p}$. Это свидетельствует об общности процессов формирования структур типа циркуляционных ячеек для систем жидкий металлический электрод–солевой расплав независимо от природы металла и соли. Отметим, что подобная тенденция изменения параметров в гальваностатических условиях наблюдается для процессов электрокристаллизации металлов из солевых расплавов [13] – рост потенциала электрода и уменьшение времени образования зародыша новой фазы с увеличением плотности тока. Это позволяет усмотреть некоторую анало-



Рис. 6. Типичные зависимости плотности тока от времени электролиза в потенциостатических условиях в случае возникновения циркуляционных ячеек. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (0.6 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 5 мм. Перенапряжение, мВ: *1* – 15; *2* – 40; *3* – 70; *4* – 100; *5* – 120; *6* – 180; 7 – 210; *8* – 270.

гию в процессах формирования структур типа ЦЯ и зародышей новой фазы как явлений, требующих для осуществления превышения некоторых критических параметров.

МЕХАНИЗМ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК (КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ)

Экстремальные значения перенапряжения или плотности тока характеризуют критические значения разности концентраций между поверхностью электрода и объемом электролита и толщины диффузионного слоя, при достижении которых появляются структуры. Действительно, предположим, что зависимость межфазного натяжения от потенциала электрода представляет собой типичную для расплавленных солей и водных растворов электролитов [14, 15] электрокапиллярную кривую (ЭКК), а состояние электрода соответствует потенциалу без тока. Пусть потенциал без тока и потенциал поляризации электрода соответствуют положительной ветви ЭКК, на которой вели-

чина $\frac{\partial \sigma}{\partial E}$ отрицательна.

Рассмотрим участок плоской межфазной границы с примыкающими к нему объемными фазами (рис. 1), отметим на нем некоторые произвольные точки А и В.

Пусть электрод катодно поляризован и на нем протекает единственная реакция осаждения металла-электрода в условиях диффузионного контроля. Предположим, что в некоторый начальный период времени плотность тока, потенциал и межфазное натяжение имеют в среднем макрооднородное распределение по поверхности электрода, у межфазной границы со стороны электролита существует устойчивый диффузионный слой с перпендикулярным к межфазной границе отличным от нуля градиентом концентрации ионов металла и отсутствуют все виды конвекции.

При смещении потенциала в отрицательную сторону от потенциала без тока средняя величина межфазного натяжения увеличивается по сравнению с о при отсутствии тока.

Предположим, что при некотором заданном среднем потенциале электрода, соответствующем положительной ветви ЭКК, в результате флуктуации межфазное натяжение в т. А станет больше, чем в т. В. Вследствие эффекта Марангони межфазная граница придет в движение от т. В к точке А. Возникает, таким образом, флуктуация скорости и межфазная конвекция.

При движении межфазной границы вследствие эффекта Марангони от т. В к т. А увлекаются близлежащие слои электролита и металла. Тангенциальные течения в свою очередь вызывают потоки, направленные перпендикулярно к межфазной границе от т. А в объемы электролита и металла, к т. В – из объемов фаз.

Так как в рассматриваемом случае концентрация ионов металла у поверхности электрода меньше, чем в объеме электролита, к т. В подносится раствор, обогащенный по ионам металла и межфазное натяжение в ней еще более снижается. По мере перемещения этого раствора вдоль поверхности электрода от т. В к т. А тангенциальным движением концентрация в нем ионов металла непрерывно уменьшается за счет протекания катодного тока, следовательно, в т. А приходит обедненный раствор и межфазное натяжение в ней может увеличиться. Таким образом, возникшая вследствие флуктуаций разность межфазных натяжений, вызывая течения электролита и металла (межфазную конвекцию), может возрасти и непрерывно поддерживаться при определенной структуре потоков. Исходное состояние системы с макроравномерным распределением плотности тока, потенциала и межфазного натяжения в данных условиях является неустойчивым по отношению к флуктуациям (к внутренним возмущениям), флуктуации усиливаются и в системе развиваются структуры в виде циркуляционных ячеек.

Рассуждая аналогично, можно показать, что в равновесных условиях флуктуации будут гаснуть, когда потенциал электрода без тока соответствует как положительной, так и отрицательной ветвям ЭКК. Если электрод поляризован анодно, то флуктуации будут гаснуть, когда потенциал электрода без тока соответствует положительной ветви ЭКК и усиливаться, когда потенциал электрода без тока соответствует отрицательной ветви ЭКК.

Можно предположить, что сразу после замыкания цепи вследствие флуктуаций i, c, E и **о** возникают хаотические тангенциальные движения межфазной границы, которые перемешивают близкие к межфазной границе слои электролита и тем самым усиливают массоперенос в переходный период.

Тангенциальные движения остаются хаотическими в течение всего времени от замыкания цепи до $\tau_{3 \text{кстр}}$. Но по мере приближения времени к $\tau_{3 \text{кстр}}$ флуктуации более не подчиняются закону больших чисел, флуктуации становятся столь же важными, как и средние значения [16, 17], при этом радиус (длина) корреляции растет, флуктуация определенного масштаба начинает доминировать на межфазной границе и тангенциальное движение становится все более упорядоченными. В момент τ_{экстр} флуктуация усиливается настолько, что возникают макроскопические структуры.

В интервале времени до $\tau_{3\kappa crp}$ система находится в некотором промежуточном состоянии между состоянием равновесия (без тока) и состоянием, когда катодный ток протекает через электрод, но фронт диффузии еще недостаточно удален от межфазной границы и разность концентраций между поверхностью электрода и объемом электролита недостаточно велика для самоусиления флуктуаций, в данном случае неравновесных.

По-видимому, промежуток времени от момента замыкания цепи до $\tau_{3\kappa c \tau p}$, представляющий собой некоторый переходный период при формировании циркуляционных ячеек, необходим для того, чтобы одновременно были выполнены два условия:

a) фронт диффузии отодвинулся бы на достаточное расстояние от электрода и образовался диффузионный слой с нормальным к межфазной границе градиентом концентрации;

б) разность между концентрациями у поверхности электрода и в объеме электролита достигла бы некоторой критической величины.

При одновременном выполнении этих условий возникает положительная обратная связь по межфазному натяжению, препятствующая исчезновению градиентов плотности тока, концентрации, потенциала и межфазного натяжения, обусловленных флуктуациями этих величин у поверхности электрода, в результате чего и образуются циркуляционные ячейки.

Можно предположить, что развитие циркуляционных ячеек будет тем медленнее, а величина $\tau_{_{экстр}}$ – тем больше, чем меньше скорость удаления фронта диффузии от электрода и скорость роста разности концентраций. Скорость удаления фронта диффузии от межфазной границы и рост разности концентраций, в свою очередь, будут, очевидно, тем меньше, чем больше интенсивность массообменных процессов в промежуток времени до $\tau_{_{экстр}}$. Поэтому процесс формирования структур и, следовательно, характерные величины кривых включения должны зависеть как от внешних условий, накладываемых на систему, таких как температура, концентрация, размер электрода, величина и направление индукции магнитного поля, положение электрода в обойме, так и при данных условиях – от плотности тока или перенапряжения.

РАБОТА ОБРАЗОВАНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК

Используя кривые включения, можно оценить энергию, затрачиваемую на образование циркуляционных ячеек, по выражениям:

$$\int_{0}^{\tau_{3Kerp}} \eta(\tau) d\tau$$
 – при поляризации в гальваностатических условиях или $\eta \int_{0}^{\tau_{3Kerp}} i(\tau) d\tau$ – при поляризации в потенциостатических условиях.

В табл. 2 представлены значения работы образования циркуляционных ячеек. Как следует из табл. 2, работа образования структур определяется свойствами как солевой, так и металлической фаз. Она в среднем превышает величину межфазного натяжения на границе металл—расплав, которое изменяется примерно в пределах от 0.6 до 0.25 Дж/м² [15] и может быть существенно больше работы образования зародышей при электрокристаллизации или соизмерима с ней. Так по оценке с использованием зависимостей потенциала электрода от времени при осаждении серебра на платине из

Гальваностатические условия			Потенциостатические условия			
плотность	N	о системн и темпер	ы из табл. ратура, К	1	перенапряжение, мВ	№ системы из табл. 1 и температура, К
10ка, А/м	2; 1073	3; 973	4; 973	8; 973		1; 973
150	1.38	0.59	0.28	-	-15	1.04
250	2.28	0.60	0.29	-	-40	5.38
350	3.30	0.62	0.30	—	-70	7.89
400	3.81	0.63	0.31	3.71	-100	14.04
500	4.96	0.65	0.32	-	-120	19.59
600	6.21	0.66	0.33	—	-180	57.81
700	7.56	0.68	0.35	5.76	-210	68.03

Таблица 2. Работа образования циркуляционных ячеек, Дж/м², при различных плотностях тока и перенапряжениях

расплава AgNO₃, приведенных в [13], работа изменяется от $2.3 \cdot 10^{-3}$ до $4.3 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² в зависимости от плотности тока. В то же время оценка работы образования трехмерных кристаллических зародышей толщиной 2–3 диаметра атома при выделении серебра на платине из нитратных расплавов по уравнениям, также представленным в [13] дает значения 0.02-0.41 Дж/м² в зависимости от состава расплава, перенапряжения, температуры и анодного потенциала предварительной обработки платиновой подложки.

ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРНЫХ ВЕЛИЧИН КРИВЫХ ВКЛЮЧЕНИЯ ОТ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОЛИЗА

Как следует из рис. 4–6 $\tau_{_{экстр}}$ сильно зависит от плотности тока или перенапряжения, $\eta_{_{экстр}}$ и $i_{_{экстр}}$ также изменяются при изменении соответственно плотности тока или перенапряжения.

Каждому значению плотности тока или перенапряжения по прошествии времени $\tau_{_{экстр}}$ соответствует своя определенная картина потоков у МГ и определенная структура (совокупность циркуляционных ячеек), стационарно существующая как угодно долгое время после $\tau_{_{экстр}}$, но которая изменяется при изменении плотности тока или потенциала.

Наблюдаемые изменения $\tau_{3 \kappa c r p}$, $\eta_{3 \kappa c r p}$ при образовании циркуляционных ячеек характерны для всех исследованных систем с жидкими металлическими электродами.

На рис. 7 и 8 представлены типичные зависимости $\tau_{3 \kappa c r p}$ от плотности тока в гальваностатических условиях и от перенапряжения в потенциостатических условиях.

В гальваностатических условиях $\tau_{3\kappa crp}$ монотонно уменьшается от состояния без тока до максимума плотности тока на поляризационной зависимости (рис. 2), в условиях, когда ЦЯ развиваются. В потенциостатических условиях $\tau_{3\kappa crp}$ сначала также монотонно уменьшается и при потенциалах, соответствующих максимуму плотности тока на поляризационных зависимостях, принимает минимальное значение, а при дальнейшем смещении потенциала, в условиях, когда структуры затухают – возрастает.

Противоположным образом изменяются значения $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ (табл. 3 и 4). До максимума плотности тока на поляризационных зависимостях в гальваностатических и потенциостатических условиях $\eta_{\text{экстр}}$ и $i_{\text{экстр}}$ возрастают, затем в потенциостатических условиях при смещении потенциала электрода в отрицательную сторону $i_{\text{экстр}}$ проходит через максимум и далее при потенциалах соответствующих затуханию циркуляционных ячеек — уменьшается.

Существуют отличительные особенности в изменении характерных величин в зависимости от плотности тока и перенапряжения при изменении концентрации электро-



Рис. 7. Время формирования циркуляционных ячеек в зависимости от плотности тока в гальваностатических условиях. Системы: 1 - (2.56 NaCl-KCl)–AlCl₃ (0.5 мас. %), температура 1023 K; 2 - NaCl-KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %); 3 - NaCl-KCl (1 : 1)–CdCl₂ (1 мас. %); 4 - NaCl-KCl (1 : 1)–BiCl₃ (1 мас. %), (2–4) температура 973 K.



Рис. 8. Время формирования циркуляционных ячеек в зависимости от перенапряжения в потенциостатических условиях. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂, температура 973 К, диаметр электрода 5 мм. Концентрация PbCl₂, мас. %: *1* – 0.6; *2* – 1.2; *3* – 1.7.

химически активных частиц. Все величины $\tau_{3\kappa crp}$, $\eta_{3\kappa crp}$ и $i_{3\kappa crp}$ уменьшаются с увеличением концентрации. При этом зависимости $\eta_{3\kappa crp} = f(i)$ и $i_{3\kappa crp} = f(\eta)$ при разных концентрациях представляют собой различные кривые. Зависимости $\eta_{3\kappa crp} = f(i)$ хорошо описываются уравнениями вида:

$$\frac{1}{|\eta_{\mathsf{экстр}}|} = k + b \cdot \ln i,$$

где *k* и *b* – постоянные для данной системы металл – расплав и заданной концентрации. Их значения для системы Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂, когда $\eta_{3\kappa crp}$ измеряется в мB, а *i* – в A/м², приведены в табл. 3.

Концент	рация PbCl ₂	Концентра	ация PbCl ₂	Концентра	ация PbCl ₂	Концентра	ация PbCl ₂
55 моль/м ³ k = -0.1392; b = 1.5048		86 моль/м ³ k = -0.0426; b = 0.4618		200 моль/м ³ k = -0.0391; b = 0.3828		356 моль/м ³ k = -0.0273; b = 0.2316	
<i>i</i> , А/м ²	$ \eta _{_{\mathcal{SKCTP}}}, MB$	<i>i</i> , А/м ²	$\left \eta\right _{_{\! \! {\rm ЭКСТP}}}, {\rm M}B$	<i>i</i> , А/м ²	$\left \eta\right _{_{\! \! {\rm ЭКСТP}}}, {}_{\rm M}B$	<i>i</i> , А/м ²	$\left \eta\right _{_{\! \! {\cal SKCTP}}}, {}_{MB}$
400	15	1030	9	1850	7	4410	3
1000	24	2060	11	5560	11	8810	4
1400	31	5120	26	9270	14	13 2 2 0	6
1800	39	8530	40	12980	17	17620	7
2600	55	11940	56	14840	18	_	_
3600	108	15350	84	18540	20	—	—

Таблица 3. Зависимость перенапряжения в первом экстремуме кривых включения от плотности тока в гальваностатических условиях. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂, температура 973 K, диаметр электрода 6 мм

Таблица 4. Зависимость плотности тока в первом экстремуме кривых включения от перенапряжения в потенциостатических условиях. Система Pb–NaCl–KCl(1 : 1)–PbCl₂, температура 973 K, диаметр электрода 5 мм

Концентрация PbCl ₂		Концентрация PbCl ₂		Концентрация PbCl ₂	
34 моль/м ³		67 моль/м ³		97 моль/м ³	
η , мВ	$i_{ m экстр}, A/m^2$	η , мВ	$i_{ m экстр}, A/m^2$	η , мВ	$i_{ m экстр}, A/m^2$
15	287	30	1347	30	2995
40	784	80	2914	70	5805
70	1107	110	3227	130	7310
120	1200	170	3108	170	6760
180	1069	200	2919	260	5031
270	620	300	1470	300	3411

Если $\tau_{3\kappa crp}$ выразить как функцию перенапряжения, то получаются также различные кривые, несвязанные между собой (рис. 8). Если же $\tau_{3\kappa crp}$ выразить как функцию плотности тока (рис. 9), значения которой взяты из поляризационной зависимости для перенапряжений, при которых снимаются кривые включения, то в области потенциалов, соответствующих развитию циркуляционных ячеек кривые для больших концентраций являются как бы продолжением кривых для меньших концентраций. В области потенциалов затухания циркуляционных ячеек кривые для разных концентраций также не совпадают. Таким образом, можно предположить, что в области потенциалов развития циркуляционных ячеек время формирования циркуляционных ячеек $\tau_{3\kappa crp}$ не зависит от концентрации электрохимически активных частиц и существуют единые зависимости $\tau_{3\kappa crp} = f(i)$ для всего диапазона плотностей тока. Такие зависимости хорошо описываются степенной функцией:

$$\tau_{\rm экстр} = A \cdot i^B, \tag{2}$$

где А и В – постоянные для данной системы. Их значения приведены в табл. 5.

Отметим, что зависимость, описываемая ур. (2) подобна зависимости времени достижения максимума фазового перенапряжения от плотности тока при электрокристаллизации металлов [13].

Вследствие того, что $\tau_{3\kappa crp}$ для области потенциалов развития структур не зависит от концентрации, для анализа удобно использовать зависимости $\tau_{3\kappa crp} = f(i)$, полученные в гальваностатических условиях, поскольку в этом случае не нужно опасаться влияния изменения концентрации. Отметим, что ток, текущий через электрод во время пере-



Рис. 9. Время формирования циркуляционных ячеек для разных концентраций в потенциостатических условиях в зависимости от плотности тока. Система Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂. Температура 973 К. Диаметр 5 мм. Концентрация PbCl₂, мас. %: ▲ – 0.6; ● – 1.2; ■ – 1.7. Сплошная линия – огибающая ветвей линий т_{экстр} при развитии циркуляционных ячеек.

ходного процесса, можно считать полностью фарадеевским, поскольку, несмотря на изменение потенциала, емкостной ток сравнительно мал. Действительно, емкость двойного слоя, например, для системы Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ составляет в среднем 0.03 Φ/m^2 [18], а величина производной перенапряжения по времени, которая имеет максимальное значение в начале кривых включения (при $\tau = 0$), при плотности тока 3900 А/м² примерно равна 6 В/с, отсюда плотность тока заряжения – 0.18 А/м².

ОБОБЩЕННОЕ УРАВНЕНИЕ ДЛЯ ВРЕМЕНИ ФОРМИРОВАНИЯ ЦИРКУЛЯЦИОННЫХ ЯЧЕЕК В ГАЛЬВАНОСТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Зависимость времени формирования циркуляционных ячеек от физико-химических свойств системы и геометрических размеров электродов можно выразить уравнением. Представим т_{экстр} в виде следующей функциональной зависимости:

 $\tau_{_{3KCTP}} = f(i, \rho_e, \rho_m, \mu_e, \mu_m, \kappa, l, \frac{\partial \sigma}{\partial E}, D)$, из которой, используя метод анализа размерности, получим следующие безразмерные числа:

$$\Pi_1 = \frac{\tau_{\mathsf{экстр}}\mu_e}{\rho_e l^2}, \quad \Pi_2 = \frac{\mu_e}{\partial E} \frac{\partial \sigma}{\partial E}, \quad \Pi_3 = \frac{\left(\frac{\partial \sigma}{\partial E}\right)^2}{\kappa \mu_e}, \quad \mathrm{Sc} = \frac{\nu_e}{D}, \quad \Pi_4 = \frac{\rho_e}{\rho_m}, \quad \Pi_5 = \frac{\mu_e}{\mu_m},$$

где ρ_e и ρ_m — плотности электролита и металла, соответственно; μ_e и μ_m — коэффициенты динамической вязкости электролита и металла, соответственно; v_e — коэффици-

Система	A	В
NaCl-KCl (1:1)-PbCl ₂	194.4	-0.997
$NaCl-KCl(1:1)-CdCl_2$	111.04	-1.0017
$NaCl-KCl(1:1)-BiCl_3$	132.41	-1.0004
NaCl–PbCl ₂	46.962	-0.7532
RbCl–PbCl ₂	183.72	-1.012

Таблица 5. Значения коэффициентов *A* и *B* в ур. (2)



Рис. 10. Зависимость между экспериментальными и расчетными безразмерными числами П₁.

ент кинематической вязкости электролита; κ – удельная электропроводность электролита; l – характерный размер, здесь – радиус электрода; $\frac{\partial \sigma}{\partial E}$ – изменение межфазного натяжения с потенциалом; D – коэффициент диффузии электрохимически активных частиц.

Уравнение регрессии, полученное обработкой 290 значений экспериментальных данных для различных систем, имеет вид

$$\Pi_1 = 6.85 \Pi_2^{0.898} \Pi_3^{-0.313} \mathrm{Sc}^{1.015} \Pi_4^{1.086} \Pi_5^{-3.187}.$$
 (2)

Коэффициент множественной корреляции, равен 0.98. На рис. 10 приведена зависимость между экспериментальным и рассчитанным по ур. (2) значениями числа Π_1 из которой следует, что ур. (2) может быть использовано для оценки времени образования циркуляционных ячеек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Образование диссипативных структур типа циркуляционных ячеек проходит через критические значения плотности тока или перенапряжения, а время формирования ЦЯ зависит от параметров электролиза и физико-химических свойств систем жидкий металлический электрод-солевой расплав. Можно предположить, что время возникновения ЦЯ будет также зависеть от таких воздействий на систему, которые влияют на скорость массообменных процессов у МГ и, следовательно, на скорость формирования градиента концентрации и установления диффузионного слоя у поверхности электрода, таких как, например, температура, наложение внешнего магнитного поля, геометрия электродов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир. 1979.

- 2. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect // Nature. 1960. 187. № 16. P. 18-20.
- Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Исаева Л.А. Диссипативные структуры в системе жидкий металлический электрод – солевой расплав // Термодинамика необратимых процессов. М.: Наука. 1987. С. 138–145.

- Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Блинов В.А., Бузунов В.Ю., Исаева Л.А. Процессы самоорганизации и массоперенос при поляризации жидкого алюминиевого электрода в хлоридном расплаве // Расплавы. 1987. 1. № 6. С. 74–80.
- 5. Awacura Y., Takenaka Y., Kondo Y. Studies on velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathode // Electrochim. Acta. 1976. **21.** P. 789–797.
- Михалев Ю.Г. Диссипативные структуры и массоперенос в высокотемпературной электрохимической кинетике: Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Екатеринбург: Ин-т высокотемпературной электрохимии УНЦ АН СССР, 1975.
- 7. Исаева Л.А. Массообмен при свободной конвекции в электрохимии расплавленных солей и диффузионный слой: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УО РАН, 2000.
- Михалев Ю.Г. Динамика структур при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных солях // Расплавы. 2006. № 4. С. 87–96.
- 9. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А. Влияние геометрических условий на параметры массопереноса у поляризованного жидкого металлического электрода. 1. Размеры электрода // Расплавы. 2014. № 1. С. 54–61.
- Kitazawa K., Asakura S., Fueki K., Mukaibo T. Kinetic study of fused lead electrode in molten salts // J. Electrochem. Soc. Japan. 1969. 37. № 1. P. 45–51.
- Весслер Г.Р., Крылов В. С., Шварц П., Линде Х. Оптическое и электрохимическое изучение диссипативных структур в растворах электролитов // Электрохимия. 1986. 22. № 5. С. 623–628.
- Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 1975. 18. P. 1397–1407.
- Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
- 14. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. М.: Наука, 1979.
- 15. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: Наука, 1993.
- 16. Пригожин И. От существующего к возникающему. М.: Наука, 1985.
- 17. Николис Г., Пригожин И. Познание сложного. М.: Мир, 1990.
- 18. Бек Р.Ю., Лившиц А.С. Исследование электрохимической кинетики и емкости двойного слоя при электролитическом выделении свинца, висмута, цинка и кадмия из расплавленных хлоридов // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1970. 7. № 3. С. 53–57.

NON-STATIONARY DEPENDENCIES DURING POLARIZATION OF LIQUID METAL ELECTRODES IN MELTED SALTS DURING FORMATION OF STRUCTURES OF TYPE OF CIRCULATION CELLS

Yu. G. Mikhalev¹, N. Yu. Zharinova¹

¹Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia

During polarization of liquid metal electrodes in diluted melts, dissipative structures arise due to natural and interphase (Marangoni-effect) convections. The type of structures determines the shape of the polarization dependence. In the case of cathodic polarization of liguid electrodes made of lead, bismuth, cadmium, aluminum in chloride melts in the range from the potential without current to the zero charge potential at the interface, structures in the form of vortices-circulation cells, due to the Marangoni microeffect-dominate. In this case, the stationary polarization dependences obtained under potentiostatic conditions have a characteristic maximum of current density, and the dependences of the overvoltage η and current density i on time with stepwise setting of the current under galvanostatic conditions or potential under potentiostatic conditions (non-stationary curves) have characteristic current or overvoltage extrema that decrease in magnitude up to the establishment of a stationary state, i.e. the system from the moment of closing of the circuit evolves according to the law of damped oscillations, with a period that depends on time. The values of η and *i* in the first extremum always have the largest amplitude. At the time τ_{extr} of reaching the first extremum of the current density i_{extr} or overvoltage η_{extr} at the interphase boundary, circulation cells become visible. Until τ_{extr} no movements are visually observed at the interface. The time interval from the moment of circuit closing to τ_{extr} (0.1–1 s) is a transition period during the formation of circulation cells, during which two conditions must be fulfilled simultaneously: a) the diffusion front would move a sufficient distance from the electrode and a diffusion layer would form with a concentration gradient normal to the interface; b) the difference between the concentrations at the electrode surface and in the electrolyte volume would reach a certain critical value. In the work in the form of a criterion equation, the dependence is obtained between τ_{extr} , the properties of systems and the geometric dimensions of the electrodes. τ_{extr} calculated by the equation satisfactorily coincide with the experimental values. It is shown that the work of the formation of circulation cells is determined by the properties of the salt and metal phases, depends on the current density or potential and varies over a wide range $(0.3-68 \text{ J/m}^2)$.

Keywords: molten salts, liquid metal electrodes, dissipative structures, circulation cells, laminar electrolyte layer, polarization dependences, current density, overvoltage, non-stationary curves, interfacial tension

REFERENCES

- 1. Nikolis G., Prigogine I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in non-equilibrium systems]. M.: Mir, 1979. [In Russian].
- 2. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect. Nature. 1960. 187. № 16. P. 18–20.
- 3. Mikhalev Yu.G., Polyakov P.V., Isaeva L.A. Dissipativnyye struktury v sisteme zhid-kiy metallic cheskiy elektrod solevoy rasplav [Dissipative structures in the liquid metallic electrode–salt melt system] // Termodinamika neobratimykh protsessov. M.: Nauka, 1987. P. 138–145. [In Russian].
- Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Blinov V.A., Buzunov V.Yu., Isaeva L.A. Protsessy sa-moorganizatsii i massoperenos pri polyarizatsii zhidkogo alyuminiyevogo elektroda v khlo-ridnom rasplave [Self-organization processes and mass transfer during the polarization of a liquid aluminum electrode in a chloride melt] // Rasplavy. 1987. 1. № 6. P. 74–80. [In Russian].
- Awakura Y., Takenaka Y., Kondo Y. [Studies on the velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathodes] // Electrochim Acta. 1976. 21. P. 789–797.
- Mikhalev Yu.G. Dissipativnyye struktury i massoperenos v vysokotemperaturnoy elektrokhimicheskoy kinetike [Dissipative structures and mass transfer in high-temperature electrochemical kinetics]: Author. dis... doct. chem. sciences. Yekaterinburg: Institute of High-Temperature Electrochemistry, UC AN SSSR, 1975. [In Russian].
- Isaeva L.A. Massoobmen pri svobodnoy konvektsii v elektrokhimii rasplavlennykh soley i diffuzionnyy sloy [Mass transfer at free convection in electrochemistry of molten salts and a diffusion layer]: Author's abstract. dis... cand. chem. sciences. Sverdlovsk: Institute of Electrochemistry UO RAN, 2000. [In Russian].
- Mikhalev Yu.G. Dinamika struktur pri polyarizatsii zhidkikh metallicheskikh elektro-dov v rasplavlennykh solyakh [Dynamics of structures during the polarization of liquid metallic electrodes in molten salts] // Rasplavy. 2006. № 4. P. 87–96. [In Russian].
- Mikhalev Yu. G., Isaeva L.A. Vliyaniye geometricheskikh usloviy na parametry massope-renosa u polyarizovannogo zhidkogo metallicheskogo elektroda. 1. Razmery elektroda [Influence of geometric conditions on the parameters of mass transfer at a polarized liquid metal electrode. 1. Dimensions of the electrode] // Rasplavy. 2014. № 1. P. 54–61. [In Russian].
- Kitazawa K., Asakura S., Fueki K., Mukaibo T. Kinetic study of fused lead electrode in molten salts // J. Electrochem. Soc. Japan. 1969. 37. № 1. P. 45–51.
- 11. Vesler G.R., Krylov V.S., Schwartz P., Linde H. Opticheskoye i elektrokhimicheskoye izucheniye dissipativnykh struktur v rastvorakh elektrolitov [Optical and electrochemical study of dissipative structures in electrolyte solutions] // Electrochemistry. 1986. 22. № 5. P. 623–628. [In Russian].
- 12. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surfaces // Int. J. Heat Mass Transfer. 1975. **18**. P. 1397–1407.
- 13. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976.
- Frumkin A.N. Potentsialy nulevogo zaryada [Potentials of zero charge]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
- 15. Stepanov V.P. Mezhfaznyye yavleniya v ionnykh solevykh rasplavakh [Interfacial Phenomena in Ionic Salt Melts]. Yekaterinburg: Nauka, 1993. [In Russian].
- Prigozhin I. Ot sushchestvuyushchego k voznikayushchemu [From existing to emerging]. M.: Nauka, 1985. [In Russian].
- 17. Nikolis G., Prigogine I. Poznaniye slozhnogo [Exploring complexity]. M.: Mir, 1990. [In Russian].
- 18. Beck R.Yu., Livshits A.S. Issledovaniye elektrokhimicheskoy kinetiki i yomkosti dvoynogo sloya pri elektroliticheskom vydelenii svintsa, vismuta, tsinka i kadmiya iz rasplavlennykh khloridov [Investigation of the electrochemical kinetics and capacity of a double layer during electrolytic release of lead bismuth, zinc, and cadmium from molten chloride] // Izv. SB USSR Academy of Sciences. Ser. Chem. 1970. 7. № 3. P. 53–57. [In Russian].

УДК 538.9

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПЛОТНОСТЬ СПЛАВА Со-Fe-Si-B-Nb в кристаллическом и жидком состояниях

© 2021 г. Б. А. Русанов^{а, *}, В. Е. Сидоров^{а, b}, С. А. Петрова^{b, c}, П. Швец Ст.^d, Д. Яничкович^d

^аУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^cИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^dИнститут физики Словацкой академии наук, Братислава, Словакия *e-mail: rusfive@mail.ru

> Поступила в редакцию 26.01.2021 г. После доработки 17.03.2021 г. Принята к публикации 19.03.2021 г.

Аморфизующиеся сплавы на основе кобальта и железа активно изучаются в последние годы, благодаря уникальным магнитным и электрическим свойствам. В настоящей работе выполнен дифференциальный термический анализ (ДТА) и изучена плотность сплава Со₄₈Fe₂₅Si₄B₁₉Nb₄ (базовый состав) с малыми добавками редкоземельных металлов (Nd, Sm, Tb, Yb). Из данных ДТА определены температуры фазовых переходов сплавов. Установлено, что малые добавки редкоземельных металлов (1 и 2 ат. %) повышают температуру солидус и понижают температуру ликвидус базового состава. Небольшие тепловые эффекты, наблюдаемые в сплавах с неодимом, тербием и иттербием, в районе 1080-1100°С, могут свидетельствовать о распаде соединений типа РЗМ-В. В сплавах с добавками самария таких эффектов не обнаружено, что позволяет предположить, что самарий в исследуемых сплавах не образует фазу Sm₂B₅, а уходит в раствор. Экспериментальные исследования плотности выполнены в широком интервале температур, включая кристаллическое и жидкое состояния, на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения. Показано, что температурные зависимости плотности в кристаллическом состоянии являются нелинейными, а в жидком состоянии хорошо описываются линейными функциями. При перегреве расплавов выше определенной температуры зафиксирован гистерезис плотности (несовпадение значений плотности при нагреве и последующем охлаждении), что может свидетельствовать о структурных превращениях, происходящих в расплаве. Установлено, что добавки РЗМ вызывают рост плотности сплава, однако, происходит это нелинейно и зависит от содержания РЗМ. Из экспериментальных данных по плотности сплавов рассчитаны коэффициенты их объемного расширения и молярные объемы.

Ключевые слова: плотность, гамма-абсорбционный метод, дифференциальный термический анализ, объемно-аморфизующиеся сплавы, расплавы, кобальт, железо, коэффициент теплового расширения, молярный объем

DOI: 10.31857/S0235010621040083

ВВЕДЕНИЕ

Объемно-аморфные сплавы на основе кобальта и железа, особенно композиции Co–Fe–Si–B–Nb, в последние годы занимают особое место в исследованиях, посвященных металлическим стеклам, благодаря уникальным магнитным, механическим и электрическим свойствам [1–4]. Эти сплавы в виде стержней и аморфных лент уже

нашли применение в промышленности, например, в качестве высокочувствительных сенсорных датчиков [5].

Одним из важных критериев практической применимости новых объемно-аморфных сплавов является их стеклообразующая способность. На сегодняшний день известно много работ, посвященных стеклообразующей способности (Glass-Forming Ability - GFA) и расчетам ее критериев (см., например, [6–11]). В работах [6, 12, 13] показано, что составы на основе кобальта и железа имеют относительно низкую стеклообразующую способность, что существенно ограничивает круг практических применений этих материалов. Поиск оптимальных составов с высокой стеклообразующей способностью, из которых возможно получение объемно-аморфных стержней диаметром до 5–10 мм, сопряжен с определением характеристических температур (солидус, ликвидус, температура переохлаждения, температура стеклования и т.п.). Однако, следует отметить, что при всем разнообразии критериев GFA, они не обладают предсказательной функцией, т.е. не позволяют оценить возможности получения металлических стекол априорно. Действительно, сначала нужно приготовить качественный аморфный образец, определить его характеристические температуры и лишь затем возможен расчет критериев GFA. С другой стороны, очень важна информация о состоянии расплава, из которого происходит закалка аморфных образцов. Структурные превращения в жидком состоянии, которые характерны для многокомпонентных сплавов, могут быть обнаружены при измерении их теплофизических свойств.

Одним из таких свойств, с помощью которого возможно определить структурные превращения в жидком состоянии, является плотность [14]. В настоящее время систематические исследования плотности сплавов на основе кобальта и железа, склонных к объемной аморфизации, практически не проводились, а все известные нам работы дают аддитивную оценку плотности и молярного объема [15, 16].

В данной работе проведены измерения плотности базовой композиции $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$ и сплавов с малыми (1 и 2 ат. %) добавками редкоземельных металлов (Nd, Sm, Tb, Yb) в широком температурном интервале, включая жидкое состояние. По экспериментальным данным рассчитаны коэффициенты теплового расширения сплавов и их молярные объемы.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сплав номинального состава $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$ (Master Alloy – *MA*) и сплавы с малыми (1 и 2 ат. %) добавками редкоземельных металлов (Nd, Sm, Tb, Yb) были приготовлены путем переплава исходных компонентов в индукционной печи при температуре 1700°C в течение получаса в атмосфере аргона. Химический состав образцов до опытов был определен на атомно-адсорбционном спектрометре. По данным рентгенофазового анализа фазовый состав *MA* был следующий: 1) "чистый" кобальт и раствор Co–Fe (микрообласти с разной концентрацией) – 52%; 2) оксиды (преимущественно $Fe_{2.2}Co_{0.8}O_4$ и CoO) – 13%; 3) сложные ($Fe_3Co_3B_2$, $Fe_3Si_{0.4}B_{0.6}$) и простые ($Co_{2}B$, $Fe_{2}B$) бориды – 29%; 4) метастабильная фаза 23:6 (преимущественно $Co_{11.2}Fe_{9.8}Nb_2B_6$) – 6%. Добавки редкоземельных металлов приводят к увеличению доли фазы Co-Fe, уменьшению оксидов и исходных боридов и появлению новых соединений P3M—бор.

Температуры начала плавления (солидус) и окончания плавления (ликвидус) полученных сплавов определены с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) на анализаторе Perkin Elmer DTA-7. Измерения проводили в режиме непрерывного нагрева со скоростью 10 град./мин в потоке аргона. Для обработки экспериментальных данных и определения характеристических температур было использовано программное обеспечение Pyris Data Analysis.



Рис. 1. ДТА-кривые для базового сплава $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$ (*MA*) и сплавов с добавками 1 ат. % редкоземельных металлов, полученные в ходе нагрева. Стрелками показаны температуры начала плавления (солидус – T_S) и окончания плавления (ликвидус – T_I).

Плотность сплавов измерена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения в температурном интервале 50–1550°С. Опыты выполнены в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 град/мин в атмосфере высокочистого гелия. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [14]. Слитки готовых сплавов предварительно переплавлялись в печи гамма-плотномера в тиглях из оксида бериллия в вакууме при температуре 1700°С для придания образцам цилиндрической формы. В процессе плавления образцы перемешивались три раза с помощью погружной термопары в чехле из оксида бериллия. Относительная погрешность определения плотности составила $\pm 1\%$. На основе полученных результатов рассчитаны молярные объемы и коэффициенты термического расширения сплавов в кристаллическом и жидком состояниях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

ДТА-кривые для базового состава (*MA*) и сплавов, содержащих 1 ат. % редкоземельных металлов, представлены на рис. 1.

По результатам ДТА анализа установлено, что процесс плавления базового состава и сплавов с малыми добавками редкоземельных элементов занимает достаточно широкий температурный интервал (более 100°С). Основные тепловые эффекты наблюдаются при солидусе и ликвидусе, Установлено, что добавки 1 и 2 ат. % редкоземельных металлов к МА повышают температуру солидус и понижают температуру ликвидус. Незначительные по амплитуде тепловые эффекты, наблюдаемые в сплавах с неодимом, тербием и иттербием, в районе 1080–1100°С, могут свидетельствовать о распаде

Сплав	$T_{\rm S}$, °C	$T_{\rm L}$, °C		
$Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4 - MA$	1007	1141		
<i>MA</i> + 1 at. % Nd	1028	1125		
<i>MA</i> + 2 at. % Nd	1043	1136		
<i>МА</i> + 1 ат. % Sm	1026	1121		
<i>MA</i> + 2 at. % Sm	1024	1121		
МА + 1 ат. % Тb	1024	1117		
<i>МА</i> + 2 ат. % Тb	1028	1120		
<i>MA</i> + 1 at. % Yb	1023	1129		
<i>MA</i> + 2 ат. % Yb	1021	1118		

Таблица 1. Температуры солидус и ликвидус сплавов Co₄₈Fe₂₅Si₄B₁₉Nb₄ + P3M

соединений РЗМ—бор. В сплавах с добавкой самария тепловых эффектов в этой области температур не обнаружено, что позволяет предположить, что самарий в исследуемых сплавах не образует фазу Sm_2B_5 , а уходит в раствор. Данный факт делает самарий наиболее предпочтительной добавкой к базовой композиции для повышения ее стеклообразующей способности.

Температуры солидус ($T_{\rm S}$) и ликвидус ($T_{\rm L}$) для всех исследованных составов представлены в табл. 1.

Температурная зависимость плотности сплава $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$ представлена на рис. 2.



Рис. 2. Температурная зависимость плотности базового состава Co₄₈Fe₂₅Si₄B₁₉Nb₄ (*MA*). Темные точки – нагрев, светлые – охлаждение. Стрелками показаны температуры солидус и ликвидус.



Рис. 3. Температурные зависимости плотности сплавов MA + 1 ат. % РЗМ (*a*) и MA + 2 ат. % РЗМ (*б*) в кристаллическом состоянии. Темные точки — нагрев, светлые — охлаждение.

Установлено, что плотность *МА* монотонно убывает с ростом температуры в кристаллическом и жидком состояниях. Значения температур солидуса и ликвидуса совпадают со значениями, определенными в ДТА-анализе, с точностью до 3°С. Процесс плавления сопряжен с резким уменьшением плотности, которое можно разделить на два этапа в соответствии с этапами плавления, которые были зафиксированы в опытах по ДТА. На температурной зависимости плотности эти этапы могут быть идентифицированы по наклону кривой плотности при нагреве и охлаждении.

На рис. 3 представлены политермы плотности сплавов, содержащих 1 и 2 ат. % РЗМ в кристаллическом состоянии.

Отметим, что температурные зависимости плотности в кристаллическом состоянии являются нелинейными. Это может свидетельствовать о постепенном, растянутом по температуре изменении фазового состава.

На рис. 4 представлены температурные зависимости плотности сплавов в жидком состоянии.

В ходе опытов было установлено, что при нагреве сплавов до температур выше 1350° С появляется небольшой гистерезис плотности, т.е. несовпадение значений *d*, полученных при нагреве и охлаждении. Несмотря на то, что гистерезис находится в пределах погрешностей измерения плотности, он появляется всегда при нагреве из кристаллического состояния. Изотермические выдержки при температурах ниже 1350° С в процессе нагрева или последующего охлаждения не приводят к изменениям значений плотности. Наличие гистерезиса может свидетельствовать о том, что перегрев за указанную температуру изменяет структуру жидкости, и, как следствие, может существенно повлиять на стеклообразующую способность сплавов и их свойства в аморфном состоянии.

На рис. 5 представлены изотермы плотности исследованных сплавов при трех различных температурах — в кристаллическом и жидком состояниях в зависимости от используемого редкоземельного металла.



Рис. 4. Температурные зависимости плотности сплавов MA + 1 ат. % РЗМ (*a*) и MA + 2 ат. % РЗМ (*б*) в жид-ком состоянии. Точки – нагрев, треугольники – охлаждение.



Рис. 5. Изотермы плотности сплавов MA + 1 ат. % P3M (*a*) и MA + 2 ат. % P3M (*б*) в зависимости от используемого редкоземельного металла.

Видно, что добавки РЗМ вызывают рост плотности *МА*, однако, происходит это нелинейно и зависит от содержания РЗМ.

В жидком состоянии температурные зависимости плотности могут быть аппроксимированы линейными функциями вида:

$$d_{\rm Liq} = d_{\rm L}(1 - \alpha_{\rm L}(T - T_{\rm L})),$$

где $d_{\rm L}$ – плотность при температуре ликвидус, $\alpha_{\rm L}$ – коэффициент теплового расширения, $T_{\rm L}$ – температура ликвидус.

Коэффициенты линейной аппроксимации плотности сплавов в жидком состоянии представлены в табл. 2.

Сплав	$T_{\rm L}$, °C	$d_{\rm L}$, кг/м ³	$\alpha_L \cdot 10^{-5} \circ C^{-1}$	
$Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4 - MA$	1141	7215 ± 14	5.4 ± 0.1	
<i>MA</i> + 1 at. % Nd	1125	7220 ± 15	4.6 ± 0.2	
<i>MA</i> + 2 at. % Nd	1136	7239 ± 18	4.7 ± 0.2	
<i>MA</i> + 1 at. % Sm	1121	7369 ± 12	6.2 ± 0.1	
<i>МА</i> + 2 ат. % Sm	1121	7421 ± 19	6.8 ± 0.2	
<i>MA</i> + 1 at. % Tb	1117	7375 ± 16	7.6 ± 0.2	
<i>МА</i> + 2 ат. % Тb	1120	7437 ± 13	7.8 ± 0.1	
<i>МА</i> + 1 ат. % Yb	1129	7401 ± 14	8.2 ± 0.1	
<i>МА</i> + 2 ат. % Yb	1118	7507 ± 9	7.5 ± 0.1	

Таблица 2. Коэффициенты линейной аппроксимации плотности в жидком состоянии

Таблица 3. Значения молярного объема сплавов $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4 + P3M$ при фиксированных температурах

Сплав	V _{mol} · 10 ^{−6} , м ³ /моль, (30°С)	V _{mol} · 10 ⁻⁶ , м ³ /моль, (1550°С)
$Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4 - MA$	6.31	6.95
<i>MA</i> + 1 at. % Nd	6.39	7.07
<i>MA</i> + 2 ат. % Nd	6.48	7.21
<i>МА</i> + 1 ат. % Sm	6.38	7.02
<i>MA</i> + 2 ат. % Sm	6.50	7.12
<i>МА</i> + 1 ат. % Тb	6.34	7.04
<i>MA</i> + 2 at. % Tb	6.42	7.15
<i>МА</i> + 1 ат. % Yb	6.36	7.08
<i>МА</i> + 2 ат. % Yb	6.51	7.11

Из экспериментальных данных рассчитаны значения молярного объема сплавов: $V_{\rm mol} = \frac{M}{d}$, где M – молярная масса сплава, d – плотность сплава. Результаты расчета представлены в табл. 3 для двух фиксированных значений температуры – 30 и 1550°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования плотности сплава $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$ с малыми добавками редкоземельных металлов из начала, середины и конца ряда лантаноидов проведены в широком температурном интервале, включая кристаллическое и жидкое состояния. Определены температуры фазовых переходов сплавов. Рассчитаны коэффициенты объемного расширения и молярные объемы. Установлено, что малые добавки редкоземельных металлов повышают температуру солидус и понижают температуру ликвидус базового состава. При перегреве расплавов выше 1350°С зафиксирован гистерезис плотности, что может свидетельствовать о структурных превращениях. Перегрев расплава за указанную температуру может существенно повлиять на стеклообразующую способность сплавов и их свойства в аморфном состоянии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00433. П. Швец Ст. и Д. Яничкович признательны за поддержку проектов VEGA 2/0144/21, APVV-19-0369.
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Panina L.V., Mohri K., Uchiyama T. et al. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films // IEEE Trans. Magn. 1995. 31. P. 1249–1253.
- 2. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press, Boca Raton. 2011.
- 3. Mohri K., Kawashima K., Kozhawa T. et al. Magneto-inductive effect (MIeffect) in amorphous wires // IEEE Trans. Magn. 1992. 28. P. 3150–3156.
- Man Q., Sun H., Dong Y. et al. Enhancement of glass-forming ability of CoFeBSiNb bulk glassy alloys with excellent soft-magnetic properties and superhigh strength // Intermet. 2010. 18. P. 1876–1879.
- Inoue A., Takeuchi A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. 375–377. P. 16–30.
- 6. Aykol M., Akdeniz M.V., Mekhrabov A.O. Solidification behavior, glass forming ability and thermal characteristics of soft magnetic Fe-Co-B-Si-Nb-Cu bulk amorphous alloys // Intermet. 2011. **19.** № 9. P. 1330–1337.
- 7. Long Z.L., Liu, W. Zhong M. et al. A new correlation between the characteristics temperature and glass-forming ability for bulk metallic glasses // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. **132.** № 3. P. 1645–1660.
- Deng R.J., Long Z.L., Peng L. et al. A new mathematical expression for the relation between characteristic temperature and glass-forming ability of metallic glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2020. 533. 119829.
- 9. Guo S., Liu C.T. New glass forming ability criterion derived from cooling consideration // Intermet. 2010. 18. № 11. P. 2065–2068.
- Long Z.L., Xie G.Q., Wei H.Q. et al. On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2009. 509. № 1. P. 23–30.
- 11. Zhang G.H., Chou K.C. A criterion for evaluating glass-forming ability of alloys // J. Appl. Phys. 2009. **106**. № 9. 094902.
- Louzguine-Luzgin D.V., Bazlov A.I., Ketov S.V., Inoue A. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability // Mater. Chem. and Phys. 2015. 162. P. 197–206.
- Chang C., Shen B., Inoue A. Synthesis of bulk glassy alloys in the (Fe,Co,Ni)–B–Si–Nb system // Mater. Sci. Eng. A. 2007. 449–451. P. 239–242.
- 14. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. Gamma-Densitometer for Studies of High-Temperature Metal Melts // High Temp. 2018. **56.** № 3. P. 439–443.
- Sterkhova I.V., Kamaeva L.V., Lad'yanov V.I., Chtchelkatchev N.M. Role of Ta and Nb alloying elements on the viscosity of Fe-B-Si melts // J. Mol. Liq. 2020. 323. 114636.
- Parthiban R., Stoica M., Kaban I. et al. Viscosity and fragility of the supercooled liquids and melts from the Fe-Co-B-Si-Nb and Fe-Mo-P-C-B-Si glass-forming alloy systems // Intermet. 2015. 66. P. 48–55.

THE INFLUENCE OF RARE-EARTH METALS ON DENSITY OF Co-Fe-Si-B-Nb ALLOY IN CRYSTALLINE AND LIQUID STATES

B. A. Rusanov¹, V. E. Sidorov^{1, 2}, S. A. Petrova^{2, 3}, P. Svec Sr.⁴, D. Janickovic⁴

¹Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia
²Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia
³Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia
⁴Institute of Physics, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovakia

Cobalt and iron-based alloys with tendency to amorphization is a hot topic nowadays due to their unique magnetic and electrical properties. In the present work the differential thermal analysis (DTA) and density measurements of $Co_{48}Fe_{25}Si_4B_{19}Nb_4$ alloy (base composition) with small additions of rare earth metals (Nd, Sm, Tb, Yb) are performed. The temperatures of phase transitions in the alloys are determined by DTA. It was found that small additions of rare earth metals (1 and 2 at %) increase solidus temperature and decrease liquidus of the base composition. Small thermal effects that were observed in the alloys with neodymium, terbium and ytterbium in the range 1080–1100°C, may indicate the decomposition of REM-B type compounds. In the alloys with samarium such effects were not found. That means that samarium does not form the Sm_2B_5 phase in the investigated alloys but goes into solution. Density was studied experimentally in a wide temperature range, including crystalline and

liquid states, on an automated setup where the absolute variant of gamma-penetration method was realized. It is shown that temperature dependences of density in crystalline state are nonlinear and in liquid state are well described by linear functions. When melts are overheated above a certain temperature, density hysteresis (incoincidence of heating and cooling curves) appears; that may indicate structural transformations occurring in the melt. It is found that the rare-earth additions increase density of investigated alloys, however, this occurs non-linearly and depends on REM content. Basing on density experimental data, the coefficients of volume expansion and molar volumes are calculated.

Keywords: density, gamma-absorption method, differential thermal analysis, bulk metallic glasses, melts, cobalt, iron, thermal expansion coefficient, molar volume

REFERENCES

- Panina L.V., Mohri K., Uchiyama T. et al. Giant magneto-impedance in Co-rich amorphous wires and films // IEEE Trans. Magn. 1995. 31. P. 1249–1253.
- 2. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk metallic glasses. CRC Press, Boca Raton. 2011.
- Mohri K., Kawashima K., Kozhawa T. et al. Magneto-inductive effect (MIeffect) in amorphous wires // IEEE Trans. Magn. 1992. 28. P. 3150–3156.
- Man Q., Sun H., Dong Y. et al. Enhancement of glass-forming ability of CoFeBSiNb bulk glassy alloys with excellent soft-magnetic properties and superhigh strength // Intermet. 2010. 18. P. 1876–1879.
- Inoue A., Takeuchi A. Recent progress in bulk glassy, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2004. 375–377. P. 16–30.
- Aykol M., Akdeniz M.V., Mekhrabov A.O. Solidification behavior, glass forming ability and thermal characteristics of soft magnetic Fe-Co-B-Si-Nb-Cu bulk amorphous alloys // Intermet. 2011. 19. № 9. P. 1330–1337.
- 7. Long Z.L., Liu W., Zhong M. et al. A new correlation between the characteristics temperature and glass-forming ability for bulk metallic glasses // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. **132.** № 3. P. 1645–1660.
- Deng R.J., Long Z.L., Peng L. et al. A new mathematical expression for the relation between characteristic temperature and glass-forming ability of metallic glasses // J. Non-Cryst. Solids. 2020. 533. 119829.
- 9. Guo S., Liu C.T. New glass forming ability criterion derived from cooling consideration // Intermet. 2010. **18.** № 11. P. 2065–2068.
- Long Z.L., Xie G.Q., Wei H.Q. et al. On the new criterion to assess the glass-forming ability of metallic alloys // Mater. Sci. Eng. A. 2009. 509. № 1. P. 23–30.
- 11. Zhang G.H., Chou K.C. A criterion for evaluating glass-forming ability of alloys // J. Appl. Phys. 2009. **106**. № 9. 094902.
- Louzguine-Luzgin D.V., Bazlov A.I., Ketov S.V., Inoue A. Crystallization behavior of Fe- and Co-based bulk metallic glasses and their glass-forming ability // Mater. Chem. and Phys. 2015. 162. p. 197–206.
- Chang C., Shen B., Inoue A. Synthesis of bulk glassy alloys in the (Fe,Co,Ni)–B–Si–Nb system // Mater. Sci. Eng. A. 2007. 449–451. P. 239–242.
- 14. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. Gamma-Densitometer for Studies of High-Temperature Metal Melts // High Temp. 2018. **56.** № 3. P. 439–443.
- Sterkhova I.V., Kamaeva L.V., Lad'yanov V.I., Chtchelkatchev N.M. Role of Ta and Nb alloying elements on the viscosity of Fe-B-Si melts // J. Mol. Liq. 2020. 323. 114636.
- 16. Parthiban R., Stoica M., Kaban I., et al. Viscosity and fragility of the supercooled liquids and melts from the Fe-Co-B-Si-Nb and Fe-Mo-P-C-B-Si glass-forming alloy systems // Intermet. 2015. 66. P. 48–55.