# СОДЕРЖАНИЕ

Межэлектродный перенос элементов из расплавов в газах в электрическом поле А. В. Кайбичев, И. А. Кайбичев	3
Коагуляционный механизм взрывной кристаллизации переохлажденных жидкостей В. Д. Александров, С. А. Фролова	10
Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосолевых реакторов	21
<ul> <li>Е. В. Никитина, Э. А. Карфиоов, Ю. П. Заиков</li> <li>Термодинамические характеристики расплавов бинарной системы Al–Hf</li> <li>И. О. Гилев, А. Б. Шубин, П. В. Котенков</li> </ul>	46
Анализ механизмов протонирования для моделей поверхностных комплексов N-(пропил)этилендиаминтриуксусной кислоты с кремнеземом И. А. Бабина, Б. С. Воронцов, В. В. Москвин, И. Н. Грехов, А. О. Бабин	55
Влияние КІ на взаимодействия в системах КF–КСl, содержащих K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> и SiO <sub>2</sub> А. В. Исаков, А. О. Худорожкова, Э. Г. Вовкотруб, А. С. Воробьев, А. А. Редькин, Ю. П. Зайков	65
Особенности фазовых превращений при механохимическом легировании в композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C	
Ф. Р. Капсаламова, С. А. Красиков, В. В. Журавлев	79
О статистической изменчивости измеримых объектов, возникающих при непрерывной разливке стали	
С. К. Вильданов	90
Межэлектродный перенос элементов из расплава Al и Al (47 ат. %) с железом в гелии в постоянном электрическом поле	
А. В. Кайбичев, И. А. Кайбичев	103

## CONTENTS

Interelectrode transfer of elements from melts to gases in an electric field <i>A. V. Kaibichev, I. A. Kaibichev</i>	3
Coagulation mechanism of explosive crystallization of refrigerated liquids V. D. Aleksandrov, S. A. Frolova	10
Corrosion of advanced metal materials in fluoride melts for liquid salt reactors E. V. Nikitina, E. A. Karfidov, Yu. P. Zaikov	21
Thermodynamic properties of melts in the Al–Hf binary system I. O. Gilev, A. B. Shubin, P. V. Kotenkov	46
<ul> <li>Analysis of protonation mechanisms for models of surface complexes</li> <li>N-(propyl)ethylenediamintriacetic acid with silica</li> <li>I. A. Babina, B. S. Vorontsov, V. V. Moskvin, I. N. Grekhov, A. O. Babin</li> </ul>	55
Influense of KI addition on the interactions in KF–KCl containing K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> and SiO <sub>2</sub> A. V. Isakov, A. O. Khudorozhkova, E. G. Vovkotrub, A. S. Vorob'ev, A. A. Red'kin, Yu. P. Zaikov	65
The specific features of phase transformations during mechanochemical alloying in the Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C composite <i>F. R. Kapsalamova, S. A. Krasikov, V. V. Zhuravlev</i>	79
On statistical variability of measured objects arising during continuous steel casting <i>S. K. Vil'danov</i>	90
Interelectrode transfer of elements from the Al melt and Al (47 at $\%$ ) with iron in helium in a constant electric field	
A. V. Kaibichev, I. A. Kaibichev	103

УДК 669:537.5

## МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВОВ В ГАЗАХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2021 г. А. В. Кайбичев<sup>*a*, \*</sup>, И. А. Кайбичев<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия <sup>b</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия \*e-mail: Kaibitchev@mail.ru

> Поступила в редакцию 30.07.2019 г. После доработки 06.08.2020 г. Принята к публикации 16.08.2020 г.

Элементы в электрическом поле переносят ионы. Межэлектродный перенос ионов в газах определяли по изменению массы расплава, прошедшему электричеству, напряженности электрического поля при различных полярностях расплава. В случае совпадения межэлектродного переноса элементов с испарением замеренное изменение массы больше межэлектродного переноса и меньше при встречном. Межэлектродный перенос, определенный по изменению массы расплава, равен произведению числа и атомной массы переносимого иона. Число ионов соответствовало произведению прошедшего электричества и доли ионов. Доля ионов определялась по отношению скорости иона к сумме его скорости и скорости электрона. Скорость иона находили по произведению подвижности и напряженности электрического поля. Подвижности ионов рассчитывали по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов. Скорость электрона в газах в основном зависит от напряженности электрического поля, ее значения приведены в литературе. По межэлектродному переносу ионов и их электричеству определялась атомная масса ионов переносимых элементов. Перенос элементов происходил из поверхностных слоев при меньших, чем у газов наполнителей, потенциалах ионизации. Снижение скорости переноса массы из расплавов меди, серебра при повышении межэлектродного напряжения убеждает в очистке поверхности. По достижению постоянства скорости очистка расплавов заканчивалась и начинался перенос собственных ионов металлов. Достаточная надежность определенных межэлектродных переносов подтверждена кратным численным соответствием атомных масс переносимых ионов атомному весу элементов и молекулярным соединениям равновесных расплавов.

*Ключевые слова:* электричество, напряженность электрического поля, кулон, ион, атом, скорость

DOI: 10.31857/S0235010621010059

Влияние электрического поля на рафинирование расплавов рассмотрено в статьях [1-3]. Экспериментальные результаты периода 1974–1979 годов приведены в авторских свидетельствах СССР № 436094, 449937, 530071, 658180. Перенос положительных ионов металлов в гелии на анод и изменение веса расплавов не были обоснованы. Изменение веса расплавов не соответствовало переносу одноатомных элементов по закону Фарадея для ионных электролитов. Расхождение снижалось с увеличением атомности ионов. Удаление многоатомных ионов обнаружили позднее в вакууме [4, 5]. Их образование связано с эволюцией в электрическом поле относительно гладкой поверхности расплавов галлия и индия в холмисто-игольчатую при малых токах [4]. Поверхность расплава в "замороженном" состоянии представляла сфероидальные и ко-

нические выступы с иглами уменьшающего радиуса по высоте и отрывающимися микронными капельками. Авторы связали рост числа атомов в ионах  $Ga^+$  от 2 до 6 [4], в ионах  $Au^+$  от 2 до 7 [5] с увеличением прошедшего электричества. Многоатомные группировки металлов наблюдали при взрыве перегретых микрообъемов на катоде. Их движение на анод обеспечивал поток  $10^{11}$  электронов [6]. Изложенные представления легли в основу анализа работ [1–6].

Расчеты переноса массы M (г), атомной массы Am ионов и атомности m проведены по зависимостям, подтверждавшим экспериментальные результаты. Обоснованность зависимостей не всегда была убедительной. В данной статье повышена обоснованность зависимостей и метода расчета межэлектродных переносов элементов в газах.

В газах переносились элементы с меньшими потенциалами ионизации. Пониженные потенциалы ионизации элементов, малое содержание их ионов в газе наполнителе и экспериментальные данные [3–5] убеждают в переносе элементов однозарядными ионами.

В рассматриваемой зависимости межэлектродный перенос  $M(\Gamma)$  элементов в газах, повышение числа *m* атомов в ионах связаны с увеличением прошедшего электричества Q. Это учтено при определении межэлектродного переноса  $M(\Gamma)$  элементов в газе по произведению числа ионов QX/e и атомной массы  $Am/N_A$  иона

$$M = \frac{QX}{e} \frac{Am}{N_{\rm A}}.$$
 (1)

Здесь Q — прошедшее электричество, Кл; X — доля однозарядных ионов в электричестве, A — атомный вес переносимого элемента, m — число атомов (молекул) в ионе, e — элементарный заряд,  $N_A$  — число Авогадро.

После замены е N<sub>A</sub> численными значениями получили:

$$M = \frac{QXAm}{96500}.$$
 (2)

Зависимость (2) межэлектродного переноса элементов в газах отличается от закона Фарадея по их переносу в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему электричеству, а в газах по перенесенному ионами.

Значения M, Q, X зависят от направления электрического поля. Перенос  $M_0^-$  элемента в опыте при отрицательной полярности расплава обычно был больше переноса  $M_0^+$  при положительной. Отличалось прошедшее электричество  $Q^-$ ,  $Q^+$ , разными были и доли  $X^-$ ,  $X^+$  ионов. Перенос  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  элемента и прошедшее электричество  $Q^-$ ,  $Q^+$ измеряли в период проведения опыта. Доли  $X^-$ ,  $X^+$  ионов в электричестве рассчитывали для конкретных условий по отношению скорости  $W^+$  переносимого иона к сумме его скорости и скорости электрона  $W^-$ 

$$X(E,T,P) = \frac{W^{+}(E,T,P)}{W^{+}(E,T,P) + W^{-}(E/N)}.$$
(3)

Здесь E – напряженность электрического поля, В/м; T – температура, К; P – давление газа, Н/м<sup>2</sup>; N – концентрация атомов (молекул) газа при нормальных условиях.

Скорость электронов  $W^-$  в газах изучена в различных условиях [7]. Известно совместное влияние повышения температуры 77–293 К и отношения E/N на скорость

$A_{1}/A_{2}$	Na/Ne	K/Ar	Rb/Kr	Cs/Xe
	1.139	0.980	1.020	1.015
<i>X</i> <sub>2</sub> / <i>X</i> <sub>1</sub> в гелии	1.030	0.947	1.002	1.012
$X_2/X_1$ в аргоне			1.050	1.021

**Таблица 1.** Сравнение отношений  $A_1/A_2$  атомных весов щелочных металлов  $A_1$  и инертных газов  $A_2$  с отношениями  $X_2/X_1$  долей их ионов в электричестве

электронов  $W^-$  в газах. В гелии влияние температуры снижалось примерно на 10% при E/N равном 0.1 Тг, а в азоте и водороде при 0.3 Тг. Дальнейшее повышение E/N устраняло влияние температуры на  $W^-$ . В остальных инертных газах не обнаружена зависимость  $W^-$  от температуры при различных значениях E/N. Слабо зависит  $W^-$  и от давления. В расчетах учитывали только влияние E/N на скорость электронов  $W^-$ .

Скорость ионов  $W^+$  зависит от температуры T, давления газа P, напряженности электрического поля E и приведенной подвижности  $K_0$  ионов переносимых элементов. Она при известных значениях  $K_0$  определялась по выражению

$$W^{+}(E,T,P) = 371K_0 E \frac{T}{P}.$$
 (4)

Оно получено из зависимости приведенной подвижности  $K_0$  в нормальных условиях от замеренных подвижностей K = W/E при температуре T и давлении P [8]

$$K_0 = 273.16 \frac{PK}{101.3 \cdot 10^3 T}.$$
(5)

Доля ионов X в электричестве определяет количество электронов, сопровождающих положительный ион к аноду, по отношению (1 - X)/X.

Неизвестные приведенные подвижности  $K_0$  ионов, переносимых в газах элементов H, оцениваются по достоверным подвижностям ионов близких по атомной массе элементов на основе закона Фарадея. Перенос в электролитах одинаково заряженных ионов близких по атомной массе мало отличается и одинаков при равных атомных массах ионов. Это также относится к переносу в газах. Для близких по атомным весам  $A_1, A_2$  элементов значения  $M_1, Q_1$  в (2) мало отличаются от  $M_2, Q_2$ . Сокращение их в отношении выражений (2) привело к примерной зависимости атомных весов переносимых элементов от долей их однозарядных ионов  $X_1, X_2$  в прошедшем электричестве

$$\frac{A_1}{A_2} \approx \frac{X_2}{X_1}.$$
(6)

Согласие  $A_1/A_2$  с отношением  $X_2/X_1$  улучшается (табл. 1) по мере уменьшения различия атомных весов  $A_1$  щелочных металлов и инертных  $A_2$  газов. Это убеждает в достоверности их приведенных подвижностей. Они для щелочных металлов известны во многих газах. Их использовали для определения доли ионов X(H) элемента H в электричестве и его неизвестной подвижности  $K_0(H)$ . По приведенным подвижностям щелочных металлов Щ<sub>1</sub>, Щ<sub>2</sub>, близких по атомному весу к металлу H, рассчитывается скорость ионов (4), по E/N скорость электронов и доли ионов  $X(Ш_1)$ ,  $X(Ш_2)$  в электричестве (3). Затем определяется доля ионов X(H) элемента H в электричестве

$$X(H) = X(III_1) - \frac{X(III_1) - X(III_2)}{A(III_2) - A(III_1)} [A(H) - A(III_1)],$$
(7)

где  $A(\amalg_1) < A(\Pi) < A(\amalg_2)$ .

Ионы	Na <sup>+</sup>	$K^+$	$Rb^+$	$\mathrm{Cr}^+$	Mn <sup>+</sup>	Fe <sup>+</sup>	Co <sup>+</sup>
$K_0$ , эксперимент	22.7	21.5	20.1	21.4	23.1	23.7	22.9
<i>K</i> <sub>0</sub> , расчет	22.8	21.7	20.0	21.1	21.0	21.0	20.9

**Таблица 2.** Экспериментальные и расчетные значения приведенных подвижностей  $K_0$  (см<sup>2</sup>/Bc) ионов в гелии

Доля ионов X(H) элемента H в электричестве позволяет рассчитать его приведенную подвижность  $K_0(H)$  по зависимостям (3) и (4). Обоснованность предложенного расчета приведенных подвижностей  $K_0$  ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cr<sup>+</sup>, Mn<sup>+</sup>, Fe<sup>+</sup>, Co<sup>+</sup> подтверждает согласие экспериментальных и расчетных значений (табл. 2).

Перенос  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  массы в опытах зависел от условий (2)–(6), испарения и полярности расплава. Совпадение направления электрического поля с испарением Fe, Ni, Co, Cu, Ag при отрицательной полярности расплавов увеличивало перенос массы, а различие направлений при положительной – снижало [3]. Влияние условий учитывают зависимости (2)–(6), а полярности – данные опыта. При совпадении направления ме-

жэлектродного переноса  $M^-$  с испарением n перенос  $M_0^-$  в опыте

$$M_0^- = M^- + n$$

При положительной полярности расплава испарение *n* и межэлектродный перенос *M*<sup>+</sup> обычно имели противоположные направления. Это занижало

$$M_0^+ = M^+ - n.$$

Сложение полученных в опыте переносов  $M_0^-$  и  $M_0^+$  дало равенство с двумя неизвестными  $M^-$ .  $M^+$ 

$$M_0^- + M_0^+ = M^- + M^+.$$
(8)

Из соотношения (2) для различных полярностей расплава при удалении и возвращении одинаковых по атомной массе *Am* ионов получили

$$\frac{M^{-}}{M^{+}} = \frac{Q^{-}X^{-}}{Q^{+}X^{+}}.$$
(9)

Межэлектродные переносы  $M^-$ ,  $M^+$  элементов определяли (8), (9) замеренные в опыте переносы  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  массы и прошедшее электричество  $Q^-$ ,  $Q^+$ . Доли  $X^-$ ,  $X^+$  ионов в электричестве рассчитывали по скоростям  $W^+$  ионов и электронов  $W^-$  при напряженности электрического поля E, температуре T и давлении газа в опыте (3). Значения M, Q, X при различных полярностях расплавов позволяли определять переносимый элемент, рассчитывать атомную массу Am ионов и число m атомов (2). Атомная масса ионов соответствовала атомному весу переносимых элементов и молекулярных соединений [9].

Расчеты атомной массы Am переносимых ионов по изменению массы  $M_0$  расплавов, прошедшему электричеству Q и межэлектродной напряженности E электрического поля определяли влияние электрического поля на расплавы. Оно максимально влияло на поверхность металлических расплавов и удаляло примесные элементы с большей, чем у металла напряженностью испаряющих полей. Высокие потенциалы ионизации газов наполнителей не препятствовали удалению поверхностно-активных примесей.

Уменьшение содержания примесей подтверждает снижение скорости удаления меди, серебра из расплавов при повышении межэлектродного напряжения. Постоянство скорости переноса свидетельствовало о завершении очистки расплавов от поверхностно-активных примесей [3]. Высокая степень очистки от газов получена по данным плавки монокристаллического кремния при положительной полярности в гелии. Водород, азот и кислород последовательно удалялись из расплавов в виде молекулярных соединений с кремнием. Очистку завершал перенос ионов кремния [9]. По данным очистки технического кремния в гелии с присутствием посторонних газов определены межэлектродные переносы молекулярных ионов при отрицательной полярности расплавов [10, 11]. Согласие экспериментальных и расчетных результатов позволило спрогнозировать перенос элементов в инертных и активных газах [12, 13].

Межэлектродные переносы M элементов зависят от  $M_0, Q, E, P, T, W^+, W^-$ . Их точность и погрешность измерений влияли на достоверность значений M. Достаточную надежность определенных M подтверждает кратное численное соответствие межэлектродных переносов атомных масс ионов атомному весу элементов и молекулярным соединениям равновесных расплавах [14, 15].

Работа выполнена по Госзаданию Имет УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование расплавов никеля и кремния электрическим полем // Известия АН СССР. Металлы. 1980. № 2. С. 3–8.
- 2. Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Влияние электрического поля на испарение расплавов Fe–Si, Fe–Mn, Fe–Al в атмосфере гелия // Известия АН СССР. Металлы. 1981. № 4. С. 66–70.
- 3. Кайбичев И.А., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. М.: Наука, 1983.
- 4. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Tecnol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. 140. № 1. С. 137–151.
- 6. Месяц Г.А. Эктоны. Ч.1.. Екатеринбург: Уральская издат. фирма "Наука", 1993.
- 7. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
- 8. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
- 9. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление газов из расплава чистого кремния при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 1. С. 75–80.
- 10. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление газов из расплава технического кремния в гелии при слабом межэлектродном токе // Расплавы. 2015. № 2. С. 47–52.
- 11. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Рафинирование технического кремния при плавке в гелии особой чистоты с воздействием на расплав электрического поля // Расплавы. 2017. № 5. С. 410–415.
- 12. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А., Игнатьева Е.Н. Очистка металлов подгруппы титана в инертных газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2011. № 6. С. 55–60.
- 13. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка металлов подгруппы ванадия в инертных газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2012. № 4. С. 52–56.
- 14. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Влияние молибденового электрода на межэлектродный перенос серебра из расплава в гелии // Расплавы. 2020. № 2. С. 149–154.
- Лякишев И.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем, в 3-х томах. Справочник. М.: Машиностроение, 2000.

## INTERELECTRODE TRANSFER OF ELEMENTS FROM MELTS TO GASES IN AN ELECTRIC FIELD

## A. V. Kaibichev<sup>1</sup>, I. A. Kaibichev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia <sup>2</sup>Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia

Elements in an electric field carry ions. The interelectrode transfer of ions in gases was determined by the change in the mass of the melt, the electricity produced, and the electric field strength at different polarities of the melt. If the interelectrode transfer of elements coincides with evaporation, the measured mass change is greater than the interelectrode transfer and less when the opposite occurs. The interelectrode transfer, determined by the change in the mass of the melt, is equal to the product of the number and atomic mass of the transferred ion. The number of ions corresponded to the production of the past electricity and the proportion of ions. The proportion of ions was determined by the ratio of the ion's velocity to the sum of its velocity and the electron's velocity. The ion velocity was found by the product of the mobility and electric field strength. The mobility of ions was calculated from the known movements of alkali metals close in atomic mass. The electron velocity in gases depends mainly on the electric field strength, its values are given in the literature. The atomic mass of ions of the transported elements was determined by the interelectrode transfer of ions and their electricity. The transfer of elements occurred from the surface layers at lower ionization potentials than those of the filler gases. Reducing the speed of mass transfer from copper and silver melts with an increase in the inter-electrode voltage makes it necessary to clean the surface. When the speed was constant, the melt cleaning ended and the transfer of its own metal ions began. The sufficient reliability of certain interelectrode transfers is confirmed by the multiple numerical correspondence of the atomic masses of the transferred ions to the atomic weight of the elements and the molecular compounds of the equilibrium melts.

Keywords: electricity, electric field strength, coulomb, ion, atom, speed

#### REFERENCES

- Kaybichev A.V., Lepinskikh B.M. Rafinirovaniye rasplavov nikelya i kremniya elek-tricheskim polem [Refining of nickel and silicon melts by electric field] // Izvestiya AN SSSR. Metally. 1980. № 2. P. 3–8. [In Russian].
- 2. Kaybichev A.V., Lepinskikh B.M. Vliyaniye elektricheskogo polya na ispareniye ras-plavov Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al v atmosfere geliya [Influence of electric field on evaporation of Fe-Si, Fe-Mn, Fe-Al melts in the helium atmosphere] // Izvestiya AN SSSR. Metally. 1981. № 4. P. 66–70. [In Russian].
- 3. Kaybichev I.A., Lepinskikh B.M. Rafinirovaniye zhidkikh metallov i splavov v elektricheskom pole [Refining of liquid metals and alloys in an electric field]. M.: Nauka, 1983. [In Russian].
- 4. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Tecnol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- 5. Gabovich M.D. Zhidkometallicheskiye emittery ionov [Liquid metal emitters ionin] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. **140**. № 1. P. 137–151. [In Russian].
- 6. Mesyats G.A. Ektony [Ectons]. Part. 1. Yekaterinburg: Ural publishing company "Nauka", 1993. [In Russian].
- 7. Khaksli P., Krompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir, 1977. [In Russian].
- 8. Mak-Daniel' I., Mezon E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
- 9. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Udaleniye gazov iz rasplava chistogo kremniya pri slabom mezhelektrodnom toke [Removal of gas around a pure silicon melt at a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2015. № 1. P. 75–80. [In Russian].

- 10. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Udaleniye gazov iz rasplava tekhnicheskogo kremniya v gelii pri slabom mezhelektrodnom toke [Removal of gas around the melt of technical silicon in helium at a weak interelectrode current] // Rasplavy. 2015. № 2. P. 47–52. [In Russian].
- Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Rafinirovaniye tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii osoboy chistoty s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya [Refining of technical silicon during melting in high-purity helium with the influence of an electric field on the melt] // Rasplavy. 2017. N
   N
   5. P. 410–415. [In Russian].
- 12. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A., Ignat'yeva Ye.N. Ochistka metallov podgruppy titana v inertnykh gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Cleaning of metalls of the titanium subgroup in inert gases under a DC electric field] // Rasplavy. 2011. № 6. P. 55–60. [In Russian].
- 13. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Ochistka metallov podgruppy vanadiya v inertnykh gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of vanadium subgroup metals in inert gases under a DC electric field] // Rasplavy. 2012. № 4. P. 52–56. [In Russian].
- 14. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Vliyaniye molibdenovogo elektroda na mezhelek-trodnyy perenos serebra iz rasplava v gelii [Influence of the molybdenum electrode on the interelectrode transfer of silver from the melt to helium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 149–154. [In Russian].
- 15. Lyakishev I.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh system [Diagrams of the state of double metal systems], in 3 vol. Directory. M.: Mashinostroyeniye, 2000. [In Russian].

УДК 532.781-548.1

## КОАГУЛЯЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. В. Д. Александров<sup>а, \*</sup>, С. А. Фролова<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР

\*e-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г. После доработки 27.06.2020 г. Принята к публикации 17.07.2020 г.

На основании термограмм нагревания и охлаждения различных веществ проанализировано явление взрывной кристаллизации переохлажденных жидкостей. В качестве доказательства явления взрывной кристаллизации приведены соответствующие термограммы в координатах температура – время для теллура, висмута, воды и уксусной кислоты. На схематической кривой охлаждения продемонстрированы различные структурные перестройки, происходящие в жидкой фазе, а также этапы затвердевания: образования зародышей кристаллов, их коагуляции и последующей изотермической кристаллизации. Взрывная кристаллизация на втором этапе характеризуется быстрым подъемом температуры из области переохлаждения до температуры плавления со скоростями, превышающими скорости охлаждения (т.е. теплоотвода) на два-три порядка. Сделана попытка объяснения явления взрывной кристаллизации с позиций известных положений кластерно-коагуляционной модели кристаллизации и теории цепных реакций. Расчетами установлено, что критические размеры зародышей кристаллов сопоставимы с размерами элементарных ячеек соответствующих кристаллических решеток, а работа их образования — с энергиями межмолекулярных связей. На основании расчетов теплоты, выделяющейся при образовании зародышей, а также межфазной поверхностной энергии, выделяемой при коагуляции зародышей кристаллов, выдвинута гипотеза о том, что "строительным" материалом роста кристаллов наряду с молекулами, могут служить кристаллоподобные кластеры и устойчивые зародыши кристаллов. Показано, что при образовании зародышей и их коагуляции выделяемая энергия эквивалентна квантам электромагнитного излучения, которая способна к активации появления новых центров кристаллизации, размножения и коагуляции зародышей. Расчеты показали, что при коагуляции множества зародышей выделяется энергия, достаточная для быстрого прогрева вещества из области переохлаждения до температуры плавления. По аналогии с известной диаграммой теплового взрыва построена и проанализирована подобная диаграмма зависимости тепловыделения и теплоотвода от времени для процесса взрывной кристаллизации. Найдены критические значения начала взрывного процесса и скорости охлаждения жидкой фазы. Дана оценка завершающей стадии равновесной кристаллизации после взрывной.

*Ключевые слова:* перегрев, переохлаждение, кластеры, зародыши, коагуляция, взрывая кристаллизация

DOI: 10.31857/S023501062006002X

#### введение

При исследовании процессов кристаллизации переохлажденных жидкостей простых веществ, химических соединений и сплавов сплошь и рядом обнаруживаются явления взрывной кристаллизации [1–8]. Тепловые эффекты взрывного типа основаны на энергии, выделяющейся в результате химических либо ядерных реакциях. Для осуществления таких реакций необходима активация процесса либо за счет повышения температуры, либо облучения и других воздействий. При кристаллизации подобные реакции отсутствуют. Кроме того, взрывная кристаллизация наступает при понижении температуры и происходит самопроизвольно. Для адаптации известных положений теории взрывных процессов к взрывной кристаллизации необходимо: во-первых, определиться с типами размножающихся частиц; во-вторых, с причинами их размножения; в-третьих, с источниками энергии для этого процесса.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Приведем ряд последовательно записанных термограмм в координатах температура T – время  $\tau$ , характеризующих взрывную кристаллизацию для капель теллура (*a*) [5], висмута (*б*) [3], воды (*в*) [6] и уксусной кислоты (*г*) [7] (рис. 1).

Несмотря на разные методики и условия экспериментов все эти термограммы характеризуют взрывной характер кристаллизации. Об этом свидетельствуют участки быстрого подъема температуры из переохлажденной области до температуры плавления со скоростями 50–100 К/с, превышающие скорости охлаждения расплавов на несколько порядков. Согласно рис. 1 при охлаждении капель этих веществ с нормальными скоростями охлаждения фиксируются переохлаждения ~100 К для теллура, ~30 К для висмута, ~10 К для воды, ~25 К для уксусной кислоты относительно соответствующих температур плавления  $T_L = 723$ ; 545; 273; 289 К.

Проследим за ходом охлаждения расплава по пути *abcdef* по схематичной термограмме охлаждения (рис. 2), характеризующей различные изменения в структуре жидкой фазы и неравовесно-взрывной характер кристаллизации.

При охлаждении перегретого расплава имеет место обратный процесс формирования кластеров вплоть до температуры плавления. Особый интерес представляет структура частиц при переходе жидкости в переохлажденное состояние. С термодинамических позиций [11, 12], как только расплав охлаждается ниже  $T_L$ , при любом переохла-

ждении  $\Delta T^-$  возникают условия образования кристаллических зародышей. Это условие определяется разностью свободных энергий Гиббса  $\Delta G_{LS}$  между жидкой  $G_L$  и твердой  $G_S$  фазами, напрямую зависящая от величины переохлаждения. Если проследить за охлаждением по линии *bc* (рис. 2), то в каждый момент времени в пределах инкубационного периода  $\tau_1$  должен идти непрерывный процесс зародышеобразования. В работе [13] установлено, что критические размеры  $l_k$  и работы  $A_k$  их образования выражаются следующими формулами:

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)},\tag{1}$$

$$A_k = \frac{32\sigma_{LS}^2}{\left(\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)\right)^2},$$
(2)

где  $\sigma_{LS}$  — межфазная поверхностная энергия,  $\rho_S$  — плотность твердой фазы,  $\Delta H_{LS}$  — энтальпия плавления,  $c_p$  — удельная теплоемкость жидкой фазы.

Как показали расчеты для некоторых веществ (олово, висмут, вода, нафталин, дифенил, уксусная кислота и др.) по формулам (1) и (2), величины  $l_k$  и  $A_k$  оказались сла-



**Рис. 1.** Термоциклы нагревания и охлаждения теллура [5] (*a*), висмута [3] (*b*), воды [6] (*b*) и уксусной кислоты [7] (*z*).

бо зависящими функциями от  $\Delta T^-$ . Кроме того, значения  $l_k$  достаточно близки к параметрам соответствующих кристаллических решеток, а  $A_k$  к энергиям связей между молекулами. Например, для олова в интервале переохлаждений от 0 до 100 К величины  $l_k$  меняются от 0.613 до 0.604 нм, а для висмута – от 0.484 до 0.474 нм. Для сравнения приведем параметры решеток тетрагонального олова a = 0.583 нм, c = 0.318 нм и ромбоэдрического висмута a = 0.475 нм [14]. Получается, что в некоторых случаях зародыш кристалла может состоять всего из одной или двух элементарных ячеек.

Учитывая малый размер зародышей, примем за "строительные кирпичики" роста кристаллов наряду с молекулами кристаллоподобные кластеры и зародыши кристаллов. Вначале рассчитаем теплоту  $Q_1$ , выделяющуюся при образовании одного зародыша кристалла размером в одну элементарную ячейку на примере висмута по формуле  $Q = \Delta H_{LS} \rho V_{\rm SP4}$ , где  $\Delta H_{LS}$  – энтальпия кристаллизации,  $\rho$  – плотность кристалла,  $V_{\rm SP4}$  – объем ячейки. Для висмута  $\Delta H_{LS} = 54.7 \cdot 10^3 \, \text{Дж/кг}$ ,  $\rho - 10.7 \cdot 10^3 \, \text{кг/м}^3$ ,  $V_{\rm SP4} = a^3 (a = 0.475 \cdot 10^{-9} \, \text{м})$  [14]. Откуда получаем  $Q_1 = 0.75 \cdot 10^{-19} \, \text{Дж}$  или 0.47 эВ.

Согласно рис. 2 в переохлажденном расплаве постепенно идет накопление подобных зародышей и их рост за время  $\tau_1$  (по пути от точки *b* до точки *c*). Из-за медленного



Рис. 2. Схематическая термограмма, характеризующая взрывную кристаллизацию.

формирования зародышей и частичной их аннигиляции теплота зародышеобразования *n*-го числа зародышей недостаточна для чувствительного прогрева переохлажденного расплава. Когда же концентрация зародышей некоторого критического значения, они начинают коагулировать. В этом случае за счет резкого сокращения общей поверхности зародышей может выделяться значительное количество внутренней межфазной поверхностной энергии, что в конечном итоге может привести к резкому подъему температуры от  $T_{min}$  до  $T_L$  (по пути  $c \rightarrow d$ ).

Далее рассчитаем теплоту, выделяющуюся при коагуляции зародышей для того же висмута.

Допустим, что зародыш кубической формы имеет линейный размер, сопоставимый с параметрами элементарной ячейки. Межфазная поверхностная энергия на границе подобного кристалла с жидкостью будет равна  $W_3 = 6l_k^2\sigma_{LS}$ , где  $l_k$  – критический размер зародыша,  $\sigma_{LS}$  – удельная поверхностная энергия. В качестве примера выберем висмут, для которого  $l_k = 0.485$  нм, а  $\sigma_{LS} = 54.4 \cdot 10^{-3}$  Дж/м<sup>2</sup>. Межфазная поверхностная энергия одной грани такого кубика будет равна  $W_1 = l_k^2\sigma_{LS} \approx 1.28 \cdot 10^{-20}$  Дж или 0.08 эВ. Если две подобные грани двух соседних зародышей объединятся, то энергия, выделяющаяся за счет сокращения их общей поверхности, будет равна  $W_{12} = 2W_1 \approx \approx 2.56 \cdot 10^{-20}$  Дж. Эта энергия эквивалентна энергии кванта электромагнитного излу-

чения с длиной волны ~7.32 мкм, что соответствует инфракрасной области спектра [8]. При объединении таких зародышей по всем граням исходного зародыша высвободится энергия в 6 раз больше ~11.55  $\cdot$  10<sup>-20</sup> Дж или 0.72 эВ. Этой энергии достаточно для образования пяти новых зародышей, т.к. работа образования одного зародыша равна ~3.1  $\cdot$  10<sup>-20</sup> Дж или 0.19 эВ. Таким образом, данный процесс со временем может прогрессировать, обеспечивая увеличению концентрации активных центров.

Энергия  $E_i$ , высвобождающаяся при коагуляции зародышей, должна способствовать активации "замороженных" кластеров в активные, активных кластеров в устойчивые зародыши, а также стимулировать коагуляцию соседних зародышей. В инкубационный период эти переходы могут происходить медленно, т.к. часть активных частиц дезактивируется, либо исчезает за счет их превращения в устойчивые зародыши, а зародышей в более крупные кристаллиты. В конце инкубационного периода процесс накопления активных кластеров и зародышей кристаллов резко возрастает, что приводит к их коагуляции и взрывной кристаллизации.

Т.о. процессы зародышеобразования и массовой кристаллизации можно уподобить цепной реакции с автономными и разветвляющимися "звеньями", в которой исходным "материалом" служат кластеры, а продуктами реакции – зародыши и их группировки. В этой связи попытаемся адаптировать основные положения теории цепных реакций [15] к процессу кристаллизации переохлажденной жидкости. Согласно этой теории скорость реакции определяется формулой (3):

$$U^{+} = \frac{U_{0}}{\beta - \delta} \Big( 1 - e^{-(\beta - \delta)t/\tau_{0}} \Big), \tag{3}$$

где  $U_0$  — предэкспоненциальный множитель характеризующий частоту присоединения частиц из жидкой фазы к поверхности кристалла,  $\beta$  и  $\delta$  — кинетические коэффициенты реакции обрыва и разветвления цепочек частиц, участвующих в реакции,  $\tau_0$  — время между двумя последовательными стадиями цепной реакции.

При  $\beta > \delta$  из уравнения (3) следует, что со временем имеем постоянную скорость

$$U^+ \to U_0 / (\beta - \delta). \tag{4}$$

При 
$$\beta < \delta$$
  $U^+ \approx \frac{U_0}{\delta - \beta} \left( e^{(\delta - \beta)t/\tau_0} - 1 \right),$  (5)

или 
$$U^+ \approx \frac{U_0}{\delta - \beta} e^{(\delta - \beta)t/\tau_0}$$
 (6)

и реакция ускоряется [16].

Тепловой эффект цепной реакции при кристаллизации представим в виде

$$q^+ = \Delta H_{LS} U^+ m, \tag{7}$$

где  $\Delta H_{LS}$  – скрытая теплота кристаллизации, m – масса вещества.

Подставляя выражение (6) в (7), получают [17]

$$q^{+} = \frac{U_0 \Delta H_{LS} m}{\delta - \beta} e^{(\delta - \beta)t/\tau_0}.$$
(8)

Анализ выражения (8) показывает, что при  $\delta > \beta$ , т.е. когда вероятность разветвления цепей выше вероятности их обрыва, при  $t \to \infty$  тепловой эффект растет по экспо-

ненте (см. рис. 3, кривая  $q^+$ ).

Упростив формулу (8) при условии  $\delta > \beta$ ,  $\phi > 0$ , получим

$$q^{+} = q_0 U^{\varphi t/\tau_0}, \tag{9}$$

где  $\varphi = \delta - \beta \ (\varphi > 0), \ q_0 = U_0 \Delta H_{LS} m.$ 



**Рис. 3.** Зависимость теплоприхода  $q^+$  и теплоотвода  $q_1^-, q_2^-, q_3^-$  от времени *t* протекания цепной реакции.

Из (9) видно, что при  $t \to 0, q \to q_0$ , а при  $t \to \infty, q^+ \to \infty$ .

Одновременно с тепловыделением происходит теплоотвод. Согласно закону Ньютона [18] скорость теплоотвода

$$q^{-} = S\chi(T - T_0), \tag{10}$$

где S – площадь стенки сосуда,  $\chi$  – коэффициент теплопередачи,  $T_0$  – температура окружающей среды.

Свяжем перепад температур  $T - T_0$  со скоростью охлаждения  $v_{\text{охл}} = (T - T_0)/t$ . Тогда получим

$$q^{-} = S \chi \upsilon_{\text{oxn}} \cdot t. \tag{11}$$

В зависимости от скорости охлаждения (при S = const,  $\chi = \text{const}$ ), будет меняться наклон прямых  $q^- = f(t)$ , показанных на рис. 3 (линии  $q_1^-, q_2^-, q_3^-)$ . Если совместить эти линии с кривой  $q^+(t)$ , получим известную диаграмму теплового взрыва по Семенову [15]. Если в работах [15–18] эта диаграмма строится в координатах q – температура T, то в нашем случае ее строим в координатах q – время t. Пересечение графиков  $q^+(t)$  и  $q_1^-(t)$  в точке  $A_1$  означает, что теплоприход и теплоотвод равны между собой, т.е.  $q^+ = q^-$ . Следовательно, в точке  $A_1$  можно приравнять уравнения (9) и (10):

$$\frac{q_0}{\varphi} e^{\varphi t/\tau} = S \chi v_{\text{oxr}} t.$$
(12)

Это равновесие является устойчивым, поскольку отклонения в ту или иную сторону порождают разность тепловых потоков, стремящихся вернуть систему в точку равновесия. Аналогичная картина наблюдается при пересечении кривых  $q^+(t)$  и  $q_2^-(t)$  в точке  $A_2$  [17]. Т.о. любая точка  $A_i$  на участке  $A_1C$  характеризует устойчивую реакцию образования и накопления активных кластеров и зародышей. Поскольку линии теплоотвода  $q_1^-(t)$  и  $q_2^-(t)$  лежат выше кривой теплоприхода  $q^+(t)$  (начиная от точек  $A_1$  и  $A_2$ ), то теплоотвод будет больше теплоприхода.

При дальнейшем уменьшении скорости охлаждения точка пересечения А<sub>i</sub> смещает-

ся до касания в точке *C*. Условие касания графиков  $q^+(t)$  и  $q^-(t)$  в точке *C* является критическим, которое разделяет спокойную реакцию (CP) от теплового взрыва (TB). Условие касания определяется не только равенством (12), но и равенством производ-

ных левой и правой частей этого выражения  $(dq^+)/dt$  и  $(dq^-)/dt$ :

$$\frac{q_0}{\tau_0} e^{\phi t/\tau_0} = S \chi \upsilon_{\text{OXII}}.$$
(13)

Поделив равенство (12) на (13), получим "критическое" время  $t_k$  перехода от СР к ТВ

$$t_k = \tau_0 / \varphi. \tag{14}$$

Подставляя (14) в (13), находим "критическое" значение начала взрывного процесса в точке *С*.

$$q_k^+ = q_0 e / \varphi, \tag{15}$$

«Критическую» скорость охлаждения для начала ВК определяем из равенства (12) с учетом (14)

$$\upsilon_{\rm oxn}^+ = q_0 e / \tau_0 S \chi, \tag{16}$$

Выше точки *C* кривая  $q^+(t)$  лежит выше прямой  $q^-(t)$ , т.е. тепловыделение превышает теплоотвод, а со временем разрыв между ними стремительно растет.

Проведем параллель между рассмотренными цепными реакциями и процессами образования и коагуляции зародышей кристаллов из переохлажденного состояния в соответствии с термограммой охлаждения (рис. 2). По мере охлаждения расплава из точки b до точки c за инкубационный период  $\tau_1$  происходит накопление зародышей в объеме V вещества. Зависимость скорости зародышеобразования I от переохлаждения

 $\Delta T^{-}$  дается уравнением [19, 20].

$$I = I_0 \exp\left[-\left(\Delta G + \Delta G_{\eta}\right)/RT\right],\tag{17}$$

где  $I_0$  – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры;  $R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}$ ;  $\Delta G = A_k$  – работа образования зародышей;  $\Delta G_{\eta} = E$  – энергия активации самодиффузии,  $I = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$  (N – число зародышей).

При непрерывном возникновении зародышей (рис. 2) в метастабильной области нарастает степень кристалличности  $\eta = V_x/V$  (где  $V_x$  – объем, занимаемый зародышами). В данном случае можно использовать уравнение Аврами–Колмогорова [21]

$$\eta = 1 - \exp(-Z \cdot t^{\mathrm{v}}), \tag{18}$$

для нахождения константы зародышеобразования Z и показателя Аврами у.

Например, по термограмме на рис. 2, схожей с экспериментально наблюдаемой для олова массой 2 г [1], путем измерения  $\eta_i$  на линии *bc* за промежуток времени  $t_i$  и их подстановки в уравнение (18) были вычислены значения  $Z = 2.35 \cdot 10^{-3}$  и v = 1.66.

Степени кристалличности  $\tau_i$  определяли из термограммы из отношения  $\eta_i = t_i / \tau_1$ , где  $0 < t_i \le \tau_1$ . Например, при скорости охлаждения ~0.11 К/с  $\eta_i = 65$  с.

При коагуляции зародышей за время  $\tau_2$  их число в объеме  $V_k$  стремительно уменьшается, образуя начальный твердый конгломерат. Процесс объединения зародышей (на участке *cd*) за время от  $\tau_1$ , до  $\tau_1 + \tau_2$  можно описать уравнением [22]:

$$n_k = n_{k0} \cdot \exp\left(-K/(t - \tau_1)\right),\tag{19}$$

где  $n_{k0} = N_k/V_k$  – концентрация зародышей в объеме  $V_k$  на начало коагуляции,  $N_k$  – число зародышей перед их коагуляцией,  $n_k$  – критическая концентрация зародышей через время  $t - \tau_1$  от начала коагуляции. Константу коагуляции *K* можно найти из термограммы (рис. 2) на основании уравнения (19), считая  $\eta_k = n_k/n_{k0}$ , где  $\eta_k = m_x/m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$  [1]:

$$K = \frac{\ln\left(c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}\right)}{\tau_2}.$$
 (20)

Расчеты величин Z и K по формулам (18) и (20) с использованием соответствующих термограмм для олова и висмута, показали, что процесс коагуляции зародышей за время  $\tau_2$  в ~10<sup>6</sup> раз превышает медленное их образование за время  $\tau_1$ .

Вернемся к рис. 2 и рассмотрим причину резкого скачка температуры от  $T_{\min}$  до  $T_L$  на втором этапе кристаллизации за время  $\tau_2$ . Самопроизвольный быстрый скачок температуры может быть следствием определенной экзотермической реакции, наподобие рассмотренной выше цепной реакции взрывного типа. Такой адиабатный эффект можно объяснить тепловыделением за счет излишней межфазной энергии при коагуляции частиц. В работе [23] дана оценка энергии объединения *n* зародышей кубической формы с размером ребра  $l_k$ , соответствующего размеру критического зародыша. Расчеты на примере олова показали, что этой энергии достаточно, чтобы прогреть образец массой ~2 г на величину ~20 К, т.е. от точки *c* до точки *d* (рис. 2), что достаточно близко к экспериментально наблюдаемым [4].

Завершающая стадия затвердевания относится к изотермическому процессу докристаллизации оставшейся части  $1 - \eta_k$  расплава по пути *de* (рис. 2), происходящей за счет поглощения оставшихся и вторичных зародышей за время  $\tau_3$ .

## выводы

Предложен и проанализирован механизм взрывной кристаллизации переохлажденных расплавов, основанный на процессе коагуляции зародышей кристаллов. Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // Успехи физических наук. 1989. **57**. № 2. С. 311–338.
- 2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
- Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред // Сб. избр. трудов. Донецк: Донбасс, 2011.
- Александров В.Д., Баранников А.А. Исследование влияния термической предыстории капель олова и свинца на их кристаллизацию методом циклического термического анализа // Химическая физика. 1998. 17. № 10. С. 140–147.

- 5. Александров В.Д., Петренко В.И. Новые экзо- и эндотермические эффекты в расплаве теллура, обнаруженные методом ЦТА // Расплавы. 1988. **2**. № 5. С. 29–34.
- Александров В.Д., Баранников А.А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журн. физической химии. 2000. 74. № 4. С. 595–599.
- 7. Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В. Исследование предкристаллизационных переохлаждений капель уксусной кислоты // Вестник Новгородского гос. университета. 2014. № 61. С. 64–68.
- Шибков А.А., Желтов М.А., Королев А.А., Майоров А.В. Электромагнитная и акустическая эмиссия при взрывной кристаллизации переохлажденной капли воды // Вестник тамбовского гос. ун-та. 1999. 4. С. 395–398.
- 9. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. Львов: Вища школа. 1977.
- 10. Скрышевский А.Д. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М: Высш. школа. 1980.
- 11. Chalmers B. Principles of Solidification. New York. London. Sidney: John Wiley Sons/Inc. 1968.
- Perepezko I.H. Nucleation in undercooled liquids // Materials Science and Engineering. 1984. 65.
   I. № 1. P.125–135.
- Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости // Журн. физической химии. 2016. 90. № 9. С. 1385–1388.
- 14. Дриц М.Е. Свойства элементов: Справочник. М.: Металлургия. 1985.
- 15. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат. 1934.
- 16. Акулов Н.С. Теория цепных реакций. М.-Л.: Гостехиздат. 1951.
- 17. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. 1960.
- 18. Тотай А.В., Казаков О.Г. Теория горения и взрыва. М.:Юрайт. 2018.
- 19. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dreseden-Leipzig, Steinkopf. 1982.
- 20. Christian J. W. The theory of Transformations in Metals and Alloys. P.1. Equilibrium and General Kinetic Theory. Pergamon Press. 1975.
- Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol. 2 Crystal Nucleation, Annealing. Academic Press. A Subsidiary of Harcourt Brace Sovanovich, Publishers. 1975.
- 22. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа. 2001.
- 23. Александров В.Д., Зозуля А.П., Соболев А.Ю. Анализ кинетики зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденного расплава в соответствии с термограммами плавкости // Расплавы. 2018. № 3. С. 350–358.

## COAGULATION MECHANISM OF EXPLOSIVE CRYSTALLIZATION OF REFRIGERATED LIQUIDS

## V. D. Aleksandrov<sup>1</sup>, S. A. Frolova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, DNR

Based on the thermograms of heating and cooling various substances, the phenomenon of explosive crystallization of supercooled liquids is analyzed. As evidence of the phenomenon of explosive crystallization, the corresponding thermograms are given in coordinates of temperature – time for tellurium, bismuth, water, and acetic acid. On the schematic cooling curve, various structural transformations occurring in the liquid phase, as well as solidification stages are shown: the formation of crystal nuclei, their coagulation and subsequent isothermal crystallization. Explosive crystallization at the second stage is characterized by a rapid rise in temperature from the region of supercooling to the melting temperature with rates exceeding the cooling rate (i.e., heat removal) by two to three orders of magnitude. An attempt is made to explain the phenomenon of explosive crystallization from the standpoint of the known principles of the cluster-coagulation crystallization model and the theory of chain reactions. The calculations established that the critical sizes of the crystal nuclei are comparable with the sizes of the unit cells of the corresponding crystal lattices, and the work of their formation is comparable with the energies of intermolecular bonds. Based on calculations of the heat released during nucleation, as well as interfacial surface energy released during coagulation of crystal nuclei, it has been hypothesized that crystal-like clusters and stable crystal nuclei can serve as the "building" material for crystal growth. It is shown that during the formation of nuclei and their coagulation, the released energy is equivalent to quanta of electromagnetic radiation, which is capable of activating the appearance of new centers of crystallization, reproduction and coagulation of nuclei. Calculations showed that during coagulation of many nuclei, sufficient energy is released to quickly heat the substance from the supercooling region to the melting temperature. By analogy with the well-known diagram of thermal explosion, a similar diagram of the dependence of heat release and heat removal on time for the explosive crystallization process is constructed and analyzed. The critical values of the onset of the explosive process and the cooling rate of the liquid phase are found. The final stage of equilibrium crystallization after explosive is estimated.

Keywords: overheating, hypothermia, clusters, embryos, coagulation, exploding crystallization

## REFERENCES

- 1. Shklovsky V.A., Kuzmenko V.M. Vzryvnaya kristallizatsiya amorfnykh veshchestv [Explosive crystallization of amorphous substances] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1989. **57**. № 2. P. 311–338. [In Russian].
- 2. Skripov V.P., Koverda V.P. Spontannaya kristallizatsiya pereokhlazhdennykh zhidkostey [Spontaneous crystallization of supercooled liquids]. M.: Nauka, 1984. [In Russian].
- 3. Alexandrov V.D. Kinetika zarodysheobrazovaniya i massovoy kristallizatsii pereokhlazhdennykh zhidkostey i amorfnykh sred [Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media] // Collection of selected works. Donetsk: Donbass, 2011. [In Russian].
- 4. Alexandrov V.D., Barannikov A.A. Issledovaniye vliyaniya termicheskoy predystorii kapel' olova i svintsa na ikh kristallizatsiyu metodom tsiklicheskogo termicheskogo analiza [Investigation of the influence of the thermal history of tin and lead drops on their crystallization by the method of cyclic thermal analysis] // Khimicheskaya fizika. 1998. **17**. № 10. P. 140–147. [In Russian].
- 5. Alexandrov V.D., Petrenko V.I. Novyye ekzo- i endotermicheskiye effekty v rasplave tellura, obnaruzhennyye metodom TSTA [New exothermic and endothermic effects in the tellurium melt discovered by the CTA method] // Rasplavy. 1988. 2. № 5. P. 29–34. [In Russian].
- 6. Alexandrov V.D., Barannikov A.A. Termicheskiye effekty pri kristallizatsii kapel' vody v yestestvennykh usloviyakh [Thermal effects during crystallization of water droplets in vivo] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 2000. **74**. № 4. P. 595–599. [In Russian].
- 7. Aleksandrov V.D., Postnikov V.A., Schebetovskaya N.V. Issledovaniye predkristallizatsionnykh pereokhlazhdeniy kapel' uksusnoy kisloty [The study of precrystallization supercooling drops of acetic acid] // Bulletin of the Novgorod state university. 2014. № 61. P. 64–68. [In Russian].
- Shibkov A.A., Zheltov M.A., Korolev A.A., Mayorov A.V. Elektromagnitnaya i akusticheskaya emissiya pri vzryvnoy kristallizatsii pereokhlazhdonnoy kapli vody [Electromagnetic and acoustic emission during explosive crystallization of a supercooled drop of water] // Bulletin of the Tambov state university. 1999. 4. P. 395–398. [In Russian].
- 9. Dutchak Ya.I. Rentgenografiya zhidkikh metallov [X-ray analysis of liquid metals]. Lviv: Vishka school. 1977. [In Russian].
- 10. Skryshevsky A.D. Strukturnyy analiz zhidkostey i amorfnykh tel [Structural analysis of liquids and amorphous solids]. M: Vyssh. shkola. 1980. [In Russian].
- 11. Chalmers B. Principles of Solidification. New York London Sidney: John Wiley Sons / Inc. 1968.
- 12. Perepezko I.H. Nucleation in undercooled liquids // Materials Science and Engineering. 1984. 65.
   I. № 1. P. 125–135.
- Alexandrov V.D., Pokintelitsa E.A. Metod rascheta razmerov zarodyshey pri gomogennoy kristallizatsii iz pereokhlazhdennoy zhidkosti [A method for calculating the size of nuclei during homogeneous crystallization from a supercooled liquid] // // Zhurnal fizicheskoy khimii. 2016. 90. № 9. P. 1385–1388. [In Russian].
- 14. Drits M.E. Svoystva elementov: Spravochnik [Properties of elements: Reference]. M.: Metallurgy. 1985. [In Russian].
- 15. Semenov N.N. Tsepnyye reaktsii [Chain reactions]. L.: Goskhimtekhizdat. 1934. [In Russian].
- 16. Akulov N.S. Teoriya tsepnykh reaktsiy [Theory of chain reactions]. M.-L.: Gostekhizdat. 1951. [In Russian].
- 17. Andreev K.K., Belyaev A.F. Teoriya vzryvchatykh veshchestv [Theory of explosives]. M.: Oborongiz. 1960. [In Russian].

- Totay A.V., Kazakov O.G. Teoriya goreniya i vzryva [Theory of combustion and explosion]. M.: Yurait. 2018. [In Russian].
- 19. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dreseden-Leipzig, Steinkopf. 1982.
- 20. Christian J.W. The theory of Transformations in Metals and Alloys. P.1. Equilibrium and General Kinetic Theory. Pergamon Press. 1975.
- Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol. 2 Crystal Nucleation, Annealing. Academic Press. A Subsidiary of Harcourt Brace Sovanovich, Publishers. 1975.
- Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaya khimiya [Physical chemistry]. M.: Vysshaya shkola. 2001. [In Russian].
- 23. Alexandrov V.D., Zozulya A.P., Sobolev A.Yu. Analiz kinetiki zarodysheobrazovaniya i massovoy kristallizatsii pereokhlazhdennogo rasplava v sootvetstvii s termogrammami plavkosti [Analysis of the kinetics of nucleation and mass crystallization of a supercooled melt in accordance with thermograms of fusibility] // Rasplavy. 2018. № 3. P. 350–358. [In Russian].

УДК 620.143

## КОРРОЗИЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ РЕАКТОРОВ

© 2021 г. Е. В. Никитина<sup>*a*, *b*, \*, Э. А. Карфидов<sup>*a*, *b*</sup>, Ю. П. Зайков<sup>*a*, *b*</sup></sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия <sup>b</sup>Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия \*e-mail: neekeetina@mail.ru

> Поступила в редакцию 02.07.2020 г. После доработки 25.09.2020 г. Принята к публикации 08.10.2020 г.

Сопоставлено коррозионное поведение металлических материалов во фторидных расплавах различного состава, изученное зарубежными и отечественными авторами с шестидесятых годов двадцатого века до наших дней, оценено влияние внешних и внутренних факторов коррозии, выявлены общие для всех расплавов характеристики высокотемпературной электрохимической коррозии и выделено влияние химической природы расплава. Во введении обоснована актуальность обзора, его важность и значимость для развития современного материаловедения, физической химии и электрохимии, в частности в области электрохимического материаловедения — для разработки коррозионностойких материалов в ядерной отрасли, в частности, для жидкосолевых реакторов. В основной части содержится краткое описание современного состояния высокотемпературной коррозиологии применительно к исследованиям в расплавах фторидов, специфики способов защиты от коррозии в расплавленных солевых электролитах. Представлен обзор методов исследования коррозионных аспектов взаимодействия металлических материалов с расплавленными солевыми электролитами с учетом электрохимической активности фторидных расплавов различного состава. Проанализированы имеющиеся экспериментальные данные и выявлены фундаментальные закономерности коррозионно-электрохимического поведения металлических материалов в расплавленных солевых электролитах. Предложены эффективные способы защиты от коррозии применительно к высокотемпературным средам, сделаны выводы о целесообразности использования различных металлических материалов в расплавленных солях.

*Ключевые слова:* коррозия, жидкосолевой реактор, расплавленные фториды лития, натрия, калия, никелевые сплавы

DOI: 10.31857/S0235010621010072

## введение

Разрушение и деградация материалов под действием химически агрессивных сред – коррозия – серьезная проблема для любого технологического процесса. В солевых расплавах высокая температура и концентрация агрессивных веществ, высокая скорость протекания процесса усиливают до катастрофических масштабов данную проблему как с экономической точки зрения, так и с точки зрения экологической безопасности для промышленности, работающей с солевыми расплавами.

Высокотемпературные электролиты не позволяют применять многие методы снижения коррозионных потерь, применяющиеся в низкотемпературных средах. При этом принципиально изменяется механизм коррозии металлических материалов, резко возрастает ее скорость, изменяется характер коррозионных поражений, и разрушения зачастую приобретают катастрофический характер. Теоретическое описание высокотемпературных коррозионных процессов в настоящее время далеко от совершенства.

Условия работы элементов конструкции ЖСР предъявляют следующие требования к металлическому сплаву:

• высокое сопротивление к окислению;

• совместимость с жидкосолевым топливом и теплоносителем промежуточного контура;

• высокая жаропрочность;

• высокая радиационная стойкость;

• технологичность (возможность штамповки, проката, обработки резанием, свариваемость и т.д.).

Успешное использование расплавленных фторидов шелочных металлов требует создания таких реакторных материалов, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в расплавах с характерными для ЖСР-С составами. Это является одной из важнейших нерешенных проблем [1–3]. Экспериментальные данные по коррозии металлических материалов в расплавленных солях содержат ограниченное количество коррозионных характеристик для анализа, к тому же стандарты экспериментальных условий недостаточны или отсутствуют [4].

Расплавленные фторидные соли обладают свойствами, которые позволяют их использовать в качестве солевых растворителей в жидкосолевом реакторе-сжигателе (ЖСР-С) [5–9].

Несмотря на то, что фториды щелочных металлов являются одними из самых агрессивных солей с точки зрения деградации конструкционного материала, применяемого в реакторостроении, именно эти солевые расплавы обладают огромными преимуществами из-за высокой теплопроводности, низкой вязкости, высоких температур кипения, наибольшей теплоемкости на единицу объема и нечувствительности к излучению.

Хотя растворимость трифторида плутония выше в расплаве фторидов лития, натрия, калия, бериллийсодержащий фторидный расплав перспективнее как с точки зрения поглощения нейтронов, так и коррозионной стойкости из-за отсутствия в расплаве иона калия.

Большие преимущества конструкции реакторных систем IV поколения с расплавленными солями заключаются в эффективном использовании топлива, минимальном количестве радиоактивных отходов и экономичном использовании при безопасной и экологически чистой эксплуатации [10–12]. Расплавленные соли можно использовать в качестве теплоносителя реактора или передаточной среды в высокотемпературных технологических тепловых контурах (от ядерных реакторов до производства водорода). Однако серьезнейшей проблемой является коррозия металлических материалов и катастрофическая деградация керамических.

Основные имеющиеся литературные данные по исследованиям коррозии материалов в расплавленных фторидах относятся к проводимым в Национальной лаборатории Ок-Риджа (ORNL) с 1940-х годов исследованиям [13–15]. Кроме того, существует ряд исследований по изучению коррозионных процессов во фторидах щелочных металлов и отечественных авторов, высоким экспериментальным и теоретическим уровнем отличаются работы В.В. Игнатьева [16–18].

Данные работы были также начаты в 40—50-х годах, однако, только в последние годы предполагается реальное использование фторидных расплавов в ядерных технологиях. Необходимо снизить объемы направляемых на захоронение радиоактивных отходов, предполагается извлечение при переработке ОЯТ нептуния, америция, кюрия с последующей их трансмутацией. Для этих целей в настоящее время в России активно

Элементы	Наиболее устойчивое фторидное соединение	$\Delta G^\circ$ при 800°C ккал/г $\cdot$ атом F	$\Delta G^\circ$ при 800°C ккал/г $\cdot$ атом F
Al	AlF <sub>3</sub>	-87	-92
Ti	TiF <sub>3</sub>	-85	-90
V	VF <sub>2</sub>	-80	-84
Cr	CrF <sub>2</sub>	-72	—77
Fe	FeF <sub>2</sub>	-66	-66
Nb	NbF <sub>5</sub>	-58	-60
W	WF <sub>5</sub>	-46	-48

Таблица 1. Относительные термодинамические стабильности фторидных соединений, образованных из элементов, употребляемых как добавки к сплавам (данные Глассера)

ведутся работы по созданию специализированного ЖСР-С минорных актинидов [19–22].

Несмотря на многолетние исследования, в настоящее время не обнаружено устойчивых материалов, не предложены приемлемые способы защиты металлических материалов от катастрофических коррозионных разрушений, имеющих различную природу, существует относительно мало экспериментальных достоверных данных по коррозии.

Попытки снизить скорость коррозии в расплавленных солевых системах сталкиваются с серьезными подчас непреодолимыми ограничениями. В большинстве высокотемпературных технологий, где используются расплавленные соли вообще, традиционно используются сплавы, содержащие высокие концентрации хрома, кремния или алюминия, поскольку эти элементы легко образуют пассивные оксидные пленки, которые по всей вероятности замедляют перенос частиц между металлом и окружающей средой, препятствуя дальнейшей коррозии [23, 24]. Однако в расплавленных галогенидных солях эти оксиды либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. Следовательно, разрушение в значительной степени зависит от межфазных реакций между расплавленной солью и поверхностью чистого металла. Другими словами, механизм коррозии в расплавленных солях намного сложнее, чем в водных средах; образование пассивирующего оксидного слоя на коррозионностойких сплавах становится термодинамически невозможным, в связи с чем, использование многих коррозионностойких сплавов ограничено [25, 26].

Коррозия в жидкосолевых средах реакторов обусловлена несколькими факторами, включающими как термодинамические, так и кинетические аспекты; образованием фторидов компонентами материала (табл. 1 и 2), коррозией из-за присутствия примесей (влаги, кислорода, металлов) и продуктов деления. Компоненты сплава, которые образуют галогениды с самыми отрицательными величинами изобарно-изотермического потенциала, с наибольшей вероятностью переходят из сплава в расплав. Для большинства конструкционных сплавов селективное растворение хрома из сплава в соль в виде фторида является доминирующей формой разрушения материала [27]. Сплав, растворенный из более горячих зон, переносится в более холодные области. Основные примеси должны быть удалены, чтобы предотвратить сильную коррозию металла контейнера. К типичным примесям относятся влага и оксидные примеси, которые вместе с градиентом температуры и гальванической коррозией считаются основными движущими силами коррозии [7, 28]. Кроме того, легирующие элементы, растворенные в расплавленных солях, ускоряют коррозию за счет термодинамического переноса [8]. Также следует отметить влияние возможного образования гелия за счет нейтронного облучения и то, что пузырьки гелия могут способствовать к экстре-

Фторид	LiF	NaF	KF	BeF <sub>2</sub>	ThF <sub>4</sub>	UF <sub>3</sub>	ZrF <sub>4</sub>	UF <sub>4</sub>
$\Delta G$	522	468	460	447	422	397	393	389
Фторид	AlF <sub>3</sub>	VF <sub>2</sub>	TiF <sub>2</sub>	CrF <sub>2</sub>	FeF <sub>2</sub>	HF	NiF <sub>2</sub>	CF <sub>4</sub>
$\Delta G$	372	347	339	314	280	276	230	130

**Таблица 2.** Свободные энергии образования фторидов некоторых элементов  $\Delta G$ , кДж/(г · атом F), при T = 1000 K [11, 12]

мальному набуханию, шероховатости поверхности и образованию коррозионных волдырей на поверхности [13].

Предполагалось, что наиболее перспективными и поэтому хорошо изученными коррозионностойкими конструкционными материалами являются сплавы на основе никеля, например инконель и хастеллои. Алюминий как компонент конструкционных материалов наиболее подвержен растворению [29], а склонность к коррозии легирующих компонентов возрастает от никеля и кобальта к железу, хрому, алюминию. Однако имеющиеся литературные данные [30] разрознены и порой противоречивы. Подобные противоречия обусловлены различным качеством проводимых экспериментальных исследований, в том числе, недостаточной предварительной очисткой солей и инертной атмосферы над расплавом.

Инженерная реализация ЖСР существенно зависит от того, насколько успешно может быть решена проблема подбора и создания соответствующих конструкционных материалов [30].

Целью этой работы было собрать и критически изучить результаты имеющихся экспериментальных исследований по коррозии металлических материалов в расплавленных фторидах, а так же систематизировать и разграничить факторы, влияющие на коррозию металлических материалов различного состава и наметить возможные пути защиты от коррозии.

Результаты имеющихся в открытом доступе исследований коррозии с 1960 по 2020 год были обобщены и критически отсортированы по экспериментальным характеристикам, на основе результатов анализа, приведенного в этой работе, даны рекомендации, которыми можно руководствоваться в исследованиях расплавов фторидов применительно к материалам для жидко-солевых реакторов.

#### АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ

#### 1. Методы проведения исследований. Структура проведения коррозионных исследований

Практически все коррозионные исследования выполняются по одной определенной схеме, однако на определенных этапах случаются различные вариации их проведения, связанные с конкретными требованиями качества исполнения исследования и компетенции исполнителей. Принципиальный общепринятый алгоритм (последовательность) выполнения коррозионных исследований представлен на рис. 1.

Любая небрежность при постановке эксперимента на любом этапе, а так же несвоевременная поверка и калибровка аттестационного оборудования может привести к абсолютно недостоверным получаемым данным.

## 1.1. Подготовительный этап

Подготовка соли. Галогенидные соли в исходном состоянии обычно содержат значительные количества влаги и прочих примесей. Это означает, что соли должны быть очищены перед использованием [31–36] и аттестованы. Товарная марка используе-



Рис. 1. Общие методические этапы проведения коррозионных исследований.

мых солей для приготовления эвтектик никак не может приниматься за истину, пока не будет проведена качественная аттестация. Это связано как с возможными технологическими сбоями в работе изготовителя, так и нарушением условиями их хранения.

Для удаления примесей, присутствующих в солях, во многих работах использовался процесс очистки, в котором соли в расплавленном состоянии продувают барботажными газами для удаления влаги и примесных галогенидов металлов.

Следует отметить, что в ряде применяемых и исследуемых эвтектик присутствует фторид калия — крайне гигроскопичная соль. Однако практически весь высокочистый и пригодный для проведения достоверных экспериментов фторид калия производится и поставляется в виде эквимольного соединения KF—HF. В связи с этим требуется последующая операция удаления фторида водорода из получаемой эвтектики. Это требуется чтобы исключить как его влияние на изучаемые коррозионные процессы, так и воздействие образующихся в ходе экспериментов возгонов, оказывающих разрушительное действие на основной материалы, из которого выполняют исследовательские ячейки — кварц и металл.

Исследователи ORNL использовали смесь  $HF-H_2$  для удаления оксидов, сульфидов и металлических примесей из солей фтора, и обнаружили, что этот процесс очень эффективен [14]. Этот процесс был позже использован исследователями из Висконсина [37–39] и Китайской академии наук [40, 41]. В диссертационной работе В.В. Игнатьева особое внимание уделено продувке фтороводорода [16]. В российской экспериментальной практике для удаления влагосодержащих примесей и фторида водорода также широко используется метод очистки солей методом электролиза в контролируемом токе кислорода. Суть данного метода заключается в катодном выделении водорода и анодном — кислорода при заданных токовых характеристиках. Чаще всего в роли катода и анода применяются графитовые стержни, как достаточно инертный материал для данного электрохимического процесса в применяемой среде. Данный метод безопаснее первого, хотя также имеет ряд недостатков, а именно: требует более дорогого и сложного аппаратурного обеспечения, а так же не очищает расплав от большинства катионов металлов.

Подготовка образцов. Подготовка исследуемого материала во всех работах практически идентична. Исследуемый металл нарезается на удобные по площади образцы. Образцы шлифуются с помощью карбидно-кремниевого абразива (различной зернистости), а затем очищаются ультразвуком и последовательно промываются деионизированной водой, ацетоном и метанолом. После этого регистрируется начальная площадь поверхности и масса каждого образца, что в дальнейшем, как и исходная масса соли, используется для расчета ряда коррозионных характеристик.

В ряде случаев, в том числе для электрохимических испытаний исследуемый материал инкапсулируют, что позволяет четко ограничить контактирующую с расплавом поверхность. В электрохимии подобная необходимость также связана с общеизвестной проблемой смачиваемости: нарастания/вытягивания/наползания соли в результате взаимодействия на трехфазной границе. Подобный эффект оказывает негативное влияние на достоверность вольтамперных характеристик, поскольку помимо изменения удельной площади поверхности контакта, добавляется фактор возможного соприкосновения электролита с материалом токоподводов.

Чаще всего в качестве материала для инкапсуляции во фторидах применяется нитрид бора, однако применение данной технологии предполагает необходимость проведения аттестации данного материала, во избежание загрязнения электролита и внутрисистемных взаимодействий.

Аттестация солевой и газовой фаз, металлических образцов. Исходные образцы, смесь солей и газ аттестуют для большей достоверности получаемых коррозионных данных с помощью различных физико-химических методов. В основном применяются следующие методы анализа:

Микрорентгеноспектральный. Позволяет с помощью электронного микроскопа получить информацию о химическом составе образца в произвольно выбранном участке микроскопических размеров.

Гравиметрический. Метод количественного анализа, основанный на точном измерении массы вещества. Использует закон сохранения массы веществ, в том числе, при коррозии.

Рентгенофлюоресцентный. Метод, основанный на сборе и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. Распространенный в аналитической химии инструментальный метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения (абсорбции) для определения содержания металлов в том числе, в растворенных отвердевших расплавах и т.д.

#### 1.2. Коррозионные эксперименты. Виды исследований

Коррозионные испытания в расплавленных солях можно разделить на две основные категории: статические эксперименты, которые включают эксперименты с капсу-

лами и тиглями, а также эксперименты с проточным расплавом солей, использующие контуры с тепловой конвекцией и принудительной конвекцией (петли с накачкой).

Наиболее широко используются статические испытания в расплавленных солях, они широко используются в качестве скрининговых испытаний. Статические испытания могут проводиться в открытом тигле с инертным покрывающим газом или в герметичной капсуле [42, 43]. Без наложения теплового градиента на протекающую соль образец и соль достаточно скоро достигают равновесия, поэтому статические испытания недостаточны для прогнозирования коррозионных процессов при работе реальных реакторов с расплавленной солью, необходимы и проточные эксперименты с тепловым градиентом. Однако капсульные эксперименты являются полезным и экономичным способом проведения экспериментов по первоначальной проверке коррозионной стойкости кандидатных материалов, сравнения сплавов и проведения исследований взаимодействия металлических материалов и прежде всего их отдельных компонентов для изучения физико-химических процессов в солевой среде, газовой атмосфере и твердой фазе.

Испытания в тиглях. Для испытания в тигле образец экспонируют в открытом тигле, содержащем расплавленную соль, в инертной газовой атмосфере. Из-за высокой растворимости кислорода и влаги в расплавленной соли [44] испытания в открытых капсулах, даже в очень чистых атмосферах, подвержены коррозии, обусловленной примесями. Однако испытания в тиглях удобны для электрохимических экспериментов. Гомес-Видаль и соавт. [42–44] и Вигнарубен [45, 46] осуществляли электрохимические измерения в расплавленной соли с использованием открытых тиглей. Для подобных экспериментальных работ чаще всего используется тигель из стеклоуглерода, как наиболее доступного, достаточно инертного (имеющего малую закрытую пористость) и стойкого материала (во фторидах). Применимость платиновых тиглей ограничена их стоимостью.

*Герметичные капсульные испытания*. Чтобы предотвратить попадание примесей во время эксперимента, коррозионные испытания могут проводиться в герметичных капсулах, метод, используемый исследователями из нескольких учреждений, включая Университет Висконсина [47, 48] и Китайскую академию наук [40, 41, 49]. Такие эксперименты обычно используют металлические капсулы с одним образцом в каждой, которые заполнены твердой солью, заварены в инертной атмосфере и нагреты в печи. Использование герметичных капсул позволяет контролировать загрязнение, выходящее за рамки практического применения с открытыми тиглями, но значительно дороже, чем испытания на тигле, и не позволяет проводить наблюдение или измерение на месте во время воздействия.

*Тепловая конвекционная проверка*. Эксперименты с тепловой конвекционной петлей добавляют "дополнительный реализм" к испытаниям на коррозию в расплавах соли из-за наложения разницы температур между горячими и холодными участками, которая одновременно управляет потоком через петли и коррозию из-за разности в растворимости продуктов коррозии в зависимости от температуры.

Обширная работа была проделана в Oak Ridge National Laboratory (ORNL) в 1960-х и 1970-х годах с использованием тепловой конвекции для изучения коррозии различных конструкционных материалов во фторидных солях [50–53]. При этом использовали конструкцию, в которой одну сторону петли нагревали с помощью печей сопротивления, в то время как другую сторону не теплоизолировали или активно охлаждали для увеличения температурного градиента.

# 1.3. Анализ солевой и газовой фазы, металлических материалов после завершения коррозионного эксперимента

После завершения контакта образцов с фторидным расплавом и их извлечения и (или) отмывки производится анализ различными физическими, химическими и физико-химическими методами для определения коррозионных характеристик, выявления механизма, закономерностей происходящих в системе процессов и т.д. Как правило, используется глубинный показатель коррозии, для этого дополнительно требуется измерение плотности образца. При определении количественных показателей коррозионного процесса важное значение имеет технология отмывки образцов с учетом растворимости продуктов коррозии материалов и компонентов исходной солевой смеси в различных растворителях.

Для исследования коррозионных процессов материалов обычно применяются различные методы измерений, в том числе, например, сканирующая электронная микроскопия (РЭМ) [13, 17], методы синхротронного излучения [13], методы лазерной абляции – LA-ICP-MS [18, 19] и спектроскопия лазерного индуцированного пробоя (LIBS) [20, 21].

## 1.4. Электрохимия

Электрохимические методы, такие как вольтамперометрия, идеально подходят для изучения термодинамических и кинетических закономерностей коррозионных процессов. Электрохимические испытания позволяют определить ряд коррозионных характеристик, важных при изучении коррозии в расплавленных фторидах щелочных металлов, например потенциал и ток коррозии, скорость коррозии и т.д. Наиболее распространенные и современные приборы для измерения различных вольтамперных характеристик — потенциостаты фирмы "AutoLAB", в основном изучают процессы взаимодействия металлического материала с коррозионноактивной средой в следующих режимах:

• анодная потенциостатическая поляризация, линейная развертка — электрохимическая диагностика системы;

гальваностатическая линейная развертка — электрохимическая диагностика;

- циклическая вольтамперометрия диагностика электрохимической системы;
- импедансометрия определение мгновенной скорости коррозии.

#### 2. Внутренний фактор — состав и структура материала. Исследуемые металлы

С точки зрения сопротивляемости к окислению, а также коррозионной устойчивости в среде расплавленных фторидов, наиболее приемлемыми свойствами, несомненно, обладают сплавы с высоким содержанием никеля. Был предложен [14] механизм межкристаллитной коррозии таких материалов. Коррозия сплавов на основе никеля, содержащих Fe и Cr, в расплавах фторидных солей является комбинацией следующих типов окислительных реакций [3]:

• реакций, связанных с примесями в солях (здесь и далее легирующие элементы в твердом растворе)

$$2HF + Cr = CrF_2 + H_2,$$
  

$$NiF_2 + Cr = CrF_2 + Ni,$$
  

$$FeF_2 + Cr = CrF_2 + Fe.$$

• реакций, связанных с примесями в объеме или на поверхности металла, ведущих к реакции, например:

$$2\mathrm{NiO} + \mathrm{UF}_4 = \mathrm{UO}_2 + 2\mathrm{NiF}_2.$$

Влияние этих необратимых реакций, может быть уменьшено поддержанием низкого содержания примесей в солях и на поверхности металла. Также имеют значение неотъемлемые для фторидных систем процессы:

$$2\mathrm{UF}_4 + \mathrm{Cr} = \mathrm{CrF}_2 + 2\mathrm{UF}_3,$$

$$3\mathrm{UF}_4 + \mathrm{Cr} = \mathrm{CrF}_3 + 3\mathrm{UF}_3.$$

Реакция  $UF_4$  с хромом сильно зависит от среды протекания реакции. В расплавах, состоящих преимущественно из NaF–ZrF<sub>4</sub> или NaF–BeF<sub>2</sub>, в реакции образуется только двухвалентный хром, т.е.

$$2UF_4 + Cr = 2UF_3 + CrF_2.$$

Однако в случае смеси NaF–KF–LiF–UF<sub>4</sub>, реакция между хромом и UF<sub>4</sub> приводит к образованию как двухвалентного, так и трехвалентного хрома. В равновесии приблизительно 80% полного количества ионов хрома в смеси являются трехвалентными

 $2.8UF_4 + Cr = 0.2CrF_2 + 0.8CrF_3 + 2.8UF_3$ .

Химическое равновесие между этими двумя компонентами нарушается в системах с однородным составом сплава, где циркулирующая соль непрерывно испытывает изменение температуры. В таких системах хром имеет тенденцию к постоянному удалению из более горячих участков и осаждению в более холодных участках.

Вследствие окисления хрома компонентами топливонесущей соли, сплавы с большим процентным содержанием этого элемента не были удовлетворительными в качестве контейнерных материалов, за исключением температур, при которых скорость диффузии в сплавах является относительно низкой.

Соответственно, были также проведены исследования коррозионного поведения нескольких промышленных сплавов, в которых хром не был основной легирующей добавкой. На основе этих испытаний было найдено, что сплавы никеля и молибдена являются наиболее многообещающими для контейнерной системы с достижением относительно высоких рабочих температур в реакторе. К сожалению, промышленно доступные никель-молибденовые сплавы, показывающие отличные коррозионные свойства, не являются вполне подходящими для предполагаемых реакторных систем вследствие трех неблагоприятных характеристик:

1) плохая обрабатываемость;

2) тенденция к упрочнению при старении и охрупчиванию при эксплуатационных температурах между 650 и 815°C;

3) низкая устойчивость к окислению атмосферой при повышенных температурах.

Окалина, образующаяся на этих сплавах при их выдержке в воздухе с высокой температурой, была по типу молибдата никеля  $NiMoO_4$ , который при термическом циклировании между 760 и 350°С испытывал фазовый переход и раскалывался вследствие результирующего изменения объема.

Однако в ходе разработки сплавов стало возможным устранить нежелательные свойства промышленных материалов с сохранением присущей им коррозионной устойчивости. Первоначальной целью было получение сплава, который не охрупчивается при термических воздействиях, связанных с работой реактора. При экспериментах с различными составами бинарных никель-молибденовых сплавов было установлено, что понижение концентрации молибдена до уровня 15–17% позволяет избежать нежелательных эффектов упрочнения при старении, было необходимо увеличить окислительные и прочностные характеристики системы с помощью дополнительных легирующих элементов.

Многолетние исследования в этих направлениях многих мировых центров показали, что сплав на основе никеля, содержащий 17% Мо, 7% Сг, 5% Fe и другие металлы, обозначенный как хастеллой H, обладает наилучшим сочетанием прочности и коррозионной устойчивости среди испытанных композиций сплавов. Этот сплав был создан в Окриджской [10] национальной лаборатории в качестве материала для хранения расплавленных фтористых солей. Он устойчив по отношению к расплавленным фторидным солям (циркония, бериллия, лития, натрия, калия, тория и урана) в температурном интервале 704—871°С. Заметное окисление данного сплава при контакте с кислородсодержащей атмосферой отсутствует при температурах до 649°С. В испытаниях (без облучения) более чем двухлетней продолжительности глубинный показатель коррозии сплава хастеллой Н расплавленными фторидными солями при температурах до 704°С составлял менее чем 0.025 мм/год, поэтому традиционно ожидается, что именно этот сплав будет наиболее востребован для конструкционного оформления устройств в средах, содержащих фториды при высоких температурах.

Этот сплав содержит 17% Мо для обеспечения жаропрочности и 6–8% хрома для сопротивления окислению. Испытания хастеллоя H на экспериментальных петлях и в процессе работы реактора MSRE показали, что этот сплав обладает достаточной жаропрочностью, не подвержен радиационному распуханию при флюенсе до 10 нейтр./см), а его коррозия в среде расплавленных фторидов, содержащих полный набор продуктов деления, очень низка [10]. Однако радиационная стойкость сплавов этого типа недостаточна, механические свойства сплава претерпели значительные изменения при флюенсе быстрых нейтронов (E > 0.5 МэВ), набранном за 166 сут экспозиции в реакторе, равном 3 · 1020 нейтр./см<sup>2</sup> и средней температуре образцов 650°C [30]. Потребовалась его дальнейшая модификация для уменьшения явлений радиационного охрупчивания и межкристаллитного растрескивания.

В Окридже также изучались свойства никель-молибденовых сплавов с различными упрочняющими легирующими добавками, причем в условиях циркуляции расплава от 815 до 650°С. Сплавы, выбранные для изучения, содержали от 17 до 20% Мо и различные процентные доли Cr, A1, Ti, V, Fe, Nb, W. Контуры из отдельных сплавов подвергались воздействию солевой смеси (11.2NaF-45.3LiF-41KF-2.5UF<sub>4</sub> мол. %) в течение 500 и 1000 ч. Измерение концентраций продуктов коррозии в солевых образцах после испытания показало возрастание коррозионной чувствительности при введении легирующих добавок в следующем порядке: Fe, Nb, V, Cr, W, Ti и A1. За исключением вольфрама, подверженность этих элементов коррозии возрастала приблизительно в том же порядке, что устойчивости фторидных соединений этих элементов. Однако металлографические исследования поверхностей контуров показали относительно слабое воздействие добавок для всех сплавов, за исключением сплавов, содержащих совместные добавки алюминия с титаном или алюминия с хромом [30]. Концентрации продуктов коррозии, связанные с легирующими добавками железа, ниобия, вольфрама были намного меньше, когда эти элементы присутствовали в многокомпонентных сплавах, по сравнению с простыми тройными сплавами. Причина такого поведения связана с наличием более химически активных легирующих добавок в многокомпонентных сплавах. Концентрации продуктов коррозии хрома для сплавов, содержащих алюминий и хром, были такими же, что и в сплавах, содержащих только хром. Аналогично, наличие алюминия не изменило количество продуктов коррозии титана в титансодержащих сплавах. В то же время, концентрации продуктов коррозии, связанные с хромом, титаном или алюминием, не изменялись при наличии других легирующих добавок [30].

Оптические, электронно-микроскопические исследования микроструктуры, структурно-фазовый анализ совместно с данными по коррозионным и механическим характеристикам показывают, что основной причиной межкристаллитного растрескивания является гетерофазность твердого раствора, которая приводит к выделению избыточных карбидных и интерметаллидных фаз, как в матрице, так и особенно на границах зерен. Благотворное влияние алюминия на повышение стойкости к межкристаллитной коррозии (МКК) состоит в уменьшении и изменении характера выделения карбидных фаз по границам зерен: карбидная фаза выделяется не сплошным, а прерывистым образом в виде частиц округлой формы, удаленных на достаточно большие расстояния друг от друга. Уменьшением гетерофазности объясняется также и факт улучшения коррозионных характеристик сплава при  $T = 800^{\circ}$ С и  $\tau = 2400$  ч [30].

Дальнейшие работы привели к созданию модифицированной композиции хастеллоя H, имеющей более низкое содержание Mo (до 12%) и Si (0.1%) и от 1 до 2% Nb в качестве карбидообразующей присадки. Такой сплав оказался значительно менее подверженным охрупчиванию под действием нейтронов и межкристаллитному растрескиванию при внедрении атомов теллура. По оценкам, выполненным в ORNL, сплав, легированный ниобием в пределах 1-2%, обеспечит требуемые прочностные и коррозионные характеристики в течение 30 лет работы топливного контура с максимальной температурой до  $650^{\circ}$ C.

Разработка жаропрочного и коррозионностойкого сплава, совместимого с расплавленными фторидами и имеющего высокую радиационную стойкость, проводилась также и в СССР.

В проведенных в СССР и Российской Федерации работах по созданию сплава на никелевой основе, удовлетворяющего требованиям, предъявляемым к конструкционному материалу ЖСР на расплавах фторидных солей с топливными компонентами и продуктами деления, в качестве базового использовали сплав хастеллой Н-мод. Оптимизацию сплава вели по двум направлениям: повышение коррозионной стойкости сплава к избирательной коррозии хрома и повышение стойкости сплава к теллуровой МКК, приводящей к межкристаллитному растрескиванию при деформации растяжения.

Первую часть задачи предполагалось решать уменьшением содержания хрома в сплаве с компенсацией неизбежной потери в жаростойкости применением дополнительного легирования элементами, повышающими жаростойкость никелевых сплавов. К таким элементам относятся кремний и алюминий. Предполагалось также проводить легирование сплава элементами, уменьшающими термодинамическую активность хрома в никелевом сплаве. К таким элементам относятся вольфрам, ниобий, рений, ванадий, алюминий, медь. Естественно, что любые варианты легирования не должны были заметно ухудшать другие свойства сплава: механические характеристики в условиях облучения в поле быстрых нейтронов до флюенса около 1020 нейтр./см<sup>2</sup>, необходимую технологичность, свариваемость и т.д.

Исследования экспериментальных сплавов проводились в расплаве молярного состава 71.7LiF—16BeF<sub>2</sub>—12ThF<sub>4</sub>—0.3UF<sub>4</sub>. Кроме того, в расплав вводились фториды элементов, которые образуются в процессе деления урана, а также металлический теллур в количествах, соответствующих двум режимам работы реактора: 1) конвертерному (без очистки от продуктов деления) после 8 лет работы реактора на мощности 2 ГВт; 2) режиму с очисткой от продуктов деления [15].

Эксперименты велись при температурах 650 и 800°С. Скорость равномерной коррозии определялась по изменению массы образцов для времен экспозиции 200, 1000 и 2500 ч. Было показано, что наиболее интенсивная коррозия в таких системах завершается в течение 150–200 ч. Теллуровая коррозия никелевых сплавов была предметом наиболее интенсивных исследований. Исследованию подверглись около 70 вариантов различно легированных сплавов. Выяснилось, что механические свойства и скорость равномерной коррозии опытных сплавов мало зависят от типа легирования, оставаясь практически во всех случаях на приемлемом уровне. В табл. 3 представлены результаты исследований для наиболее интересных вариантов сплава.

Интенсивность межкристаллитной коррозии образцов, экспонированных в потоке расплава, содержащего теллур, для каждого из исследованных сплавов без нагрузки была существенно ниже, чем под нагрузкой. Особенно это проявлялось для сплавов с низким сопротивлением теллуровой МКК. Так для сплава "моникр" в ненапряжен-

Солевой расплав	ионный	oa , °C	И, Ч	Скорость циркуляции, м/с	Скорость коррозии, мкм/год	IKK	Наличие содержания основных примесей в расплаве до $(C_0)$ и после $(C_k)$ экспозиции, $10^{-4}\%$			
	Конструкц материал	Температу <sub>1</sub> испытания	Время экспозициі			Наличие М	Fe	Ni	Cr	Н <sub>2</sub> О (не больше)
	XH80MT	620	180	0	-16	Нет	170	13	11	$2 \cdot 10^3$
LiF-NaF-KF				0.8	-22					с очисткой
	XH80MT10	620	280	0	-65	Нет				
				0		*				
NoE NoBE	XH80MT	630	500	0	-150	Есть				
INal — INabl 4	XH80MT10	630	500	0	-12	Нет				
	XH80MT	600	500	0	-9	Нет	400	2000	10	10 <sup>3</sup>
	XH80MT10				-6	*				с очисткой
	XH80MT	750	500	0	-12	Есть				
LiF-BeF <sub>2</sub> -	XH80MT10				-10	Нет				
ThF <sub>4</sub> –UF <sub>4</sub>	XH80MT	750	500	0.1	-3	Есть	400	2000	10	10 <sup>3</sup>
	XH80MT10				-6	Нет	1000	1400	100	с очисткой
	XH80MT	680	500	0.1	1.5	»				
	XH80MT10				0.7	*				

Таблица 3. Основные условия и результаты коррозионных испытаний никелевых сплавов

ном состоянии межкристаллитное разрушение наблюдалось на всей поверхности образца на глубину до 44 мкм (К = 3590 шт.-мкм/см). Глубина растрескивания под нагрузкой достигала 220 мкм, а интенсивность растрескивания была максимальной по сравнению с другими сплавами, испытанными в схожих условиях. Образец сплава "моникр" при механических испытаниях после экспозиции в расплаве разрушился при минимальном напряжении и с очень низким относительным удлинением (хрупкое разрушение). Существенно, что в условиях без нагрузки теллуровая межкристаллитная коррозия сплава "моникр" при низком значении окислительно-восстановительного потенциала среды в динамических испытаниях была существенно ниже, чем в ампульных экспериментах с сильно выраженными окислительными свойствами расплава. Для сплава ХН80М-ВИ сопротивление растрескиванию было существенно выше, чем у сплава "моникр". Для образца ХН80М-ВИ, испытанного без нагрузки, наблюдалась невысокая интенсивность межкристалитной коррозии. Однако в нагруженном состоянии сплава ХН80М-ВИ интенсивность растрескивания возрастала более чем в 2 раза, а глубина трещин доходила до 125 мкм. Результаты испытаний сплава ХН80М-ВИ [30] согласуются с данными ORNL [50–56]. Там для сплава, легированного 1.5% Nb, в сходных условиях испытаний (температура 700°С, время экспозиции 250 ч) в топливной соли LiF-BeF<sub>2</sub>-UF<sub>4</sub>, содержащей теллурид хрома, были получены близкие результаты. Снижение величины сопротивления теллуровой межкристаллитной коррозии сплава ХН80М-ВИ в нагруженном состоянии накладывает ограничение на ресурс его работы в топливном контуре реактора или требует понижения его рабочей температуры.

Из трех кандидатных сплавов ХН80МТЮ имел максимальную коррозионную стойкость и в настоящее время рассматривается как основной материал для конструкционного оформления узлов жидкосолевого реактора. Интенсивность его растрескивания в два раза ниже, чем у сплава XH80M-BИ. Предполагая, что для этих сплавов процесс диффузии теллура по границам зерен будет подчиняться общим закономерностям, температурный режим работы сплава XH80MTЮ может быть несколько выше, чем у XH80M-BИ. Таким образом, наиболее перспективным из рассмотренных сплавов, способным обеспечить требуемые параметры работы конструкционного материала реактора представляется сплав XH80MTЮ. Однако, чтобы сделать окончательные выводы необходимо проведение дополнительных более длительных ресурсных испытаний (1500 ч) этого сплава под напряжением в термоконвекционных петлях с расплавом выбранного состава, содержащем добавки теллура.

Несмотря на то, что ниобий повышает сопротивление межкристаллитному растрескиванию, содержание титана необходимо уменьшить до приемлемого уровня, который обеспечивает требуемую радиационную стойкость сплава. Такой способ легирования, хотя и позволяет существенно улучшить коррозионные и радиационные характеристики материала, но не является радикальным решением обозначенных проблем.

Легирование стандартного сплава хастеллой Н 0.5% алюминия не улучшило его коррозионных свойств, хотя заметно повысило его механические характеристики. Легирование сплава алюминием при снижении содержания титана до 0.5% привело к существенному улучшению как коррозионных, так и механических свойств. Скорость равномерной коррозии и величина параметра *K* достигают своего минимального значения при содержании A1 в сплаве около 2.5%.

Также исследовалось влияние комплексного легирования Nb, A1, Ti, Re, Mn на сопротивление никель-молибденовых сплавов к теллуровому разрушению. Как показали ампульные испытания, стойкость сплава (0.6 Ti и 1.0 Nb) в расплаве с высокими окисляющими свойствами была выше, чем у сплава XH80M-BU. Это расходилось с результатами испытаний в ORNL [52–68], где даже небольшие добавки титана к сплаву, легированному только ниобием, отрицательно влияли на стойкость к межкристаллитной коррозии. Попытка усилить сопротивление титан-ниобиевого сплава к теллуровой межкристаллитной коррозии была сделана путем добавок к этому сплаву Re, Mn и Y. Результаты испытаний этих сплавов под напряжением в расплаве  $15LiF-58NaF-27BeF_2$  показывают, что добавки Re и Y незначительно усиливают сопротивление сплавов теллуровому растрескиванию и сплав, легированный только ниобием, значительно превосходит их по стойкости. Добавка Mn дает существенное усиление стойкости сплава к теллуровой межкристаллитной коррозии.

Оптические, электронно-микроскопические исследования микроструктуры, результаты рентгенофазового анализа, а также данные о коррозионных и механических характеристиках показывают, что основной причиной межкристаллитного растрескивания сплавов является гетерофазность твердого раствора, которая характеризуется избыточными карбидными и интерметаллидными фазами, как в матрице, так и особенно на границах зерен. Благотворное влияние алюминия состоит в изменении характера формирования карбидных фаз по границам зерен: карбидная фаза выделяется дискретно в виде частиц круглой формы, удаленных друг от друга на достаточно большое расстояние. Легирование алюминием повысило стойкость к межкристаллитному растрескиванию только при снижении концентрации титана до 0.5%, что привело к уменьшению содержания интерметаллидной фазы Ni (Al, Ti). Улучшение коррозионных характеристик при  $T = 800^{\circ}$ C также объясняется уменьшением гетерофазности твердого раствора сплава. Как показал рентгенофазовый анализ, именно в этих условиях наблюдается повышенное растворение в сплаве избыточных карбидных включений и интерметаллидной фазы Ni (Al, Ti). Легирование алюминием заметно повышает жаропрочность сплава и поэтому при определенных ограничениях алюминий может заменить хром в этом сплаве.

Результаты последующих исследований комплекса механических, коррозионных и радиационных свойств различных плавок XH80MT позволили предложить модифицированный сплав XH80MTЮ (ЭК-50) легированный Ті и А1 в качестве конструкционного материала для топливного контура торий-уранового ЖСР. Сплав ЭК-50((XH80MTЮ) по сравнению со сплавом хастеллой Н имеет некоторые отличия: в нем меньшее содержание хрома (5.5 вместо 7%), меньшее содержание титана (0.8 вместо 1-2%) и добавлен еще один легирующий элемент — алюминий (до 1%). Предварительные ампульные испытания показали, что этот сплав обладает существенно более высокой стойкостью к межкристаллитному растрескиванию, чем хастеллой H, а его скорость равномерной коррозии в расплавах фторидов не превышает 2 мкм/год при температуре до  $800^{\circ}$ С [16]. Исследования проводились на механически напряженных образцах, и было обнаружено, что напряженное состояние не влияет на скорость коррозии.

Радиационная стойкость исследовалась при флюенсе до 5.1020 нейтр./см<sup>2</sup>. При таком флюенсе механические характеристики сплава практически не ухудшались [16].

#### ВНЕШНИЕ ФАКТОРЫ КОРРОЗИИ

## 1. Состав атмосферы над расплавом. Степень очистки исходного газа над расплавом

В коррозионных испытаниях практически в большинстве случаев используется инертная атмосфера над расплавами, поскольку при контакте с кислородом происходит катастрофическая коррозия конструкционных материалов высокотемпературных реакторов.

Для большей достоверности получаемых коррозионных данных необходимо предварительно тщательно очищать применяемый инертный газ, наличие даже небольших количеств кислородосодержащих примесей может увеличивать глубинный и весовой показатели коррозии на несколько порядков величины.

В настоящее время, чаще всего применяется аргон. Раньше в ряде работ использовался гелий. Для очистки аргона, обычно, применяют различные печи с медной или циркониевой стружкой, температура нагрева составляет 350 и 550°С соответственно.

## 2. Коррозионная активность среды (степень очистки солей от примесей, являющихся главными причинами коррозии)

С точки зрения коррозионного действия, FLiNaK значительно агрессивнее FLiBe и цирконий-содержащих фторидных композиций. Ионы корродирующих компонентов материала с анионами фтора образуют комплексные ионы сложного состава, более прочные в присутствии ионов калия.

Оуян и соавт. [69, 70] непосредственно сравнивали скорости коррозии в солях с различным уровнем влажности и обнаружили, что скорости коррозии быстро увеличивались с содержанием влаги.

Существует значительная разница в истинной чистоте солей, используемых в разных исследованиях, из-за различий в методах обработки и очистки. Без каких-либо стандартизированных методов оценки чистоты солей соли, рассматриваемые как "очищенные", могут все еще содержать высокие уровни примесей и, следовательно, могут демонстрировать высокие скорости коррозии.

Обращает на себя внимание значительный разброс в коррозионных характеристиках одного и того же материала в работах различных исследователей (табл. 3). И превосходство никель-молибденовых сплавов типа хастеллой H, хастеллой H мод и российский улучшенный вариант XH80MTЮ над другими материалами на основе никеля и даже железа (нержавеющие конструкционные стали) не является бесспорным. Данные ясно показывают, что очистка соли является важным фактором в определении скорости коррозии материалов во фторидных солях различного состава. Наиболее яркой особенностью анализа большого объема разнообразных результатов по коррозии металлических материалов в расплавленных фторидах, является бимодальное распределение данных — очень длительное время и очень низкие скорости коррозии, очень короткие времена и очень высокие скорости коррозии [4]. Скорости коррозии являются самыми высокими в начале воздействий из-за начального периода коррозии, обусловленной примесями [10], в конечном итоге уступающей коррозии, обусловленной растворимостью, которая в случае контура протекает в стационарном состоянии, определяемом термическим градиентом [33, 35], или в статических экспериментах скорость коррозии, по-видимому, замедляется при достижении предела растворимости растворяющихся частиц. Другим объяснением временной зависимости, наблюдаемой в этой работе, является самоотбор, поскольку эксперименты с высокой скоростью коррозии не могут проводиться в течение длительного времени, иначе образцы любого практического размера полностью растворятся.

Стоит отметить, что единственными длительными экспериментами, которые проводились более 3000 ч, были петлевые эксперименты Keizer et al. [53] и Koger et al. [54–56] в Окридже. В этих экспериментах использовалась чистая топливо-содержащая фторидная соль, и они демонстрировали "удивительно низкие" скорости коррозии.

Данные, рассмотренные в работе [71], показывают, что, по мнению авторов, нержавеющая сталь превосходит сплав 800Н и никелевые сплавы. Это может быть объяснено относительно низким содержанием хрома в нержавеющей стали [72–74] по сравнению со многими из сплавов с более высоким содержанием хрома, таких как сплав 800Н и большинство сплавов никеля.

Влияние материала контейнера также было важным фактором. Важно отметить, что в большинстве исследований, в которых исследовались нечистые соли, использовались керамические или никелевые контейнеры (тигли, как правило, изготавливаются из керамики, а испытания тиглей часто используются в исследованиях с загрязненными солями). При сравнении типов контейнеров целесообразно ограничить обсуждение только исследованиями с использованием очищенных солей. Сообщается, что графит ускоряет коррозию сплавов [75, 76], а также было обнаружено, что он выделяет углерод в соль, которая может осаждаться на сплавах [77–79]. Также было показано, что кварц разлагается в высокотемпературных солях, поэтому возможно, что продукты коррозии попадают в соль и влияют на реакцию, что объясняет относительно низкие характеристики материала контейнера.

Основные выводы и заключения по перспективам коррозионных исследований для жидкосолевого реактора на сегодняшний день, обобщенные Когером [54–56], Игнатьевым и Суренковым [57–59]. Исследователи [60–79] считают, что основным причиной коррозии и деградации сплава в расплавленных фторидах является селективное растворение хрома из сплава и переход его в солевую фазу [80]. Заслуживает внимания тот факт, что во время теплоконвекционных испытаний было обнаружено, что образцы на горячей стороне петли обычно теряют массу из-за растворения хрома, в то время как образцы на холодной стороне набирают массу из-за осаждения хрома с горячей стороны. Температурный градиент важен, потому что растворимость хрома зависит от температуры соли.

Необходимо исследование коррозии материалов, в том числе индивидуальных металлов в условиях градиента температуры для разделения химических и электрохимических причин коррозии (никель в условиях градиента температур, либо термогальванический элемент, либо разное произведение растворимости фторида никеля при различных температурах, как возможные причины для объяснения переноса никеля с горячих участков на холодные). Эксперименты с фторидными солями Мэнли и соавт. [14] показали, что после начальной стадии деградации, вызванной примесями, коррозия металлических материалов замедляется до постоянной скорости, определяемой осаждением и растворением частиц из-за изменения растворимости, вызванного тепловым градиентом. Величина скорости коррозии в стационарном состоянии по оптимистичному мнению авторов аналогична таковой в условиях в работающем реакторе, обширные эксперименты были также проведены исследователями в Курчатовском институте [16].

Исследователи в Брукхейвенской национальной лаборатории [38] и ORNL [32, 35] изучали коррозию в петлях с накачкой, иногда называемых петлями с принудительной конвекцией. Из-за больших затрат, связанных с созданием и эксплуатацией этих контуров, они не являются распространенными для проведения коррозионных экспериментов, и в перекачиваемых контурах не было обнаружено новых проблем совместимости. Однако в перспективе коррозионные испытания могут проводиться наряду с другими экспериментами, такими как термогидравлика, что делает использование петли с насосом для коррозионных испытаний более экономичным.

*Дополнительные факторы.* На коррозию конструкционных сплавов в высокотемпературных реакторах с фторидно-солевым охлаждением влияет присутствие углерода.

Стабильность карбидов легирующих элементов усиливает их коррозию, однако это же свойство может быть полезно, если эти стабильные карбиды используются для защиты материалов. Испытания на экспонирование чистых элементов Cr, Fe, Ni, W и Mo в графитовых тиглях при 700°C проводились в расплавленной соли FLiNaK в течение 100 ч. после экспонирования на поверхностях образцов Cr, Mo и W были обнаружены карбидные частицы. Ранжирование этих элементов от наименьшей до наибольшей коррозионной стойкости по потере массы на единицу площади составляло Cr < Fe < W < Mo < Ni.

Слой карбида хрома, полученный предварительной цементацией, был устойчив к воздействию расплавленного фторида и замедлял коррозию основного металла хрома, что позволяет рассматривать его как перспективный материал для защитного покрытия.

## ИССЛЕДУЕМЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ

#### Легирование исходного материала

Проблема равномерной коррозии отобранных никель-молибденовых сплавов решена путем легирования конструкционного материала элементами, уменьшающими термодинамическую активность хрома в никель-молибденовом сплаве. Проблема межкристаллитной коррозии, вызванной воздействием теллура, может быть решена легированием сплава ниобием, алюминием или ванадием.

Однако чтобы считать, что проблема конструкционного материала для ЖСР решена, необходимо провести долговременные неизотермические петлевые испытания с жидкосолевым носителем выбранного состава, а также изготовить крупные плавки такого материала и продемонстрировать возможность изготовления из него типичных деталей конструкции (для хастеллоя Н такая работа была выполнена). Сплав XH80MTЮ, хотя это довольно обычный материал, но весьма недешевый, его применение целесообразно только для таких элементов конструкции, для которых невозможно использовать более дешевые материалы, и с этой точки зрения чрезвычайно привлекательны аустенитные нержавеющие стали, хорошо освоенные промышленностью [81]. Эти стали подвергаются сильной коррозии в среде расплавленных фторидов, содержащих топливные добавки, но в "чистых" теплоносителях, таких как система Li, Be/F, коррозионная стойкость их вполне удовлетворительна.

Скорость коррозии стали типа SS-316, модифицированной титаном или отечественной стали типа 12X18Н9Т сильно зависит от окислительно-восстановительного потенциала солевой композиции. При достаточно низком окислительном потенциа-
ному облучению. Например, распухание стали 12Х18Н9Т при 3 · 10 нейтр./см при температуре 600°С не превышает 0.2%, коррозионные испытания стали 12Х18Н10Т в среде Li, Be/F при температуре до 750°С и выдержке до 2000 ч показали, что скорость ее коррозии не превышает 1.5 мкм/год, и коррозионные эффекты не оказывают заметного влияния на механические свойства [16]. Прочностные характеристики этих сталей достаточно высоки при температурах до 600°С.

Как уже отмечалось, практически все коррозионные процессы в среде жидких солей связаны с наличием в солях тех или иных примесей, из которых наиболее опасными являются вода и газообразный кислород. Следовательно, тщательная очистка солевых расплавов в первую очередь от этих примесей должна существенно снизить коррозионную активность солевой среды. Коррозионные взаимодействия в солевых расплавах между элементами конструкционного материала и примесями носят в основном окислительно-восстановительный характер. Из этого следует, что, регулируя окислительно-восстановительный потенциал, можно воздействовать на интенсивность протекания таких реакций до их полного подавления [82].

Контролируемая очистка солевых расплавов от первоначальных примесей и от продуктов деления урана, возникающих в процессе работы реактора, а также поддержание окислительно-восстановительного потенциала на необходимом уровне, являются эффективными способами борьбы со всеми видами коррозионных поражений металлических конструкционных материалов жидкосолевых реакторов [83–88].

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целесообразным будет первоочередное проведение термодинамического анализа взаимодействия компонентов конструкционных материалов с расплавами фторидов различного состава, квантово-механического анализа возможных фторидных комплексов и их устойчивости.

При проведении новых экспериментальных исследований необходимы следующие мероприятия:

• стандартизация исходных солей, состава газовой атмосферы (и образцов);

• исследование образующихся продуктов в солевой и газовой фазе (влияние примесей различных соединений кислорода, воды, фтористого водорода);

• исследование состава примесей, образующихся в ходе выдержки в расплавах, их зависимость от температуры и времени выдержки;

• расчет констант и степени высокотемпературного гидролиза основных компонентов фторидных расплавов; оценка ионной силы расплава для фторидных композиций различного состава;

• исследование перехода компонентов солевой фазы в газообразное состояние и наоборот — составление материального баланса процесса коррозии;

• сопоставление высокотемпературной коррозии в газовой фазе и в расплавленных солях, разделение температурного и химического факторов коррозии.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 20-21-00022 Росатом.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dolan T.J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy. Woodhead Publishing, 2017.

 Sridharan K., Allen T.R.R. Corrosion in Molten Salts // From Lab to Applications. 2013. P. 241– 267.

- 3. Ignatiev V., Surenkov A. 5–corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors // Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React. 2017. P. 153–189.
- Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // J. Nuclear Materials. 2018. 511. P. 523–535.
- 5. Комаров В.Е, Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
- 6. LeBlanc D. // Nucl. Eng. Des. 2010. **240**. P. 1644–1656. https://doi.org/10.101j.nucengdes.2009.12.033
- Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // J. Fluorine Chemistry. 2009. 130. P. 30–37.
- 8. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. PAM Review. 2019.
- 9. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. P. 107608.
- 10. IAEA. Advances in Small Modular Reactor Technology Developments. 2016.
- Serp J., Allibert M., Benes O. Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Prog. Nucl. Energy. 2014. 77. P. 308–319.
- 12. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced highi-temperature reactor (AHTR), 2006.
- 13. Ядерные реакторы. Ч. 3. Материалы для ядерных реакторов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
- 14. Менли В., Кубс Д., де Ван Д, Дуглас Д., Инуи Х., Пэтриарка П., Роч Т., Скотт Д. Металлургические проблемы, связанные с использованием расплавленных систем фторидов // Ядерное горючее и реакторные материалы. 1959. С. 36–52.
- 15. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.
- 16. Игнатьев В.В. Создание экспериментальных установок и базы данных для выбора и усовершенствования жидкосолевых топливных композиций и теплоносителей в ядерных реакторах. Дисс. ... д. т. н. 2009.
- Ignatiev V., Surenkov A., Gnidoi I., Fedulov V., Uglov V., Afonichkin V., Bovet A., Subbotin V., Panov A., Toropov A. // Nucl. Technol. 2008. 164. P. 130–142. https://doi.org/10.13182/NT08-A4014
- 18. Игнатьев В.В., Суренков А.И., Гнидой И.П., Углов В.С., Конаков С.А. Экспериментальное исследование теллуровой коррозии никель-молибденовых сплавов в расплаве солей фторидов лития, бериллия и урана // Атомная энергия. 2016. 120. № 6. С. 326–330.
- 19. Игнатьев В.В., Крюков О.В., Хаперская А.В. и др. Жидкосолевой реактор для замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // Атомная энергия. 2018. **125**. № 5. С. 251–255.
- Ignatiev V., Feynberg O., I. Gnidoi, et al. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th-U support: Fuel cycle flexibility and key material properties // Ann. Nucl. Energy. 2014. 64. P. 408–420.
- 21. Пономарев Л.И., Белоногов М.Н., Волков И.А. и др. Быстрый жидкосолевой реактор на основе эвтектики LiF–NaF–KF как сжигатель Np, Am, Cm // Атомная энергия. 2019. **126**. № 3. С. 123–132.
- 22. Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Смирнов В.П. и др. Анализ характеристик топливного контура жидкосолевого ядерного реактора с активной зоной полостного типа // Атомная энергия. 2019. 126. № 3. С. 137–143.
- 23. Wagner C. The formation of thin oxide films on metals // Corrosion Sci. 1973. 13. P. 23–52.
- 24. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier Science, 2016.
- Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Material Science. 2018. 97. P. 448–487.
- Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. 13. P. 4891–4900.
- DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
- Mehos M., Turchi C., Vidal J., Vagner M., Ma Z., Ho C., Kolb W., Andraka C., Kruizenga A. Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap. NREL, 2017.
- Zheng G., He L., Carpenter D., Sridharan K. Corrosion-induced microstructural developments in 316 stainless steel during exposure to molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt // J. Nuclear Materials. 2016.
   482. P. 147–155.
- 30. Бакай А.С., Чечкин А.В., Жук В.В. Механические, физические, коррозионные и радиационные свойства сплавов типа Хастеллой Н в расплавах фторидных солей: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.

- Граймс У.Р. Проблемы подбора материалов для реакторов с расплавленными солями // Материалы и горючее для высокотемпературных ядерных энергетических установок. 1966. С. 84–96.
- 32. Новиков В.М., Федулов В.И., Ругес О.В., Тараканов Л.А. Исследование коррозионной стойкости конструкционных материалов для жидкосолевых реакторов // ВАНТ. Атомноводородная энергетика и технология. 1981. 10. № 3. С. 74–76.
- 33. Горбовицкая Т.Н., Кантс Л.К., Лея Г.В. и др. Влияние ионизирующего облучения на коррозию стали 12X18H10T и сплава XH80MT в расплавах фторидных солей // ВАНТ. Атомноводородная энергетика и технология. 1983. 16. № 3. С. 80–82.
- 34. Koger J.W. Alloy compatibility with LiF–BeF<sub>2</sub> salts containing ThF<sub>4</sub> and UF<sub>4</sub>. ORNL/TM/4286, 1972.
- 35. Janz G.J. // Molten Salts Handbook. 1967. P. 383–387. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0
- 36. Sridharan K., Anderson M., Allen T., Corradini M., Olson L., Ambrosek J., Ludwig D. Liquid salts as media for process heat transfer from VHTRs: forced convective channel flow thermal hydraulics, Materials, and Coating, 2012.
- Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chem. 2009. 130. P. 67–73.
- Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2015. 1. № 4. P. 041010. https://doi.org/10.1115/1.4030963
- Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. 46. P. 143–150.
- https://doi.org/10.1016/J.Jnucmat.2015.03.004
- 40. Qiu J., Zou Y., Yu G., Liu H., Jia Y., Li Z., Huai P., Zhou X., Xu H. Compatibility of container materials with Cr in molten FLiNaK salt // J. Fluorine Chem. 2014. 168. P. 69–74.
- Hou J., Yu G., Zeng C., Ai H., Xie R., Chen Y., Zhou X., Xie L., Wang J. Effects of exposing duration on corrosion performance in weld joint of Ni–Mo–Cr alloy in FLiNaK molten salt // J. Fluorine Chem. 2016. 191. P. 110–119.
- Gomez-Vidal J.C., Tirawat R. Corrosion of alloys in a chloride molten salt (NaCl-LiCl) for solar thermal technologies // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. 157. P. 234–244.
- Gomez-Vidal J.C.C., Fernandez A.G.G., Tirawat R., Turchi C., Huddleston W. Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. 166. P. 222–233.
- 44. Lorimer J.W., Gujral P.D. Solubility data series // Int. Union Pure Appl. Chem. 1979. 45/46.
- Vignarooban K., Pugazhendhi P., Tucker C., Gervasio D., Kannan A.M. // Sol. Energy. 2014. 103. P. 62–69.
- https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.02.002
  46. Vignarooban K., Xu X., Wang K., Molina E.E., Li P., Gervasio D., Kannan A.M. // Appl. Energy. 2015. 159. P. 206–213.
  - https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.131
- 47. Sabharwall P., Ebner M., Sohal M., Sharpe P., Anderson M., Sridharan K., Ambrosek J., Olson L., Brooks P. Molten Salts for High Temperature Reactors: University of Wisconsin Molten Salt Corrosion and Flow Loop Experiments – Issues Identified and Path Forward, 2010.
- Cheng W.-J., Sellers R.S., Anderson M.H., Sridharan K., Wang C.-J., Allen T.R. Zirconium effect on the corrosion behavior of 316L stainless steel alloy and Hastelloy-N superalloy in molten fluoride salt // Nucl. Technol. 2017. 183. P. 248–259.
- Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // Corrosion Sci. 2016. 109. P. 62–67. https://doi.org/10.1016/J.Corsci.2016.03.029
- Keiser J.R., DeVan J.H., Lawrence E.J. Compatibility of molten salts with type 316 stainless steel and lithium // J. Nucl. Mater. 1979. P. 295–298.
- Keiser J.R., Manning D.L., Clausing R.E. Corrosion resistance of some nickel base alloys to molten fluoride salts containing UF<sub>4</sub> and tellurium in: Molten Salts, The Electrochemical Society. N.Y., 1976. P. 315–328.
- Distefano J.R., DeVan J.H., Keiser J.R., Klueh R.L., Eatherly W.P. Materials considerations for molten salt accelerator based plutonium conversion systems. ORNL/TM/12925/R1, 1995.
- Keiser J.R. Compatability studies of potential molten salt breeder reactor materials in molten fluoride salts. ORNL/TM/5783, 1977.
- 54. Koger J.W. Evaluation of Hastelloy N alloy after nine years exposure to both a molten fluoride salt and at at temperatures from 700 to 560°C. ORNL/TM/4189, 1972.
- 55. Koger J. Intergranular corrosion of Hastelloy N. ORNL-4782, 1972.
- 56. Koger J.W., Litman A.P. Compatibility of molybdenum-base alloy TZM, with LiFBeF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> (68-20-11.7-0.3 mole percent) at 1100°C. ORNL/TM/2724, 1969.
- Ignatiev V., Surenkov A. Alloys compatibility in molten salt fluorides: Kurchatov Institute related experience // J. Nucl. Mater. 2013. 441. P. 592–603.

- Ignatiev V., Surenkov A., Gnidoy I., Kulakov A., Uglov V., Vasiliev A., Presniakov M. Intergranular tellurium cracking of nickel-based alloys in molten Li, Be, Th, U/F salt mixture // J. Nucl. Mater. 2013. 440. P. 243–249.
- 59. Суренков А.И., Игнатьев В.В., Абалин С.С., Конаков С.А., Углов В.С. Коррозионная и механическая стойкость никелевых сплавов в жидкосолевых ядерных реакторах // Атомная энергия. 2008. **124.** № 1. С. 34–37.
- 60. Zheng G.Q., Kelleher B., He L.F., Cao G.P., Anderson M., Allen T. Sridharan, K. High-temperature corrosion of UNS N10003 in Molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt // Corrosion. 2015. 71. № 10. P. 1257–1266.
- Sabharwall P, Clark D., Glazoff M., Zheng G., Sridharan K., Anderson M. Advanced heat exchanger development for molten salts // Nucl. Eng. Des. 2014. 280. P. 42–56.
- 62. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
- Liu M., Zheng J., Lu Y., Li Z., Zou Y., Yu X., Zhou X. Investigation on corrosion behavior of Nibased alloys in molten fluoride salt using synchrotron radiation techniques // J. Nucl. Mater. 2013. 440. P. 124–128.
- Danon A.E., Muránsky O., Karatchevtseva I., Zhang Z., Li Z. J., Scales N., Kruzic J.J., Edwards L. // Corrosion Sciences. 2020. 164. P. 108 306. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108306
- 65. Dai Q., Ye X.-X., Ai H., Chen Sh., Jiang L., Liang J. and other. Corrosion of Incoloy 800H alloys with nickel cladding in FLiNaK salts at 850°C // Corrosion Science. 2018. **1331**. P. 349–357.
- 66. Olson L.C., Fuentes R.E., Martinez-Rodriguez M.J., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Garcia-Diaz B.L., Gray J., Allen T.R. Impact of corrosion test container material in molten fluorides // J. Sol. Energy Eng. 2015. 137. P. 061007.
- Dong L., Peng Q., Zhang Z., Shoji T., E.-H.H. Han, W. Ke, L. Wang, Effect of dissolved hydrogen on corrosion of 316NG stainless steel in high temperature water // Nucl. Eng. Des. 2015. 295. P. 403–414.
- 68. Ye X.X., Ai H., Guo Z., Huang H.F., Jiang L., Wang J.Q., Li Z.J., Zhou X.T. The hightemperature corrosion of Hastelloy N alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS // Corros. Sci. 2016. 106. P. 249–259.
- 69. Ouyang F.-Y., Chang C.-H., You B.-C., Yeh T.-K., Kai J.-J. Effect of moisture on corrosion of Nibased alloys in molten alkali fluoride FLiNaK salt environments // J. of Nuclear Materials. 2013.
   437. № 1-3. P. 201-207.
- Ouyang F.-Y., Chang C.-H., Kai J.-J. // J. Nucl. Mater. 2014. 446. P. 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.045
- Warchilováa T., Dillingerováa V., Škodac R., Šimod T., Matald O., Vaculoviča T., Kanickýa V. Corrosion of nickel-based structural materials for nuclear reactors by molten fluoride salt: From bulk content of corrosion products to elemental imaging of corrosion changes // Spectrochimica Acta. Part B. 2018. 148. P. 113–117.
- Кириллов В.Б., Федулов В.И. Коррозионная стойкость стали 12Х18Н10Т в расплаве фтористых солей // ФХММ. 1980. № 6. С. 22–25.
- 73. Бельчук М.В., Липодаев В.Н., Новичкова О.В., Федулов В.И. К вопросу о свариваемости высоконикелевых жаропрочных коррозионно-стойких сплавов // Проблемы технологии сварки теплоустойчивых и жаропрочных высоколегированных сталей и сплавов. Николаев: Металлургия, 1985.
- Zheng G.Q., Kelleher B., Cao G.P., Anderson M., Allen T., Sridharan K. Corrosion of 316 stainless steel in high temperature molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt // J. Nucl. Mater. 2015. 461. P. 143–150.
- 75. Chan K.J., Ambrecht R.J., Luong J.M., Choi W.T., Singh P.M. Carburization effects on the corrosion of Cr, Fe, Ni, W, and Mo in fluoride-salt cooled high temperature reactor (FHR) coolant // Annals of Nuclear Energy. 2018. 120. P. 279–285.
- 76. Ai H., Hou J., Ye X.X., Zeng C.L., Sun H., Li X.Y., Yu G.J., Zhou X.T., Wang J.Q. Influence of graphite-alloy interactions on corrosion of Ni–Mo–Cr alloy in molten fluorides // J. Nucl. Mater. 2018. 503. P. 116–123.
- 77. Brupbacher, M.C., Zhang, D., Buchta, W.M., Graybeal, M.L., Rhim, Y.-R., Nagle, D.C., Spicer, James B. Synthesis and characterization of binder-free Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings on nickel-based alloys for molten fluoride salt corrosion resistance // J. Nucl. Mater. 2015. 461. P. 215–220.
- 78. Sellers R.S., Cheng W.J., Kelleher B.C., Anderson M.H., Sridharan K., Wang C.J., Allen T.R. Corrosion of 316L stainless steel Alloy and hastelloy-N superalloy in molten eutectic LiF–NaF–KF salt and interaction with graphite // Nucl. Technol. 2014. 188. № 2. P. 192–199.
- Scarlat R.O., Laufer M.R., Blandford E.D., Zweibaum N., Krumwiede D.L., Cisneros A.T., Andreades C., Forsberg C.W., Greenspan E., Hu L.W., Peterson P.F. Design and licensing strategies for the fluoride-salt-cooled, high-temperature reactor (FHR) technology // Prog. Nucl. Energy. 2014. 77. P. 406–420.
- Qiu J., Zou Y., Yu G., Liu H., Jia Y., Li Zh., Huai P., Zhou X., Xu H. Compatibility of container materials with Cr in molten FLiNaK salt // J. Fluorine Chem. 2014. 168. P. 69–74.

- Olson L., Sridharan K., Anderson M., Allen T. Nickel-plating for active metal dissolution resistance in molten fluoride salts // J. Nucl. Mater. 2011. 411. P. 51–59.
- 82. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // Met. Sci. Heat Treat. 1985. 27. № 3–4. P. 184–188.
- Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // J. Nucl. Mater. 2013. 441. P. 583–591.
- 84. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // Mater. Today. 2010. 13. № 12. P. 34–41.
- Abram T., Ion S. Generation-IV nuclear power: a review of the state of the science // Energy Policy. 2008. 36. P. 4323–4330.
- Uhlir J. Chemistry and technology of Molten Salt Reactors history and perspectives // J. Nucl. Mater. 2007. 360. P. 6–11.
- Moir R.W. Recommendations for a restart of molten salt reactor development // Energy Convers. Manag. 2008. 49. P. 1849–1858.
- 88. Le Brun C. Molten salts and nuclear energy production // J. Nucl. Mater. 2007. 360. P. 1–5.

## CORROSION OF ADVANCED METAL MATERIALS IN FLUORIDE MELTS FOR LIQUID SALT REACTORS

# E. V. Nikitina<sup>1, 2</sup>, E. A. Karfidov<sup>1, 2</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia <sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

The corrosion behavior of metallic materials in fluoride melts of various compositions, studied by foreign and domestic authors from the sixties of the twentieth century to the present day, is compared, the influence of external and internal corrosion factors is estimated, the characteristics of high-temperature electrochemical corrosion common to all melts are revealed, and the influence of the chemical nature of the melt is highlighted. The introduction substantiates the relevance of the review, its importance and significance for the development of modern materials science, physical chemistry and electrochemistry, in particular in the field of electrochemical materials science-for the development of corrosion-resistant materials in the nuclear industry, in particular, for molten salt reactors. The main part contains a brief description of the current state of high-temperature corrosion in relation to research in fluoride melts, the specifics of methods of protection against corrosion in molten salt electrolytes. A review of methods for studying the corrosion aspects of the interaction of metallic materials with molten salt electrolytes, taking into account the electrochemical activity of fluoride melts of various compositions, is presented. The available experimental data are analyzed and fundamental regularities of the corrosion-electrochemical behavior of metallic materials in molten salt electrolytes are revealed. Effective methods of protection against corrosion in relation to high-temperature environments are proposed, conclusions are drawn about the advisability of using various metallic materials in molten salts.

Keywords: corrosion, molten salt reactor, molten lithium, sodium, potassium fluorides, nickel alloys

## REFERENCES

- 1. Dolan T.J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy. Woodhead Publishing, 2017.
- Sridharan K., Allen T.R.R. Corrosion in Molten Salts // From Lab to Applications. 2013. P. 241– 267.
- 3. Ignatiev V., Surenkov A. 5–corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors // Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React. 2017. P. 153–189.
- Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. 511. P. 523–535.
- 5. Komarov V.Ye., Smolenskiy V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Prospects for the use of molten salts in radiochemical technologies] // Rasplavy. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].

- LeBlanc D. // Nucl. Eng. Des. 2010. 240. P. 1644–1656. https://doi.org/10.101j.nucengdes.2009.12.033
- Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. 130. P. 30–37.
- 8. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. PAM Review. 2019.
- 9. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. P. 107608.
- 10. IAEA. Advances in Small Modular Reactor Technology Developments. 2016.
- 11. Serp J., Allibert M., Benes O. Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Prog. Nucl. Energy. 2014. 77. P. 308–319.
- 12. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced highi-temperature reactor (AHTR), 2006.
- 13. Yadernyye reaktory. Ch. 3. Materialy dlya yadernykh reaktorov [Nuclear reactors. Part 3. Materials for nuclear reactors]. M.: Izd-vo inostrannoy literatury, 1956. [In Russian].
- 14. Menli V., Kubs D., de Van D, Duglas D., Inui Kh., Petriarka P., Roch T., Skott D. Metallurgicheskiye problemy, svyazannyye s ispol'zovaniyem rasplavlennykh sistem ftoridov [Metallurgical problems associated with the use of fluoride melted systems] // Yadernoye goryucheye i reaktornyye materialy. 1959. P. 36–52. [In Russian].
- Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.
- 16. Ignat'yev V.V. Sozdaniye eksperimental'nykh ustanovok i bazy dannykh dlya vybora i usovershenstvovaniya zhidkosolevykh toplivnykh kompozitsiy i teplonositeley v yadernykh reaktorakh [Creation of experimental installations and a database for the selection and improvement of molten salt fuel compositions and coolants in nuclear reactors]. Diss. for the degree of d. t. s. 2009. [In Russian].
- Ignatiev V., Surenkov A., Gnidoi I., Fedulov V., Uglov V., Afonichkin V., Bovet A., Subbotin V., Panov A., Toropov A. // Nucl. Technol. 2008. 164. P. 130–142. https://doi.org/10.13182/NT08-A4014
- 18. Ignat'yev V.V., Surenkov A.I., Gnidoy I.P., Uglov V.S., Konakov S.A. Eksperimental'noye issledovaniye tellurovoy korrozii nikel'-molibdenovykh splavov v rasplave soley ftoridov litiya, berilliya i urana [Experimental study of telluric corrosion of nickel-molybdenum alloys in molten salts of lithium, beryllium and uranium fluorides] // Atomnaya energiya. 2016. **120**. № 6. P. 326–330. [In Russian].
- Ignat'yev V.V., Kryukov O.V., Khaperskaya A.V. Zhidkosolevoy reaktor dlya zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid salt reactor for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // Atomnaya energiya. 2018. 125. № 5. P. 251–255. [In Russian].
- Ignatiev V., Feynberg O., I. Gnidoi, et al. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th-U support: Fuel cycle flexibility and key material properties // Ann. Nucl. Energy. 2014. 64. P. 408–420.
- 21. Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A. Bystryy zhidkosolevoy reaktor na osnove evtektiki LiF–NaF–KF kak szhigatel' Np, Am, Cm [Fast molten salt reactor based on the LiF–NaF–KF eutectic as an incinerator of Np, Am, Cm] // Atomnaya energiya. 2019. **126**. № 3. P. 123–132. [In Russian].
- 22. Ignat'yev V.V., Feynberg O.S., Smirnov V.P. i dr. Analiz kharakteristik toplivnogo kontura zhid-kosolevogo yadernogo reaktora s aktivnoy zonoy polostnogo tipa [Analysis of the characteristics of the fuel circuit of a molten-salt nuclear reactor with a cavity-type core] // Atomnaya energiya. 2019.
   126. № 3. P. 137–143. [In Russian].
- 23. Wagner C. The formation of thin oxide films on metals // Corrosion Sci. 1973. 13. P. 23–52.
- 24. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier Science, 2016.
- Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Material Science. 2018. 97. P. 448–487.
- Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // Int. J. Electrochem. Sci. 2018. 13. P. 4891–4900.
- DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
- Mehos M., Turchi C., Vidal J., Vagner M., Ma Z., Ho C., Kolb W., Andraka C., Kruizenga A. Concentrating Solar Power Gen3 Demonstration Roadmap. NREL, 2017.
- Zheng G., He L., Carpenter D., Sridharan K. Corrosion-induced microstructural developments in 316 stainless steel during exposure to molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt // J. Nuclear Materials. 2016.
   482. P. 147–155.
- 30. Bakay A.S., Chechkin A.V., Zhuk V.V. Mekhanicheskiye, fizicheskiye, korrozionnyye i radiatsionnyye svoystva splavov tipa Khastelloy N v rasplavakh ftoridnykh soley: Obzor [Mechanical, physical, corrosion and radiation properties of Hastelloy N-type alloys in fluoride salt melts: Review]. Khar'kov: NNTS KHFTI, 2005. [In Russian].

- 31. Grayms U.R. Problemy podbora materialov dlya reaktorov s rasplavlennymi solyami [Problems of selection of materials for reactors with molten salts] // Materialy i goryucheye dlya vysokotemperaturnykh yadernykh energeticheskikh ustanovok. 1966. P. 84–96. [In Russian].
- 32. Novikov V.M., Fedulov V.I., Ruges O.V., Tarakanov L.A. Issledovaniye korrozionnoy stoykosti konstruktsionnykh materialov dlya zhidkosolevykh reaktorov [Investigation of the corrosion resistance of structural materials for molten-salt reactors] // VANT. Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya. 1981. **10**. № 3. P. 74–76. [In Russian].
- 33. Gorbovitskaya T.N., Kants L.K., Leya G.V. i dr. Vliyaniye ioniziruyushchego oblucheniya na korroziyu stali 12KH18N10T i splava KHN80MT v rasplavakh ftoridnykh soley [Effect of ionizing radiation on the corrosion of steel 12Kh18N10T and alloy KhN80MT in fluoride salt melts] // VANT. Atomno-vodorodnaya energetika i tekhnologiya. 1983. 16. № 3. P. 80–82. [In Russian].
- 34. Koger J.W. Alloy compatibility with LiF–BeF<sub>2</sub> salts containing ThF<sub>4</sub> and UF<sub>4</sub>. ORNL/TM/4286, 1972.
- 35. Janz G.J. // Molten Salts Handbook. 1967. P. 383–387. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0
- 36. Sridharan K., Anderson M., Allen T., Corradini M., Olson L., Ambrosek J., Ludwig D. Liquid salts as media for process heat transfer from VHTRs: forced convective channel flow thermal hydraulics, Materials, and Coating, 2012.
- Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chem. 2009. 130. P. 67–73.
- Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2015. 1. № 4. P. 041010.
  - https://doi.org/10.1115/1.4030963
- 39. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. 46. P. 143–150.
  - https://doi.org/10.1016/J.Jnucmat.2015.03.004
- 40. Qiu J., Zou Y., Yu G., Liu H., Jia Y., Li Z., Huai P., Zhou X., Xu H. Compatibility of container materials with Cr in molten FLiNaK salt // J. Fluorine Chem. 2014. 168. P. 69–74.
- Hou J., Yu G., Zeng C., Ai H., Xie R., Chen Y., Zhou X., Xie L., Wang J. Effects of exposing duration on corrosion performance in weld joint of Ni–Mo–Cr alloy in FLiNaK molten salt // J. Fluorine Chem. 2016. 191. P. 110–119.
- 42. Gomez-Vidal J.C., Tirawat R. Corrosion of alloys in a chloride molten salt (NaCl-LiCl) for solar thermal technologies // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. 157. P. 234–244.
- 43. Gomez-Vidal J.C.C., Fernandez A.G.G., Tirawat R., Turchi C., Huddleston W. Corrosion resistance of alumina-forming alloys against molten chlorides for energy production. I: pre-oxidation treatment and isothermal corrosion tests // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. **166**. P. 222–233.
- 44. Lorimer J.W., Gujral P.D. Solubility data series // Int. Union Pure Appl. Chem. 1979. 45/46.
- 45. Vignarooban K., Pugazhendhi P., Tucker C., Gervasio D., Kannan A.M. // Sol. Energy. 2014. 103. P. 62–69.
- https://doi.org/10.1016/j.solener.2014.02.002
- 46. Vignarooban K., Xu X., Wang K., Molina E.E., Li P., Gervasio D., Kannan A.M. // Appl. Energy. 2015. 159. P. 206–213.
  - https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.131
- 47. Sabharwall P., Ebner M., Sohal M., Sharpe P., Anderson M., Sridharan K., Ambrosek J., Olson L., Brooks P. Molten Salts for High Temperature Reactors: University of Wisconsin Molten Salt Corrosion and Flow Loop Experiments—Issues Identified and Path Forward, 2010.
- Cheng W.-J., Sellers R.S., Anderson M.H., Sridharan K., Wang C.-J., Allen T.R. Zirconium effect on the corrosion behavior of 316L stainless steel alloy and Hastelloy-N superalloy in molten fluoride salt // Nucl. Technol. 2017. 183. P. 248–259.
- 49. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // Corrosion Sci. 2016. 109. P. 62–67. https://doi.org/10.1016/J.Corsci.2016.03.029
- Keiser J.R., DeVan J.H., Lawrence E.J. Compatibility of molten salts with type 316 stainless steel and lithium // J. Nucl. Mater. 1979. P. 295–298.
- Keiser J.R., Manning D.L., Clausing R.E. Corrosion resistance of some nickel base alloys to molten fluoride salts containing UF<sub>4</sub> and tellurium in: Molten Salts, The Electrochemical Society. N.Y., 1976. P. 315–328.
- Distefano J.R., DeVan J.H., Keiser J.R., Klueh R.L., Eatherly W.P. Materials considerations for molten salt accelerator based plutonium conversion systems. ORNL/TM/12925/R1, 1995.
- Keiser J.R. Compatability studies of potential molten salt breeder reactor materials in molten fluoride salts. ORNL/TM/5783, 1977.
- 54. Koger J.W. Evaluation of Hastelloy N alloy after nine years exposure to both a molten fluoride salt and at at temperatures from 700 to 560°C. ORNL/TM/4189, 1972.
- 55. Koger J. Intergranular corrosion of Hastelloy N. ORNL-4782, 1972.
- 56. Koger J.W., Litman A.P. Compatibility of molybdenum-base alloy TZM, with LiFBeF<sub>2</sub>-ThF<sub>4</sub>-UF<sub>4</sub> (68-20-11.7-0.3 mole percent) at 1100°C. ORNL/TM/2724, 1969.

- Ignatiev V., Surenkov A. Alloys compatibility in molten salt fluorides: Kurchatov Institute related experience // J. Nucl. Mater. 2013. 441. P. 592–603.
- Ignatiev V., Surenkov A., Gnidoy I., Kulakov A., Uglov V., Vasiliev A., Presniakov M. Intergranular tellurium cracking of nickel-based alloys in molten Li, Be, Th, U/F salt mixture // J. Nucl. Mater. 2013. 440. P. 243–249.
- 59. Surenkov A.I., Ignat'yev V.V., Abalin S.S., Konakov S.A., Uglov V.S. Korrozionnaya i mekhanicheskaya stoykost' nikelevykh splavov v zhidkosolevykh yadernykh reaktorakh [Corrosion and mechanical resistance of nickel alloys in molten-salt nuclear reactors] // Atomnaya energiya. 2008. 124. № 1. P. 34–37. [In Russian].
- 60. Zheng G.Q., Kelleher B., He L.F., Cao G.P., Anderson M., Allen T. Sridharan, K. High-temperature corrosion of UNS N10003 in Molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt // Corrosion. 2015. **71**. № 10. P. 1257–1266.
- Sabharwall P, Clark D., Glazoff M., Zheng G., Sridharan K., Anderson M. Advanced heat exchanger development for molten salts // Nucl. Eng. Des. 2014. 280. P. 42–56.
- 62. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
- Liu M., Zheng J., Lu Y., Li Z., Zou Y., Yu X., Zhou X. Investigation on corrosion behavior of Nibased alloys in molten fluoride salt using synchrotron radiation techniques // J. Nucl. Mater. 2013. 440. P. 124–128.
- 64. Danon A.E., Muránsky O., Karatchevtseva I., Zhang Z., Li Z. J., Scales N., Kruzic J.J., Edwards L. // Corrosion Sciences. 2020. 164. P. 108306. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108306
- 65. Dai Q., Ye X.-X., Ai H., Chen Sh., Jiang L., Liang J. and other. Corrosion of Incoloy 800H alloys with nickel cladding in FLiNaK salts at 850°C // Corrosion Science. 2018. **1331**. P. 349–357.
- 66. Olson L.C., Fuentes R.E., Martinez-Rodriguez M.J., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Garcia-Diaz B.L., Gray J., Allen T.R. Impact of corrosion test container material in molten fluorides // J. Sol. Energy Eng. 2015. 137. P. 061007.
- 67. Dong L., Peng Q., Zhang Z., Shoji T., E.-H.H. Han, W. Ke, L. Wang, Effect of dissolved hydrogen on corrosion of 316NG stainless steel in high temperature water // Nucl. Eng. Des. 2015. 295. P. 403–414.
- 68. Ye X.X., Ai H., Guo Z., Huang H.F., Jiang L., Wang J.Q., Li Z.J., Zhou X.T. The hightemperature corrosion of Hastelloy N alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS // Corros. Sci. 2016. 106. P. 249–259.
- 69. Ouyang F.-Y., Chang C.-H., You B.-C., Yeh T.-K., Kai J.-J. Effect of moisture on corrosion of Nibased alloys in molten alkali fluoride FLiNaK salt environments // J. Nuclear Materials. 2013. **437**. № 1–3. P. 201–207.
- Ouyang F.-Y., Chang C.-H., Kai J.-J. // J. Nucl. Mater. 2014. 446. P. 81–89. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.11.045
- Warchilováa T., Dillingerováa V., Škodac R., Šimod T., Matald O., Vaculoviča T., Kanickýa V. Corrosion of nickel-based structural materials for nuclear reactors by molten fluoride salt: From bulk content of corrosion products to elemental imaging of corrosion changes // Spectrochimica Acta. Part B. 2018. 148. P. 113–117.
- Kirillov V.B., Fedulov V.I. Korrozionnaya stoykost' stali 12KH18N10T v rasplave ftoristykh soley [Corrosion resistance of steel 12Kh18N10T in a melt of fluoride salts] // FKHMM. 1980. № 6. P. 22–25. [In Russian].
- 73. Bel'chuk M.V., Lipodayev V.N., Novichkova O.V., Fedulov V.I. K voprosu o svarivayemosti vysokonikelevykh zharoprochnykh korrozionno-stoykikh splavov [On the issue of weldability of high-nickel heat-resistant corrosion-resistant alloys] // Problemy tekhnologii svarki teploustoy-chivykh i zharoprochnykh vysokolegirovannykh staley i splavov. Nikolayev: Metallurgiya, 1985. [In Russian].
- 74. Zheng G.Q., Kelleher B., Cao G.P., Anderson M., Allen T., Sridharan K. Corrosion of 316 stainless steel in high temperature molten Li<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> (FLiBe) salt // J. Nucl. Mater. 2015. 461. P. 143–150.
- 75. Chan K.J., Ambrecht R.J., Luong J.M., Choi W.T., Singh P.M. Carburization effects on the corrosion of Cr, Fe, Ni, W, and Mo in fluoride-salt cooled high temperature reactor (FHR) coolant // Annals of Nuclear Energy. 2018. 120. P. 279–285.
- 76. Ai H., Hou J., Ye X.X., Zeng C.L., Sun H., Li X.Y., Yu G.J., Zhou X.T., Wang J.Q. Influence of graphite-alloy interactions on corrosion of Ni–Mo–Cr alloy in molten fluorides // J. Nucl. Mater. 2018. 503. P. 116–123.
- Brupbacher M.C., Zhang D., Buchta W.M., Graybeal M.L., Rhim Y.-R., Nagle D.C., Spicer James B. Synthesis and characterization of binder-free Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> coatings on nickel-based alloys for molten fluoride salt corrosion resistance // J. Nucl. Mater. 2015. 461. P. 215–220.
- 78. Sellers R.S., Cheng W.J., Kelleher B.C., Anderson M.H., Sridharan K., Wang C.J., Allen T.R. Corrosion of 316L stainless steel Alloy and hastelloy-N superalloy in molten eutectic LiF–NaF–KF salt and interaction with graphite // Nucl. Technol. 2014. 188. № 2. P. 192–199.

- Scarlat R.O., Laufer M.R., Blandford E.D., Zweibaum N., Krumwiede D.L., Cisneros A.T., Andreades C., Forsberg C.W., Greenspan E., Hu L.W., Peterson P.F. Design and licensing strategies for the fluoride-salt-cooled, high-temperature reactor (FHR) technology // Prog. Nucl. Energy. 2014. 77. P. 406–420.
- 80. Qiu J., Zou Y., Yu G., Liu H., Jia Y., Li Zh., Huai P., Zhou X., Xu H. Compatibility of container materials with Cr in molten FLiNaK salt // J. Fluorine Chem. 2014. **168**. P. 69–74.
- Olson L., Sridharan K., Anderson M., Allen T. Nickel-plating for active metal dissolution resistance in molten fluoride salts // J. Nucl. Mater. 2011. 411. P. 51–59.
- 82. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // Met. Sci. Heat Treat. 1985. 27. № 3–4. P. 184–188.
- Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // J. Nucl. Mater. 2013. 441. P. 583–591.
- 84. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // Mater. Today. 2010. 13. № 12. P. 34–41.
- Abram T., Ion S. Generation-IV nuclear power: a review of the state of the science // Energy Policy. 2008. 36. P. 4323–4330.
- Uhlir J. Chemistry and technology of Molten Salt Reactors—history and perspectives // J. Nucl. Mater. 2007. 360. P. 6–11.
- Moir R.W. Recommendations for a restart of molten salt reactor development // Energy Convers. Manag. 2008. 49. P. 1849–1858.
- 88. Le Brun C. Molten salts and nuclear energy production // J. Nucl. Mater. 2007. 360. P. 1–5.

УДК 669.715

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСПЛАВОВ БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ AI–Hf

© 2021 г. И. О. Гилев<sup>а, \*</sup>, А. Б. Шубин<sup>а</sup>, П. В. Котенков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия \*e-mail: i.o.gilev@yandex.ru

> Поступила в редакцию 29.07.2020 г. После доработки 07.10.2020 г. Принята к публикации 16.10.2020 г.

Изучены термодинамические характеристики расплавов системы алюминий-гафний.

Проведен анализ известных ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) и расчет неизвестных (( $S_{298}^0$ ), ( $H_{298}^0 - H_0^0$ ),  $C_{\rm p}(T)$  и  $C_{\rm p}({\rm liq})$ ) термодинамических свойств конгрузнтно плавящихся соединений Al<sub>3</sub>Hf, Al<sub>2</sub>Hf, AlHf и Al<sub>2</sub>Hf<sub>3</sub>. Значения стандартных энтальпий образования интерметаллидов были заимствованы из литературы, где были рассчитаны на основе полуэмпирической модели Миедема, и составили -142.4, -134.1, -100.6, -225 кДж/моль для каждого из интерметаллидов, соответственно. Результаты анализа и расчетов были использованы при термодинамическом моделировании (ТМ) расплавов системы Al-Hf. В качестве расчетного инструмента при TM применялся программный комплекс "TERRA". При моделировании состава и термодинамических характеристик расплавов в качестве расчетной была использована модель идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ). На основе данной модели была изучена термодинамика жидких растворов в системе алюминий-гафний. Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении 10<sup>5</sup> Па. Исследована область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию данной системы 2100-2300 К. Сопоставление полученных результатов с результатами моделирования в приближении идеального раствора, позволило определить избыточные интегральные термодинамические характеристики расплавов данной системы (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Показано, что энтальпии смешения закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры. Найденные значения сравнивались с известными данными интегральных энтальпий смешения для расплавов алюминия с другими переходными элементами III-IV группы (Sc, Ti, Zr). Установлено, что образование жидких сплавов систем Al-Hf, Al-Sc, Al-Ti и Al-Zr сопровождается значительным выделением тепла. Экстремальное значение интегральной энтальпии смешения сплава Al-Hf находится на одном уровне с той же величиной для сплава Al-Ti и по модулю не превышает -32 кДж/моль. Компоненты систем Al–Sc и Al–Zr проявляют склонность к более сильному взаимодействию,  $\Delta H_{mix}$ достигает значения -45 кДж/моль. Использованная при ТМ модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий-гафний.

*Ключевые слова:* термодинамическое моделирование, избыточные термодинамические функции, расплав, алюминий, гафний, переходные металлы, ассоциаты, интерметаллиды

DOI: 10.31857/S0235010621010035

### введение

Последнее десятилетие большое внимание уделяется изучению влияния переходных металлов (ПМ) на структуру и свойства алюминиевых сплавов. Малые добавки

переходных элементов III–IV группы, таких как Sc, Hf, Ti и Zr, способны улучшить физические и механические свойства алюминия и его соединений [1–5]. Например, выделение большой объемной доли вторичных алюминидов (Al<sub>3</sub>Sc, Al<sub>3</sub>Hf, Al<sub>3</sub>Zr, Al<sub>3</sub>Ti), при термообработке или деформации, обеспечивает повышение прочности материалов и сдерживание процессов рекристаллизации при их нагревании [6, 7]. Получение двух- и многокомпонентных алюминиевых сплавов требует знания комплекса их физико-химических свойств.

Термодинамические характеристики бинарных систем Al-ПМ в твердом состоянии достаточно широко изучены [8–10], тогда как в жидком – практически не исследованы. В ряде работ имеются данные по сплавам отдельных составов [10–12], но в большинстве случаев присутствует систематическое расхождение для различных методов измерения, что обуславливает необходимость проведения критической оценки термохимических свойств фаз и термодинамических характеристик расплавов систем Al-ПМ.

Настоящая работа посвящена изучению термодинамики жидких растворов Al—Hf во всей области составов на основе модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ), частного случая модели ассоциированных растворов Пригожина и Дефея. В качестве расчетного инструмента моделирования использовался программный комплекс "Terra", содержащий в своей базе данных термодинамические свойства для наиболее распространенных веществ в виде полиномов, описывающих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса.

### РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Согласно диаграмме состояния в системе Al-Hf образуется семь интерметаллидов:  $Al_3Hf$ ,  $Al_2Hf$ ,  $Al_3Hf_2$ , AlHf,  $Al_2Hf_3$ ,  $Al_2Hf_3$ ,  $AlHf_2$ , при этом только  $Al_3Hf$ ,  $Al_2Hf$ , AlHf и  $Al_2Hf_3$  плавятся конгруэнтно [13]. В связи с тем, что моделирование проводилось для температур превышающих температуру плавления, соединения, плавящиеся инконгруэнтно, не учитывались.

Для определения полного комплекса термохимических характеристик системы Al–Hf, предварительно был произведен расчет термодинамических свойств индивидуальных веществ и продуктов их взаимодействия: стандартная энтальпия образования при 298.15 К ( $\Delta_f H_{298}^0$ ); стандартная энтропия при 298.15 К ( $S_{298}^0$ ); изменение энтальпии при нагреве вещества от 0 до 298.15 К ( $H_{298}^0 - H_0^0$ ); температура разложения вещества ( $T_{\phi. \pi}$ ); энтальпия разложения вещества ( $\Delta H_{\phi. \pi}$ ); зависимость удельной теплоемкости от температуры ( $C_p(T)$ ) при постоянном давлении 0.1 МПа; а так же  $C_p(\text{liq})$  при  $T > T_{\phi. \pi}$ .

Описанный набор данных для металлического алюминия и гафния имеется в базе данных программного комплекса Тегга и совпадает с общепринятыми справочными значениями. Для определения термодинамических характеристик интерметаллидов, образующихся в системе Al–Hf, были приняты значения  $\Delta_f H_{298}^0$ , рассчитанные в работе [14] на основе полуэмпирической модели Миедема. Несмотря на приближенность применяемой авторами методики, значения интегральных теплот образования ряда соединений в достаточной степени согласуются с данными, экспериментально полученными в трудах Мешеля и Клеппа [15] методом калориметрии.

Дальнейшая оценка проводилась при помощи расчетных методик, подробно изложенных в работах [16, 17], в соответствии с которыми:

1) Величина  $S_{298}^0$  может быть представлена как аддитивная сумма энтропий составляющих систему исходных компонентов.

	×		_ ^			$C_{p}(T) = a + by + cy^{2} + dy^{3} + e \cdot 10^{5}T^{-2},$ $y = T \cdot 10^{-3}$				цд(разл), К	
ИМС	—∆ <sub>f</sub> H <sup>0</sup> <sub>298</sub> , қДж/молп	5298 Дж/моль	H <sup>0</sup> <sub>298</sub> – H <sup>0</sup> <sub>0</sub> Дж/моль	$T_{\Phi.\Pi},\mathrm{K}$	$\Delta H_{\Phi. \Pi,} \ {\rm A} {\rm A} {\rm A}_{ m MOID}$	а	b	С	d	е	$C_{ m p}({ m liq})$ при $T > T$ Дж/моль
Al <sub>3</sub> Hf	142.4	128.61	14721	1863	83394	24.49	219.49	-156.79	37.96	19.57	146.4
Al <sub>2</sub> Hf	134.1	100.26	11090	1923	64040	28.90	135.07	-91.53	21.45	11.49	111.3
AlHf	100.6	71.91	7460	2073	45276	28.27	64.97	-39.75	9.01	5.10	78.0
$Al_2Hf_3$	225	187.38	18750	1863	100718	69.29	165.70	-104.53	25.31	14.11	192.8

Таблица 1. Термодинамические характеристики соединений системы Al-Hf, принятые для расчетов

2) Для определения значения  $H_{298}^0 - H_0^0$  возможно применение уравнения:

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 0.5C_{298p}^0 \cdot 298.15,$$

где  $C_{298p}^0$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении для температуры 298.15 К (рассчитывается аддитивно).

3) Оценка  $\Delta H_{\phi. \pi}$  основана на использовании соотношения:

$$\Delta H_{\phi.\pi} = T_{\phi.\pi} \cdot \Delta S_{\phi.\pi}.$$

При этом, для конгруэнтно плавящихся интерметаллидов  $T_{\phi, \pi}$  соответствует температуре плавления и определяется исходя из фазовой диаграммы, а  $\Delta S_{\phi, \pi} = \Delta S$  плавления (на один моль соединения) определяется по формуле:

$$\Delta S_{\phi. \pi} \approx \sum_{i} N_{i} \cdot \Delta S_{\pi\pi} (\mathrm{Me}_{i}),$$

где  $\Delta S_{nn}$  (Me<sub>i</sub>) – изменение энтропии при плавлении 1 моля *i*-того металла, входящего в состав соединения;  $N_i$  – число атомов *i*-того металла в формуле соединения.

Для определения температурной зависимости удельной теплоемкости применимо правило Нейманна—Коппа. Зависимость  $C_p(T)$  была представлена в виде стандартно-го полинома:

$$C_{\rm p}(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 T^{-2}, \quad y = T \cdot 10^{-3}$$

 $C_{\rm p}$ (liq) при  $T > T_{\rm d.\,n}$  рассчитывали по уравнению [16]:

$$C_{\mathrm{p}}(\mathrm{liq}) \approx (C_{\mathrm{p}}(\mathrm{cr}) + (\mathrm{l}/4) \cdot \Delta S_{\mathrm{пл}}), \ \mathrm{Дж}/(\mathrm{моль} \cdot \mathrm{K}),$$

где  $C_{\rm p}({\rm cr})$  – удельная теплоемкость кристаллического соединения при температуре плавления.

Термохимические свойства соединений системы Al–Hf, принятые для расчетов, приведены в табл. 1.

#### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

При термодинамическом моделировании была использована модель идеальных растворов продуктов взаимодействия, согласно которой состав ассоциатов, входящих в раствор, тождествен составу реально существующих соединений в соответствии с диаграммой состояния [18]. Сравнивая результаты для модели ИРПВ с результатами



**Рис. 1.** Мольно-долевой состав расплавов гафний—алюминий в модели ИРПВ: при T = 2100 К (штрихпунктирные линии) и T = 2300 К (сплошные линии).

моделирования в приближении идеального раствора (ИР), можно найти избыточные термодинамические функции расплава.

Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении  $10^5$  Па. Исследовалась область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию системы Al–Hf, согласно фазовой диаграмме: T = 2100 - 2300 K,  $0 \le x_{Hf} \le 1$ , где  $x_{Hf} -$  исходное содержание гафния в расплаве. При моделировании учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al<sub>2</sub>, Hf, Ar, а так же конденсированных Al, Hf, Al<sub>3</sub>Hf, Al<sub>2</sub>Hf, AlHf, Al<sub>2</sub>Hf<sub>3</sub>. В состав идеального раствора были включены только чистые Al и Hf. В модели ИРПВ наряду с Al и Hf в состав раствора были включены ассоциаты, соответствующие соединениям Al<sub>3</sub>Hf, Al<sub>2</sub>Hf, AlHf, Al<sub>2</sub>Hf, AlHf, Al<sub>2</sub>Hf<sub>3</sub>.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости составляющих расплавов Al—Hf. Видно, что кривые активностей для алюминия и гафния имеют характерный вид для систем с сильным взаимодействием компонентов. При повышении температуры количество атомов алюминия и гафния в расплаве увеличивается (а значит, растут и активности Al и Hf), тогда как содержание ассоциатов снижается.

Интегральные избыточные энтальпия  $(\Delta H_{\rm инт}^{\rm из6})$  и энтропия  $(\Delta S_{\rm инт}^{\rm из6})$  смешения, были найдены из данных термодинамического моделирования, как разность энтальпии (энтропии) рассчитанной в модели ИРПВ и той же величины, определенной в модели ИР:

$$\Delta H_{\rm uht}^{\rm u36} = H_{\rm WP\Pi B} - H_{\rm WP}, \quad \Delta S_{\rm uht}^{\rm u36} = S_{\rm WP\Pi B} - S_{\rm WP}$$

Интегральная избыточная энергия Гиббса образования сплава была найдена из уравнения:

$$\Delta G_{\rm инт}^{\rm изб} = \Delta H_{\rm инт}^{\rm из6} - T\Delta S_{\rm инт}^{\rm из6}$$

В табл. 2 представлен массив расчетных данных об избыточных функциях исследованной системы при температурах 2100, 2200, 2300 К.

	210	0 K	220	0 K	2300 K		
X <sub>Hf</sub>	$-\Delta H^{^{_{\rm H36}}}_{_{\rm ИHT}},$ Дж/моль	$-\Delta G^{^{_{\rm H36}}}_{_{\rm ИHT}},$ Дж/моль	$-\Delta H^{_{ m H36}}_{_{ m ИHT}},$ Дж/моль	$-\Delta G^{^{_{\rm H36}}}_{_{\rm ИНT}},$ Дж/моль	$-\Delta H^{_{ m H36}}_{_{ m ИHT}},$ Дж/моль	$-\Delta G^{^{_{\rm H36}}}_{_{\rm ИНT}},$ Дж/моль	
0.1	9066	12182	8895	12334	8733	12494	
0.2	17872	22909	17526	23158	17199	23420	
0.3	25526	30959	24994	31229	24 495	31523	
0.4	29959	35273	29287	35540	28659	35839	
0.5	31303	36544	30 6 0 1	36809	29949	37105	
0.6	29318	34328	28688	34582	28103	34863	
0.7	22460	27412	22015	27657	21604	27923	
0.8	14902	18596	14610	18778	14341	18974	
0.9	7338	9226	7194	9320	7060	9419	

Таблица 2. Зависимость избыточных интегральных термодинамических функций от состава и температуры в системе Hf—Al

В соответствии с данными, приведенными в табл. 2, энтальпии смешения закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры.

На рис. 2 представлены концентрационные зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса при различных температурах. Точка  $X_{\rm Hf} = 0.5$  соответствует составу интерметаллида AlHf. Из зависимости видно, что максимум оказывается незначительно сдвинут в сторону меньшей концентрации гафния. Полученный результат согласуется с данными TM (см. рис. 1): содержание ассоциата AlHf в расплаве максимально, а значит и его образование вносит наибольший вклад в энергетику. Из рисунка следует, что температура вносит незначительный вклад в изменение энергии Гиббса, а значит и энтальпии.



**Рис. 2.** Интегральная избыточная энергия Гиббса в системе гафний–алюминий при различных температурах: *T* = 2100 К (точки), *T* = 2200 К (пунктирная линия), *T* = 2300 К (сплошная линия).



**Рис. 3.** Зависимость интегральных энтальпий смешения от концентрации легирующего элемента в расплавах систем: Al–Hf при 2100 K (сплошная линия), Al–Sc при 2073 K (точки), Al–Ti при 2073 K (пунктир), Al–Zr при 2080 K (штрихпунктирная линия).

На рис. 3 представлены расчетные концентрационные зависимости интегральных энтальпий смешения ( $\Delta H_{\rm mix}$ ) в системах Al–Hf (эта работа), Al–Sc [21], Al–Ti [22] и Al–Zr [23]. Показано, что образование жидких сплавов данных систем сопровождается значительным выделением тепла. При этом экстремальные значения интегральных энтальпий смешения сплавов Al–Hf и Al–Ti находятся на одном уровне, и по модулю не превышают –32 кДж/моль. Тогда как компоненты систем Al–Sc и Al–Zr проявляют склонность к более сильному взаимодействию,  $\Delta H_{\rm mix}$  достигает значения –45 кДж/моль.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы литературные данные по энтальпиям образования бинарных сплавов Al–Hf. Проведен полуэмпирический расчет ряда термодинамических свойств интерметаллидов в данной системе. Полученные данные были использованы для расчета комплекса термодинамических характеристик жидких сплавов алюминий-гафний в области выше линии ликвидус (2100–2300 K). Показано, что образование жидкого сплава системы Al–Hf сопровождается значительным выделением тепла ( $\Delta H_{mix} = -31303 \ Дж/моль$ ). Кривая концентрационной зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса проходят через экстремум при  $X_{Hf} \approx 0.5$ , что соответствует составу интерметаллида AlHf. Таким образом, использованная при TM модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий–гафний, тем не менее, требуются уточнения по выбору его составляющих.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП "Урал-М".

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2015. 25. P. 2817–2826.

- 2. Захаров В.В. О совместном легировании алюминиевых сплавов скандием и цирконием // Металловедение и термическая обработка. 2014. **708**. № 6. С. 3–8.
- 3. Захаров В.В. О легировании алюминиевых сплавов переходными металлами // Металловедение и термическая обработка. 2017. **740**. № 2. С. 3–8.
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. nucleation and precipitation strengthening in dilute Al–Ti and Al–Zr alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 2007. 38A. P. 2552–2563.
- 5. Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al–TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics // Acta Mater. 2005. 53. P. 3225–3252.
- Popova É, Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. // Met. Mater. Int. 2019. Published online. https://doi.org/10.1007/S12540-019-00397-X
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // Acta Materialia. 2008. 56. P. 114–127.
- Cacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. Thermodynamic Measurements and Assessment of the Al–Sc System // Intermetallics. 1999. 7. P. 101–118.
- 9. Пягай И.Н., Вахобов А.В. Энтальпии образования алюминидов в системе Al–Sc // Металлы. 1990. № 5. С. 55–56.
- Бодряков В.Ю., Замятин В.М., Московских О.П. и др. Энтальпия и теплоемкость многокомпонентных алюминиевых сплавов в твердом и жидком состояниях // Расплавы. 1997. № 3. С. 3–9.
- Ghosh G., van de Walle A., Asta M. First-principles calculations of the structural and thermodynamic properties of bcc, fcc and hcp solid solutions in the Al–TM (TM = Ti, Zr and Hf) systems: A comparison of cluster expansion and supercell methods // Acta Materialia. 2008. 56. № 13. P. 3202–3221.
- Balducci G., Ciccioli A., Gigli G., Gozzi D., Anselmi-Tamburini U. Thermodynamic study of intermetallic phases in the Hf-A1system // J. Alloys and Compounds.1995. 220. P. 117–121.
- 13. Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J. The Al–Hf (Aluminum-Hafnium) System // J. Phase Equilibria. 1998. 19. P. 376–379.
- 14. Wang T., Jin Z., Zhao J.-C. // J. Phase Equilibria. 2002. 23. № 5. P. 416–423. https://doi.org/10.1361/105497102770331361
- 15. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of 5*d* aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry // J. Alloys and Comp. 1993. **197**. № 1. P. 75–81.
- 16. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ // Альтернативный банк данных АСТРА.OWN. Екатеринбург: УрО РАН. 1997.
- Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Изд. УрО РАН. 2001.
- Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во ЮурГУ. 1999.
- 19. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю., Куликова Т.В. К вопросу о термодинамических свойствах жидких сплавов алюминия со скандием // Металлы. 2008. № 5. С. 9–14.
- Sheng-chao D., Xiao S., Wen-sheng Y., Han-jie G., Jing G. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2018. 28. P. 1256–1264.
- Fischer E., Colinet C. // J. Phase Equilib. Diffus. 2015. 36. P. 404–413. https://doi.org/10.1007/S11669-015-0398-Y

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS IN THE AI-HF BINARY SYSTEM

## I. O. Gilev<sup>1</sup>, A. B. Shubin<sup>1</sup>, P. V. Kotenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

The thermodynamic properties of aluminum-hafnium melts were studied. The known

 $(\Delta_f H_{298}^0)$  were analyzed and the unknowns  $((S_{298}^0), (H_{298}^0 - H_0^0), C_p(T) \amalg C_p(liq))$  thermodynamic properties of congruently melting compounds Al<sub>3</sub>Hf, Al<sub>2</sub>Hf, AlHf  $\amalg$  Al<sub>2</sub>Hf<sub>3</sub> were calculated. The values of the standard enthalpies of formation for intermetallic compounds were adopted from the literature, where they were calculated using the semiempirical Miedema model, and were equal to -142.4, -134.1, -100.6, -225 kJ/mol for each of the intermetallic compounds, respectively. The analysis and calculations results were used in the thermodynamic modeling (TM) of the Al–Hf melts. The "TERRA" software package was used as a calculation tool for TM. The model of ideal solutions of interaction products (ISIP) was used as a calculation model in the process of modeling the composition and thermodynamic characteristics of melts. This model was used to study the thermodynamics of liquid solutions in the aluminum-hafnium system. The simulation was carried out in an initial argon atmosphere at a total pressure of 10<sup>5</sup> Pa. The range of temperatures and compositions corresponding to the liquid state of this system 2100–2300 K were investigated. A comparison of the results obtained with the results of modeling in the approximation of an ideal solution made it possible to determine the excess integral thermodynamic characteristics (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of the Al-Hf melts. It is shown that the absolute value of enthalpies of mixing regularly decreases with increasing the temperature. The found values were compared with the known data on the integral enthalpies of mixing for aluminum melts containing other transition elements of III-IV groups (Sc, Ti, Zr). It was established that the formation of the Al–Hf, Al–Sc, Al–Ti, and Al–Zr liquid alloys is accompanied by a significant heat release. The extreme value of the integral enthalpy of mixing of the Al-Hf alloy is at the same level as the same value for the Al–Ti alloy and does not exceed -32 kJ/mol in modulus. The components of the Al–Sc and Al–Zr systems tend to interact more strongly,  $\Delta H_{\rm mix}$  reaches a value of -45 kJ/mol. The ISIP model used for TM made it possible to adequately describe the thermodynamic properties of the aluminum-hafnium melt.

*Keywords:* thermodynamic modeling, excess thermodynamic functions, melt, aluminum, hafnium, transition metals, associates, intermetallic compounds

## REFERENCES

- Belov N.A., Alabin A.N., Matveeva I.A., Eskin D.G. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets // Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition). 2015. 25. P. 2817–2826.
- Zaharov V.V. O sovmestnom legirovanii alyuminievyh splavov skandiem i cirkoniem [On joint alloying of aluminum alloys with scandium and zirconium] // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. 2014. 708. № 6. P. 3–8. [In Russian].
- 3. Zaharov V.V. O legirovanii alyuminievyh splavov perekhodnymi metallami [On alloying of aluminum alloys with transition metals] // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka. 2017. **740**. № 2. P. 3–8. [In Russian].
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. nucleation and precipitation strengthening in dilute Al–Ti and Al–Zr alloys // Metallurgical and Materials Transactions A. 2007. 38A. P. 2552–2563.
- 5. Ghosh G., Asta M. First-principles calculation of structural energetics of Al–TM (TM = Ti, Zr, Hf) intermetallics // Acta Mater. 2005. **53**. P. 3225–3252.
- Popova, E., Kotenkov, P., Shubin, A, Gilev, I. // Met. Mater. Int. 2019. Published online. https://doi.org/10.1007/S12540-019-00397-X
- Knipling K.E., Dunand D.C., Seidman D.N. Precipitation evolution in Al–Zr and Al–Zr–Ti alloys during isothermal aging at 375–425°C // Acta Materialia. 2008. 56. P. 114–127.
- Cacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. Thermodynamic Measurements and Assessment of the Al–Sc System // Intermetallics. 1999. 7. P. 101–118.
- 9. Pyagaj I.N., Vahobov A.V. Ental'pii obrazovaniya alyuminidov v sisteme Al-Sc [Enthalpies of formation of aluminides in the Al-Sc system] // Metally. 1990. № 5. P. 55–56. [In Russian].
- Bodryakov V.Yu., Zamyatin V.M., Moskovskih O.P. et al. Ental'piya i teploemkost' mnogokomponentnyh alyuminievyh splavov v tverdom i zhidkom sostoyaniyah [Enthalpy and heat capacity of multicomponent aluminum alloys in solid and liquid states] // Rasplavy. 1997. № 3. P. 3–9. [In Russian].
- Ghosh G., van de Walle A., Asta M. First-principles calculations of the structural and thermodynamic properties of bcc, fcc and hcp solid solutions in the Al–TM (TM = Ti, Zr and Hf) systems: A comparison of cluster expansion and supercell methods // Acta Materialia. 2008. 56. № 13. P. 3202–3221.
- Balducci G., Ciccioli A., Gigli G., Gozzi D., Anselmi-Tamburini U. Thermodynamic study of intermetallic phases in the Hf-A1system // J. Alloys and Compounds.1995. 220. P. 117–121.
- 13. Murray J.L., McAlister A.J., Kahan D.J. The Al-Hf (Aluminum-Hafnium) System // J. Phase Equilibria. 1998. 19. P. 376-379.
- 14. Wang T., Jin Z., Zhao J.-C. // J. Phase Equilibria. 2002. 23. № 5. P. 416–423. https://doi.org/10.1361/105497102770331361
- 15. Meschel S.V., Kleppa O.J. Standard enthalpies of formation of 5*d* aluminides by high-temperature direct synthesis calorimetry // J. Alloys and Comp. 1993. **197**. № 1. P. 75–81.

- Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inyh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoj energii Gibbsa nekotoryh neorganicheskih veshchestv [Temperature dependences of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances] // Al'ternativnyj bank dannyh ASTRA.OWN. Yekaterinburg: UrO RAN. 1997. [In Russian].
- 17. Moiseev G.K., Vatolin N.A. Nekotorye zakonomernosti izmeneniya i metody rascheta termohimicheskih svojstv neorganicheskih soedinenij [Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of inorganic compounds]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2001. [In Russian].
- 18. Moiseev G.K., Vyatkin G.P. Termodinamicheskoe modelirovanie v neorganicheskih sistemah [Thermodynamic modeling in inorganic systems]. Chelyabinsk: YUurGU. 1999. [In Russian].
- 19. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu., Kulikova T.V. K voprosu o termodinamicheskih svojstvah zhidkih splavov alyuminiya so skandiem [On the question of thermodynamic properties of liquid alloys of aluminum with scandium] // Metally. 2008. № 5. P. 9–14. [In Russian].
- Sheng-chao D., Xiao S., Wen-sheng Y., Han-jie G., Jing G.. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2018. 28. P. 1256–1264.
- theory // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2018. 28. P. 1256–1264.
   Fischer E., Colinet C. // J. Phase Equilib. Diffus. 2015. 36. P. 404–413. https://doi.org/ 10.1007/S11669-015-0398-Y

УДК 544.18

## АНАЛИЗ МЕХАНИЗМОВ ПРОТОНИРОВАНИЯ ДЛЯ МОДЕЛЕЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ *N*-(ПРОПИЛ)ЭТИЛЕНДИАМИНТРИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ С КРЕМНЕЗЕМОМ

© 2021 г. И. А. Бабина<sup>b, \*</sup>, Б. С. Воронцов<sup>a, \*\*</sup>, В. В. Москвин<sup>a</sup>, И. Н. Грехов<sup>b</sup>, А. О. Бабин<sup>b</sup>

<sup>а</sup>Курганский государственный университет, Курган, Россия <sup>b</sup>Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия \*e-mail: babina\_inga@mail.ru \*\*e-mail: fizika@kgsu.ru

> Поступила в редакцию 03.02.2020 г. После доработки 13.02.2020 г. Принята к публикации 25.03.2020 г.

Ввиду использования сорбентов в различных областях науки, техники и в быту, представляет интерес разработка новых материалов с сорбционными свойствами. Для исследования свойств модифицированных сорбентов выбран аморфный кремнезем. Так как существуют проблемы строгого описания взаимодействий поверхности кремнеземов с привитыми структурами, было решено использовать модельный расчет энергий протонирования структуры с привитой *N*-(пропил)этилендиаминтриуксусной кислотой. Показано, что модельный эксперимент, основанный на полуэмпирических квантовохимических расчетах, свидетельствует о том, что протонирование кремнезема, модифицированного молекулами со слабоосновным азотом, сопровождается формированием различных по строению поверхностных комплексов, в том числе с образованием водородных связей.

*Ключевые слова:* силанольные группы, молекулярные модели, протонирование, модельный эксперимент

DOI: 10.31857/S0235010621010023

## введение

Широкое применение сорбционных технологий очистки сред, выделения конечных продуктов требует создания все новых материалов на основе модифицированных сорбентов, в том числе и с привитыми группами [1]. Удобным объектом для исследования свойств модифицированных поверхностей является аморфный кремнезем, что обусловлено накопленными знаниями о составе поверхностных групп и их реакционной способности [2, 3]; возможностью получения прочных поверхностных структур. Известным и подтвержденным фактом является взаимодействие кислотных силанольных групп поверхности кремнеземов с основными атомами азота привитых групп.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Несмотря на большое количество экспериментального материала, вопрос о строгом описании этих взаимодействий и возможности проведения на его основе предрасчета сорбционных равновесий проработан недостаточно [4, 5]. Одним из путей решения



**Рис. 1.** Поверхностный комплекс *N*-(пропил)этилендиаминтриуксусной кислоты с минимальным представительством кремнезема группировкой Si–(OSiH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>–O–.

проблемы является модельный расчет энергий протонирования привитых структур с кластерами кремнеземной поверхности. Первоначально целесообразно рассмотреть привитые молекулы со слабоосновным азотом. В качестве модели для рассмотрения в данной публикации выбрана структура с привитой *N*-(пропил)этилендиаминтриук-сусной кислотой. Это распространенный комплексон, прививка которого на поверхность позволяет усилить ее сорбционную активность по отношению к ионам металлов. Имеющиеся экспериментальные данные говорят о слабых взаимодействиях подобных веществ с поверхностными силанольными группами.

#### МЕТОДИКА

Модели строились с использованием графического редактора пакета НурегСhem [6] поэтапно через ряд промежуточных стадий. При этом на каждом этапе число оптимизируемых параметров было относительно небольшим, что позволяло достаточно быстро реализовать процедуру оптимизации с максимальным градиентом 0.01 ккал/моль · А. Первые три модели отличаются друг от друга размером фрагмента, представляющего поверхность кремнезема. На рис. 1 представлена такая модель с минимальным поверхностным кластером. Подробную информацию о представительных кластерах поверхности кремнезема можно найти, например, в работе [7], и опыте авторов по построению поверхностных комплексов SiO<sub>2</sub> со сложными органическими молекулами в работе [8].

Протолитические свойства моделей были оценены по простейшей методике, основанной на расчете энергий протонирования и депротонирования. Эти энергии приравнивались к разности полных энергий нейтральной модели и заряженной модели с присоединенным (удаленным) ионом H<sup>+</sup> [9].

По результатам наших неэмпирических расчетов, приведенных в [9], энергия протонирования жестких моделей SiO<sub>2</sub> по атому кислорода в составе поверхностных О–Н-групп и по мостиковому кислороду достаточно близки и равны соответственно 882 и 869 кДж/моль.

Полуэмпирические расчеты дают существенно разнящиеся значения энергий протонирования. Одинаково то, что протонирование по мостиковому кислороду связано с меньшим энергетическим эффектом, как и в случае неэмпирических расчетов. Сопоставительные данные для модели на рис. 1 приведены в табл. 1.

	Протонирование по гидроксильной группе Si–OH–H <sup>+</sup>	Протонирование по мостиковому кислороду Si–O <sub>м</sub> –Si		
Параметры РМ3 Программа Нурег Chem	946.3	928.1		
Параметры MNDO программа Hyper Chem	760.6	739.7		
Параметры РМ7 Программа МОРАС	580.9	565.4		

Таблица 1. Энергии протонирования поверхности кремнезема в кДж/моль по данным полуэмпирических расчетов

Из данных табл. 1 следует, что применение полуэмпирических методов неэффективно для установления абсолютных значений энергий протонирования. Имеет смысл только сопоставительный эксперимент в рамках одного метода.

Расчет электростатического потенциала для поверхностного комплекса, приведенного на рис. 1, показал наиболее вероятные центры протонной атаки (рис. 2).

В соответствии с этим распределением, центрами протонной атаки выбирались атомы кислорода, связанные двойной связью с атомами углерода (на рис. 1 и 2 внизу и вверху справа).

При расчете депротонированной модели удалялся один из атомов водорода, и заряд полагался равным —1. Помимо изменений полной энергии нами отслеживались также изменения в распределении зарядов (рассчитанных по Малликену [10]) для наиболее



**Рис. 2.** Распределение потенциала для модели с максимальным представительством кремнезема; розовым цветом показаны области отрицательного потенциала.

Расчетные значения, ккал/моль	Исходная модель	После протонирования	После депротонирования		
Полная энергия	$E_{\text{полн}} = -151417.9$	-151570.4	-151115.48		
Энергия связывания	$E_{\rm CB93} = -5754.34$	-5632.31	-5726.49		
Теплота образования	dH = -830.746	-656.60	-855.02		

Таблица 2. Энергии протонирования поверхности кремнезема в ккал/моль по данным полуэмпирических расчетов методом ПДДП (MNDO)

Таблица 3. Энергии протонирования поверхности кремнезема в ккал/моль для кластера состава Si-O(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-SiH<sub>2</sub>-OSiH<sub>3</sub>

	До протонирования	После протонирования	После депротонирования
Полная энергия	$E_{\text{полн}} = -161593.5$	-161746.1	-161290
Энергия связывания	$E_{\rm CB93} = -6139.64$	-6028.12	-6111.6
Теплота образования	dH = -943.84	-770.21	967.96

важных, с химической точки зрения, атомов. При необходимости дополнительно анализировалась информация о значениях энергии связывания и теплоты образования моделей.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для квантовохимических расчетов было решено использовать три полуэмпирических метода, упомянутых в табл. 1.

#### 1. Расчеты методом MNDO

В начале исследования нами был выбран полуэмпирический метод ПДДП (MNDO), результаты использования которого даны в табл. 2.

Таким образом, энергия протонирования равна –638.65 кДж/моль (понижение энергии модели), а изменение теплоты образования составляет +729.13 кДж/моль.

Энергия депротонирования +1905 кДж/моль (повышение полной энергии). Теплота образования при этом возрастает на 101.8 кДж/моль.

Анализ перераспределения зарядов на атомах, произошедшего в результате протонирования можно провести на основе информации, представленной на рис. 2. Очевидно, что перераспределение затрагивает достаточно большую часть молекулы, прилежащую к месту протонирования, и приводит к симметризации области протонирования с образованием двух одинаковых С–О–Н связей.

Качественно сходны результаты для модели с увеличенной до кластера состава Si-O(SiH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O-SiH<sub>2</sub>-OSiH<sub>3</sub> кремнеземной части (табл. 3).

Энергия протонирования –639.3 кДж/моль, изменение теплоты образования +725.63 кДж/моль.

Энергия депротонирования +1266.3 кДж/моль, увеличение теплоты образования 101.5 кДж/моль.



**Рис. 3.** Заряды на атомах, рассчитанные по Малликену, в области протонирования: *a*) фрагмент модели до и *б*) после протонирования.

Модель с максимальным представительством кремнезема показана на рис. 4. Расчетные значения:  $E_{\rm np} = 689.5$  кДж/моль, изменение теплоты образования – +424.4 кДж/моль.

Перераспределение заряда при протонирование этой модели иллюстрируется на рис. 5.

Таким образом, три модели с различным представительством кремнезема дают как одинаковые количественные оценки энергии протонирования, так и качественно одинаковое перераспределение заряда в этой реакции. Следовательно, можно считать



**Рис. 4.** Модель поверхностного комплекса с наибольшим фрагментом, представляющим поверхность SiO<sub>2</sub> (расчет MNDO Hyper Chem).

представительность матрицы кремнезема в модели комплекса достаточной и не влияющей на оценку протолитических свойств модели в целом.

### 2. Расчеты методом РМЗ

При расчетах методом PM3 в качестве пробных взяты охарактеризованные выше модели оптимизированные методом МПДДП и далее проводилась их оптимизация по энергии уже с параметрами PM3 [11].

В результате такой "дооптимизации" качественный вид нейтральной модели с максимальным участием SiO<sub>2</sub> (рис. 4) не изменяется. Однако для протонированных моделей результаты отличаются. В зависимости от выбранного центра протонирования формируются различные модели. При этом возможно образование водородной связи привитой молекулы с поверхностью кремнезема. Этот результат не изменяется при достройке фрагмента, представляющего SiO<sub>2</sub>, до более реалистичного (рис. 6).

Для моделей без образования водородных связей энергия протонирования равна 691.13 кДж/моль и практически совпадает со значением, полученным методом MNDO.

Образование водородной связи приводит к существенному увеличению энергии протонирования (917.7 кДж/моль). На рис. 7 выделена область образования водородной связи.

Расстояния: O<sub>1</sub>–H, равное 1.6 A и O<sub>2</sub>–H, равное 1.00 Å, характерны для водородной связи.

Далее был проведен модельный эксперимент обратного процесса депротонирования, у протонированной модели с водородными связями убран протон и вновь проведена оптимизация геометрии. В итоге была получена нейтральная по заряду модель, в которой, в отличие от приведенной на рис. 4, сохранилась водородная связь. Геометрия модели при этом близка к приведенной на рис. 6.

Энергетические же характеристики этих двух моделей: полная энергия, энергия связывания и теплота образования практически одинаковы.

#### 3. Расчет с параметрами РМ7

Развитие полуэмпирических методов расчета в квантовой химии продолжается до настоящего времени. Наиболее последовательно их применение проводится в про-



**Рис. 5.** Заряды на атомах для фрагмента модели с максимальным представительством кремнезема, рассчитанные методом ПДДП; *а* – до протонирования, *б* – после протонирования.

0.287

Н

грамме МОРАС [12]. Последний набор параметров РМ7 был получен в 2013 г. [13] и к настоящему времени прошел достаточно успешную апробацию (см., например, [14, 15]). В качестве исходной для расчетов, проведенных с использованием МОРАС и параметрами РМ7, была взята непротонированная модель (без образования водородных связей), оптимизированная с параметрами РМ3 (рис. 4). В независимости от выбора центра протонирования после оптимизации с параметрами РМ7 образовывался поверхностный комплекс с водородной связью. Энергия протонирования при этом со-



**Рис. 6.** Максимальная по размеру модель в процессе протонирования сворачивается за счет образования водородных связей (расчет с параметрами PM3).



Рис. 7. Область образования водородной связи О2-H-O1.

ставляла примерно 650 кДж/моль, что хорошо согласуется с приведенными выше данными, полученными с другими наборами параметров.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модельный эксперимент, основанный на полуэмпирических квантовохимических расчетах, свидетельствует о том, что протонирование кремнезема, модифицированного молекулами со слабоосновным азотом, может сопровождаться формированием различных по строению поверхностных комплексов, в том числе с образованием водородных связей. Значения энергий протонирования при этом значимо изменяются, что может являться причиной различий в константах протонирования фиксируемым экспериментально.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лисичкин В.Г. Химия привитых поверхностных соединений. М.: Физматлит, 2003.
- Дункен Х., Лыгин В.И. Квантовая химия адсорбции на поверхности твердых тел. М.: Мир, 1988.
- 3. Лыгин В.И. Модели "жесткой" и "мягкой" поверхности. Конструирование микроструктуры поверхности кремнеземов // Российский химический журн. 2002. XLVI. № 3. С. 12–18.

- 4. Шаров А.В., Филистеев О.В. Протолитические равновесия на поверхности кремнеземов, содержащих аминогруппы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // Вестник Курганского госуниверситета. Серия: Естественные науки. 2011. **2**. № 21. С. 103–110.
- Попов И.С., Шаров А.В. Синтез и адсорбция хлорметилдиметилхлорсилана и дихлорметилдиметилхлорсилана на кремнеземной поверхности // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов. Труды XI Российского семинара. г. Курган. 2012. С. 73.
- 6. Hyper Chem version 8.10 URL: http://www.hyper.com/index.html.
- 7. Лыгин В.И. Молекулярные модели поверхностных структур кремнеземов // Журн. физической химии. 1997. **71**. № 10. С. 1735–1742.
- 8. Воронцов Б.С., Шаров А.В. Визуализация процесса сборки на поверхности силикагеля и квантовохимическая оценка свойств поверхностного комплекса с имидоуксусной кислотой // Вестник Курганского университета. Серия: Естественные науки. 2015. **38**. № 4. С. 80–83.
- 9. Воронцов Б.С., Шаров А.В. Квантовохимическая оценка энергий протонирования поверхности кремнеземов на наноразмерных моделях // Наука и мир. 2014. **12.** № 8. С. 30–33.
- 10. Stwart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comp. Chem. 1989. **10**. № 2. P. 205–220.
- 11. Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. М.: Мир, 2001.
- 12. Stwart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. http://openmopac.net.
- Stwart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modification to the NDDO approximations and re-optimization of parameters. // J. Molecular Modeling. 2013. 1. № 1. P. 1–32.
- 14. Каткова Е.В., Оферкин И.В., Сулимов В.Б. Применение квантово-химического полуэмпирического метода РМ7 для разработки новых ингибиторов урокиназы // Вычислительные методы и программирование. 2014. 15. С. 258–273.
- 15. Воронцов Б.С., Москвин В.В. Кольцевые молекулярные фрагменты оксидов системы B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>−Na<sub>2</sub>O−La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по данным квантовохимического моделирования // Вестник Курганского государственного университета. Серия: Естественные науки. 2015. **38**. № 4. С. 77–80.

## ANALYSIS OF PROTONATION MECHANISMS FOR MODELS OF SURFACE COMPLEXES N-(PROPYL)ETHYLENEDIAMINTRIACETIC ACID WITH SILICA

## I. A. Babina<sup>2</sup>, B. S. Vorontsov<sup>1</sup>, V. V. Moskvin<sup>1</sup>, I. N. Grekhov<sup>2</sup>, A. O. Babin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kurgan state University, Kurgan, Russia <sup>2</sup>South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia

Due to the use of sorbents in various fields of science, technology and in everyday life, the development of new materials with sorption properties is of interest. Amorphous silica was chosen to study the properties of modified sorbents. Since there are problems of strict description of the interactions of the silica surface with grafted structures, it was decided to use a model calculation of the protonation energies of the structure with grafted *N*-(propyl)ethylenediamintriacetic acid. It is shown that the model experiment based on semi-empirical quantum chemical calculations indicates that protonation of sulface complexes of different structure, including the formation of hydrogen bonds.

Keywords: silanol groups, molecular models, protonation, model experiment

#### REFERENCES

- 1. Lisichkin V.G. Khimiya privitykh poverkhnostnykh soyedineniy [Chemistry of grafted surface compounds]. M.: Fizmatlit, 2003. [In Russian].
- 2. Dunken Kh., Lygin V.I. Kvantovaya khimiya adsorbtsii na poverkhnosti tverdykh tel [Quantum chemistry of adsorption on the surface of solids]. M.: Mir, 1988. [In Russian].
- 3. Lygin V.I. Modeli "zhestkoy" i "myagkoy" poverkhnosti. Konstruirovaniye mikrostruktury poverkhnosti kremnezemov [Models of "hard" and "soft" surface. Constructing the microstructure of the surface of silica] // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal. 2002. XLVI. № 3. P. 12–18. [In Russian].

- 4. Sharov A.V., Filisteyev O.V. Protoliticheskiye ravnovesiya na poverkhnosti kremnezemov, soderzhashchikh aminogruppy B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Protolytic equilibria on the surface of silicas containing amino groups B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] // Vestnik Kurganskogo gosuniversiteta. Seriya: Yestestvennyye nauki. 2011. 2. № 21. P. 103-110. [In Russian].
- Popov I.S., Sharov A.V. Sintez i adsorbtsiya khlormetildimetilkhlorsilana i dikhlormetildimetilkhlorsilana na kremnezemnoy poverkhnosti [Synthesis and adsorption of chloromethyldimethylchlorosilane and dichloromethyldimethylchlorosilane on a silica surface] // Komp'yuternoye modelirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov. Trudy XI Rossiyskogo seminara. Kurgan. 2012. P. 73. [In Russian].
- 6. Hyper Chem version 8.10 URL: http://www.hyper.com/index.html
- 7. Lygin V.I. Molekulyarnyye modeli poverkhnostnykh struktur kremnezemov [Molecular models of surface structures of silicas] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1997. **71**. № 10. P. 1735–1742. [In Russian].
- Vorontsov B.S., Sharov A.V. Vizualizatsiya protsessa sborki na poverkhnosti silikagelya i kvanto-vokhimicheskaya otsenka svoystv poverkhnostnogo kompleksa s imidouksusnoy kislotoy [Visualization of the assembly process on the surface of silica gel and quantum-chemical evaluation of the properties of the surface complex with imidoacetic acid] // Vestnik Kurganskogo universiteta. 2015. 38. № 4. P. 80–83. [In Russian].
- 9. Vorontsov B.S., Sharov A.V. Kvantovokhimicheskaya otsenka energiy protonirovaniya poverkhnosti kremnezemov na nanorazmernykh modelyakh [Quantum-chemical estimation of the energies of protonation of the surface of silica on nanoscale models] // Nauka i mir. 2014. **12**. № 8. P. 30–33. [In Russian].
- 10. Stwart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods. I. Method // J. Comp. Chem. 1989. **10**. № 2. P. 205–220.
- 11. Stepanov N.F. Kvantovaya mekhanika i kvantovaya khimiya [Quantum mechanics and quantum chemistry]. M.: Mir, 2001. [In Russian].
- Stwart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA. 2012. http://openmopac.net.
- 13. Stwart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modification to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. 1. № 1. P. 1–32.
- 14. Katkova Ye.V., Oferkin I.V., Sulimov V.B. Primeneniye kvantovo-khimicheskogo poluempiricheskogo metoda PM7 dlya razrabotki novykh ingibitorov urokinazy [Application of the quantum chemical semiempirical PM7 method for the development of new urokinase inhibitors] // Vychislitel'nyye metody i programmirovaniye. 2014. 15. P. 258–273. [In Russian].
- 15. Vorontsov B.S., Moskvin V.V. Kol'tsevyye molekulyarnyye fragmenty oksidov sistemy B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> po dannym kvantovokhimicheskogo modelirovaniya [Ring molecular fragments of oxides of the B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system according to the data of quantum chemical modeling] // Vestnik Kurganskogo gosudarstvennogo universiteta. 2015. **38**. № 4. P. 77–80. [In Russian].

УДК 544.35

## ВЛИЯНИЕ КІ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ КF–КСl, СОДЕРЖАЩИХ K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> И SiO<sub>2</sub>

© 2021 г. А. В. Исаков<sup>а,</sup> \*, А. О. Худорожкова<sup>a</sup>, Э. Г. Вовкотруб<sup>a</sup>, А. С. Воробьев<sup>a</sup>, А. А. Редькин<sup>a</sup>, Ю. П. Зайков<sup>a</sup>

<sup>а</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия \*e-mail: isakov@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 30.06.2020 г. После доработки 18.07.2020 г. Принята к публикации 29.07.2020 г.

Исследовано взаимодействие KI с солевыми системами KF-KCl-K2SiF6 и KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>. Методом КР спектроскопии изучены системы КF-КСl и KF-КСl-КI содержащие K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub>. Показано, что добавление KI в расплавы KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> приводит к появлению в образцах твердых плавов группировок, содержащих связи Si-I. Установлено, что значительная часть диоксида кремния из расплавов KF-KCl-K2SiF6-SiO2 и KF-KCl-KI-K2SiF6-SiO2 кристаллизуется в виде силикатных структур характерных для фазы  $K_2SiO_3$  ( $K_2O \cdot SiO_2$ ). Результаты КР спектроскопии согласуются с данными рентгенофазового анализа расплавов КF-КСl и KF-КСl-Кl, содержащих K2SiF6 и SiO2. Выявлено, что поле кристаллизации  $K_3SiF_7$  сохраняется при добавлении KI в расплавы KF-KCl- $K_2SiF_6$ и KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>. При введении KI в расплав характерным является выделение его в отдельную фазу в процессе кристаллизации. Пики слабой интенсивности отвечающие кристаллизации фазы α-SiO2 обнаружены для систем KF-KCl-K2-SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> и KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>. Выполнено исследование расплавов KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> методом синхронного термического анализа. Установлено, при температурах до 473 К наблюдаются фазовые переходы, вероятно связанные с преобразованием структур  $SiI_x F_v^{z-}$  в структуры, содержащие SiF<sub>6</sub><sup>2-</sup>, что согласуется со сведениями о термической устойчивости смешанных галогенидов кремния.

*Ключевые слова:* фторид калия, хлорид калия, иодид калия, кремнийсодержащие расплавы, КР спектроскопия, рентгенофазовый анализ, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0235010621010047

### **ВВЕДЕНИЕ**

Электроосаждение из расплавов солей характеризуется относительно простым аппаратурным оформлением и не требует значительных затрат на подготовку сырья и материалов. Реализация электрохимической ячейки с растворимым анодом позволяет реализовать процессы синтеза материалов и наноструктур без выделения газовых продуктов. Однако чтобы внедрить перечисленные преимущества на практике требуется формирование и обобщение комплекса фундаментальных знаний. Одним из основных результатов, которые необходимы для верного понимания электродных реакций, является представление о структуре комплексных группировок потенциалопределяющих ионов. Объем необходимых знаний помимо структуры комплексных группировок должен включать и данные о физико-химических свойствах. Совокупность этих данных позволяет наиболее точно определить механизмы взаимодействия отдельных компонентов с расплавами растворителями.

В последнее время, процессы, основанные на принципах электрокристаллизации из расплавов солей, внедряются для получения новых функциональных материалов [1, 2]. Знания в области электрокристаллизации позволили синтезировать структуры и материалы, открывающие новые возможности повышения эффективности конструкций аэрокосмической отрасли, химических источников тока, фотоэлектрических преобразователей.

Значительный прогресс достигнут в области электрокристаллизации кремниевых пленок в расплавах галогенидов щелочных металлов, содержащих соединения кремния [2–5]. В работе [4] показана принципиальная возможность синтеза тонких пленок кремния *n*-типа из расплавов KF–KCl, содержащих  $K_2SiF_6$ , и изложены результаты исследования фотопроводимости таких структур.

Расплавы на основе KF–KCl, KF–KCl–KI, содержащие  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub>, являются перспективными для формирования новых способов получения кремниевых структур заданного состава и морфологии. Однако до недавнего времени оптимизацию составов расплавов было сложно проводить без понимания изменений объемно-транспортных свойств, структуры и состава соединений кремния.

На сегодняшний день стали доступными данные по температурам ликвидуса расплавленных смесей KF–KCl–KI [6, 7] и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [8]. Экспериментально подтверждена эвтектика для системы KF–KCl–KI состава 25KF–34KCl–41KI (мол. %) с температурой плавления 750 К. Имеются данные по электропроводности расплавов KF–KCl–KI и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. В работе [8] показано, что повышение концентрации KI, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub> приводит к снижению электропроводности расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. При этом в абсолютных величинах для диапазонов 0–75 мол. % KI и 0–5 мол. % K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> это влияние сопоставимо. В целом достигнутые результаты уже можно применять для выбора составов расплавов с опорой на известные подходы к формированию компактных слоев [9]. Выявленные закономерности коррелируют с имеющимися экспериментальными фактами. Введение добавок KI к расплаву KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [3] приводило к появлению более компактных осадков. Однако коэффициенты диффузии и количество центров нуклеации изменялись не так явно, как морфология осадка. Тем не менее, без понимания структуры комплексов кремния электродные реакции могут быть записаны только в общем виде.

Анализ существующих подходов и имеющегося задела позволяет сделать вывод о том, что для выявления механизма взаимодействия соединений кремния в KF–KCl– KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> расплавах не хватает данных о структуре комплексных группировок в них.

Целью работы было расширение представлений о структуре расплавов KF–KCl–KI содержащих  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub> и формирование комплекса данных, направленных на выявление механизмов взаимодействия соединений кремния в расплавах системы KF–KCl–KI–K2SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K2SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>.

Формирование комплекса данных на основе результатов физических методов позволит сформировать исходные данные для определения и уточнения структуры комплексов в расплавленном состоянии для систем  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$  и  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ . Комплекс данных позволит подключить расчетные методы для определения механизимов взаимодействий в средах для получения кремния и наноматериалов на его основе. Поведение расплавов комплексом физических методов должно быть

исследовано для того, чтобы установить возможные преобразования, протекающие в расплавах. Это позволит уточнить данные для расчетов, что снизит вероятность появления несоответствий в математических моделях физических взаимодействий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение проводили в расплавах, приготовленных из индивидуальных солей: КF · HF (99.97 мас. %), КCl (99.90 мас. %) производства Реахим, КI (99.9 мас. %) производства Химреактивснаб. В качестве соединений кремния использовали  $K_2SiF_6$ (99.9 мас. %, Химреактивснаб) и SiO<sub>2</sub> (99.999 мас. %, АО Русский магний).

Хлорид калия сушили в стеклоуглеродном тигле под вакуумом при температуре 923 К в течение 4 ч. Затем соль плавили и выдерживали при 1073 К в течение часа, после чего охлаждали. Затем плав направляли на зонную плавку. На установке зонной плавки одновременно приготавливали 2.5 кг индивидуальной соли. Для этого расплавленную зону (размером 2–3 см) проводили через лодочку длинной 0.5 м со скоростью 3 см/ч. После чего получали слитки оптически прозрачного KCl. Непрозрачные хвосты отсе-кали. Полученный реактив использовали для исследований.

Для того чтобы подготовить иодид калия, выполнен термодинамический анализ поведения кислородных примесей в процессе йодирования KI кристаллическим йодом с последующим переплавом. Выбрана температура йодирования 723 К. Иодид калия для удаления кислородных примесей йодировали с использованием кристаллического йода. Смесь йода и иодида калия помещали в стеклоуглеродный контейнер с закрытый крышкой и вели процесс йодирования при 723 К до испарения йода. По завершении процесса иодирования KI переплавляли и выдерживали при 1073 К в течение 30 мин. Затем плав остужали до комнатной температуры. Плав хранили в сухом боксе.

Следует отметить, что зонная перекристаллизация к КІ так же может быть применена, однако процесс требовал несравнимо с КСІ тщательной подготовки аргона. При этом при пропускании значительных объемов аргона (99.9998%) образование раствора йода и последующее его высвобождение при переплаве наблюдалось и образец требовал повторной операции по иодированию.

Для удаления оксидной примеси гексафторсиликат калия смешивали с 2 мас. %  $NH_4F$  в стеклоуглеродном тигле и в течение 6 ч выдерживали при T = 673 К. Реакция взаимодействия:

$$4\mathrm{NH}_{4}\mathrm{F} + \mathrm{SiO}_{2} = 4\mathrm{NH}_{3}\uparrow + \mathrm{SiF}_{4}\uparrow + 2\mathrm{H}_{2}\mathrm{O}\uparrow.$$
 (1)

После фторирования соль хранили в сухом боксе.

Диоксид кремния предварительно сушили в кварцевом стакане при температуре 773 К в течение 3 ч в атмосфере воздуха.

Образцы расплавов для исследований готовили следующим образом. Подготовленный хлорид калия смешивали с калием фтористым кислым в необходимом соотношении и переплавляли на воздухе. Расплав KF–KCl выдерживали на воздухе в течение 3 ч. Фторид водорода удалялся из расплава вследствие термического разложения KF · HF. Далее KF–KCl расплав замораживали и направляли на приготовление исследуемых расплавов в атмосфере аргона. В условиях инертной атмосферы производили расплавление KF–KCl, после этого в расплав вводили шихту, содержащую KI, K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, SiO<sub>2</sub> в требуемом соотношении.

Подготовленные образцы расплавов направляли на исследование. Химический состав солей контролировали при помощи метода эмисионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 DuoThermoscientific.

Исследование структуры соединений кремния проводили при помощи метода спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) используя Raman микроскоп, спектрометр RENISHAWU1000 (Renishaw, UK) с конфокальным микроскопом LeicaDML.

Длина волны лазера для исследований составляла 514.5 см<sup>-1</sup> (мощность 20 мВ). Измерение проводили в диапазоне 50–1900 см<sup>-1</sup>, время экспозиции составляло 30–120 с. Спектральное разрешение составляло  $\pm 2$  см<sup>-1</sup>, а точность волнового числа около  $\pm 3$  см<sup>-1</sup>. Лазерный луч имел фокусное пятно диаметром ~1 мкм.

Рентгенофазовое исследование образцов расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>проводили, используя Rigaku D/MAX–2200VL/PC. Мощность рентгеновской трубки 2 кВт. Ускоряющее напряжение 20–60 кВ. Ток трубки 5–100 мА. Диапазон углов 20 от  $-10^{\circ}$  до 158°. Точность измерения углового положения 0.0005°.

СТА (синхронный термический анализ). Исследование поведения расплавов при плавлении проводили методом СТА. Синхронный термический анализ электролита проводили при помощи термического анализатора ТА 499С Jupiter (NETZCH, Германия), с диапазоном рабочих температур от 153 до 1923 К. Синхронный термический анализ включал два метода: дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию (ТГ). Анализ проводили в контейнере из платинородиевого сплава при скорости нагрева 10°С/мин.

Расчеты устойчивости комплексных группировок кремния проводили с применением квантовохимического подхода, изложенного в литературе [11–14].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расплавы KF–KCl–KI, содержащие K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub>, являются перспективными для синтеза кремниевых пленок. Химическое взаимодействие кремниевых соединений приводит к установлению равновесия, в результате которого происходит образование комплексных группировок, содержащих кремний. Для того, чтобы прояснить процессы, имеющие место при растворении кремниевых соединений в расплавах KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> и получить исходные данные для моделирования было выполнено исследование при помощи метода KP спектроскопии.

КР спектры расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> были зарегистрированы, чтобы определить структуру комплексных группировок кремния. Для того что бы выявить влияние KI на структуру в соответствующих условиях спектры систем KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> так же были зарегистрированы, для выявления различия в химических преобразованиях.

Исследования проводили в расплавах с мольным соотношением KF/KCl равном 2. Соотношение KF/KCl равное 2 выбрано исходя из сведений о большей растворимости SiO<sub>2</sub> в таких расплавах, для того, чтобы получить более четкий сигнал при исследовании различными методами.

На рис. 1 представлены Raman спектры расплавов KF–KCl и KF–KCl–KI, содержащих  $K_2 SiF_6$  и SiO\_2.

Кривая *1* (рис. 1) представляет собой КР спектр расплава, мол. %: ([66.6KF– 33.4KCI]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. На спектре зарегистрированы колебательные полосы в районе 75, 101, 177 см<sup>-1</sup> связаны с колебанием Si–I [15]. Максимумы колебаний находились в пределах неопределенности измерений. Однако непостоянное значение максимумов согласно данным в [15] может быть объяснено повышением межкристаллитного давления и некоторым несовершенством структуры образцов расплавов. Помимо этого, искажения могут быть вызваны значительным размером связей Si–I от 2.68 до 3.02 Å [15]. Колебательная полоса с максимумом около 667 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям связей Si–F [16] в группировках [SiF<sub>6</sub>]<sup>2–</sup>.

Несмотря на то, что соединения типа  $SiF_xI_y$  могут быть синтезированы [17], доступных данных по КР спектроскопии не обнаружено. При этом количество типов коле-



**Рис. 1.** Данные КР спектроскопии расплавов, мол. *%*: *1* – ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; *2* – ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–3SiO<sub>2</sub>; *3* – [66.6KF–33.4KCl]–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; *4* – [66.6KF–33.4KCl]–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–3SiO<sub>2</sub>.

баний Si–I позволяет предполагать наличие группировок  $[SiF_xI_y]^{z-}$  согласно результатам исследований [17] эти структуры могут быть подобны йодосиланам SiFI<sub>3</sub>, SiF<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Для расплавленного состояния эти структуры будут выражены в комплексах типа  $[SiF_4I_2]^{2-}$ ,  $[SiF_3I_3]^{2-}$ .

Таким образом, показано, что при взаимодействии  $K_2SiF_6$  с раплавом KF–KCl–KI при кристаллизации могут быть сформированы комплексные кремниевые структуры  $[SiF_6]^{2-}$ ,  $[SiF_xI_v]^{z-}$ .

N⁰	Состав расплава, мол. %	Соединения/ группировки	Максимумы колебательн полос, см <sup>-1</sup>		ательных 1
1	([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	$[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{SiF}_x\text{I}_y]^{z-}$	668 71	 103	
		$[\mathrm{SiF}_x\mathrm{I}_y]^{z-1}$	668	-	-
	([66.6KF-33.4KCl]-55KI)-10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -3SiO <sub>2</sub>	[SiFI <sub>3</sub> ]	71	103	177
2		SiO <sub>2</sub>	402	485	—
		$K_2O \cdot SiO_2$	507	_	_
		SiO <sub>2</sub>	201	—	—
3	[66.6KF-33.4KCl]-10K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	$[SiF_6]^{2-}$	668		
		$[SiF_6]^{2-}$	668	-	-
4		[SiO <sub>3</sub> F] <sup>3-</sup>	935	_	_
	$[00.0KF - 55.4KCI] - 10K_25IF_6 - 55IO_2$	SiO <sub>2</sub>	402	485	-
		$K_2O \cdot SiO_2$	507	_	_

Таблица 1. Данные максимумов колебательных полос спектроскопии КР для расплавов KF–KCl и KF–KCl–KI, содержащих K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и SiO<sub>2</sub>

Одним из самых распространенных соединений кремния является SiO<sub>2</sub>. Добавки SiO<sub>2</sub> к расплавам KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при электролизе позволяют изменять внешний вид осадка. Добавки диоксида кремния к расплаву – одна из возможностей менять морфологическое устройство катодного осадка.

Для того чтобы прояснить процессы взаимодействия  $SiO_2$  и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, образцы расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> были подвергнуты исследованиям (спектр 2, рис. 1).

Добавка к расплаву вызвало появление дополнительных колебательных полос с максимумами около 204, 402, 485 см<sup>-1</sup>, что согласно [18, 19] соответствует колебаниям связи Si–O в трехмерной сетке диоксида кремния. Выявлена колебательная полоса около 507 см<sup>-1</sup> характерная для колебаний связи K–O в фазе K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [20]. Силикат калия может быть продуктом взаимодействия оксида кремния и фторида калия [21]. Других колебательных полос не выявлено. Наличие силикатных группировок согласуется с данными [16]. Следует отметить, что в образце KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> сохранились группы [SiF<sub>6</sub>]<sup>2–</sup>, [SiF<sub>x</sub>I<sub>v</sub>]<sup>z–</sup> характерные для расплавов не содержащих SiO<sub>2</sub>.

Таким образом, установлено, что при кристаллизации раславов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> диоксид кремния кристаллизуется в виде отдельной фазы. Для образцов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> характерными являются группировки [SiO<sub>4</sub>]<sup>4–</sup> (трехмерной сет-ки SiO<sub>2</sub>), и [SiF<sub>6</sub>]<sup>2–</sup> (K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), [SiF<sub>x</sub>I<sub>y</sub>]<sup>z–</sup> (йодосилановые группы).

Для выявления влияния KI были выполнены исследования расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>, в составе которых отсутствовал иодид калия. Выявлено, что отсутствие KI приводит к прекращению регистрации колебательных полос, отвечающих группировкам [SiF<sub>x</sub>I<sub>y</sub>]<sup>z-</sup>.

Остальные группы  $[SiO_4]^{4-}$  (трехмерной сетки  $SiO_2$ ),  $[SiF_6]^{2-}$  сохраняются, в том числе обнаруживаются колебания связи Si–F (при 935 см<sup>-1</sup>) характерных группировок  $[SiO_3F]^{3-}$  [20]. Это согласуется с данными работы [16], где показано, что растворение трехмерной сетки SiO<sub>2</sub> в расплавах KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> протекает за счет разрыва связи Si–O и образования связей Si–F. Полученные результаты по различным составам расплавов обобщены в табл. 1.



**Рис. 2.** Дифрактограммы расплавов, мол. %: *1* – (KF–KCl–KI)<sub>эвт</sub>–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; *2* – (KF–KCl–KI)<sub>эвт</sub>–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2(нас)</sub>; *3* – (KF–KCl)<sub>эвт</sub>–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>; *4* – (KF–KCl)<sub>эвт</sub>–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2(нас)</sub>.

Таким образом, выявлено, что при взаимодействии  $K_2SiF_6$  с расплавами KF–KCl–KI происходит растворение с образованием  $[SiF_6]^{2-}$  и кремниевых группировок типа  $[SiF_xI_y]^{z-}$ . При взаимодействии SiO<sub>2</sub> срасплавами KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> происходит разрушение трехмерной сетки диоксида кремния исоединения кремния стабилизируются в форме  $[SiO_4]^{4-}$ ,  $[SiO_3F]^{3-}$ .

Для того чтобы дополнить результаты исследований и выявить дополнительную информацию, необходимую для определения механизмов растворения, расплавы систем KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>, KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> были подвергнуты исследованиям при помощи рентгенофазового анализа.

Фазовый состав расплавов KF–KCl и KF–KCl–KI с добавками  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub> исследовали при помощи рентгенофазового анализа. На рис. 2. представлены данные рентгенофазового анализа расплавов (KF–KCl)<sub>эвт</sub> и (KF–KCl–KI)<sub>эвт</sub> с добавлением  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub>.

Выявлено, что расплавы кристаллизуются в виде многофазных твердых плавов белого матового цвета.

Выявлено, что  $K_2SiF_6$ , растворенный в расплавах, кристаллизуется в виде отдельной фазы. Система KF–KCl– $K_2SiF_6$  характеризуется наличием области кристаллизации гептафторсиликата калия. Наличие  $K_3SiF_7$  может быть зарегистрировано фазовым

No	Расплав мол %	Содержан	ие, мол. %	Фазы в составе плава*	
1 42		K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	SiO <sub>2</sub>		
1	(KF-KCl) <sub>ЭВТ</sub> -K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10	-	KF, KCl, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub>	
2	(KF-KCl) <sub>3BT</sub> -K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -SiO <sub>2</sub>	10	нас.	KF, KCl, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	
3	(KF-KCl-KI) <sub>эвт</sub> -K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10	_	KF, KCl, KI, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub>	
4	(KF–KCl–KI) <sub>Эвт</sub> –K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> –SiO <sub>2</sub>	10	нас.	КF, KCl, KI, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub> , α-SiO <sub>2</sub> (кристобалит) <sup><i>a</i></sup>	
5	([66.6KF-33.4KCl]-55KI)-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10	_	KF, KCl, KI, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub>	
6	([66.6KF-33.4KCl]-55KI)-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -SiO <sub>2</sub>	10	3	KF, KCl, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub> , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	
7	[66.6KF-33.4KCl]-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub>	10	_	KF, KCl, KI, K <sub>3</sub> SiF <sub>7</sub>	
8	[66.6KF-33.4KCl]-K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> -SiO <sub>2</sub>	10	3	KF, KCl, KI, $K_3SiF_7$ , $\alpha$ -SiO <sub>2</sub>	

**Таблица 2.** Образование фаз при кристаллизации  $SiO_2$  и  $K_2SiF_6$  из растворов в расплавах солей

\*- образцы получены закаливанием на стеклоуглеродном стержне из образцов расплавов общей массой 100 г, не менее.

<sup>a</sup> – наличие β-кристобалита не исключается (пики КІ могут перекрывать пики SiO<sub>2</sub>).

анализом в системе KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Добавка K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> к (KF–KCl–KI)<sub>эвт</sub> также приводила к кристаллизации K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub>. Таким образом, показано, что система KF–KCl–KI– K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> обладает полем кристаллизацииK<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub>. При этом в процессе кристаллизации происходит выделение K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> по схеме:

$$KF + K_2 SiF_6 \to K_3 SiF_7.$$
<sup>(2)</sup>

Такой путь взаимодействия согласуется с тем, что в работах [16] при получении сплошных осадков из системы KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> не отмечалось потери концентрации. Практически наличие K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> ( $T_{melt} = 1133$  K [18]) может говорить о том, что некоторое количество времени после расплавления больших объемов должно пройти для гомогенизации расплавов KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> со значительным содержанием кремния, прежде чем может быть начато воспроизводимое получение кремниевых структур.

Установлено, что диоксид кремния может кристаллизоваться отдельной фазой. Присутствие фазы определить удалось, однако такой метод не подходит для контроля содержания SiO<sub>2</sub> в расплаве.

В расплавах KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, содержащих диоксид кремния, фиксировали пики, отвечающие фазе SiO<sub>2</sub> слабой интенсивности. Вместе с тем, данные расплавы являлись насыщенными по SiO<sub>2</sub>. Это говорит о том, что лишь незначительная часть заданного SiO<sub>2</sub> при охлаждении обратно кристаллизуется в оксидную фазу, обладающую выраженной кристаллической структурой. Остальная часть заданного в расплав кремния не отображается на дифрактограмме. Это связано с тем, что SiO<sub>2</sub> выпадает в виде аморфной фазы (вероятно, как SiO<sub>2</sub>, так и нестехиометрические силикаты калия). Это согласуется с данными работы [15], где отмечено, что кристаллизация силикатов щелочных металлов и фазы оксида кремния не происходит после прокаливания вплоть до 800°С. При этом добавление оксидов металлов в силикат натрия приводит к кристаллизации оксида кремния в виде  $\alpha$ -кристобалита [22].

Продукты взаимодействий при кристаллизации  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub>, растворенные в расплавах KF–KCl– $K_2SiF_6$  и KF–KCl– $KI-K_2SiF_6$ , представлены в табл. 2.

Таким образом, при замораживании расплавов  $KF-KCl-K_2SiF_6$ ,  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$ ,  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6-SiO_2$ ,  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6-SiO_2$  показано, что оксид кремния и


**Рис. 3.** Результаты анализа ДСК, ТГ расплава ([66.6KF-33.4KCl]-55KI)-10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и масс-спектроскопии газовой фазы.

соединения с ним кристаллизуются в виде рентгеноаморфной фазы, а  $K_2SiF_6$  перекристаллизовывается в  $K_3SiF_7$ . Методом рентгенофазового анализа фаз, содержащих одновременно кремний и йод, не обнаружено. Однако методом КР спектроскопии выявлены группировки, обладающие связью Si–I. В виду слабой чувствительности метода, можно предполагать, что таких соединений менее 2.5–5%. Также малое количество может служить свидетельством того, что группировки типа  $[SiF_xI_y]^{z-}$  термодинамически не очень устойчивы и формируются в результате процессов быстрого охлаждения расплавов.

На основании проведенных исследований может быть сформирован список группировок (табл. 1), являющийся результатом взаимодействий соединений кремния в расплавах KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub>, энергию связи и термическую устойчивость которых необходимо проверить, для того, чтобы определить механизмы взаимодействий.

Для уточнения механизма взаимодействий соединений кремния в расплавах KF– KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> были проведены ДСК и TГ исследования совместно с масс-спектроскопическими исследованиями газовой фазы над расплавом при 296–1023 К.

На рис. 3 представлены типичные данные ДСК, ТГ расплава ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и данные масс-спектроскопии газовой фазы над исследуемым расплавом.

Согласно полученным данным ДСК (рис. 3) температура плавления смеси ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)– $10K_2SiF_6$  составила 768.5 К (495.2°С) (температура пика плавления 511.5 К), температура ликвидуса смеси 793 К (520°С), что хорошо согласуется с данными [7]. Установлено, что температуры начала пиков связны с началом плавления и температурой первичной кристаллизации совпадают в пределах погрешности измерений.

В образцах наблюдаются колебания теплового потока приблизительно до 473 К (200°С). Заметной убылью массы эти процессы не сопровождаются. Это может быть связано с разложением фаз типа  $K_2SiF_xI_y$ , что отчасти может зависеть от склонности к диспропорционированию йодофторсилановых групп  $SiF_2I_2$  и  $SiFI_3$  (кип. 453 К (180°С)) вплоть до температуры кипения [19]. Соединения  $SiF_2I_2$  и  $SiFI_3$  не являются продуктами реакций в расплавленном состоянии, количество твердой фазы меньше предела

No.	Состав комплекса	<i>Т</i> , К	Энергии связей, эВ	Средняя длина связи Si–F, Å	Средняя длина связи Si–I, Å		
1	[SiE I 1 <sup>2-</sup>	453	-108.982	1.710	2.962		
2	[317313]	850-1073	Распадается на SiF <sub>3</sub> I и 2I <sup>-</sup>				
3	$[SiF_4I_2]^{2-}$	850-1073	Распадается на SiF <sub>4</sub> и 2I <sup>-</sup>				

**Таблица 3.** Результаты исследования термической устойчивости фторидно-иодидных комплексов кремния при разных температурах (*T*)

определения РФА, однако они зафиксированы КР спектроскопией. Такое малое количество может быть объяснено взаимодействием  $SiF_4$ , растворенного в расплаве, с КІ. В предельном случае (когда протекает нацело) оно может выражаться реакцией:

$$4KI + SiF_4 \rightarrow SiI_4 + 4KF \tag{3}$$

\* – реакция протекает при охлаждении.

.

Расчеты показали, что  $\Delta G$  реакции (3), становится отрицательным при охлаждении до температуры 628 К (355°С) и уже при 473 К (200°С) составляет —1040.072 кДж/моль. Таким образом, очень вероятно, что колебания теплового потока связаны с промежуточными продуктами реакции (3). Это подтверждается результатами расчетов устойчивости структурных единиц, обнаруженных КР спектроскопией. Результаты квантовохимического моделирования представлены в табл. 3.

Плавление расплавов ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> сопровождалось потерей массы, которая достигала 6.7%. Потеря массы расплава (регистрируемая) происходит после прохождения температуры ликвидуса. Это связано с испарением веществ с поверхности зеркала расплава.

После прохождения пика 883 К (560°С) наблюдали отклонение теплового потока в эндотермическом направлении. Подобное отклонение наблюдали в работе [23] и связывали с реакцией:

$$3K_2SiF_6 = 2K_3SiF_7 + SiF_{4(r)}.$$
(4)

Согласно (4), возможно образование  $K_3SiF_7$  с температурой плавления 1133 К [23]. Однако, тот же эффект возможно связан с реакцией термического разложения гексафторсиликата:

$$K_2 SiF_6 = 2KF + SiF_{4(r)}.$$
(5)

Несмотря на неопределенность механизма разложения соединения  $K_2SiF_6$ , по возрастанию ионного тока все же понятно, что продуктом разложения является  $SiF_4$ . Следует отметить, что потеря массы расплава не может быть полностью связана с реакциями разложения, заметный вклад при измерениях вносит образование паров. Пары оседают на холодных частях прибора, и их состав не может быть детектирован данной методикой.

Типичные данные ДСК и ТГ расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>, содержащего SiO<sub>2</sub>, представлены на рис. 4.

Температура ликвидуса расплава ([66.6KF–33.4KCl]–55KI)–10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–3SiO<sub>2</sub> составила 817 К (544°С). Введение SiO<sub>2</sub> повышает температуру ликвидуса расплавов KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. После добавления SiO<sub>2</sub> наблюдается увеличение потери массы, связанное с выделением SiF<sub>4</sub>, за счет взаимодействия диоксида кремния с фторидом



Рис. 4. Результаты анализа ДСК, ТГ расплава, мол. %: ([66.6KF-34.4KCl]-55Kl)-10K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-3SiO<sub>2</sub>.

калия [21]. Сопоставление полученных данных и данные [21] реакция взаимодействия SiO<sub>2</sub> может быть записана:

$$4KF + 3SiO_2 = 2K_2SiO_3 + SiF_4\uparrow.$$
 (6)

При температурах жидкого расплава реакция (6) протекает влево  $\Delta G$  при 873 К (550°С) составляет —686.363 кДж/моль.

Протекание реакции (6) подтверждается наличием пика фазы силиката калия на Raman спектрах.

Таким образом, ДСК и ТГ расплавов показывают, что растворенный  $K_2SiF_6$  в расплаве KF–KCl–KI– $K_2SiF_6$  разлагается с выделением тетрафторида кремния. Методом термогравиметрии расплава установлено, что добавка диоксида кремния приводит к дополнительному увеличению потери массы расплава за счет дополнительного выделения тетрафторида кремния через механизм образования силикатных структурных единиц, что подтверждается термодинамическими расчетами. Установлено, что добавка SiO<sub>2</sub> в расплав KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> приводит к увеличению потери массы после плавления. Однако, преобразование фторидно-иодидных структур во фторидные, по-видимому, происходит в состоянии твердого плава, что согласуется с данными квантово-химических расчетов.

#### выводы

На основании проведенных исследований может быть сформирован список группировок, являющийся результатом взаимодействий соединений кремния в расплавах  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6$  и  $KF-KCl-KI-K_2SiF_6-SiO_2$ , энергию связи и термическую устойчивость которых необходимо проверить, для того, чтобы определить механизмы взаимодействий. Такие группировки будут представлять собой:

$$-KF-KCl-KI-K_{2}SiF_{6}: [SiF_{7}]^{3-}; [SiF_{6}]^{2-}; [SiF_{4}I_{2}]^{2-}; [SiF_{3}I_{3}]^{2-}); \\ -KF-KCl-KI-K_{2}SiF_{6}-SiO_{2}: [SiF_{7}]^{3-}; [SiF_{6}]^{2-}; [SiF_{4}I_{2}]^{2-}; [SiF_{3}I_{3}]^{2-}); [SiO_{4}]^{4-}; \\ SiF_{6}-SiO_{2}: [SiF_{7}]^{3-}; [SiF_{6}]^{2-}; [SiF_{4}I_{2}]^{2-}; [SiF_{4}I_{2}]^{2-}; [SiF_{3}I_{3}]^{2-}); \\ SiO_{4}-SiO_{$$

 $[SiO_3F]^{3-}$ .

Однако исследования систем KF–KCl–KI, содержащих  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub>, показывают, что содержание фаз, включающих связи Si–I меньше предела определения метода рентгенофазового анализа. Показано, что при добавлении KI в системы KF–KCl, со-держащие  $K_2SiF_6$  и SiO<sub>2</sub>, сохраняется поле кристаллизации гептафорсиликата калия.

Установлено, что при перекристаллизации расплавов KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub>, KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> большая часть диоксида кремния кристаллизуется в виде силиката калия.

Выполнено исследование расплавов KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> методом синхронного термического анализа. Установлено, при температурах до 473 К наблюдаются фазовые переходы, вероятно связанные с преобразованием структур  $SiI_v F_v^{z-}$  в структуры, содержащие  $SiF_6^{2-}$ , что согласуется со сведениями о термической

устойчивости смешанных галогенидов кремния и с расчетами устойчивости группировок кремния (с применением квантово-химического подхода).

Таким образом, установлено, что в исследуемых системах йод не входит в состав комплекса кремния в расплавленном состоянии, а влияние на структуру осадков реализуется за счет изменения физико-химических свойств расплавов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00227.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rheni-um and iridium electrode from the NaCl-KCl-CsCl-IrCl<sub>3</sub> molten salts // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2018. 72. P. 263–269.
- 2. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon Electrodeposition in Water-Soluble KF-KCl Molten Salt: Optimization of Électrolysis Conditions at 923 K // J. Electrochem. Soc. 2016. 163. P. D95.
- Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. Electrochemical obtaining of fine SI films in KF– KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melts // Tstevn. Met. 2017. 11. P. 49–54.
   Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–445.
- 5. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // Nature Communications. 2019. 10. P. 5772.
- 6. Yasuda K., Maeda 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. 2016. 163. P. D95-D99.
- 7. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // Russian Metallurgy. 2019. 8. P. 830-834.
  - https://doi.org/10.1134/s0036029519080081
- 8. Sangster J.M., Pelton A.D. Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Their Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems. Special Report to the Phase Equilibria Program, Part D: The 60 Ternary Common-Ion Systems Involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I) //American Ceramic Soc. Westerville, Ohio. 1987. P. 2–181.
- 9. Khudorozhkova A., Isakov A., Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu. // J. Chem. Eng. Data 2020. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01161
- 10. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей М.: Наука, 1976.
- 11. Machado K., Zanghi D., Sarou-Kanian V., Cadars S., Burbano M., Salanne M., Bessada C. Study of NaF-AlF<sub>3</sub> Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory and NMR Measurements // J. Phys. Chem. C 2017. 121. № 19. P. 10289-10297.
- Vorob'ev A.S., Isakov A.V., Galashev A.Y., Zaikov Yu.P. DFT-based calculations of silicon com-plex structures in KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> melts // J. Serb. Chem. Soc. 2019. **84**. № 10. P. 1129–1142.
- 13. Vorob'ev A.S., Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Galashev A.E., Zaikov Y.P. Structure of MF-AlF<sub>3</sub>- $ZrO_2$  (M = K, Na, Li) ionic melts // J. Molecular Liquids. 2020. 299. P. 112241.
- 14. Vorob'ev A.S., Suzdal'tsev A.V., Galashev A.E. Binding Energies in the Molten M-Al-Zr-O-F Systems (M = Li, Na, K) // Russian Metallurgy. 2019.  $\mathbb{N}$  8. P. 781–786.
- 15. Shimizu H., Kume T., Kuroda T., Sasaki S., Fukuoka H., Yamanaka S. High-Pressure Raman study of iodine-doped silicon clathrate  $I_8Si_{44}I_2$  // Phus. Rev. B. 2003. 212102. P. 1–4.
- 16. ZaykovYu.P., Isakov A.V., Zakiryanova I.D, Chemezov O.V., RedkinA.A. Interaction between SiO<sub>2</sub> and a KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // J. Phys. Chem. B. 2014. **118**. № 6. P. 1584–1588.
- 17. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 3. М.: Мир, 1985.

- Frezzotti M.L., Tecce F., CasagliA. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // J. of Geochemical Exploration. 2012. 112. P. 1–20.
- Mysen B.O., Virgo D. Interaction Between Fluorine and Silica in Quenched Melts on the Joins SiO<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-NaF Determined by Raman Spectroscopy // Phys. Chem. Minerals. 1985.
   P. 77-85.
- Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // J. Non-Crystalline Solids. 2007. 353. P. 4029– 4042.
- 21. Чернов Р.В., Мошненко В.М. Изучение растворимости двуокиси кремния во фторидных расплавах щелочных металлов // Украинский химический журн. 1976. **42.** № 11. С. 1137–1139.

## INFLUENSE OF KI ADDITION ON THE INTERACTIONS IN KF-KCI CONTAINING K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> AND SiO<sub>2</sub>

## A. V. Isakov<sup>1</sup>, A. O. Khudorozhkova<sup>1</sup>, E. G. Vovkotrub<sup>1</sup>, A. S. Vorob'ev<sup>1</sup>, A. A. Red'kin<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of High Temperature Electrochemistry of Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

The interaction of KI with the KF-KCl-K2SiF6 and KF-KCl-K2SiF6-SiO2 salt systems was studied. The KF-KCl and KF-KCl-KI systems containing both K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and SiO<sub>2</sub> were studied by Raman spectroscopy. It was shown that the addition of KI to the KF-KCl-K2SiF6 and KF-KCl-K2SiF6-SiO2 melts leads to the appearance of groups containing Si-I bonds in the solid samples. It was established that a significant part of silicon dioxide from the KF-KCl-K\_2SiF\_6-SiO\_2 and KF-KCl-KI-K\_2SiF\_6-SiO\_2 melts crystallizes in the form of silicate structures characteristic of the  $K_2SiO_3$  phase ( $K_2O \cdot SiO_2$ ). The Raman spectroscopy data are consistent with the data of X-ray phase analysis of KF-KCl and KF-KCl-KI melts containing both K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and SiO<sub>2</sub>. It was found that the crystallization field of K<sub>3</sub>SiF<sub>7</sub> is retained when KI is added to the KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> melts. When KI is introduced into the melt, it is characteristic to precipitate it into a separate phase during crystallization. Low-intensity peaks corresponding to the crystallization of the α-SiO<sub>2</sub> phase were recorded for the KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> and KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> systems. The study of KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> melts by the method of synchronous thermal analysis was carried out. It was found that at temperatures up to 473 K, phase transitions are observed, which are probably associated with the

transformation of  $\text{SiI}_x F_y^{z-}$  structures into structures containing  $\text{SiF}_6^{2-}$ , which is consistent with information on the thermal stability of mixed silicon halide.

*Keywords:* potassium fluoride, potassium chloride, potassium iodide, siliceous melts, Raman spectroscopy, X-ray phase analysis, STA analysis

#### REFERENCES

- Huang Y., Bai S., Zhang H., Ye Y., Zhu L. Electrocrystallization of iridium on the graphite, rhenium and iridium electrode from the NaCl-KCl-CsCl-IrCl<sub>3</sub> molten salts // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2018. 72. P. 263–269.
- 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. P. D95.
- Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. Electrochemical obtaining of fine SI films in KF– KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melts // Tstevn. Met. 2017. 11. P. 49–54.
- 4. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdenie kremniya iz rasplava KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [Electrodeposition of silicon from KF-KCl-KI-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 441-445. [In Russian].
- Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // Nature Communications. 2019. 10. P. 5772.

- Yasuda K., Maeda 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. 2016. 163. P. D95–D99.
- 7. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // Russian Metallurgy. 2019. 8. P. 830–834.
- https://doi.org/10.1134/s0036029519080081
- Sangster J.M., Pelton A.D. Critical Coupled Evaluation of Phase Diagrams and Their Thermodynamic Properties of Binary and Ternary Alkali Salt Systems. Special Report to the Phase Equilibria Program, Part D: The 60 Ternary Common-Ion Systems Involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I) // American Ceramic Soc. Westerville, Ohio. 1987. P. 2–181.
- 9. Khudorozhkova A., Isakov A., Apisarov A., Redkin A., Zaikov Yu. // J. Chem. Eng. Data 2020. https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b01161
- Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsya metallov iz rasplavov soley [Electrocrystallization of metals from molten salt]. M. Nauka. 1976. [In Russian].
- 11. Machado K., Zanghi D., Sarou-Kanian V., Cadars S., Burbano M., Salanne M., Bessada C. Study of NaF–AlF<sub>3</sub> Melts by Coupling Molecular Dynamics, Density Functional Theory and NMR Measurements // J. Phys. Chem. C 2017. **121**. № 19. P. 10289–10297.
- Vorob'ev A.S., Isakov A.V., Galashev A.Y., Zaikov Yu.P. DFT-based calculations of silicon complex structures in KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> and KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>-SiO<sub>2</sub> melts // J. Serb. Chem. Soc. 2019. 84. № 10. P. 1129–1142.
- Vorob'ev, A.S., Suzdaltsev, A.V., Pershin, P.S., Galashev, A.E., Zaikov, Y.P. Structure of MF– AlF<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub> (M = K, Na, Li) ionic melts // J. Molecular Liquids. 2020. 299. P. 112241.
- 14. Vorob'ev A.S., Suzdal'tsev A.V., Galashev A.E. Binding Energies in the Molten M–Al–Zr–O–F Systems (M = Li, Na, K) // Russian Metallurgy. 2019. № 8. P. 781–786.
- Shimizu H., Kume T., Kuroda T., Sasaki S., Fukuoka H., Yamanaka S. High-Pressure Raman study of iodine-doped silicon clathrate I<sub>8</sub>Si<sub>44</sub>I<sub>2</sub> // Phus. Rev. B. 2003. 212102. P. 1–4.
- 16. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Zakiryanova I.D., Chemezov O.V., RedkinA.A. Interaction between SiO<sub>2</sub> and a KF-KCl-K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // J. Phys. Chem. B. 2014. **118**. № 6. P. 1584–1588.
- 17. Brauer G. Rukovodstvo po neorganicheskomy sintezu [Guide to inorganic synthesis], Vol. 3. M.: Mir. 1985. [In Russian].
- Frezzotti M.L., Tecce F., CasagliA. Raman spectroscopy for fluid inclusion analysis // J. of Geochemical Exploration. 2012. 112. P. 1–20.
- Mysen B.O., Virgo D. Interaction Between Fluorine and Silica in Quenched Melts on the Joins SiO<sub>2</sub>-AlF<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub>-NaF Determined by Raman Spectroscopy // Phys. Chem. Minerals. 1985.
   P. 77-85.
- Malfait W.J., Zakaznova-Herzog V.P., Halter W.E. Quantitative Raman spectroscopy: High-temperature speciation of potassium silicate melts // J. Non-Crystalline Solids. 2007. 353. P. 4029– 4042.
- 21. Chernov R.V., Moshnenko V.M. Izuchenie rastvorimosty dvuokisi kremniya vo phtoridach schelochnych metallov [Study of the solubility of silicon dioxide in fluoride melts of alkali metals] // Ukr. Chem. J. 1976. 42. № 11. P. 1137–1139. [In Russian].

УДК 620.22

# ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ ЛЕГИРОВАНИИ В КОМПОЗИЦИИ Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C

© 2021 г. Ф. Р. Капсаламова<sup>*a*, \*</sup>, С. А. Красиков<sup>*b*, \*\*</sup>, В. В. Журавлев<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Казахстанско-Британский технический университет, Алматы, Казахстан <sup>b</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия \*e-mail: faridakapsalamova@gmail.com \*\*e-mail: sankr@mail.ru

> Поступила в редакцию 20.07.2020 г. После доработки 12.08.2020 г. Принята к публикации 20.08.2020 г.

В представленной работе осуществлен процесс механохимического легирования смеси порошков Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C в планетарной мельнице МПП-2-1К при продолжительности до 15 мин в целях изучения возможности получения наплавочного порошка для газопламенной наплавки. Для установления особенностей химического взаимодействия при механохимическом легировании между компонентами шихты, последовательности и характера формирования фазового состава гранулированных композиций проведен рентгенофазовый анализ порошкового материала на дифрактометре D8 ADVANCE "BrukerElementalGmbH". Морфологию гранул после МХЛ проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (РЭМ) JEOLJXA-8230. Для определения температуры плавления полученной композиции проведен термогравиметрический анализ на синхронном термическом анализаторе ТГ-ДТА/ДСК с квадрупольным масс-спектрометром: STA 449 F3 Jupiter "NETZSCH". Результаты исследования показали, что в порошковой композиции Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-С при механоактивации происходит формирование, как стабильных, так и метастабильных фаз. Выявлено, что уже после 1 мин механохимического легирования образуются многочисленные новые фазы и к 15 мин формируется многофазная система, включающая интерметаллиды (Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>, Cr<sub>1.07</sub>Fe<sub>18.93</sub> и т.п.), карбиды (Fe<sub>3</sub>C, Cr<sub>15.58</sub>Fe<sub>7.42</sub>C<sub>6</sub> и т.п.), бориды (Ni<sub>75</sub>Si<sub>24</sub>B<sub>0.04</sub> и т.п.) и силициды (Ni<sub>0.92</sub>Si<sub>0.08</sub>, Сr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). Главной причиной фазообразования при механохимическом легировании является воздействие ударов мелющих тел (шаров), в результате чего осуществляется пластическая деформация частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся ювенильным поверхностям, сопровождающаяся экзотермическими эффектами с формированием промежуточных жидких фаз. В результате резко возрастает контактная поверхность реагентов и образуются композиционные частицы. В течение ударного воздействия протекают сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузия компонентов, фазо- и структурообразование.

*Ключевые слова:* взаимодействия, превращения, механохимическое легирование, наплавочный порошок, энергонапряжения

DOI: 10.31857/S0235010621010060

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Наиболее острая проблема машиностроительной отрасли — это отсутствие мощностей по производству компонентной базы, адекватной линейкам существующей техники. В связи с этим в ремонтном производстве наблюдается большая потребность в новых наплавочных материалах [1], которые отличаются от их традиционных видов возможностью нанесения тонкослойных упрочняющих покрытий без оплавления основного металла. Современная наука для получения порошковых материалов, упрочняющих и восстанавливающих изношенные детали техники показывает перспективность метода механохимического легирования (МХЛ), имеющего существенные технико-экономические преимущества, а также возможность регулирования состава, что позволяет повысить физико-механические свойства покрытий. При этом в локальных микрообъемах твердого тела возникают внутренние напряжения, основными характеристиками релаксации которых являются — выделение тепла, образование промежуточных жидких фаз с формированием новой поверхности, сопровождающееся возбуждением и ускорением химической реакции [2], последующее зарождение, размножение и миграция дефектов кристаллического строения.

Краткий анализ [3—9] показывает, что, сложность процессов, протекающих при механическом воздействии на многокомпонентные композиции, не позволяла до настоящего времени разработать общую теорию механохимических превращений. Такая ситуация препятствует широкому применению экономичных и эффективных методов МХЛ и созданию на их основе новых материалов и технологий. Дальнейшее развитие указанного направления науки и техники невозможно без проведения новых исследований.

Цель настоящей работы заключалась в изучении стадий процесса механохимического легирования при взаимодействии смеси порошков Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основой для подбора исходных компонентов нового наплавочного материала на основе железа выбран наплавочный порошок марки ПГ-Ж14 (ТУ 19-4206-139-86), предназначенный для восстановления деталей методом газотермического напыления и наплавки [10].

Процесс механохимического легирования осуществлялся с использованием смеси порошков железа (ПЛ-Г4Д2МРВ) – 36–40%, никеля (A-2) – 30–35%, хрома (Х99Н2) – 15–18%, меди (ПМС-1) – 3–5%, кремния (КР-ОО) – 3–5%, бора (лигатура NiB15) – 2.5–4%; углерода (технического) – 0.6–1.0%, в планетарной мельнице МПП-2-1К (мощность 11 кВт, скорость вращения водила 370 об./мин) в атмосфере воздуха при продолжительности обработки до 15 мин. Дальнейшее увеличение времени механического воздействия приводит к интенсивному уменьшению размера частиц до наноразмеров, которое не желательно для наплавочного материала при конгломерировании из-за возможности загрязнения поверхности частиц. Выбор промежутков времени для отбора проб обусловлен с учетом не допущения возгорания продукта в результате экзотермических реакций.

Для выявления последовательностей взаимодействия при МХЛ между компонентами шихты и формирования новых фаз в гранулированных композициях проводился рентгенофазовый анализ (РФА) продуктов механохимического синтеза в системе Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C с использованием дифрактометра D8 ADVANCE "BrukerElementalGmbH" (Cu- $K_{\alpha}$ , напряжение на трубке 40/40).

Морфологию гранул после МХЛ проводили на сканирующем (растровом) электронном микроскопе (РЭМ) JEOLJXA-8230 при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе электронного пучка до 100 нА.

Для определения температуры плавления полученной композиции при продолжительности МХЛ 15 мин проведен термогравиметрический анализ на синхронном термическом анализаторе ТГ-ДТА/ДСК с квадрупольным масс-спектрометром: STA 449 F3 Jupiter "NETZSCH".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Система Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C исследовалась при режимах времени размола: 1, 5, 10, 15 мин. Результаты исследований представлены в табл. 1–4, где показаны изменения фазового состава исходного порошка в течение процесса МХЛ.

Как следует из данных рентгенофазового анализа (табл. 1) в композиции имеет место появление новых фаз уже после 1 мин МХЛ, которое вероятно обусловлено локальным выделением тепла, способствующим ускорению диффузии реагентов и образованию вязко-пластичного состояния, появлением промежуточных жидких продуктов. В начальный период процесса легирующие элементы начинают растворяться в решетке  $\alpha$ -железа. Это объясняется тем, что, например, Ni, Cu, Cr образуют с железом твердые растворы замещения. По-видимому, первым растворяется никель (a = 0.3524 нм, радиус атома – 0.125 нм), который имеет наиболее близкий атомный радиус к железу (0.125 нм), затем ассимилируются хром (a = 0.2885 нм, радиус атома – 0.128 нм) и медь (a = 0.3615 нм, радиус атома – 0.128 нм) и т.д. [11]. В этот период, в виду малого време-

Название соединения	Формула	Угол 20, град	<i>d</i> , Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %	
Никель	Ni	26.565	3.3527	721	24.7	
Борид никеля	NiB	32.821	2.7266	752	25.7	
Графит-2Н	С	38.927	2.3118	821	28.1	
ХромНикель	Cr <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	44.538	2.0327	2922	100	
ХромЖелезо	Cr <sub>0.7</sub> Fe <sub>0.3</sub>	45.167	2.0059	955	32.7	
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.673	1.9848	695	23.8	
Камасит, син.	Fe <sub>10.8</sub> Ni	45.931	1.9742	670	22.9	
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub>	47.345	1.9185	695	23.8	
ХромЖелезо	Cr <sub>0.053</sub> Fe <sub>0.947</sub>	48.17	1.8876	741	25.3	
ХромЖелезо	Cr <sub>1.07</sub> Fe <sub>18.93</sub>	49.246	1.8488	715	24.5	
Железо	Fe	51.89	1.7606	1122	38.4	
ХромЖелезо	CrFe <sub>4</sub>	52.593	1.7388	712	24.4	
ХромНикель	Cr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub>	54.306	1.6879	684	23.4	
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub>	58.736	1.5707	682	23.3	
Хром	Cr	64.39	1.4457	711	24.3	
ХромНикель	CrNi <sub>3</sub>	64.687	1.4398	740	25.3	
Аваруит, син.	FeNi <sub>3</sub>	65.097	1.4318	794	27.2	
Хром	Cr	67.567	1.3853	715	24.5	
Исовит ферриан, син.	Cr <sub>15.58</sub> Fe <sub>7.42</sub> C <sub>6</sub>	68.179	1.3743	703	24.1	
Когенита, син.	Fe <sub>3</sub> C	68.546	1.3679	695	23.8	
НикельКремний	Ni <sub>0.92</sub> Si <sub>0.08</sub>	72.699	1.2996	709	24.3	
ХромКремний	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	73.582	1.2862	716	24.5	
НикельКремний	Ni <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	76.478	1.2445	903	30.9	
НикельКремний	Ni <sub>3</sub> Si	78.38	1.219	714	24.4	
ХромБор	Cr <sub>3</sub> B <sub>4</sub>	82.354	1.17	845	28.9	
НикельКремнийБор	Ni <sub>9.2</sub> Si <sub>4</sub> B <sub>2</sub>	86.944	1.1196	695	23.8	

Таблица 1. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 1 мин

Название соединения	Формула	Угол 20, град	d, Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %
Борид никеля	NiB	32.827	2.7261	686	26.8
ХромНикель	Cr <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	38.939	2.3111	788	30.7
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.565	2.0315	2563	100
Камасит, син.	Fe <sub>10.8</sub> Ni	44.656	2.0276	2253	87.9
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub>	45.188	2.005	888	34.7
ХромЖелезо	Cr <sub>0.053</sub> Fe <sub>0.947</sub>	47.844	1.8997	720	28.1
ХромЖелезо	Cr <sub>1.07</sub> Fe <sub>18.93</sub>	48.148	1.8884	785	30.6
Железо	Fe	51.162	1.784	736	28.7
ХромЖелезо	CrFe <sub>4</sub>	51.906	1.7601	1060	41.3
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub>	53.873	1.7004	699	27.3
ХромНикель	Cr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub>	61.726	1.5016	721	28.1
Хром, син.	Cr	62.064	1.4942	718	28
Хром	Cr	63.685	1.4601	740	28.9
Исовит ферриан, син.	Cr <sub>15.58</sub> Fe <sub>7.42</sub> C <sub>6</sub>	63.981	1.454	754	29.4
Когенита, син.	Fe <sub>3</sub> C	64.408	1.4454	767	29.9
НикельКремний	Ni <sub>0.92</sub> Si <sub>0.08</sub>	65.022	1.4332	832	32.5
ХромКремний	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	67.435	1.3877	734	28.6
КремнийНикель	Ni <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	67.786	1.3814	749	29.2
НикельКремний	Ni <sub>3</sub> Si	68.036	1.3769	754	29.4
КремнийХром	Cr <sub>9.1</sub> Si <sub>0.9</sub>	69.063	1.3589	758	29.6
КремнийНикель	Ni <sub>3.04</sub> Si <sub>0.96</sub>	70.816	1.3295	769	30
НикельКремнийБор	Ni <sub>75</sub> Si <sub>24</sub> B <sub>0.04</sub>	72.096	1.309	759	29.6
ЖелезоКремний	Fe <sub>0.905</sub> Si <sub>0.095</sub>	72.904	1.2965	758	29.6
Тонгбайт, син.	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	76.41	1.2455	899	35.1

Таблица 2. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 5 мин

ни МХЛ и, соответственно, недостаточного количества подведенной энергии, наблюдается только начальная стадия образования твердого раствора. При этом, вследствие проведения механохимического легирования в среде атмосферного воздуха, на активированных поверхностях исходных компонентов обнаружены оксидные соединения железа в виде  $Fe_2O_3$ .

С ростом продолжительности механоактивации до 5 мин (табл. 2) обнаружено небольшое уширение линий рефлексов выявленных соединений, что, видимо, связано с интенсивным диспергированием частиц порошков, сопровождающимся возникновением многочисленных промежуточных жидких фаз. Основанием для такого предположения являются известные литературные сведения [2], согласно которым "при обработке порошковых смесей в механореакторе имеют место разнообразные физикохимические процессы, основными из которых являются диффузия и взаимодействие между компонентами, вызывающее образование новых фаз. При этом определяющую роль в фазообразовании играет диффузия, активация которой связана с генерацией неравновесных дефектов и тепловым эффектом, обусловленных пластической деформацией".

Название соединения	Формула	Угол 20, град	d, Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %	
Никель	Ni	26.574	3.3517	597	25.9	
Борид никеля	NiB	32.813	2.7272	661	28.7	
Графит-2Н	С	38.9	2.3133	782	33.9	
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	44.539	2.0327	2307	100	
ХромНикель	Cr <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	44.635	2.0285	2032	88.1	
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub>	45.094	2.0089	828	35.9	
Камасит, син.	Fe <sub>10.8</sub> Ni	48.185	1.887	703	30.5	
ХромЖелезо	Cr <sub>1.07</sub> Fe <sub>18.93</sub>	49.681	1.8336	655	28.4	
ХромНикель	Cr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub>	51.83	1.7626	1006	43.6	
ХромЖелезо	Cr <sub>0.053</sub> Fe <sub>0.947</sub>	52.731	1.7345	671	29.1	
ХромЖелезо	CrFe <sub>4</sub>	53.316	1.7169	659	28.6	
Железо	Fe	56.191	1.6357	699	30.3	
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub>	60.342	1.5327	704	30.5	
Хром, син.	Cr	62.555	1.4837	723	31.3	
ХромНикель	CrNi <sub>3</sub>	63.144	1.4712	691	29.9	
Аваруит, син.	FeNi <sub>3</sub>	65.031	1.433	770	33.4	
Исовит ферриан, син.	$Cr_{15.58}Fe_{7.42}C_6$	68.36	1.3711	705	30.6	
Когенита, син.	Fe <sub>3</sub> C	68.735	1.3646	722	31.3	
НикельКремний	Ni <sub>0.92</sub> Si <sub>0.08</sub>	72.182	1.3077	657	28.5	
ХромКремний	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	73.672	1.2848	713	30.9	
КремнийНикель	Ni <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	76.405	1.2456	830	36	
НикельКремний	Ni <sub>3</sub> Si	78.401	1.2188	695	30.1	
КремнийХром	Cr <sub>9.1</sub> Si <sub>0.9</sub>	82.26	1.1711	892	38.7	
КремнийНикель	Ni <sub>3.04</sub> Si <sub>0.96</sub>	82.661	1.1664	767	33.3	
НикельБорКремний	$Ni_{75}Si_{24}B_{0.04}$	86.047	1.129	714	30.9	

Таблица 3. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 10 мин

При отборе проб в указанных промежутках времени агрегатное состояние всегда оставалось твердым. Однако из данных термического анализа конечных продуктов (рис. 1) видно, что расплавление начинается при температуре 1035.2°С и кривая ДТА показала 4 пика (1153.8, 1216.9, 1225.0°С), которые указывают на гетерофазность системы. При протекании фазовых превращений исходных компонентов возможно сосуществование неравновесных промежуточных жидких фаз [12] с меньшими температурами плавления (Ni<sub>3.04</sub>Si<sub>0.96</sub> –  $T_{пл} \sim 1165$ °C, Cr<sub>9.1</sub>Si<sub>0.9</sub> –  $T_{пл} \sim 1680 \pm 20$ °C, Ni<sub>0.98</sub>C<sub>0.02</sub> –  $T_{пл} \sim 1057 \pm 20$ °C, Ni<sub>75</sub>Si<sub>24</sub>B<sub>0.04</sub> и Fe<sub>0.905</sub>Si<sub>0.095</sub> –  $T_{пл} \sim 1410$ °C), образование которых объясняется возникновением высоких локальных температур и давлений в местах контакта при соударении частиц и мелющих тел, приводящих к плавлению частиц элементов.

Данные табл. 3 показывают, что с увеличением времени механохимического легирования до 10 мин количество нерастворившихся компонентов продолжает снижаться и, одновременно появляются новые фазы ( $Cr_3C_2$ ,  $Cr_{23}C_6$  и т.п.), что связано с образованием в порошке железа больше областей, обогащенных легирующими элементами. Термодинамический анализ процесса показывает, что адиабатический разогрев в дан-



Рис. 1. Результат термического анализа композиционного порошка Fe-Ni-Cr-Cu-Si-B-C.

ной системе весьма мал  $\Delta T_{ad} \sim 5$  К и обусловлен образованием небольшого количества карбидов хрома. В композиции Fe–Cr имеется только  $\alpha$ -твердый раствор, а в равновесном состоянии упрочняющей фазой может быть малое количество Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> [2, 13]. В тройной системе Fe–Cr–Ni, ниже 923 К возможно существование двухфазной области  $\alpha$  (ОЦК-твердый раствор на основе Fe) и  $\gamma$  (ГЦК). В бинарной системе Fe–Ni при  $T_{ad} = 303$  К имеется  $\alpha$ -фаза и небольшое количество FeNi<sub>3</sub>.

После 15 мин МХЛ (табл. 4) наблюдаются очевидные изменения интенсивностей пиков, что, видимо, связано с почти полным растворением легирующих элементов в решетке α-железа. Однако из-за сравнительного короткого времени легирования и количества подведенной энергии этого вероятно недостаточно для образования данной системе твердого раствора и, соответственно, перестройки решетки ОЦК в ГЦК. Широкая площадь рефлексов дифрактограммы указывают на сильное искажение кристаллической решетки элементов и соединений, что показывает растворение компонентов друг в друге, которое сопровождается кратковременным локальным разогревом материалов до очень высоких температур, расплавлением легкоплавких фаз и протеканием интенсивных реакций взаимодействия компонентов [14].

В представленных результатах рентгенофазового анализа не обнаружены медь и ее соединения. Отсутствие Си в рефлексах объясняется тем, что точность количественной оценки фаз в РФА составляет около 5%. Поэтому часть меди, не обозначенная на дифрактограммах вследствие ее малого количества, может быть растворена, например, в соединениях железа и никеля.

Обработка порошковых смесей в механореакторе параллельно способствует разрушению частиц и сварки осколков, вызывающих формирование гранулированной композиции и их рост (рис. 2a). На определенном этапе обработки между разрушением и сваркой наступает динамическое равновесие, стабилизирующее размер гранул (рис. 2a).

Таким образом, главной причиной фазообразования при МХЛ является то, что под воздействием ударов мелющих тел (шаров) осуществляется пластическая деформация

Название соединения	Формула	Угол 20, град	d, Å	Интенсивность, число	Интенсивность, %	
Борид никеля	NiB	32.869	2.7227	830	36.6	
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.98	2.3087	848	37.4	
Никель	Ni	44.524	2.0333	2265	100	
Железо	Fe	44.654	2.0277	2472	99.1	
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.95</sub> Ni <sub>0.05</sub>	45.07	2.0099	988	43.6	
ХромЖелезо	Cr <sub>1.07</sub> Fe <sub>18.93</sub>	47.925	1.8966	834	36.8	
ХромЖелезо	Cr <sub>0.053</sub> Fe <sub>0.947</sub>	51.846	1.7621	1038	45.8	
ХромНикель	Cr <sub>0.8</sub> Ni <sub>0.2</sub>	52.33	1.7469	816	36	
ХромНикель	Cr <sub>0.1</sub> Ni <sub>0.9</sub>	52.648	1.7371	810	35.8	
Камасит, син.	Fe <sub>10.8</sub> Ni	54.465	1.6833	786	34.7	
ХромЖелезо	CrFe <sub>4</sub>	58.876	1.5673	824	36.4	
ЖелезоНикель	Fe <sub>0.7</sub> Ni <sub>0.3</sub>	64.967	1.4343	921	40.7	
Хром, син.	Cr	68.309	1.372	811	35.8	
Исовит ферриан, син.	Cr <sub>15.58</sub> Fe <sub>7.42</sub> C <sub>6</sub>	69.691	1.3482	790	34.9	
Когенита, син.	Fe <sub>3</sub> C	73.223	1.2916	773	34.1	
НикельКремний	Ni <sub>0.92</sub> Si <sub>0.08</sub>	75.887	1.2528	832	36.7	
ХромКремний	Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	76.398	1.2456	895	39.5	
НикельКремний	Ni <sub>17</sub> Si <sub>3</sub>	76.717	1.2413	860	38	
НикельКремний	Ni <sub>3</sub> Si	78.921	1.212	787	34.8	
КремнийХром	Cr <sub>9.1</sub> Si <sub>0.9</sub>	79.508	1.2046	791	34.9	
КремнийНикель	Ni <sub>3.04</sub> Si <sub>0.96</sub>	82.329	1.1703	1005	44.4	
НикельБорКремний	Ni <sub>75</sub> Si <sub>24</sub> B <sub>0.04</sub>	86.427	1.125	781	34.5	
Железо	Fe <sub>0.905</sub> Si <sub>0.095</sub>	86.851	1.1206	808	35.7	

Таблица 4. Фазовый состав композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, подвергнутой механическому легированию в течение 15 мин

частиц исходных компонентов, их разрушение и сварка по образующимся свежим поверхностям. В результате резко возрастает контактная поверхность реагентов и образуются комбинации композиционных частиц. При ударе типа "шар-частица (или



**Рис. 2.** Морфология порошка системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C после механического легирования, длительностью *a*) 1;  $\delta$ ) 15 мин (×1000).

группа спрессованных частиц)—шар" или "шар—частица—стенка" из-за диссипации энергии пластической деформации происходит кратковременный (за время  $\sim 10^{-4}$  с) локальный адиабатический разогрев с последующим относительно медленным ( $\sim 10^{-2}$ — $10^{-1}$  с) охлаждением до окружающей температуры за счет кондуктивного теплоотвода [2, 13]. За время удара протекают сложные и малоизученные процессы химического взаимодействия, диффузии, фазо- и структурообразования, сопровождающиеся экзотермическим эффектом.

При увеличении мощности механического воздействия происходит постепенный переход от релаксации по тепловым процессам к превращениям, связанным с накоплением дефектов кристаллического строения, разрушением и химическим взаимодействием. При этом механизм инициирования химических реакций может быть различным. Тепловой фактор может оказывать существенное влияние в ситуациях, где возможны экзотермические реакции. В таких системах реакционное механическое легирование может протекать как в режиме постепенного взаимодействия реагентов (когда доля конечных продуктов синтеза постепенно увеличивается со временем), так и в режиме горения (СВС) – когда при достижении некоторого времени, зависящего от состава системы и условий размола, происходит быстрое и почти полное реагирование (по типу СВС) практически одновременно во всем объеме реактора [2]. Как известно [15], кинетика процесса связана с образованием и ростом новых фаз и предполагает массоперенос на атомном уровне. Например, известны концепции [16, 17] деформационного и диффузионного перемешивания при МХЛ. Первая превалирует на начальной стадии, когда сдвиговая деформация приводит в контакт свежие поверхности. Определяющую роль в фазообразовании играет диффузия. Ускорение диффузии при МХЛ связано с генерацией неравновесных дефектов и термическим эффектом при пластической деформации. Существенный вклад может вносить локальный разогрев с образованием промежуточных жидких фаз при протекании экзотермических реакций.

Ускоренная диффузия и высокая концентрация дефектов приводят к формированию, наряду со стабильными, метастабильных фаз, например, пересыщенных твердых растворов, промежуточных соединений [2, с. 91]. Параметры решеток и формулы из результатов рентгенофазового анализа наглядно доказывают существование этих фаз.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что при механо-химическом легировании порошковой композиции системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C, происходит формирование, как стабильных, так и метастабильных фаз. Выявлено, что при легировании с продолжительностью от 1 до 15 минут формируются композиции, включающие промежуточные жидкие фазы, интерметаллиды (Fe<sub>10.8</sub>Ni, CrFe<sub>4</sub> и др.), карбиды (Fe<sub>3</sub>C, Cr<sub>15.58</sub>Fe<sub>7.42</sub>C<sub>6</sub> и др.), бориды (Ni<sub>75</sub>Si<sub>24</sub>B<sub>0.04</sub> и др.) и силициды (Ni<sub>17</sub>Si<sub>3</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>), что указывает на сложность и много стадийность процесса МХЛ в исследованной системе. Увеличение продолжительности стадии измельчения и более тонкое диспергирование компонентов при обработке в планетарной мельнице активизируют механохимические реакции, приближающие систему к термодинамически стабильному состоянию.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Ильиных С.А., Гельчинский Б.Р. Теоретическое и экспериментальное исследование самофлюсующихся материалов на основе никеля // Расплавы. 2020. № 1. С. 87–97.
- 2. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Закономерности формирования фазового состава, структуры и свойств механически легированных материалов. Могилев: БРУ, 2016.

- 3. Huang B., Hishinuma Y., Noto H., Muroga T. Mechanochemical processing of Cu-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy by MA-HIP for heat sink materials application // Fusion Engineering and Design. 2019. **140**. P. 33–40.
- Chen H., Zhou D.M., Cai L., Wang Y.Y., Yu K. Characterization and Formation Mechanism of Ni<sub>3</sub>Si–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Prepared by Mechanochemical Reduction Method // Metals and Materials International. 2020. 26. № 2. P. 230–239.
- Zadorozhnyy V., Berdonosova E., Gammer C., Eckert J., Zadorozhnyy M., Bazlov A., Zheleznyi M., Kaloshkin S., Klyamkin S. Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe)<sub>100 - x</sub>Ni<sub>x</sub> alloys // J. Alloys and Compounds. 2019. **796**. P. 42–46.
- Ovalı D., Ağaoğulları D., Öveçoğlu M.L. Room-temperature synthesis of tungsten silicide powders using various initial systems // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. 82. P. 58–68.
- 7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001. 46. № 1–2. P. 1–184.
- 8. Sahu J.N., Sasikumar C. Evaluation of microstructure due to addition of carbon in Ni–Cr–Mo steel mechanically through surface mechanochemical case carburizing treatment (SMCT) // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2019. **72**. № 1. P. 55–63.
- Sahu J.N., Sasikumar C. Development of hard and wear resistant surface coating on Ni-Cr-Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT) // J. Materials Processing Technology. 2019. 263. P. 285–295.
- 10. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф. Критерии выбора легирующих компонентов и базовых композиций для производства механически легированных дисперсно-упрочненных материалов на основе металлов // Наука и техника. 2016. **15**. № 3. С. 173–182.
- Равдель А.А., Пономарева А.М. Краткий справочник физико-химических величин. 9-е изд. СПб.: Спец. лит-ра, 1998.
- 12. Ефимов А.И. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983.
- 13. Ловшенко Г.Ф., Ловшенко Ф.Г. Термодинамическое моделирование фазовых превращений при реакционном механическом легировании композиций на основе железа и никеля // Вестник Белорусско-Российского университета. 2006. 4. № 13. С. 109–117.
- 14. Butyagin P. Mechanochemical synthesis: mechanical and chemical factors // J. Materials Synthesis and Processing. 2000. 8. № 3/4. P. 205–211.
- 15. Синёва С.И., Старых Р.В., Новожилова О.С., Васильева А.А., Гольдвирт Д.К. Исследование строения и свойств сплавов системы Fe−Ni−Co−(Cu, Cr) с использованием комплекса экспериментальных методов // Расплавы. 2019. № 1. С. 7–11.
- Кузьмич Ю.В., Колесникова И.Т., Серба В.И., Фрейдин Б.М. Механическое легирование. М.: Наука, 2005.
- 17. Штремель М.А. Об участии диффузии в процессах механического легирования // Металловедение и термическая обработка металлов. 2002. № 8. С. 10–12.
- 18. Courtney T.H., Lee J.K. Cyclical phase transformations and dynamic equilibrium in mechanical alloying // Philosophical Magazine. 2005. 85. № 2–3. P. 153–170.

## THE SPECIFIC FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS DURING MECHANOCHEMICAL ALLOYING IN THE Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C COMPOSITE

# F. R. Kapsalamova<sup>1</sup>, S. A. Krasikov<sup>2</sup>, V. V. Zhuravlev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Kazakh-British Technical University, Almaty, Kazakhstan <sup>2</sup>Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

In the presented work, the process of mechanochemical alloying of a mixture of Fe, Ni, Cr, Cu, Si, B, C powders in an MPP-2-1K planetary mill with a duration of up to 15 min is carried out in order to study the possibility of obtaining a surfacing powder for flame surfacing. To establish the features of the chemical interaction during mechanochemical alloying between the components of the charge, the sequence and nature of the formation of the phase composition of granular compositions, an X-ray phase analysis of the powder material was carried out on a D8 ADVANCE "Bruker Elemental GmbH" diffractometer. The morphology of granules after MCL was carried out on a JEOLJXA-8230 scanning (raster) electron microscope (SEM). To determine the melting point of the obtained composition, thermogravimetric analysis was carried out on a synchronous thermal analyzer TG-DTA/DSC with a

quadrupole mass spectrometer: STA 449 F3 Jupiter® "NETZSCH". The results of the study showed that in the Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C powder composition during mechanical activation, both stable and metastable phases are formed. It was revealed that already after 1 min of mechanochemical alloying, numerous new phases are formed, and by 15 min a multiphase system is formed, including intermetallic compounds (Fe<sub>0.95</sub>Ni<sub>0.05</sub>, Cr<sub>1.07</sub>Fe<sub>18.93</sub>, etc.), carbides (Fe<sub>3</sub>C, Cr<sub>15.58</sub>Fe<sub>7.42</sub>C<sub>6</sub>, etc.), borides (Ni<sub>75</sub>Si<sub>24</sub>B<sub>0.04</sub>, etc.) and silicides (Ni<sub>0.92</sub>Si<sub>0.08</sub>, Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>). The main reason for the phase formation during mechanochemical alloying is the impact of the initial components, their destruction and welding along the formed juvenile surfaces, accompanied by exothermic effects with the formation of intermediate liquid phases, is carried out. As a result, the contact surface of the reagents sharply increases and composite particles are formed. During the impact, complex and poorly studied processes of chemical interaction, diffusion of components, phase and structure formation occur.

*Keywords:* interactions, transformations, mechanochemical alloying, surfacing powder, energy stresses

### REFERENCES

- 1. Krivorogovs A.S., Il'inyh N.I., Il'inyh S.A., Gel'chinskyi B.R. Teoreticheskoe I eksperimental'noe issledovanie samoflyusuyushihsya materialov na osnove nikelya [Theoretical and experimental study of self-fluxing nickel-based materials] // Rasplavy. 2020. № 1. P. 87–97. [In Russian].
- Lovshenko F.G., Lovshenko G.F. Zakonomernosti formirovaniya fazovogo sostava, struktury i svoystv mekhanicheski legirovannyh materialov [Regularities of the formation of phase composition, structure and properties of mechanically alloyed materials]. Mogilev: BRU, 2016. [In Russian].
- 3. Huang B., Hishinuma Y., Noto H., Muroga T. Mechanochemical processing of Cu-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloy by MA-HIP for heat sink materials application // Fusion Engineering and Design. 2019. **140**. P. 33–40.
- Chen H., Zhou D.M., Cai L., Wang Y.Y., Yu K. Characterization and Formation Mechanism of Ni<sub>3</sub>Si–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocomposite Prepared by Mechanochemical Reduction Method // Metals and Materials International. 2020. 26. № 2. P. 230–239.
- Zadorozhnyy V., Berdonosova E., Gammer C., Eckert J., Zadorozhnyy M., Bazlov A., Zheleznyi M., Kaloshkin S., Klyamkin S. Mechanochemical synthesis and hydrogenation behavior of (TiFe)<sub>100 - x</sub>Ni<sub>x</sub> alloys // J. Alloys and Compounds. 2019. **796**. P. 42–46.
- Ovalı D., Ağaoğulları D., Öveçoğlu M.L. Room-temperature synthesis of tungsten silicide powders using various initial systems // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. 82. P. 58–68.
- 7. Suryanarayana C. Mechanical alloying and milling // Progress in Materials Science. 2001. 46. № 1–2. P. 1–184.
- 8. Sahu J.N., Sasikumar C. Evaluation of microstructure due to addition of carbon in Ni–Cr–Mo steel mechanically through surface mechanochemical case carburizing treatment (SMCT) // Transactions of the Indian Institute of Metals. 2019. **72**. № 1. P. 55–63.
- Sahu J.N., Sasikumar C. Development of hard and wear resistant surface coating on Ni–Cr–Mo steel by surface mechano-chemical carburization treatment (SMCT) // J. Materials Processing Technology. 2019. 263. P. 285–295.
- 10. Lovshenko F.G., Lovshenko G.F. Kriterii vybora legiruyushchikh komponentov i bazovykh kompozitsiy dlya proizvodstva mekhanicheski legirovannykh dispersno-uprochnennykh materialov na osnove metallov [Criteria for the selection of alloying components and basic compositions for the production of mechanically alloyed dispersion-hardened materials based on metals] // Nauka i tekhnika. 2016. **15**. № 3. P. 173–182. [In Russian].
- 11. Ravdel' A.A., Pnomareva A.M. Kratkiy spravochnik fiziko-khimicheskih velichin [A quick reference book of physical and chemical quantities]. SPb.: Spec. Lit-ra 1998. [In Russian].
- Yefimov A.I. Svoystva neorganicheskikh soyedineniy. Spravochnik. [Properties of inorganic compounds. Directory]. L.: Khimiya, 1983. [In Russian].
- 13. Lovshenko G.F., Lovshenko F.G. Termodinamicheskoe modelirovanie fazovykh prevrasheniy pri reakcionnom mekhanicheskom legirovanii kompoziciy na osnove zheleza I nikelya [Thermody-namic modeling of phase transformations during mechanical reaction alloying of compositions based on iron and nickel] // Vestnik Belorussko-Rossiyskogo universiteta. 2006. 4. № 13. P. 109–117. [In Russian].

- 14. Butyagin P. Mechanochemical synthesis: mechanical and chemical factors // J. Materials Synthesis and Processing. 2000. 8. № 3/4. P. 205–211.
- 15. Sineva S.I., Starykh R.V., Novozhilova O.S., Vasilyeva A.A., Goldvirt D.K. Issledovanie stroeniya I svoystv splavov sistemy Fe–Ni–Co–(Cu, Cr) s ispol'zovaniem komplexa eksperimental'nyh metodov [Study of the structure and properties of alloys of the Fe–Ni–Co– (Cu, Cr) system using a set of experimental methods] // Rasplavy. 2019. № 1. P. 7–11. [In Russian].
- Kuz'mich Yu.V., Kolesnikova I.T., Serba V.I., Freydin B.M. Mekhanicheskoe legirovanie [Mechanical alloying]. M.: Nauka, 2005. [In Russian].
- 17. Shtremel' M.A. Ob uchastii diffuzii v processah mekhanicheskogo legirovaniya [On the participation of diffusion in the processes of mechanical alloying] // Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. 2002. № 8. P. 10–12. [In Russian].
- 18. Courtney T.H., Lee J.K. Cyclical phase transformations and dynamic equilibrium in mechanical alloying // Philosophical Magazine. 2005. 85. № 2–3. P. 153–170.

УДК 669.14

# О СТАТИСТИЧЕСКОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ ИЗМЕРИМЫХ ОБЪЕКТОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ НЕПРЕРЫВНОЙ РАЗЛИВКЕ СТАЛИ

© 2021 г. С. К. Вильданов<sup>а, b, \*</sup>

<sup>а</sup>ООО "ОгнеупорТрейдГрупп", Москва, Россия <sup>b</sup>Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС" (НИТУ МИСиС), Москва, Россия \*e-mail: svildanov@mail.ru

> Поступила в редакцию 03.08.2020 г. После доработки 13.08.2020 г. Принята к публикации 25.08.2020 г.

Проанализированы выборки значений температуры жидкого металла в процессе непрерывной разливки стали. Выборки сформированы из измеренных термопарой значений температуры жидкого металла, находящегося в сталеразливочном ковше и данных при пяти последовательных измерениях температуры жидкого металла, находящегося в промежуточном ковше. Измерения в сталеразливочном ковше произведены после этапа вакуумирования стали, перед подачей металла на непрерывную разливку. Измерения температуры в промежуточном ковше выполнены на протяжении всего периода разливки, включающего все плавки, назначенные в серию. Выдвинута гипотеза о нормальном распределении совокупности значений температуры металла и в сталеразливочном ковше, и в промежуточном ковше. Проверку выдвинутой гипотезы проводили с помощью трех критериев согласия: критерия хи-квадрат  $\chi^2$ , критерия Колмогорова λ и критерия Шапиро–Уилка W. Показано, что гипотеза о нормальном распределении значений температуры в сталеразливочном ковше не противоречит экспериментальным данным по всем трем критериям согласия, и может быть принята. Гипотеза о нормальном распределении температуры при замерах в промежуточном ковше должна быть отклонена, как не согласующаяся с экспериментальными данными, при этом все три критерия согласия показывают необходимость отвергнуть указанную гипотезу. Основными факторами, приводящими к отклонению распределения температуры от нормального закона, являются: повышенная скорость охлаждения металла в промежуточном ковше, введение на поверхность металла шлакообразующих и теплоизолирующих смесей. С увеличением числа замеров температуры в промежуточном ковше, абсолютные значения статистик критериев согласия, хотя и остаются выше критической границы (критерии согласия Пирсона и Колмогорова) и ниже (критерий Шапиро-Уилка), распределение температуры в промежуточном ковше стремится к нормальному распределению.

*Ключевые слова:* совокупность, выборка, температура, сталеразливочный ковш, промежуточный ковш, критерии согласия, нормальное распределение, отклонение от нормального закона распределения

DOI: 10.31857/S0235010621010096

#### **ВВЕДЕНИЕ**

На различных этапах исследовательского или производственного процесса получают и анализируют числовые данные об объектах, характеристики и свойства которых

могут быть измерены. Такими данными являются, в частности, результаты измерений, например, температуры жидкого металла.

Результаты измерений можно охарактеризовать как объекты с ощутимой случайной изменчивостью. Вряд ли можно найти реальный процесс, в котором тот или иной измеряемый параметр не находился бы под воздействием набора факторов, влияющих на значение этого параметра, т.е. на результат измерения. Учет влияния всех факторов, по-видимому, невозможен, и здесь мы имеем дело со случайными реализациями измерений — событиями, являющимися и вероятностными объектами.

Поэтому, одним из эффективных средств интерпретации, а в дальнейшем и прогнозировании свойств измеримых объектов, является применение методов математической статистики к тем вероятностным моделям, которые описывают поведение измеримого объекта в различных условиях.

Существенное значение приобретает статистический анализ данных выборок, полученных на определенных временных отрезках процессов, растянутых во времени. Здесь, исходя из анализируемых данных, важно не только получить вид распределения совокупности, из которой взята выборка, но и по возможности установить факторы, влияющие на вид такого распределения. Желательно определить хотя бы качественно изменения выборочных данных во времени.

Одной из областей, где возникает такая статистическая задача, является непрерывная разливка стали [1–4]. Важнейшим объектом здесь выступает температура жидкого металла в сталеразливочном и в промежуточном ковшах. На данном этапе процесса разливки максимальный уровень температуры металла определяется температурой, полученной на завершающей стадии внепечной обработки. В дальнейшем, температура металла только снижается. Скорость охлаждения металла зависит от многих параметров: естественного охлаждения жидкого металла в сталеразливочном ковше, охлаждения в промежуточном ковше, скорости разливки, применения шлакообразующих и теплоизолирующих смесей в промежуточном ковше [5–7]. Основным источником информации в данном случае является выборка. Объем выборки ограничен ввиду и сложности измерений, и сравнительно небольшой длительности периода разливки. Поэтому весьма важным представляется получение эмпирических распределений. При этом основная задача состоит в том, чтобы сделать вывод о конкретном виде распределения совокупности, из которой извлечена выборка. Такой вывод является достаточно неопределенным. Данная неопределенность связана с влиянием многих факторов на уровень значений температуры, например ошибок, при измерении термопарой, теплопотерями и т.д. Выявление наиболее значимых факторов, приводящих к отклонению, например, от нормального распределения совокупности, является весьма актуальным.

Цель работы состоит в проверке правомерности гипотезы о нормальном распределении совокупности значений температуры в сталеразливочном и промежуточном ковшах, оценке влияния времени замера температуры в промежуточном ковше на закон ее распределения. Далее на основании выводов установить факторы, влияющие на отклонение температуры от нормального закона распределения.

#### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Проверку гипотезы о нормальном распределении температуры можно осуществить с помощью критериев согласия. Применим три таких критерия – критерий χ-квадрат Пирсона, критерий Колмогорова λ и критерий Шапиро–Уилка *W*.

Проверку начнем с критерия χ-квадрат Пирсона [8, 9].

Функция плотности нормального закона зависит от двух параметров – математического ожидания μ и дисперсии σ.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}.$$
 (1)

В качестве оценки µ возьмем выборочное среднее µ\*:

$$\mu^* = 1/n(X_1, \dots, X_n), \tag{2}$$

где *n* – объем выборки.

В качестве оценки  $\sigma$  возьмем несмещенную выборочную дисперсию  $S^{*2}$ :

$$S_n^{*2} = \frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (X_k - X_n^*)^2 .$$
(3)

Тогда для вероятности попадания случайной величины X в отрезок  $[x_{i-1}, x_i]$ , имеем:

$$P(x_{i-1} \le X \le x_i) = \int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x) \, dx.$$
(4)

Вероятности попадания выразятся:

$$P(x_{i-1} < X < x_i) = \Phi\left(\frac{x_i - x^*}{S_n^*}\right) - \Phi\left(\frac{x_{i-1} - x^*}{S_n^*}\right),$$

где  $\Phi(x) - функция Лапласа.$ 

При использовании критерия Пирсона в качестве статистики  $\chi^2 = \chi^2(x_1, ..., x_n)$  выбирают функцию выборочных данных  $\chi^2$ , которую вычисляют по формуле:

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{k} \frac{(n_{i} - np_{i})^{2}}{np_{i}},$$
(5)

где k — число интервалов;  $n_i$  — число выборочных значений, попавших в интервал; n — объем выборки;  $p_i$  — вероятность попадания случайной величины в интервал.

С неограниченным ростом *n*, случайную величину  $\chi^2$  можно считать распределенной по закону хи-квадрат. Поскольку объемы выборок ограничены, надо иметь в виду, что вероятность ошибки отклонения верной гипотезы в общем случае не совпадает с уровнем значимости  $\alpha$ .

Это распределение зависит от одного параметра *r* — числа степеней свободы. В нашем случае параметр *r* равен:

$$r = k - 1 - S,\tag{6}$$

где *k* — число интервалов разбиения; *S* — число вычисленных по выборке параметров закона распределения, равное 2.

Если наша гипотеза о нормальном распределении совокупности верна, то экспериментальное значение  $\chi^2_{_{ЭКСП}}$ , вычисленное на основании анализа выборки, не может превышать значения  $\chi^2_{_{Кр}}$ .

Задавая вероятность  $\beta$ , например 0.95, можно считать, что события с вероятностью  $\alpha = 1 - \beta$ , маловероятны.

Применяя критерий согласия хи-квадрат, необходимо иметь в виду также, что основой для вычисления статистики критерия служат сгруппированные данные (гисто-

граммы), а конкретное значение этой статистики оказывается существенным образом зависящим от выбора числа интервалов и его границ [10].

Нередко применение различных критериев к задаче на проверку "нормальности" распределения приводит к результату, показывающему, что данные, считающиеся распределенными нормально по одному критерию, не являются "нормальными" при использовании другого критерия [11–13].

Поэтому необходима дополнительная проверка гипотезы о нормальном распределении нашей совокупности.

Проверку гипотезы о нормальном распределении температуры осуществим с помощью критерия согласия Колмогорова (λ-критерия).

Как и прежде, F(x) – неизвестная функция распределения совокупности, а  $F_n^*(x)$  – эмпирическая функция распределения, построенная по выборке  $(x_1, ..., x_n)$ . Случайная величина:

$$\rho_n = \sqrt{n} \max_{x} \left| F_n^*(x) - F(x) \right| \tag{7}$$

асимптотически распределена по закону Колмогорова:

$$F_{\rho_n}(x) = P(\rho_n < x) \underset{n \to \infty}{\to} K(x), \tag{8}$$

где *K*(*x*) – функция распределения Колмогорова, значения которой табулированы.

По гипотезе полагаем, что  $F(x) = F_0(x)$ , где функция  $F_0(x)$  распределена по нормальному закону, и выбираем статистику  $\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left| F_n^*(x) - F_0(x) \right|.$ 

Если выдвинута гипотеза о нормальном распределении, то:

$$F_0(x) = 0.5 + \Phi\left(\frac{x_i - x^*}{S^*}\right),$$
(9)

где  $\Phi(x) - функция Лапласа; x^* - выборочное среднее; S^* - несмещенная выборочная дисперсия.$ 

Здесь мы также имеем в виду, что при подстановке оценок параметров, построенных по выборке вместо неизвестных параметров функции F(x), в статистику Колмогорова изменяется ее предельное распределение, а это означает, что вероятность ошибки отбросить верную гипотезу отличается от заданного значения  $\alpha$ .

Согласно [14], когда приходится использовать лишь одну выборку, уровень значимости необходимо брать достаточно большим, например,  $\alpha = 0.05 - 0.1$ , чтобы расширить критическую область.

Зададим уровень значимости  $\alpha$ , а значения  $\lambda_{\rm kp}$  найдем из соотношения  $P(\lambda \ge \lambda_{\rm kp}) = 1 - P(\lambda < \lambda_{\rm kp}) = 1 - K(\lambda_{\rm kp})$ . При  $\alpha = 0.1$ ,  $\lambda_{\rm kp} = 1.224$ . Сравнивая расчетное число  $\lambda_{\rm 3kcn}$ , определенное по выборке, с числом  $\lambda_{\rm kp}$ , найдем, что если  $\lambda_{\rm 3kcn} > \lambda_{\rm kp}$ , проверяемая гипотеза отвергается, если  $\lambda_{\rm 3kcn} < \lambda_{\rm kp}$ , то считаем, что предполагаемая функция распределения совокупности не противоречит экспериментальным данным.

Для повышения достоверности результатов проверки применим еще один критерий – критерий Шапиро–Уилка.

Согласно [15, 16], сравнение критерия  $\chi^2$  с критерием Шапиро–Уилка (W) при проверке допущения о нормальном распределении генеральной совокупности показывает, что критерий W является более мощным, т.е. обеспечивает большую вероятность отбросить неправильную модель.

В [17, 18] показано, что проверка с помощью критерия *W* является эффективным методом оценки справедливости допущения о нормальности генеральной совокупности, даже если число наблюдений относительно невелико.

Чтобы использовать критерий для случайной выборки объемом *n* (при  $n \le 50$ ) с наблюдаемыми значениями  $x_1, ..., x_n$ , поступаем следующим образом.

Располагаем наблюдения таким образом, чтобы получить упорядоченную выборку значений  $x_1, ..., x_n$ , где  $x_1 \le x_2 \le ... \le x_n$ .

Вычисляем выборочную дисперсию:

$$S^{2} = \sum_{i=1}^{n} (x_{i} - x^{*})^{2} = \sum_{i=1}^{n} x_{i}^{2} - \frac{\left(\sum_{i=1}^{n} x_{i}\right)^{2}}{n},$$
(10)

где  $x^*$  – эмпирическое среднее.

Если n – четное число, принимаем k = n/2; если n – нечетное число, принимаем k = (n - 1)/2. Затем вычисляем коэффициент:

$$b = a_n(x_n - x_1) + a_{n-1}(x_{n-1} - x_2) + \dots + a_{n-k+1}(x_{n-k+1} - x_k) = \sum_{i=1}^{k} a_{n-i+1}(x_{n-i+1} - x_i), \quad (11)$$

где значения *a*<sub>*n*-*i*+1</sub> для *i* = 1, ..., *k* берутся из соответствующих таблиц, для *n* = 3, ..., 50. Далее вычисляем критерий Шапиро–Уилка:

$$W = \frac{b^2}{S^2}.$$
 (12)

Сравниваем вычисленное значение W с процентилями распределения этого критерия, показанными в соответствующей табл. 1. Эта таблица дает минимальные значения W, которые мы получили бы для вероятностей 1, 2, 5, 10 и 50% при различных значениях n, если бы данные действительно имели нормальное распределение.

Таким образом, малые значения *W* указывают на отсутствие нормальности. Например, если значение *W*, вычисленное по формуле (12), меньше 5%-го табличного значения, то вероятность того, что выборка взята из совокупности, распределенной по нормальному закону, не превышает 0.05. В этом случае можно сделать вывод о том, что допущение о нормальном распределении не приемлемо.

Проверочным шагом можно назвать оценку приближенной вероятности получения вычисленного значения *W* при допущении о нормальном распределении случайной величины по формуле:

$$z = \gamma + \eta \ln\left(\frac{W - \varepsilon}{1 - W}\right). \tag{13}$$

Значения  $\gamma$ ,  $\eta$  и  $\varepsilon$  для соответствующего размера выборки берутся из табл. 1. Затем также с помощью табл. 1 определяется вероятность получить значение нормированной нормальной случайной величины, равное или меньшее *z*. Полученная величина и есть приближенная вероятность того, что такая выборка могла быть взята из нормально распределенной генеральной совокупности.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Проанализированы выборки значений температуры при разливке стали марки З8Г2СФА. На рис. 1–6 представлены гистограммы попадания экспериментальных значений температуры в соответствующие интервалы. Рисунок 1 – значения температуры в сталеразливочном ковше после внепечной обработки перед началом разливки. Рисунок 2 – значения температуры в промежуточном ковше при первом замере в начале разливки. Рисунки 3–5 – значения температуры в промежуточном ковше в процессе разливки. Рисунок 6 – значения температуры в промежуточном ковше на завершающей стадии разливки.

Вид статистики	Выборочное среднее, <i>х</i> *	Выборочная дисперсия, S*	Уровень значимости, α	Критич. значение статистики	Эксперим. значение статистики					
	Измерение в	сталеразливоч	ном ковше							
$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{\left(n_i - np_i\right)^2}{np_i}$	1549	1.71	0.05	7.8	0.75					
$\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left  F_n^*(x) - F_0(x) \right $	1549	1.71	0.1	1.358	1.330					
$W = \frac{b^2}{S^2}$	1549	1.71	0.05	0.952	0.957					
Первое измерение в промежуточном ковше										
$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{k} \frac{(n_{i} - np_{i})^{2}}{np_{i}}$	1514	4.09	0.05	11.1	22.78					
$\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left  F_n^*(x) - F_0(x) \right $	1514	4.09	0.1	1.358	1.56					
$W = \frac{b^2}{S^2}$	1514	4.09	0.05	0.952	0.879					
В	торое измерен	ние в промежут	очном ковше		1					
$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{k} \frac{(n_{i} - np_{i})^{2}}{np_{i}}$	1515	3.89	0.05	9.5	20.75					
$\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left  F_n^*(x) - F_0(x) \right $	1515	3.89	0.1	1.358	1.275					
$W = \frac{b^2}{S^2}$	1515	3.89	0.05	0.952	0.890					
Т	ретье измерен	ние в промежуте	очном ковше		1					
$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{k} \frac{(n_{i} - np_{i})^{2}}{np_{i}}$	1515	2.6	0.05	6.00	6.65					
$\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left  F_n^*(x) - F_0(x) \right $	1515	2.6	0.1	1.358	1.02					
$W = \frac{b^2}{S^2}$	1515	2.6	0.05	0.952	0.920					
Чe	гвертое измер	ение в промежу	точном ковше							
$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - np_i)^2}{np_i}$	1513	1.87	0.05	9.5	10.21					
$\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left  F_n^*(x) - F_0(x) \right $	1513	1.87	0.1	1.358	0.765					
$W = \frac{b^2}{S^2}$	1513	1.87	0.05	0.952	0.850					
I	Іятое измерен	і іие в промежуто	очном ковше		I					
$\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{\left(n_i - np_i\right)^2}{np_i}$	1512	3.03	0.05	7.8	12.33					
$\lambda_n = \sqrt{n} \max_{x} \left  F_n^*(x) - F_0(x) \right $	1512	3.03	0.1	1.358	0.595					
$W = \frac{b^2}{S^2}$	1512	3.03	0.05	0.952	0.925					

Таблица 1. Характеристики выборок и значения выборочных статистик



Рис. 1. Гистограмма значений температуры в сталеразливочном ковше.



Рис. 2. Гистограмма значений температуры при первом измерении в промежуточном ковше.

По виду гистограмм нельзя однозначно сделать вывод о том, какое распределение имеет совокупность значений температуры. В них можно увидеть признаки нормального распределения, выраженные в том, что на рис. 1 имеется симметричный, хотя и тупой максимум, симметричные "хвосты". На рис. 4 отчетливо виден максимум, но "хвосты" при этом ассиметричны, причем левый "хвост" более тяжелый. На рис. 6 имеется ассиметричный максимум, а правый "хвост" тяжелее левого, более пологого. Гистограммы, изображенные на рис. 2, 3 и 5, имеют признаки смесей различных распределений. Анализ указанных смешанных распределений выходит за рамки данной работы.



Рис. 3. Гистограмма значений температуры при втором измерении в промежуточном ковше.



Рис. 4. Гистограмма значений температуры при третьем измерении в промежуточном ковше.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты проверки гипотезы о нормальном распределении температуры сведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что при измерении температуры в сталеразливочном ковше экспериментальные значения статистик, соответствующие критериям согласия Пирсона  $\chi^2$  и Колмогорова  $\lambda$ , оказываются меньше, чем критические значения, а экспериментальное значение критерия Шапиро–Уилка  $W_{эксп}$  превышает табличное



Рис. 5. Гистограмма значений температуры при четвертом измерении в промежуточном ковше.



Рис. 6. Гистограмма значений температуры при пятом измерении в промежуточном ковше.

50%-ное значение W = 0.952, полученное из соответствующей таблицы для n = 17. Используя табличные данные, для  $\gamma = -4.713$ ,  $\eta = 1.739$ ,  $\varepsilon = 0.2622$  можем рассчитать приближенную вероятность получения вычисленного значения W = 0.957 при допущении о нормальном распределении температуры:  $z = -4.713 + 1.739 \ln \left( \frac{0.957 - 0.2622}{1 - 0.957} \right) = 0.126$ ,  $P(z \le 0.126) = 0.549$ . Поскольку полученная вероятность высока, а экспериментальные значения статистик Пирсона и Колмогорова меньше соответствующих критических значений, можно сделать вывод о том, что гипотеза о нормальном распределении температуры в сталеразливочном ковше не противоречит экспериментальным данным, к

которым применены все три критерия согласия.

При первом измерении температуры в промежуточном ковше экспериментальные

значения статистик  $\chi^2$  и  $\lambda$  превышают соответствующие критические значения, а экспериментальное значение статистики Шапиро—Уилка *W* меньше табличного, из чего следует вывод о том, что в данном случае гипотезу о нормальном распределении температуры нужно отклонить.

При втором измерении температуры в промежуточном ковше критерий  $\chi^2$  и критерий W предписывают отклонить гипотезу о нормальном распределении температуры как противоречащей экспериментальным данным, но наименее мощный критерий  $\lambda$  показывает, что нулевая гипотеза не противоречит экспериментальным данным.

При третьем, четвертом и пятом измерении температуры в промежуточном ковше ситуация аналогична предыдущему случаю.

При переходе от измерений температуры в сталеразливочном ковше к измерениям температуры в промежуточном ковше происходит значительное изменение абсолютных значений экспериментальных статистик критериев. Это свидетельствует о существенном отклонении от нормального закона распределения, характерного для значений температуры в сталеразливочном ковше.

Далее, в зависимости от времени разливки или (что то же самое) числа измерений температуры в промежуточном ковше, значения критериев  $\chi^2$  и  $\lambda$  снижаются, а значение критерия W – увеличивается, все более сближаясь с критическими значениями. Таким образом, распределения значений температуры стремятся к нормальному распределению.

Полученные результаты согласуются с физической картиной разливки стали. Металл в сталеразливочном ковше после внепечной обработки перед разливкой находится в наиболее стабильном спокойном состоянии. На него не воздействуют никакие внешние возмущения, например, нагрев, перемешивание, дегазация, добавки легирующих элементов. Металл подвержен только естественному охлаждению через огнеупорную футеровку, крышку и корпус ковша.

В этом смысле нормальное распределение и является наилучшим приближением, поскольку почти все внешние возмущающие факторы оказываются либо скомпенсированными, либо минимизированными.

Другая ситуация наблюдается в промежуточном ковше. Металл непрерывно поступает в промежуточный ковш из сталеразливочного ковша. Скорость поступления является не постоянной и зависит от требуемой скорости разливки. Наблюдается значительная турбулентность при перемещении жидкого металла в промежуточном ковше. Скорость охлаждения металла в промежуточном ковше возрастает и меняется в широких пределах от начального момента его заполнения до некоторого значения после подачи в промежуточный ковш шлакообразующих и теплоизолирующих смесей. Именно по этой причине температура жидкой стали в промежуточном ковше, по крайней мере, при первом и последующих замерах, не описывается нормальным распределением. Лишь на заключительном этапе разливки, когда жидкий металл в системе "сталеразливочный ковш—промежуточный ковш" приближается к стационарному состоянию со стабильной скоростью разливки, наблюдается тенденция приближения температурной выборки к нормальному распределению.

Таким образом, наиболее значимыми факторами, влияющими на отклонение распределения значений температуры от нормального закона, являются резкое охлаждение металла при переходе из сталеразливочного ковша в промежуточный ковш, более высокая скорость охлаждения металла в промежуточном ковше, возникновение в промежуточном ковше дополнительных факторов воздействия на температуру металла при подаче шлакообразующих и теплоизолирующих смесей.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы выборки, представляющие собой значения температур, измеренных при непрерывной разливке стали в системе "сталеразливочный ковш—промежуточный ковш". Выборки взяты из совокупности значений температуры в сталеразливочном ковше и при пяти последовательных измерениях температуры в промежуточном ковше. Выполнена проверка допущения о виде распределения совокупности значений температуры с помощью различных критериев согласия.

Установлено, что гипотеза о нормальном распределении совокупности значений температуры в сталеразливочном ковше не противоречит экспериментальным данным. Для стали, находящейся в промежуточном ковше, выборки температуры порождены совокупностями, распределения которых отличны от нормальных. С увеличением длительности разливки и приближения процесса разливки к стационарному состоянию распределения температур в промежуточном ковше приближаются к нормальному закону распределения.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ботников С.А., Хлыбов О.С., Костычев А.Н. Разработка прогнозирования температуры металла в сталеразливочном и промежуточном ковшах в литейно-прокатном комплексе // Сталь. 2019. № 10. С. 7–12.
- 2. Эльдарханов А.С., Нурадинов А.С., Баранова В.Н. Некоторые аспекты применения внешних воздействий при непрерывной разливке стали // Сталь. 2015. № 10. С. 17–20.
- 3. Климанчук В.В., Бочек А.П., Лавринишин С.А. и др. Эффективность защиты металла, разливаемого непрерывном способом // Сталь. 2007. № 1. С. 20–22.
- 4. Тимошпольский В.И., Трусова И.А. Совершенствование технологии непрерывной разливки сортовых заготовок. Способы измерения температур при затвердевании и охлаждении. Сообщение 1 // Сталь. 2019. № 11. С. 14–18.
- 5. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В. МПК Теплоизолирующая и защитная смесь для зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ. Пат. 2334587 РФ. Опубл. 27.09.2008. Бюл. № 27.
- 6. Вильданов С.К. Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалав серии "Изотерм-1600" // Сталь. 2018. № 9. С. 17–22.
- 7. Вильданов С.К., Рогалева Л.В., Пыриков А.Н. О некоторых критериях эффективности комплексных теплоизолирующих и шлакообразующих смесей // Новые огнеупоры. 2020. № 5. С. 17–23.
- 8. Ивченко Г.И., Медведев Ю.И. Математическая статистика. М.: Высшая школа, 1984.
- 9. Бочаров П.П., Печинкин А.В. Математическая статистика. М.: Издательства российского университета Дружбы народов, 1994.
- 10. Королев В.Ю. Теория вероятностей и математическая статистика. М.: Проспект, 2006.
- 11. Кокс Д., Хинкли Д. Теоретическая статистика. М.: Мир, 1978.
- 12. Леман Э. Проверка статистических гипотез. М.: Наука, 1979.
- Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. Методы обработки данных. М.: Мир, 1980.
- 14. Хальд А. Математическая статистика с техническими приложениями. М.: Иностранная литература, 1956.
- 15. Cochran W.G. The  $\chi^2$  Test of Goodness of Fit // Ann. Math. Statist. 1952. 23. P. 315.
- Williams C.A. On the Choice of the Number and Width of Classes for the Chi-square Test Goodness of Fit // J. Am. Stat. Assn. 1950. 45. P. 77.
- Shapiro S.S., Wilk M.B. An analysis of Variance Test for Normality (complete samples) // Biometrika. 1965. 52. P. 591.
- 18. Hahn G.J, Shapiro S.S. Statistical Models in Engineering. Wiley N.Y., 1967.

## ON STATISTICAL VARIABILITY OF MEASURED OBJECTS ARISING DURING CONTINUOUS STEEL CASTING

### S. K. Vil'danov<sup>1, 2</sup>

# <sup>1</sup>LLC "OgneuporTradeGroup", Moscow, Russia <sup>2</sup>National research technological University "MISIS" (NRTU MISIS), Moscow, Russia

Samples of values of temperature of liquid metal in the process of continuous casting of steel are analyzed. The samples are formed from the values of the temperature of the liquid metal in the steel-pouring ladle measured by the thermocouple and the data from five successive measurements of the temperature of the liquid metal in the tundish. Measurements in the steel-pouring ladle were made after the stage of vacuumizing the steel, before feeding the metal for continuous casting. Temperature measurements in the tundish were carried out throughout the entire casting period, including all heats assigned to the series. A hypothesis has been put forward about the normal distribution of the set of metal temperature values both in the steel-pouring ladle and in the tundish. The hypothesis was tested using three goodness-of-fit tests: the chi-square  $\chi^2$  test, the Kolmogorov  $\lambda$  test and the Shapiro–Wilk W test. It is shown that the hypothesis of the normal distribution of temperature values in the steel-pouring ladle does not contradict the experimental data for all three criteria of agreement, and can be accepted. The hypothesis of a normal temperature distribution during measurements in the tundish should be rejected as inconsistent with the experimental data, while all three goodness-of-fit criteria show the need to reject this hypothesis. The main factors leading to a deviation of the temperature distribution from the normal law are: increased metal cooling rate in the tundish, introduction of slag-forming and heat-insulating mixtures onto the metal surface. With an increase in the number of temperature measurements in the tundish, the absolute values of the statistics of the goodness-of-fit tests, although they remain above the critical limit (the Pearson and Kolmogorov criteria of agreement) and below (the Shapiro–Wilk test), the temperature distribution in the tundish tends to a normal distribution.

*Keywords:* population, sample, temperature, steel-pouring ladle, tundish, goodness-of-fit criteria, normal distribution, deviation from the normal distribution law

### REFERENCES

- 1. Botnikov S.A., Khlybov O.S., Kostychev A.N. Razrabotka prognozirovaniya temperatury metalla v stalerazlivochnom i promezhutochnom kovshakh v liteyno-prokatnom komplekse [Development of forecasting the temperature of the metal in the steel-pouring and tundish ladles in the casting and rolling complex] // Stal'. 2019. № 10. P. 7–12. [In Russian].
- 2. El'darkhanov A.S., Nuradinov A.S., Baranova V.N. Nekotoryye aspekty primeneniya vneshnikh vozdeystviy pri nepreryvnoy razlivke stali [Some aspects of the application of external influences in the continuous casting of steel] // Stal'. 2015. № 10. P. 17–20. [In Russian].
- 3. Klimanchuk V.V., Bochek A.P., Lavrinishin S.A. Effektivnost' zashchity metalla, razlivayemogo nepreryvnom sposobom [The effectiveness of protection of metal, poured in a continuous way] // Stal'. 2007. № 1. P. 20–22. [In Russian].
- 4. Timoshpol'skiy V.I., Trusova I.A. Sovershenstvovaniye tekhnologii nepreryvnoy razlivki sortovykh zagotovok. Sposoby izmereniya temperatur pri zatverdevanii i okhlazhdenii [Improvement of the technology of continuous casting of billets. Methods for measuring temperatures during solidification and cooling]. Message 1 // Stal'. 2019. № 11. P. 14–18. [In Russian].
- 5. Vil'danov S.K., Likhodiyevskiy A.V. MPK Teploizoliruyushchaya i zashchitnaya smes' dlya zerkala metalla v promezhutochnom kovshe MNLZ [MPK Heat-insulating and protective mixture for the metal mirror in the tundish of the continuous casting machine]. Pat. 2334587 RF. Publ. 27.09.2008. Bul. № 27. [In Russian].
- 6. Vil'danov S.K. Razrabotka i vnedreniye teploizoliruyushchikh i shlakoobrazuyushchikh materialav serii "Izoterm-1600" [Development and implementation of heat-insulating and slag-forming materials in the Isotherm-1600 series] // Stal'. 2018. № 9. P. 17–22. [In Russian].

- 7. Vil'danov S.K., Rogalova L.V., Pyrikov A.N. O nekotorykh kriteriyakh effektivnosti kompleksnykh teploizoliruyushchikh i shlakoobrazuyushchikh smesey [On some criteria of efficiency of complex heat-insulating and slag-forming mixtures] // Novyye ogneupory. 2020. № 5. P. 17–23. [In Russian].
- Ivchenko G.I., Medvedev Yu.I. Matematicheskaya statistika [Mathematical statistics]. M.: Vysshaya shkola, 1984. [In Russian].
- 9. Bocharov P.P., Pechinkin A.V. Matematicheskaya statistika [Mathematical statistics]. M.: Publishing houses of the Peoples' Friendship University of Russia. 1994. [In Russian].
- Korolov V.Yu. Teoriya veroyatnostey i matematicheskaya statistika [Probability theory and mathematical statistics]. M.: Prospekt, 2006. [In Russian].
- 11. Koks D., Khinkli D. Teoreticheskaya statistika [Theoretical statistics]. M.: Mir, 1978. [In Russian].
- 12. Leman E. Proverka statisticheskikh gipotez [Testing statistical hypotheses]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
- Dzhonson N., Lion F. Statistika i planirovaniye eksperimenta v tekhnike i nauke. Metody obrabotki dannykh [Statistics and experimental planning in technology and science]. M.: Mir, 1980. [In Russian].
- 14. Khal'd A. Matematicheskaya statistika s tekhnicheskimi prilozheniyami [Mathematical statistics with technical applications]. M.: Inostrannaya literatura, 1956. [In Russian].
- 15. Cochran W.G. The  $\chi^2$  Test of Goodness of Fit // Ann. Math. Statist. 1952. 23. P. 315.
- Williams C.A. On the Choice of the Number and Width of Classes for the Chi-square Test Goodness of Fit // J. Am. Stat. Assn. 1950. 45. P. 77.
- Shapiro S.S., Wilk M.B. An analysis of Variance Test for Normality (complete samples) // Biometrika. 1965. 52. P. 591.
- 18. Hahn G.J, Shapiro S.S. Statistical Models in Engineering. Wiley N.Y., 1967.

УДК 669.6.15:537.5

## МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВА AI И AI (47 ат. %) С ЖЕЛЕЗОМ В ГЕЛИИ В ПОСТОЯННОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

© 2021 г. А. В. Кайбичев<sup>*a*, \*</sup>, И. А. Кайбичев<sup>*b*</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия <sup>b</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия \*e-mail: Kaibitchev@mail.ru

> Поступила в редакцию 01.07.2019 г. После доработки 09.07.2020 г. Принята к публикации 14.07.2020 г.

Межэлектродный перенос элементов из расплавов в гелии определен по экспериментальным изменениям их массы, прошедшего электричества и напряженности электрического поля. Наибольшее влияние оказывала полярность расплава. Она изменяла направление межэлектродного переноса элементов. При совпадении с испарением замеренное изменение массы было больше межэлектродного переноса и меньше при встречном. Влияние условий на межэлектродный перенос рассмотрено в трех периодах удаления и возвращения элементов в расплав. Установлено изменение атомности переносимых ионов, атомной массы и числа атомов. Их различия в периодах отражали происходящие изменения в составе поверхностного слоя электродов. В первый период переносились трехатомные ионы алюминия и молекулярные ферроалюминия, во втором и третьем – двухатомные алюминия и одноатомные железа. Межэлектродный перенос элементов рассчитан по произведению числа и атомной массы переносимых ионов. Предложенная зависимость отличается от закона Фарадея для переноса в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему электричеству, в газах - по перенесенному ионами. Межэлектродный перенос элементов зависит от изменения массы расплава в опыте, прошедшего электричества, напряженности электрического поля, давления газа наполнителя, температуры, скоростей ионов и электронов. Достаточная надежность подтверждена кратным численным соответствием атомных масс переносимых ионов атомному весу элементов и молекулярных соединений в равновесных расплавах.

*Ключевые слова:* электричество, напряженность, электрон, ион, скорость, атом, атомная масса

DOI: 10.31857/S0235010620060079

#### введение

Сплавы Al—Fe обладают антикоррозийной стойкостью, пониженным удельным весом при удовлетворительных механических свойствах. На механические свойства сплавов влияют физические воздействия на расплавы. В статье рассмотрено влияние электрического поля на перенос элементов из расплавов алюминия в гелии.

Элементы переносятся в газах при воздействии электрического поля [1]. Электрическое поле напряженностью E (B/Å) создает на поверхности металла механические напряжения  $\sigma$  (кг/мм<sup>2</sup>) [2]:

$$\sigma = 45.1467.$$
 (1)

Согласно приближенного представления Томаса—Ферми, E в металлах на расстоянии R убывает относительно максимального значения  $E_0$  на поверхности:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{R}{\delta}\right). \tag{2}$$

Экранирующее расстояние  $\delta$  (Å) для Al – 0.71, Fe – 0.31. Напряженность электрического поля в металле на глубине *R* в 2 $\delta$  и 3 $\delta$  меньше *E*<sub>0</sub> в 7 и 20 раз, соответственно. Максимальное воздействие электрического поля на поверхность металлических расплавов позволяет удалять примесные элементы с большей напряженностью испаряющих полей при меньшем, чем у газа наполнителя потенциале ионизации. Низкие потенциалы ионизации примесных элементов и малое содержание при переносе в газах благоприятствуют образованию однозарядных ионов.

Зависимости (1) и (2) показывают возможность удаления элементов с поверхности металлических расплавов. В эффективности их удаления в электрическом поле убеждает ионная форма, поверхностная активность, заряд на границе раздела расплав—газ.

Впервые это подтвердили снимки удаления микронных капелек с поверхности расплавов галлия и индия в вакууме [3]. Анализ экспериментальных результатов авторами показал рост числа атомов в удаляемых ионах Ga<sup>+</sup> с 2 до 6 [3], в Au<sup>+</sup> с 2 до 7 [4]. Этот рост происходил при увеличении прошедшего электричества. Многоатомные группировки (эктоны) также обнаружены при взрыве перегретых микрообъемов металла на катоде [5]. Движение многоатомных группировок к аноду обеспечивал поток  $10^{11}$  электронов. Расчет массы и атомности переносимых ионов в работах отсутствовал [3–5].

Масса и атомность переносимых ионов определена в предлагаемом расчете по переносу элементов однозарядными ионами с увеличивающим числом атомов при повышении проходящего электричества. Межэлектродный перенос массы  $M(\mathbf{r})$  определяет произведение числа ионов QX/e и атомной массы  $Am/N_A$  иона [6]:

$$M = \frac{QX}{e} \cdot \frac{Am}{N_{\rm A}}.$$
(3)

Здесь Q – прошедшее электричество, Кл; X – доля однозарядных ионов; e – элементарный заряд, 1.602 · 10<sup>-19</sup> Кл; Am – атомная масса переносимого элемента; m – число атомов в ионе;  $N_A$  – число Авогадро, 6.022 · 10<sup>23</sup> моль<sup>-1</sup>.

После замены е · N<sub>A</sub> численными значениями из (3) получили:

$$M = \frac{QX \cdot Am}{96500}.$$
 (4)

Данная зависимость (4) по межэлектродному переносу M элементов в газах отличается от закона Фарадея для переноса в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему электричеству, а в газах – по перенесенному ионами.

По замеренным в опытах  $M_0$  и Q определяются межэлектродный перенос M и атомная масса Am переносимых с поверхности элементов. Необходимые для расчета доли X ионов в электричестве рассчитываются по отношению скорости  $W^+$  переносимого в электрическом поле иона к сумме его скорости и скорости  $W^-$  электрона.

$$X(E,T,P) = \frac{W^{+}(E,T,P)}{W^{+}(E,T,P) + W^{-}(E/N)}.$$
(5)

Здесь E – напряженность электрического поля, В/см; T – температура, К; P – давление газа-наполнителя, Н/м<sup>2</sup>, N – концентрация атомов (молекул) в газе при нормальных условиях.

Скорости  $W^+$  ионов определяли по приведенным подвижностям  $K_0$  при объеме  $V_m$  моля в нормальных условиях [7]:

$$W^{+}(E,T,P) = 371K_{0}E\frac{T}{P}.$$
(6)

Неизвестные приведенные подвижности  $K_0$  ионов в газе рассчитывали по приведенным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов и инертных газов [7, 8]. Скорость  $W^-$  электрона в гелии известна и зависит от отношения E/N [9]. Данные по скоростям  $W^+$ ,  $W^-$  позволяют определить доли  $X^+$ ,  $X^-$  ионов в прошедшем электричестве при соответствующих полярностях расплава.

Переносы  $M_0^+$ ,  $M_0^-$  элементов в опытах при положительной и отрицательной полярности расплава отличались. Значение  $M_0^-$  было больше  $M_0^+$ . Отличия связаны с испарением *n*. При отрицательной полярности расплава испарение *n* совпадало с направлением межэлектродного переноса  $M^-$ . Замеренные  $M_0^-$  представляли совместный результат:

$$M_0^- = M^- + n.$$

При положительной полярности расплава испарение *n* и межэлектродный перенос  $M^+$  обычно имели противоположные направления. Это снижало  $M_0^+$ 

$$M_0^+ = M^+ - n$$

Сложение полученных в опыте переносов  $M_0^-$  и  $M_0^+$  дало равенство с двумя неизвестными  $M^-$  и  $M^+$ :

$$M^{-} + M^{+} = M_{0}^{-} + M_{0}^{+}.$$
 (7)

Из соотношения (4) для различных полярностей расплава при переносе одинаковых *Ат* по массе ионов получили:

$$\frac{M^{-}}{M^{+}} = \frac{Q^{-}X^{-}}{Q^{+}X^{+}}.$$
(8)

Межэлектродные переносы  $M^-$ ,  $M^+$  определялись с помощью выражения (7) по замеренным в опыте переносам  $M_0^-$ ,  $M_0^+$ , прошедшему электричеству  $Q^-$ ,  $Q^+$  и рассчитанным (5) долям  $X^-$ ,  $X^+$  ионов в электричестве. Знание M, Q, X при различных полярностях позволяло определять атомную массу Am переносимых ионов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение массы расплава алюминия и Al (47 ат. %) с железом, прошедшего электричества и межэлектродного напряжения замерены в лабораторных опытах (рис. 1). Масса алюминия при 1655°С уменьшалась в электрическом поле и без него (рис. 1). Доминировало влияние испарения  $n = 6.67 \cdot 10^{-5}$  г/мин. Снижение массы  $M_0^- = 4.678 \cdot 10^{-5}$ 

 $\cdot 10^{-5}$  г/мин в опыте при отрицательной полярности расплава было меньше испарения.

Их разность  $2.00 \cdot 10^{-5}$  г/мин представляла встречный межэлектродный  $M^-$  перенос.



**Рис. 1.** Изменение массы расплавов алюминия и Al (47 ат. %) с железом, прошедшего электричества и межэлектродного напряжения.

Меньшее снижение  $M_0^+ = 1.33 \cdot 10^{-5}$  г/мин массы расплава произошло при положительной полярности. Сказалось влияние возросшего встречного  $M^+$  переноса 5.34 ·  $\cdot 10^{-5}$  г/мин. Межэлектродные переносы  $M^-$ ,  $M^+$  алюминия в электрическом поле противоположны испарению. При положительной полярности расплава межэлектродный перенос  $M^+$  в 2.5 раза больше, чем при отрицательной  $M^-$ .

Отмеченные особенности переноса алюминия в электрическом поле отразились на переносе  $M_0$  элементов Al, Fe, FeAl из расплава алюминия с железом (рис. 1). Железо снизило влияние испарения на удаление элементов при отрицательной полярности, общее снижение  $5.563 \cdot 10^{-3}$  г массы  $M_0^-$  за 25 мин опыта оказалось больше  $M_0^+$  возвращения  $5.145 \cdot 10^{-3}$  г за соответствующее время. Это свидетельствует о согласии направления межэлектродного переноса  $M^-$  с испарением *n* при отрицательной полярности расплава и противоположном при положительной.

Зависимости (7) и (8) пригодны для расчета межэлектродных переносов  $M^-$ ,  $M^+$  по полученным в опыте значениям  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  (рис. 1). Они измерялись одновременно с межэлектродным напряжением при проходящем электричестве 200 мА через 5 мин. Приведенные замеры межэлектродного напряжения при токе 400 мА были кратковременными (<1 мин).

		ь Е,		Q,		Скорос	Доля ионов, $X \cdot 10^2$				
ГЪ	ь, ИН IOCTI	ин юстн		CTBO		иона					
Очереднос	Полярност выдежка, м	Напряженн В/см	$E/N \cdot 10^2, \mathrm{T}$	Электричес Кл	элек- трона	Al	Fe	FeAl	Al	Fe	FeAl
1	 010	19.0	7.071	132	1163	30.02	22.16	27.08	2.516	2.364	2.275
1	+ 30-40	5.5	2.047	120	455	8.69	8.15	7.84	1.874	1.760	1.694
2		19.0	7.071	132	1163	30.02	28.16	27.08	2.516	2.364	2.275
2	+ 40-50	6.0	2.233	120	496	9.48	8.89	8.55	1.875	1.761	1.695
3		19.0	7.07	132	1163	30.02	28.16	27.08	2.516	2.364	2.275
3	+ 50-60	6.6	2.450	120	538	10.43	9.78	9.41	1.908	1.790	1.72

Таблица 1. Условия переноса элементов из расплава Al (47 ат. %) с железом при 1655°С в гелии

Средневременные значения напряженности электрического поля E, прошедшего электричества Q и переноса массы  $M_0$  в опыте приведены для десятиминутных периодов удаления элементов из расплава при отрицательной полярности и их возвращения – при положительной (табл. 1). Рассмотрено три периода. Первый — начало массооб-

менного переноса, второй – середина, третий – окончание. Скорость W<sup>-</sup> электрона приведена для различных E/N [9]. Скорость ионов Al, Fe, FeAl рассчитана по их приведенным подвижностям  $K_0 - 22.39$ ; 21.00; 20.17 см<sup>2</sup>/В · с. Они определены по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов [7, 8]. Доля Х ионов  $Al^+$ . Fe<sup>+</sup>. Fe $Al^+$  в прошелшем электричестве найдена для очередных десятиминутных периодов выдержек расплава при отрицательной и положительной полярности (5). Доля Х изменялась в соответствии с электрическими параметрами начала, середины и окончания массообмена (табл. 1). Межэлектродные переносы  $M^-$ ,  $M^+$  элементов Al, Fe, FeAl рассчитаны по опытным  $M_0^-$ ,  $M_0^+$ , (7), (8). Наибольший перенос  $M_0^-$  (2.320),  $M_0^+$  (2.190) был в первый период (табл. 2). В следующие периоды (2, 3) он был меньше и одинаковым. Больший перенос, возможно, связан с участием в переносе алюминия, осевшего на электроде при нагреве в предшествующий период. Перенос массы  $M_0^{,-}$  при отрицательной полярности расплава был больше, чем  $M_0^+$  при положительной. При большем  $M_0^{-1}$  направление межэлектродного переноса  $M^{-1}$  и испарения *п* совпадали, при меньшем  $M_0^+$  – они противоположны. Это и полученные значения Q, X, M при различных полярностях расплава позволили определить атомные массы Ат и число атомов т в ионах переносимых элементов (табл. 2). Атомная масса Ат ионов Al (78.2), Fe (81.3), FeAl (84.5) отличалась от атомного веса Al (26.98), Fe (55.85), FeAl (82.83). В первый период атомная масса иона алюминия отличалась на 0.3% от атомного веса трех атомов алюминия. Атомная масса переносимого иона FeAl<sup>+</sup> больше атомного веса на 2%. Небольшие отличия связаны с погрешностями измере-

ость	П	еренос м	ассы, г · ]	10 <sup>3</sup>	Атомизи масса иона			Инсло этомор в ноне		
едно	опыт	1	расчет, М	1	7 CTOWN	пал масса	i nona	писло атомов в ионе		
Очер	$M_0$	Al	Fe	FeAl	Al	Fe	FeAl	Al	Fe	FeAl
1	2.320	2.690	2.630	2.629	78.16	81.30	84.48	3	0	1
1	2.190	1.820	1.780	1.781	78.10	81.33	84.35	5	0	1
2	1.617	1.844	1.846	1.846	53.58	57.09	59.32	2	1	0
2	1.475	1.248	1.250	1.250	53.53	57.08	59.30	2	1	U
3	1.616	1.834	1.834	1.835	53.29	56.72	58.92	2	1	0
5	1.480	1.262	1.262	1.261	53.41	56.79	58.96	2	1	0

Таблица 2. Результаты расчета межэлектродного переноса *M* расплава Al (47 ат. %) с железом, атомной массы *Am* иона и числа *m* атомов в ионе

ний. Меньшее отклонение атомного веса 3Al от атомной массы рассчитанного иона  $3AI^+$  убеждает в его доминирующем переносе. Снижение содержания алюминия в поверхностном слое возможно способствовало периодическому переносу одномолекулярных ионов FeAl<sup>+</sup>. Во втором периоде отклонение рассчитанной атомной массы иона алюминия 2Al<sup>+</sup> от его атомного веса было 0.8% и атомной массы железа от атомного веса 2.2%. В последнем периоде отклонение атомной массы иона алюминия 2Al<sup>+</sup> от атомного веса возросло с 0.8 до 1.2%, а железа снизилось с 2.2 до 1.5%. Погрешности измерений при постоянстве условий в периодах одинаково влияли на результаты расчета переноса. Их различия связаны с изменением состава поверхностного слоя в электрическом поле. В первый период поверхностный слой содержал трехатомные группировки алюминия и одноатомные FeAl. Массообмен в последующие два периода происходил практически при постоянном составе поверхностного слоя. Он содержал двухатомные группировки алюминия и одноатомного железа. Содержание алюминия в поверхностном слое было на 19% больше, чем в объеме расплава. В третьем периоде отклонение переноса массы ионов алюминия от атомного веса возрастало, а железа – снижалось. Возможно, это указывает на проходившее снижение содержания алюминия и увеличение железа в поверхностном слое.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены зависимости по межэлектродному переносу элементов в газах при воздействии электрического поля. Рассмотрено изменение массы расплавов алюминия и алюминия с железом при различных полярностях в гелии. Объяснено снижение массы при отрицательной полярности расплавов и увеличение при положительной. По замеренным в опыте переносам получено изменение межэлектродных переносов в период проведения опыта. С учетом прошедшего электричества, напряженности электрического поля, температуры и давления показано изменение атомной массы и атомности переносимых ионов.

Рассмотрены три периода межэлектродного переноса элементов расплава алюминия с железом. В начальный период доминировал перенос трехатомных ионов алюминия при частичном участии ферроалюминия. В следующие два периода переносились двухатомные ионы алюминия и одноатомные железа. Небольшие отклонения рассчитанных атомных масс переносимых ионов от атомных весов подтверждают достоверность полученных результатов и надежность метода расчета.

Работа выполнена по Госзаданию ИметУрО РАН.
## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кайбичев А.В., Лепинских Б.М. Рафинирование жидких металлов и сплавов в электрическом поле. М.: Наука, 1983.
- 2. Парсел Э. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1976.
- 3. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. 140. № 1. С. 137–151.
- 5. Месяц Г.А. Эктоны. Часть 1. Екатеринбург: "Наука". 1993.
- 6. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка в газах металлических расплавов от поверхностноактивных элементов при слабом межэлектродном токе // Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов, посвященных 60-летию ИМЕТ УРО РАН. 2015. С. 141–147.
- 7. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
- Кайбичев А.В., Пастухов Э.А., Кайбичев И.А., Игнатьева Е.В. Очистка щелочных металлов в инертных газах, водороде и азоте в электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2011. № 3. С. 9–14.
- 9. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.

## INTERELECTRODE TRANSFER OF ELEMENTS FROM THE AI MELT AND AI (47 at %) WITH IRON IN HELIUM IN A CONSTANT ELECTRIC FIELD

## A. V. Kaibichev<sup>1</sup>, I. A. Kaibichev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia <sup>2</sup>Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia

The interelectrode transfer of elements from melts in helium is determined by experimental changes in their mass, past electricity, and electric field strength. The greatest influence was exerted by the polarity of the melt. It changed the direction of interelectrode transfer of elements. When coinciding with evaporation, the measured mass change was greater than the interelectrode transfer and less when the opposite one occurred. The influence of conditions on interelectrode transfer is considered in three periods of removal and return of elements to the melt. The change in the atomicity of the transferred ions, the atomic mass and the number of atoms was found. Their differences in periods reflected changes in the composition of the surface layer of the electrodes. In the first period, three-atom aluminum ions and molecular ferroaluminium were transferred, in the second and third-diatomic aluminum and monatomic iron. The interelectrode transfer of elements is calculated by the product of the number and atomic mass of the transferred ions. The proposed dependence differs from Faraday's law for transport in ionic electrolytes. In electrolytes, monatomic ions are transferred with a charge corresponding to the valence of the element. In gases, single-charge ions with any defined number of atoms (molecules) are transferred. The transfer in electrolytes is calculated from all electricity that has passed, and in gases from the transfer of ions. The interelectrode transfer of elements depends on changes in the mass of the melt in the experiment, the electricity passed, the electric field strength, the gas pressure of the filler, the temperature, the velocities of ions and electrons. Sufficient reliability is confirmed by a multiple numerical correspondence of the atomic masses of the transported ions to the atomic weight of elements and molecular compounds in equilibrium melts.

Keywords: electricity, tension, electron, ion, speed, atom, atomic mass

## REFERENCES

- 1. Kaibichev A.V., Lepinskikh B. M. Rafinirovaniye zhidkikh metallov i splavov v elektricheskom pole [Refining of liquid metals and alloys in an electric field]. M.: Nauka, 1983. [In Russian].
- 2. Purcell E. Elektrichestvo i magnetizm [Electricity and magnetism]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
- 3. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci. and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.

- 4. Gabovich M. D. Zhidkometallicheskiye emittery ionov [Liquid-metal ion emitters] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. 140. № 1. P. 137–151. [In Russian].
- 5. Month G. A. Ektony. Part 1. Yekaterinburg: "Nauka", 1993. [In Russian].
- 6. Kaibichev A.V., Kaibichev I. A. Ochistka v gazakh metallicheskikh rasplavov ot poverkhnostno-aktivnykh elementov pri slabom mezhelektrodnom toke [Purification of metal melts from surface-active elements in gases at a weak interelectrode current] // Fizicheskaya khimiya i tekhnologiya v metallurgii. Collection of works dedicated to the 60th anniversary of IMET URO RAS. 2015. P. 141–147. [In Russian].
- 7. McDaniel I., Mason E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
- Kaibichev A.V., Pastukhov E. A., Kaibichev I. A., Ignatieva E. V. Ochistka shchelochnykh metallov v inertnykh gazakh, vodorode i azote v elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of alkali metals in inert gases, hydrogen and nitrogen in a DC electric field] // Rasplavy. 2011. № 3. P. 9–14. [In Russian].
- 9. Huxley P., Crompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir, 1977. [In Russian].