
СОДЕРЖАНИЕ

Особенности кристаллизации, структуры и термической стабильности высокоэнтропийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY	
<i>С. А. Упоров, С. Х. Этемирова, Е. В. Стерхов, П. В. Зайцева, М. Ю. Скрыльник, К. Ю. Шуняев, А. А. Ремпель</i>	443
Теплофизические свойства нескольких расплавленных смесей системы LiF–BeF ₂ –UF ₄	
<i>К. О. Боброва, В. Н. Докутович, П. Н. Мушников</i>	454
Термодинамическое моделирование фьюмингования шлака медной плавки продуктами конверсии метана кислородом, водяным паром и углекислым газом	
<i>А. С. Вусихис, Л. И. Леонтьев, С. В. Сергеева</i>	469
Влияние кобальта на коррозионную стойкость аморфных сплавов Al–Ni–Co–R	
<i>Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, Б. А. Русанов, В. Е. Сидоров</i>	477
Релаксация в аморфизирующемся расплаве Al–La	
<i>А. Л. Бельтюков, Б. А. Русанов, Д. А. Ягодин, А. И. Мороз, Е. В. Стерхов, Л. Д. Сон, В. И. Ладынов</i>	485
Метод ротационной вискозиметрии для изучения вязкости криолитовых расплавов	
<i>А. В. Руденко, А. А. Катаев, О. Ю. Ткачева</i>	494
Удаление газов из расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) в гелии при электрическом поле	
<i>А. В. Кайбичев, И. А. Кайбичев, Е. В. Игнатьева</i>	504
Температурные условия получения взаимно-непрерывной структуры nano-пористого железа при электрохимическом деаллоинге ферромарганца в расплавленных солях	
<i>Д. А. Рожнецев, Н. К. Ткачев</i>	511
Анализ процессов термической перестройки строения нанокластеров Ag ₇₅ и Ag ₁₀₁	
<i>Д. А. Рыжкова, С. Л. Гафнер, Ю. Я. Гафнер</i>	521
Влияние состава газовой и солевой фазы на коррозию металлических материалов на основе никеля в расплавленных хлоридах щелочных металлов	
<i>Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина</i>	537

CONTENTS

Features of crystallization, structure, and thermal stability of high-entropy GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY alloys <i>S. A. Uporov, S. Kh. Estemirova, E. V. Sterkhov, P. V. Zaitseva, M. Yu. Skrylnik, K. Yu. Shunyaev, A. A. Rempel</i>	443
Thermophysical properties of several molten mixtures of the system LiF–BeF ₂ –UF ₄ <i>K. O. Bobrova, V. N. Dokytovich, P. N. Myshnikov</i>	454
Thermodynamic modeling of copper smelting slag fuming by products of methane conversion with oxygen, water vapor, and carbon dioxide <i>A. S. Vusikhis, L. I. Leont'ev, S. V. Sergeeva</i>	469
The influence of cobalt on corrosion resistance of Al–Ni–Co–R amorphous alloys <i>E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, B. A. Rusanov, V. E. Sidorov</i>	477
Relaxation in glass-forming Al–La melt <i>A. L. Beltyukov, B. A. Rusanov, D. A. Yagodin, A. I. Moroz, Ye. V. Sterkhov, L. D. Son, V. I. Ladyanov</i>	485
Method of rotational viscometry for studying the viscosity of cryolite melts <i>A. V. Rudenko, A. A. Kataev, O. Yu. Tkacheva</i>	494
Removal of gases from melts Fe–C (0.8 and 2 wt %) in helium at electric field <i>A. V. Kaibichev, I. A. Kaibichev, E. V. Ignateva</i>	504
Temperature conditions for obtaining a bi-continuous structure of nano-porous iron during electrochemical dealloying of ferromanganese in molten salts <i>D. A. Rozhentsev, N. K. Tkachev</i>	511
Analysis of thermal transformation of the Ag ₇₅ and Ag ₁₀₁ nanoclusters structure <i>D. A. Ryzhkova, S. L. Gafner, Yu. Ya. Gafner</i>	521
Influence of the composition of the gas and salt phases on the corrosion of nickel-based metallic materials in molten alkali metal chlorides <i>E. A. Karfidov, E. V. Nikitina</i>	537

УДК 548.3,546.63,546.65

**ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ,
СТРУКТУРЫ И ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ
ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ GdTbDyHoSc И GdTbDyHoY**

© 2022 г. С. А. Упоров^а, *, С. Х. Эстемирова^а, Е. В. Стерхов^а, П. В. Зайцева^а,
М. Ю. Скрыльник^а, К. Ю. Шуняев^а, А. А. Ремпель^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: segga@bk.ru

Поступила в редакцию 29.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Синтезированы и аттестованы образцы редкоземельных эквиатомных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY. Выполнена термическая обработка (отжиг в вакууме) полученных образцов в течение 2 часов при температуре 1173 К. Для всех сплавов определен фактический химический состав, рассчитаны и уточнены параметры элементарных ячеек выявленных фаз, оценены микродеформации и дефектность структуры, а также концентрация кислорода. Установлено, что в литом (закаленном) состоянии для всех сплавов характерно полифазное состояние с преобладанием (>97%) твердого раствора с ГПУ структурой, а также идентифицированы примеси оксидных фаз. Анализ структуры отожженных сплавов показал, что состав GdTbDyHoSc является термически стабильным материалом с ГПУ структурой, а образец GdTbDyHoY демонстрирует полифазное состояние, включающим смесь ГПУ и ОЦК твердых растворов. Оксидные примеси, выявленные во всех образцах, соответствуют фазам с общей химической формулой R₂O₃. Количество оксидных фаз не превышает 2–3% в случае Sc-содержащего сплава и 5–7% для иттриевого сплава. Методами оптической и растровой электронной микроскопии изучена микроструктура литых и отожженных в течение 2 часов образцов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY. Все сплавы характеризуются укрупненной микроструктурой, размер кристаллитов составляет порядка 50–100 мкм. На поверхности образцов также выявлены следы дополнительных включений, являющихся следствием коррозии сплавов под влиянием компонентов воздуха. Установлено, что оба сплава обладают высокой реакционной способностью к компонентам воздуха, на поверхности образцов активно формируются включения оксидных фаз сложного состава.

Ключевые слова: высокоэнтропийные сплавы, твердый раствор, редкоземельные металлы, структура, термическая стабильность, окисление

DOI: 10.31857/S0235010622050097

ВВЕДЕНИЕ

Энергосбережение и экологичность – одни из ключевых требований к современной технике. Различные системы охлаждения, использующие газовые компрессоры, являются наиболее распространенными среди различного холодильного оборудования, однако, они обладают довольно низкой эффективностью. Известно, что коэффициент полезного действия (КПД) таких устройств не превышает 10–15%, более того, во многих из них в качестве рабочего тела используются различные фторсодержащие газы – фреоны, крайне токсичные для окружающей среды. Альтернативой таким устройствам могут служить системы, работающие на принципе магнитного охлажде-

ния, т.е. на основе магнетокалорического эффекта [1–3]. Последние открытия в материаловедении показали, что в ряде систем на базе тяжелых редкоземельных металлов (интерметаллические соединения и аморфные сплавы) наблюдаются колоссальные значения магнетокалорического эффекта [4–6]. В этом случае, эффективность магнитных холодильников уже может достигать 60%, что позволяет создавать высокопроизводительные и достаточно компактные охлаждающие устройства. Сочетание высокого КПД и медленного износа гарантирует быструю окупаемость таких рефрижераторов, которые уже начинают появляться на рынке. Все это, безусловно, стимулирует разнообразные исследования различных редкоземельных систем с целью поиска новых функциональных материалов и выявления фундаментальных принципов, обуславливающих гигантский магнетокалорический эффект.

В тоже время, одним из совершенно неохваченных направлений поиска остается целый класс новых систем – многокомпонентные твердые растворы или высокоэнтропийные сплавы тяжелых редкоземельных металлов (РЗМ ВЭС). Исследование данных систем представляется довольно перспективным в свете наблюдаемых особенностей высокоэнтропийных сплавов, интенсивно изучаемых в последнее десятилетие. Совершенно неординарные свойства демонстрируют эти материалы в сравнении с обычными металлическими сплавами, что обусловлено присутствием в эквивалентных узлах кристаллической решетки атомов разного сорта. В этом контексте РЗМ ВЭС открывают большие перспективы в поиске эффективных магнитных хладагентов. Недавние исследования редкоземельных ВЭС выявили сложный магнетизм и интересные калорические эффекты в этих материалах [7–15]. Все эти многокомпонентные сплавы демонстрируют сильный магнетокалорический эффект (МКЭ) в широком диапазоне температур и повышенную относительную охлаждающую способность. Еще одним интересным моментом является то, что некоторые редкоземельные ВЭС в ряде случаев кристаллизуются в двухфазные твердые растворы с ромбоэдрической и тригональной симметрией, что необычно для элементарных редкоземельных металлов [8, 10]. Как показывает опыт, высокая конфигурационная энтропия смешения не является определяющим фактором стабилизации монофазного твердого раствора в этих системах. Одним из эффективных методов получения однофазных РЗМ ВЭС может быть их легирование другими металлами, например, более легким скандием [16]. Поиск новых однофазных РЗМ ВЭС, комплексный анализ их структуры и термической стабильности представляются одними из приоритетных задач в разработке перспективных функциональных материалов. В рамках данной работы мы анализируем химический состав, структуру, микроструктуру и термическую стабильность для новых редкоземельных сплавов эквиатомного состава $GdTbDyHoSc$ и $GdTbDyHoY$.

МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Сплавы для исследований были получены методом электродугового сплавления шихты соответствующих редкоземельных металлов чистотой 99.9 мас. %. Синтез материалов производился в проточной атмосфере гелия в печи Centorr Vacuum Industries 55A. Для обеспечения гомогенизации образцов выполняли их пятикратный переплав. Полученные литые образцы в дальнейшем подвергались термической обработке (отжигу) в вакууме в течение 2 часов при температуре 1173 К. Выбор температур отжига опирался на результаты термического анализа, выполненного на литых сплавах. Образцы необходимой формы для каждой из привлеченных экспериментальных методик готовились с использованием отрезной машины IsoMet 5000 Buehler, резка осуществлялась алмазным диском в струе проточной воды для предотвращения перегрева образца.

Химический анализ образцов полученных сплавов был выполнен с использованием атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно связанной плазмой Optima 100DV

Таблица 1. Результаты химического анализа образцов сплава GdTbDyHoY

Проба	1		2	
элемент	ат. %	элемент	ат. %	
Gd	19.74	Gd	19.76	
Tb	19.52	Tb	19.65	
Dy	20.06	Dy	20.00	
Ho	20.35	Ho	20.33	
Y	20.33	Y	20.26	
Итого	100.00	Итого	100.00	

и Spectroflame Modula S. Точность определения состава до 0.5 мас. % для базовых элементов и 5 ppm для примесных. Анализ на кислород, азот и водород осуществлялся с использованием анализатора фирмы “ELTRA” “ONH-2000”.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполнен с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 в пошаговом режиме в угловом диапазоне $2\theta = 15^\circ - 120^\circ$, $\Delta(2\theta) = 0.03^\circ$, экспозиция в точке 3 с. Идентификация фаз проведена с привлечением базы данных ICDD PDF-2.

Размер, морфологию и химический состав зерен и включений в полученных образцах исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 с ускоряющим напряжением 20 кВ на V-образном вольфрамовом катоде. Для этого были подготовлены шлифы, залитые графитонаполненной проводящей смолой, и отшлифованные с применением абразивных материалов с размером зерна ~ 2 мкм. Определение элементного состава поверхностей проводили при помощи энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Energy. Статистику набирали в течение минуты для каждой из пяти различных точек различных по композиционному контрасту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Важным этапом аттестации полученных образцов РЗМ ВЭС было определить их актуальный химический состав и степень однородности состава по всему объему слитка. Для этих целей нами были взяты серии проб для каждого из полученных сплавов и выполнен их химический анализ. Результаты исследований приведены в табл. 1 и 2. Видно, что все синтезированные образцы соответствуют номинальным композициям, разброс по составу находится в допустимых методикой пределах. Согласно полученным данным можно утверждать, что синтезированные образцы РЗМ ВЭС химически однородны по объему, а их состав близок к эквиатомному.

В силу высокой химической активности редкоземельных элементов, важно также контролировать концентрацию кислорода в образцах РЗМ ВЭС. Выполненный анализ показал, что содержание кислорода в синтезированных сплавах составляет порядка 0.3%, что является довольно высоким показателем для металлических систем. Данный факт необходимо учитывать при дальнейшей работе с данными системами и анализе их структуры и свойств.

Рентгеновским дифракционным анализом структуры сплава состава GdTbDyHoSc установлено, что сплав GdTbDyHoSc кристаллизуется в гексагональной сингонии пространственная группа $P6_3/mmc$, параметры элементарной ячейки: $a = 3.553 \text{ \AA}$, $c = 5.600 \text{ \AA}$, $V = 61.24 \text{ \AA}^3$ (рис. 1).

Образец сплава GdTbDyHoSc не является однофазным. Кроме основного ГПУ твердого раствора имеет место наличие небольшого количества примесных фаз (<3%).

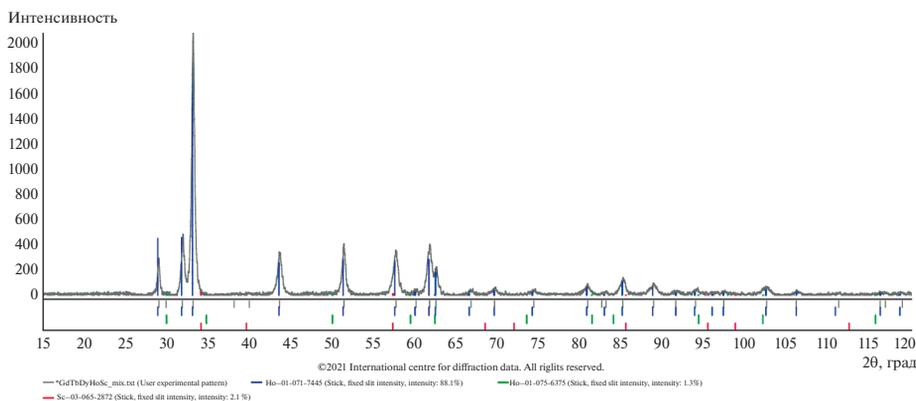
Таблица 2. Результаты химического анализа образцов сплава GdTbDyHoSc

Проба	1		2	
элемент	ат. %	элемент	ат. %	
Gd	19.79	Gd	19.80	
Tb	19.48	Tb	19.56	
Dy	20.00	Dy	19.93	
Ho	20.31	Ho	20.29	
Sc	20.42	Sc	20.42	
Итого	100.00	Итого	100.00	

По данным картотеки ICDD линия, расположенная в $2\Theta = 39.98^\circ$ близка к максимальному пику (200) фазы β -Sc с ГЦК структурой (PDF-03-065-2872). Линия, расположенная в $2\Theta = 30.26^\circ$ близка к линии полиморфной модификации скандия с ГЦК структурой (PDF-01-075-6375) [17]. Дифракционные линии основной ГПУ фазы имеют значительное уширение, усиливающееся чрезвычайно для линий, находящихся под большими углами. Полная ширина на половине высоты для линии (101) основной гексагональной фазы ПШПВ = 0.3734° , для (211) ПШПВ = 0.6271° ; ПШПВ пиков, расположенных в диапазоне $2\Theta > 110^\circ$, настолько велика, что линии сливаются с линией фона. Это свидетельствует о высоких деформациях в кристаллитах, которые могут быть результатом наличия в эквивалентных узлах кристаллической решетки атомов различного радиуса.

В случае литого образца сплава GdTbDyHoY дифракционный анализ выявил, что материал обладает сложным фазовым составом. Основная фаза – твердый раствор с гексагональной структурой, пространственная группа $P6_3/mmc$ (~97 мас. %), примесная фаза – твердый раствор с ГЦК структурой (~3 мас. %). Параметры элементарной ячейки гексагональной структуры образца GdTbDyHoY следующие: $a = 3.551 \text{ \AA}$, $c = 5.595 \text{ \AA}$, $V = 61.09 \text{ \AA}^3$ (рис. 2).

Примесной фазой в сплаве GdTbDyHoY является твердый раствор с ГЦК структурой (пр. гр. $Fm-3m$), параметр элементарной ячейки $a = 5.214 \text{ \AA}$. Линия (111) ГЦК фазы сдвинута относительно этой же линии в образце GdTbDyHoSc в сторону меньших углов.

**Рис. 1.** Экспериментальная рентгеновская дифрактограмма и штрих-диаграммы основной и примесных фаз по данным картотеки ICDD для образца GdTbDyHoSc.

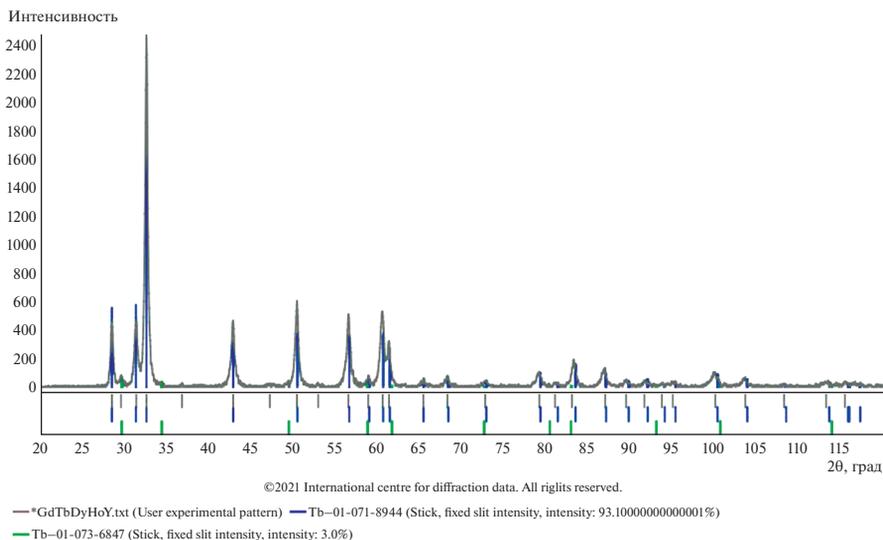


Рис. 2. Экспериментальная рентгеновская дифрактограмма и штрих-диаграммы основной и примесных фаз по данным ICDD для образца GdTbDyHoY.

Сравнение дифракционных спектров синтезированных литых образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY показывает, что линии и основной и примесной фаз образца GdTbDyHoY сдвинуты в сторону малых углов относительно соответствующих линий образца GdTbDyHoSc. Это факт может быть объяснен большой разницей между радиусами атомов Sc (162 пм) и Y (180 пм), входящих в состав двух различных образцов. Поскольку разница между радиусами атомов Gd, Tb, Dy, Ho и Y мала, то именно влияние Sc на параметры кристаллической структуры представляется наиболее существенным фактором.

Для анализа термической стабильности и эволюции структуры полученных материалов, синтезированные образцы редкоземельных сплавов были подвергнуты термической обработке посредством вакуумного отжига при температуре 1173 К в течение 2 часов. Результаты структурного анализа термически обработанных материалов выявили ряд существенных изменений в сравнении с их исходным литым состоянием. Выявлено, что для образца GdTbDyHoSc проведенная термическая обработка не привела к качественным изменениям его фазового состава, сформированного при синтезе (рис. 3). Основная фаза сохранилась гексагональной, пространственная группа $P6_3/mmc$. Несколько увеличилось содержание примесных фаз, примерно до 5%, которые, вероятнее всего являются сложными оксидами состава с общей формулой $R_3M_2O_3$. Параметры элементарной ячейки ГПУ фазы увеличились в сравнении с параметрами исходного образца и равны: $a = 3.5632(6) \text{ \AA}$, $c = 5.617(3) \text{ \AA}$, $V = 61.76(3) \text{ \AA}^3$. Ширина дифракционных линий увеличилась значительно и составила: для линии (101) $w = 0.394^\circ$, для (211) $w = 1.036^\circ$ (по 2θ). Здесь также важно отметить, что образец сплава GdTbDyHoSc характеризуется относительно высокой стойкостью к окислению в условиях атмосферы воздуха. Как следует из результатов дифракционных исследований, появление на поверхности слитков существенной доли оксидного слоя фиксируется лишь после их экспозиции на воздухе в течение 3–4 дней.

Наиболее существенные изменения зафиксированы для образца GdTbDyHoY (рис. 4). После отжига образец представляет собой полифазный материал. Основной

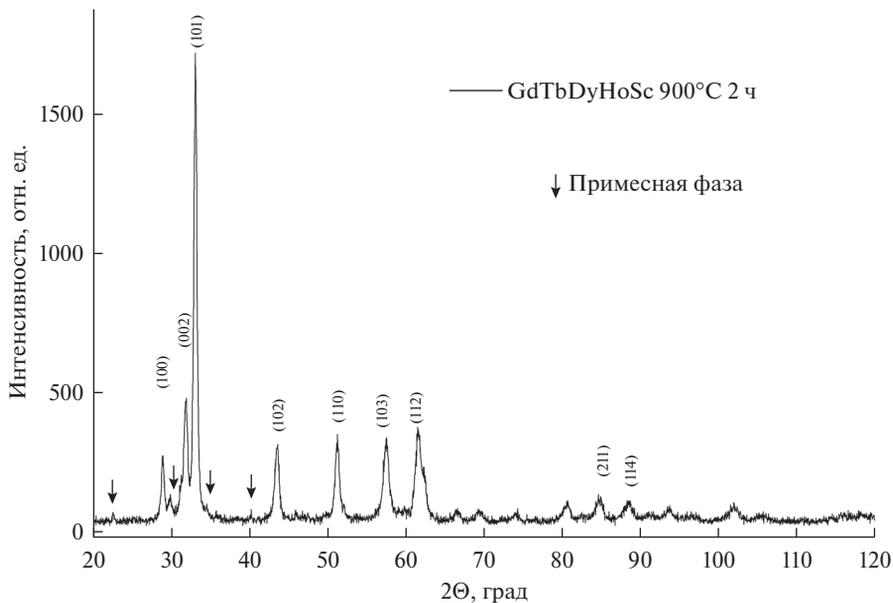


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма образца сплава GdTbDyHoSc, отожженного в вакууме при температуре 1173 К в течение 2 часов.

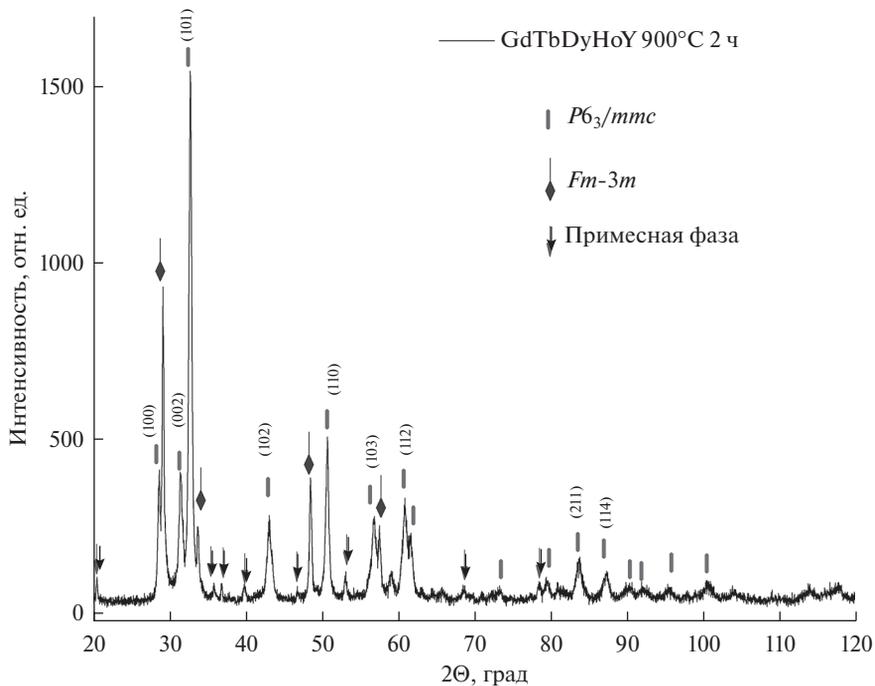


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма образца GdTbDyHoY, отожженного в вакууме при температуре 1173 К в течение 2 часов.

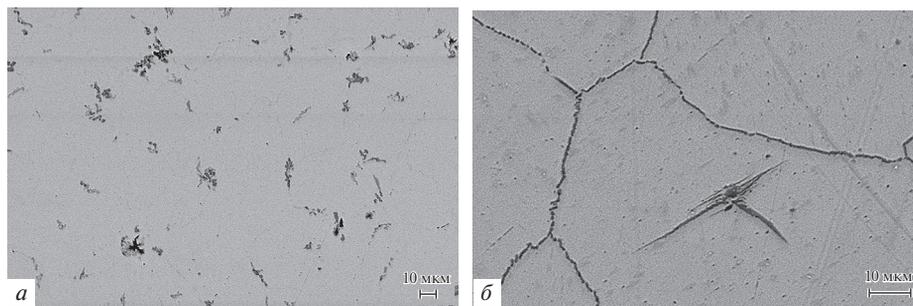


Рис. 5. Микроструктура литых сплавов GdTbDyHoSc (а) и GdTbDyHoY (б).

фазой является твердый раствор с гексагональной структурой, пространственная группа $R\bar{6}_3/mmc$ (~73 мас. %), вторая фаза – твердый раствор с ГЦК структурой, пространственная группа $Fm\bar{3}m$ (~25 мас. %). Данную кубическую фазу можно соотнести к окислу типа $R_3M_2O_3$. Параметры элементарной ячейки гексагональной фазы: $a = 3.599 \text{ \AA}$, $c = 5.683 \text{ \AA}$, $V = 63.76 \text{ \AA}^3$ (рис. 4). Параметр элементарной ячейки кубической фазы $a = 5.302 \text{ \AA}$. Параметры элементарной ячейки обеих фаз после отжига увеличены. Ширина линий гексагональной фазы отожженного образца также увеличилась по сравнению с шириной линий исходного образца. Кроме того, наблюдаются линии примесных фаз, содержание которых составляет не менее 2 мас. %. Идентифицировать дополнительные примесные фазы не удалось. Вероятно, они также являются окислами сложного состава. Мы предполагаем, что оксидные фазы существуют не только на поверхности образца, но и по границам зерен. Это подтверждает специально проведенный РДА более глубоких слоев. Образец сплава GdTbDyHoY характеризуется чрезвычайно высокой окислительной способностью. Поверхность образца активно деградирует на воздухе в течение нескольких часов, формируется достаточно толстый оксидный слой. Так, для удаления окисленного слоя, образец подвергался многократной чистке и последующему анализу.

Суммируя результаты дифракционных исследований, выполненных на литых и отожженных образцах редкоземельных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY, можно сделать ряд выводов. Для обеих изученных систем имеет место формирование монофазных неупорядоченных твердых растворов с ГПУ структурой. Кроме основной металлической фазы в сплавах наблюдается заметное количество дополнительных оксидных фаз сложного состава и различной структуры. В системе со скандием выявлена чрезвычайно высокая степень дефектности кристаллической структуры, вызванная большой разницей в атомных радиусах элементов, входящих в состав сплава. Тем не менее, скандиевый РЗМ ВЭС продемонстрировал относительно высокую стойкость к окислению в сравнении с аналогичным иттриевым сплавом. Доля окислов в системе GdTbDyHoSc практически на порядок ниже, чем это наблюдается в сплаве GdTbDyHoY.

Для более глубокого понимания структуры материалов и определения типа и состава наблюдаемых фаз необходимо привлечение дополнительных методов структурного анализа. Для решения обозначенных задач нами были применены методы электронной микроскопии и локального химического анализа.

Так, согласно результатам микроскопии, синтезированные литые образцы сплавов являются крупнокристаллическими материалами со средним размером зерна 50–70 мкм (рис. 5). Размер зерен в GdTbDyHoY сопоставим по величине с зернами, наблюдаемыми для GdTbDyHoSc. Входящие в состав образцов элементы распределены по матрице сплава равномерно, однако имеются микрообласти с отличным химическим кон-

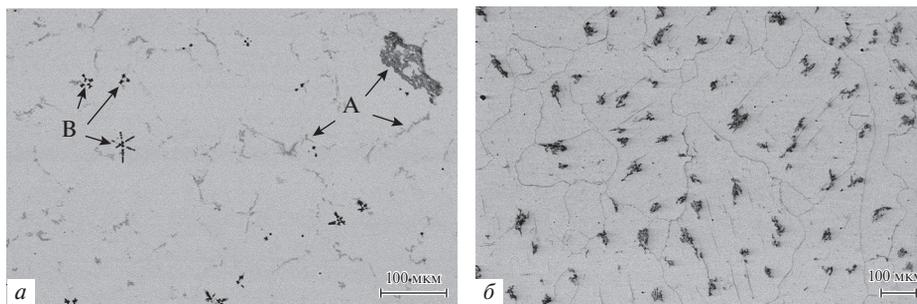


Рис. 6. Микроструктура сплавов GdTbDyHoSc (а) и GdTbDyHoY (б), отожженных в вакууме при температуре 1173 К в течение 2 часов. А и В – микрообласти с различным химическим составом, см. комментарии в тексте.

трастом (рис. 5). Локальный анализ данных включений выявляет высокое содержание кислорода в затемненных областях. Стехиометрия выделений близка к химической формуле R_2O_3 . Количество выявленной оксидной фазы лежит в пределах 2–3%. Вероятно, что детектированная дифракционным методом примесная фаза является сложным оксидом состава R_2O_3 . В случае образца со скандием, GdTbDyHoSc, вторичная фаза в полученных образцах распределена равномерно по объему, а для ВЭС GdTbDyHoY также имеет место некоторое обособление оксидной фазы на границе зерен, что подтверждает выводы, полученные из дифракционных исследований.

После отжига при температуре 1173 К структура и микроструктура образцов РЗМ ВЭС претерпела заметные изменения. Отожженный образец со скандием выявляет неоднородную микроструктуру (рис. 6), тем не менее, химический состав основной фазы отвечает эквимолярному соотношению компонентов в пределах погрешности 0.5 ат. %. Помимо базовой фазы наблюдаются оксидные включения различного состава (А) и (В) на поверхности шлифа, появление которых вызвано с высокой реакционной способностью сплава GdTbDyHoSc с компонентами воздуха. Содержание металлических компонентов несколько варьируется в отмеченных областях, тогда как содержание кислорода отвечает химической формуле оксида R_2O_3 . Стоит отметить, что в целом оксидной фазы наблюдается больше и сосредоточена она вблизи границ зерен.

На рис. 6 для сплава GdTbDyHoSc можно наблюдать дендриты с повышенным содержанием скандия (В-фаза), которое может достигать 93 ат. %. При этом распределение концентраций РЗМ основной фазе соответствует эквимолярному соотношению компонентов. Сканирование в различных точках для данных областей также не выявляет существенных вариаций химического состава.

Несколько иная морфология микроструктуры наблюдается для отожженного сплава с иттрием, GdTbDyHoY. Поверхность образца выявляет наличие большого количества очагов коррозии, вызванных повышенной химической активностью данной системы. При этом четко видны границы зерен после приготовления шлифа исследуемого материала на воздухе, т.е. имеет место эффекты эрозии поверхности вследствие ее активного окисления. Локальный химический анализ наблюдаемых микрообластей показывает, что состав основной фазы (серые области) соответствует эквимолярному соотношению компонентов. Отсутствуют какие-либо области, обогащенные одним из компонентов сплава. Помимо базовой металлической фазы отчетливо фиксируются включения оксидных фаз различного состава по металлическим компонентам (темные выделения), но соответствующих стехиометрии R_2O_3 . Стоит отметить, что в иттриевом сплаве количество дополнительных оксидных фаз заметно выше, чем в об-

разце со скандием, что удовлетворительно согласуется с данными рентгеновской дифракции.

ВЫВОДЫ

Впервые успешно синтезированы и аттестованы образцы эквиатомных сплавов GdT₂DyHoSc и GdT₂DyHoY. Выполнена термическая обработка (отжиг в вакууме) полученных образцов в течение 2 часов при температуре 1173 К. Для всех полученных материалов определен их фактический химический состав, включая концентрацию кислорода. Установлено, что в литом (закаленном) состоянии для всех систем характерно однофазное состояние с преобладанием (>97%) ГПУ структуры. Кроме того, в образцах обнаружены примеси оксидных фаз. Анализ структуры отожженных сплавов показал, что состав GdT₂DyHoSc является термически стабильным материалом с ГПУ структурой, а образец GdT₂DyHoY представляет собой смесь ГПУ и ОЦК твердых растворов. Оксидные примеси, выявленные во всех образцах, соответствуют фазам с общей химической формулой R₂O₃. Количество вторичных оксидных фаз не превышает 2–3% в случае системы со скандием и 5–7% для иттриевого сплава. Показано, что оба сплава обладают высокой окислительной способностью: на поверхности образцов активно формируются включения оксидных фаз сложного состава. Все сплавы характеризуются укрупненной микроструктурой, размер кристаллитов составляет порядка 50–100 мкм. Картирование по площади не выявило заметных локализаций химических элементов в основной ГПУ фазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, в рамках проекта № 21-43-00015. Исследования проводились на оборудовании центра коллективного пользования ЦКП “Урал-М” ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. **200**. P. 44–56.
2. Gomez J.R., Garcia R.F., Catoira A. De M., Gomez M.R. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. **17**. P. 74–82.
3. Gschneidner K.A., Pecharsky Jr. V.K. Magnetocaloric materials // *Annual Review of Materials Science*. 2000. **30**. P. 387–429.
4. Luo Q., Wang W.H. Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **495**. P. 209–216.
5. Bingham N.S., Wang H., Qin F. et al. Excellent magnetocaloric properties of melt-extracted Gd-based amorphous microwires // *Applied Physics Letters*. 2012. **101**. № 10. P. 102407.
6. Shen H., Wang H., Jingshun L. et al. Enhanced magnetocaloric properties of melt-extracted GdAlCo metallic glass microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. **372**. P. 23–26.
7. Luznik J., Kozelj P., Vrtnik S. et al. Complex magnetism of Ho–Dy–Y–Gd–Tb hexagonal high-entropy alloy // *Phys. Rev. B*. 2015. **92**. P. 224201.
8. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Disordered ferromagnetic state in the Ce–Gd–Tb–Dy–Ho hexagonal high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **742**. P. 877–886.
9. Xue L., Shao L., Luo Q., Shen B. Gd₂₅RE₂₅Co₂₅Al₂₅ (RE = Tb, Dy and Ho) high-entropy glassy alloys with distinct spin-glass behavior and good magnetocaloric effect // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **790**. P. 633–639.
10. Yuan Y., Wu Y., Tong X. et al. Rare-earth high entropy alloys with giant magnetocaloric effect // *Acta Materialia*. 2017. **125**. P. 481–489.
11. Li R.-X., Qiao J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. Preternatural hexagonal high-entropy alloys: a review // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2020. **33**. № 8. P. 1033–1045.
12. Lu S.F., Ma L., Rao G.H. et al. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdT₂HoErY // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. **32**. № 8. P. 10919–10926.
13. Knel M., Vrtnik S., Jelen A. et al. Spermagnetism and aspermagnetism as the ground states of the Tb–Dy–Ho–Er–Tm “ideal” high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2020. **117**. P. 106680.
14. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd–Tb–Dy–Ho–Lu hexagonal high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2019. **105**. P. 163–172.

15. Lu S.F., Ma L., Wang J. et al. Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **874**. P. 159918.
16. Qiao J.W., Bao M.L., Zhao Y.J. et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure // *Journal of Applied Physics*. 2018. **124**. № 19. P. 195101.
17. Curzon A.E., Chlebek H.G. The observation of face centered cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation // *J. Phys.* 1973. **3**. № 1.

FEATURES OF CRYSTALLIZATION, STRUCTURE, AND THERMAL STABILITY OF HIGH-ENTROPY GdTbDyHoSc AND GdTbDyHoY ALLOYS

S. A. Uporov¹, S. Kh. Estemirova¹, E. V. Sterkhov¹, P. V. Zaitseva¹,
M. Yu. Skrylnik¹, K. Yu. Shunyaev¹, A. A. Rempel¹

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

Samples of rare-earth equiatomic alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY have been synthesized and certified. The obtained samples were heat treated (annealed in vacuum at a temperature of 1173 K) for 2 hours. For all alloys, the actual chemical composition was determined, the unit cell parameters of the identified phases were calculated and refined, microdeformations and structure imperfections were evaluated, as well as the oxygen concentration. It has been established that in the cast (quenched) state, all alloys are characterized by a polyphase state with a predominance (>97%) of a solid solution with an hcp structure, and impurities of oxide phases have also been identified. An analysis of the structure of the annealed alloys showed that the GdTbDyHoSc composition is a thermally stable material with a HCP structure, and the GdTbDyHoY sample demonstrates a polyphase state, including a mixture of hcp and bcc solid solutions. Oxide impurities found in all samples correspond to phases with the general chemical formula R_2O_3 . The amount of oxide phases does not exceed 2–3% for the Sc-containing alloy and 5–7% for the yttrium alloy. The microstructure of cast and annealed for 2 hours samples of GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY was studied by optical and scanning electron microscopy. All alloys are characterized by a coarse-grained microstructure, the size of crystallites is about 50–100 micrometers. Traces of additional inclusions were also found on the surface of the samples, which are the result of corrosion of alloys under the influence of air components. It has been established that both alloys are highly reactive to air components; inclusions of oxide phases of complex composition are actively formed on the surface of the samples.

Keywords: high-entropy alloys, solid solution, rare-earth metals, structure, thermal stability, oxidation

REFERENCES

1. Pecharsky V.K., Gschneidner Jr. K.A. Magnetocaloric effect and magnetic refrigeration // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 1999. **200**. P. 44–56.
2. Gomez J.R., Garcia R.F., Catoira A. De M., Gomez M.R. Magnetocaloric effect: A review of the thermodynamic cycles in magnetic refrigeration // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. **17**. P. 74–82.
3. Gschneidner K.A., Pecharsky Jr.V.K. Magnetocaloric materials // *Annual Review of Materials Science*. 2000. **30**. P. 387–429.
4. Luo Q., Wang W.H. Magnetocaloric effect in rare earth-based bulk metallic glasses // *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **495**. P. 209–216.
5. Bingham N.S., Wang H., Qin F. et al. Excellent magnetocaloric properties of melt-extracted Gd-based amorphous microwires // *Applied Physics Letters*. 2012. **101**. № 10. P. 102407.
6. Shen H., Wang H., Jingshun L. et al. Enhanced magnetocaloric properties of meltextracted GdAlCo metallic glass microwires // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014. **372**. P. 23–26.
7. Luznik J., Kozelj P., Vrtnik S. et al. Complex magnetism of Ho–Dy–Y–Gd–Tb hexagonal high-entropy alloy // *Phys. Rev. B*. 2015. **92**. P. 224201.
8. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Disordered ferromagnetic state in the Ce–Gd–Tb–Dy–Ho hexagonal high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **742**. P. 877–886.

9. Xue L., Shao L., Luo Q., Shen B. $Gd_{25}RE_{25}Co_{25}Al_{25}$ (RE = Tb, Dy and Ho) high-entropy glassy alloys with distinct spin-glass behavior and good magnetocaloric effect // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **790**. P. 633–639.
10. Yuan Y., Wu Y., Tong X. et al. Rare-earth high entropy alloys with giant magnetocaloric effect // *Acta Materialia*. 2017. **125**. P. 481–489.
11. Li R.-X., Qiao J.-W., Liaw P.K., Zhang Y. Preternatural hexagonal high-entropy alloys: a review // *Acta Metallurgica Sinica (English Letters)*. 2020. **33**. № 8. P. 1033–1045.
12. Lu S.F., Ma L., Rao G.H. et al. Magnetocaloric effect of high-entropy rare-earth alloy GdTbHoErY // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2021. **32**. № 8. P. 10919–10926.
13. Krnel M., Vrtnik S., Jelen A. et al. Speromagnetism and asperomagnetism as the ground states of the Tb–Dy–Ho–Er–Tm “ideal” high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2020. **117**. P. 106680.
14. Vrtnik S., Luznik J., Kozelj P. et al. Magnetic phase diagram and magnetoresistance of Gd–Tb–Dy–Ho–Lu hexagonal high-entropy alloy // *Intermetallics*. 2019. **105**. P. 163–172.
15. Lu S.F., Ma L., Wang J. et al. Effect of configuration entropy on magnetocaloric effect of rare earth high-entropy alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **874**. P. 159918.
16. Qiao J. W., Bao M. L., Zhao Y. J. et al. Rare-earth high entropy alloys with hexagonal close-packed structure // *Journal of Applied Physics*. 2018. **124**. № 19. P. 195101.
17. Curzon A.E., Chlebek H.G. The observation of face centered cubic Gd, Tb, Dy, Ho, Er and Tm in the form of thin films and their oxidation // *J. Phys.* 1973. **3**. № 1.

УДК 546.791.4:536.2.081.7

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕСКОЛЬКИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$

© 2022 г. К. О. Боброва^а, *, В. Н. Докутович^а, П. Н. Мушников^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 27.05.2022 г.

После доработки 15.06.2022 г.

Принята к публикации 17.06.2022 г.

В работе представлены экспериментальные данные по теплопроводности расплавленных солевых смесей следующих составов: $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ и $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$, $(0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2) + 1$ мол. % UF_4 и $(0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2) + 2$ мол. % UF_4 . Теплопроводность последних трех смесей измерена впервые. Ввиду гигроскопичности фторида бериллия все работы с солями, включая стадии переплавки, фильтрации, дробления и т.д., проводились в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона с контролируемым уровнем содержания кислорода и паров воды (не более 1 ppm). Измерения проведены стационарным методом коаксиальных цилиндров в никелевом приборе в интервале температур от 500 до 800°C. Теплопроводность расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ в пределах погрешности метода ($\pm 5\%$) хорошо согласуется с экспериментальными данными, описанными в литературе. Теплопроводность всех исследованных расплавленных смесей увеличивается с ростом температуры, температурные зависимости аппроксимированы линейными уравнениями. Максимальный прирост теплопроводности составляет 25% для смеси $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2 + 2$ мол. % UF_4 в интервале 560–800°C. Изменение состава FLiBe (LiF с 66 до 73 мол. % и BeF_2 с 34 до 27 мол. %, соответственно) приводит к незначительному изменению теплопроводности (в среднем на 5%, что лежит в пределах ошибки эксперимента). Добавление 1 и 2 мол. % UF_4 (сильного комплексобразователя) приводит к более заметному понижению теплопроводности расплава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ в среднем на 12%. Используя наши данные по теплопроводности, а также литературные значения плотности и теплоемкости, была рассчитана температуропроводность изученных расплавленных смесей при трех температурах: 600, 700 и 800°C. Показано, что рассчитанные значения температуропроводности состава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ хорошо согласуются с литературными данными.

Ключевые слова: теплопроводность, температуропроводность, расплавленные соли, фторид лития, фторид бериллия, фторид урана, теплоноситель, топливная соль

DOI: 10.31857/S0235010622050036

ВВЕДЕНИЕ

В России и зарубежных странах с развитой атомной энергетикой (Франции, США, Японии, некоторых странах Евросоюза) выполнен большой объем работ по теоретическому и физико-химическому обоснованию ядерных реакторов нового поколения (IV поколение) с циркулирующим топливом, в том числе жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР), в которых в качестве топлива, бланкета и теплоносителя первого контура предлагается использовать фторидные расплавы.

Одна из ключевых задач атомной энергетики – переработка в промышленных масштабах отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) атомных электростанций. Сжигание

№, Am, Cm в ЖСР с циркулирующим топливом в виде расплавов солей фторидов металлов и активной зоной полостного типа, где в процессе работы возможна коррекция состава топлива, включающая подпитку трансурановыми элементами, рециклирование делящихся материалов и очистку от продуктов деления, является одним из вариантов замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам [1, 2].

Перспективными средами для обеспечения работы ЖСР являются расплавы солевых смесей системы LiF–BeF₂ (FLiBe), которая характеризуется хорошими нейтронно-физическими и физико-химическими свойствами. В качестве топливной смеси предложен расплав 0.73LiF–0.27BeF₂, обладающий большей растворимостью фторидов урана, плутония, америция [3], чем расплав промежуточного теплоносителя состава 0.66LiF–0.34BeF₂(2LiF–BeF₂).

В то время как по физическим свойствам расплава эвтектического состава 2LiF–BeF₂ имеется достаточно обширная научная информация, полученная, в основном, более полувека назад, система (0.73LiF–0.27BeF₂)–UF₄ изучена недостаточно, а по ряду свойств, в том числе теплофизических, данные вообще отсутствуют. Теплопроводность является важным теплофизическим свойством, необходимым для выбора, как топливной соли, так и теплоносителя. Экспериментальное изучение зависимости теплопроводности расплавленных солевых смесей от их состава и температуры до сих пор является очень трудоемким процессом, поэтому новых данных в литературе мало, а те, которые есть, часто плохо согласуются с более ранними исследованиями или с рассчитанными теоретическим моделированием.

При анализе литературных данных по теплопроводности расплавов системы FLiBe выявлено, что лучше всего изучена смесь LiF–BeF₂(66–34 мол. %). Так, первые данные по теплопроводности (λ) этого расплава, полученные Куком (1968), были опубликованы в отчетах ORNL [4, 5]. Значение теплопроводности составляет 1.0 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ и не зависит от температуры. Погрешность составляет $\pm 10\%$, но о методе получения этого значения не сообщается. Затем Кук (1969) уточнил свои данные в работе [6], используя тот же аппарат с регулируемым зазором, при этом были описаны поправки, которые были сделаны для учета радиальной составляющей теплового потока, естественной циркуляции и излучения. Наибольшая погрешность измерения составила 15%.

Като измерил температуропроводность составов 66LiF–34BeF₂ и 53LiF–47BeF₂ (мол. %) [7]. Расчет теплопроводности по этим результатам дает значение, независимое от температуры, 1.103 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ для состава 0.66LiF–0.34BeF₂ и 0.971 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ для 0.53LiF–0.47BeF₂, что хорошо согласуется с результатами [6].

Аналитические уравнения для вычисления теплопроводности FLiBe представлены в работах [8–10]. Корнвел [8] использовал уравнение Рао-Турнбула:

$$\lambda = 1.19 \cdot \left((T_m^{1/2} \cdot \rho^{2/3}) / (M/n)^{7/6} \right),$$

где λ – теплопроводность, Вт · м⁻¹ · К⁻¹; T_m – температура плавления, К; ρ – плотность, см³/моль; M – средний молекулярный вес, г/моль; n – число ионов в формуле соли.

Гиржевски (1980) [9] рассчитал теплопроводность FLiBe в интервале 600–1200 К (349–927°C). Она составляет 1.0 Вт · м⁻¹ · К⁻¹ при погрешности 20%.

Хохлов (2009) [10] вывел уравнение (1), которое описывает зависимость теплопроводности галогенидных расплавов от температуры и их молярной массы:

$$\lambda = 0.0005 \cdot T + 32.0/M - 0.34, \quad (1)$$

где λ – теплопроводность, Вт · м⁻¹ · К⁻¹; T – температура, К; M – средний молекулярный вес, г/моль.

Согласно уравнению (1), теплопроводность расплава FLiBe равна $1.066 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при 873 К (600°C).

В работе [11] приведены рассчитанные методом молекулярной динамики (МД) значения теплопроводности при 800 К (527°C) и 1200 К (927°C). Так значение, полученное для состава LiF–BeF₂ (66.8–33.2 мол. %), составляет $1.3 \pm 0.2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, что немного выше, чем экспериментальные данные [4–6] и данные, полученные из измерения температуропроводности [7].

Целью работы является получение надежных экспериментальных данных по теплопроводности расплавов 0.66LiF–0.34BeF₂ и 0.73LiF–0.27BeF₂ с 1 и 2 мол. % UF₄ в интервале температур от 500 до 800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Исходные реактивы

- фторид лития (LiF) квалификации “х.ч.” марки УФ, ТУ6-09-170-77 изм. 1, 2, 3 (основные химические показатели приведены в табл. 1);
- фторбериллат аммония ((NH₄)₂BeF₄), CAS 14874-86-3, содержание основного компонента не ниже 99.0%;
- аммоний фтористый кислый (NH₄HF₂), квалификации “ч.д.а.”, ГОСТ 5946-75;
- тетрафторид урана (UF₄) фабричного производства.

Ввиду гигроскопичности фторида бериллия все работы с солями, включая стадии переплавки, фильтрации, дробления и т.д., проводились в перчаточном боксе “СПЕКС ГБ-02М” в инертной атмосфере аргона. Оборудование бокса позволяет контролировать уровень содержания кислорода и паров воды в составе газовой среды внутри бокса; автоматически поддерживать этот уровень в пределах низких пороговых значений (не более 1 ppm).

Концентрацию основных компонентов и примесей во всех приготовленных смесях определяли элементным анализом проб расплава. Анализ проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) на приборе NexION 2000 PerkinElmer.

Фазовый состав полученных смесей анализировали на дифрактометре Rigaku Mini-Flex 600 методом рентгенофазового анализа (РФА).

2. Приготовление смесей 0.66LiF–0.34BeF₂ и 0.73LiF–0.27BeF₂

Получение смеси 0.66LiF–0.34BeF₂ проводили сплавлением фторида лития и фторбериллата аммония, что включало следующие последовательные операции:

- 1) Сушка исходной соли LiF под разряжением при нагреве до температуры на 100°C ниже ее температуры плавления со скоростью нагрева 5°/мин;

Таблица 1. Химический состав фторида лития

№ п.п.	Примесь	Норма по ТУ, мас. %, не более
1	Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	0.050
2	Магний (Mg)	0.002
3	Кремний (Si)	0.020
5	Кальций (Ca)	0.003
6	Алюминий (Al)	0.004
7	Железо (Fe)	0.004
8	Свинец (Pb)	0.003

Таблица 2. Концентрация компонентов в приготовленной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, определенная методом ICP-MS. ν – число молей; ω – концентрация

ω (Li), мас. % (ICP)	ω (LiF), мас. %	ν (LiF)	ω (Be), мас. % (ICP)	ω (BeF_2), мас. %	ν (BeF_2), мол. %	ν (LiF)/ ν (BeF_2)
13.10	48.98	1.8873	8.54	42.99	0.9476	1.99
13.88	51.87	1.9997	8.54	47.00	0.9476	2.00

2) Шихтование высушенного фторида лития и исходного фторбериллата аммония в мольном отношении 2 : 1 проводили в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона, после чего стеклоуглеродный тигель с шихтой устанавливали в кристаллизатор;

3) сплавление компонентов, в результате которого происходит разложение фторбериллата аммония с образованием Li_2BeF_4 проводили следующим образом:

Кристаллизатор с загруженной шихтой нагревали до температуры 200°C для плавления фторбериллата аммония. Время выдержки составляло 3 ч. На этом этапе происходило образование суспензии фторида лития и фторбериллата аммония для дальнейшего ускорения перитектической реакции образования соединений Li_2BeF_4 .

После образования суспензии температуру в кристаллизаторе постепенно поднимали до 530°C для обеспечения условий протекания реакций дофторирования оксидных примесей (Li_2O и BeO). Последний этап заключался в выдержке соли при 530°C в течение 2 ч. На данном этапе происходило образование жидкого расплава $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ и возгонка избыточного гидрофторида аммония. После выдержки кристаллизатор остужали до комнатной температуры, вскрывали, слиток плава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ загружали в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой аргона. Согласно диаграмме состояния $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ при замерзании плава данного состава образуется твердое соединение $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$, то есть отсутствует перераспределение компонентов и, как следствие, концентраций по объему расплава. Слиток представлял собой серый королек с черным налетом.

4) Исходные соли марки “х.ч.” обычно содержат некоторое остаточное количество органических сорбентов, которые используют для достижения высоких показателей чистоты по катионным примесям. Это приводит к тому, что после переплавки на поверхности, а иногда и в объеме расплава, появляется примесь углерода. Для ее удаления и получения чистого расплава необходима процедура фильтрации расплава. Фильтрацию проводили в перчаточном боксе с контролируемой атмосферой аргона. Плав солей, полученные на предыдущей стадии, загружали в фильтр, представляющий собой цилиндрический стакан с приклепанным дном из никелевой фольги. Дно имело перфорацию для вытекания расплава, а внутри фильтра находилась губка из никелевой проволоки. Фильтр устанавливали в никелевый контейнер над тиглем из стеклоуглерода. Процесс проводили при температуре 600°C . После фильтрации расплав в жидком состоянии получался бесцветным и прозрачным. Застывший плав после фильтрации представлял собой полупрозрачный слиток с серым оттенком.

Рентгенограмма пробы полученной смеси $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ приведена на рис. 1. Образец заданного состава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ состоит из одной фазы и представляет собой перитектическое соединение Li_2BeF_4 , что согласуется с диаграммой состояния системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ [12].

Результаты элементного химического анализа на содержание Li и Be в образцах полученной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ и концентрация компонентов LiF и BeF_2 приведены в табл. 2.

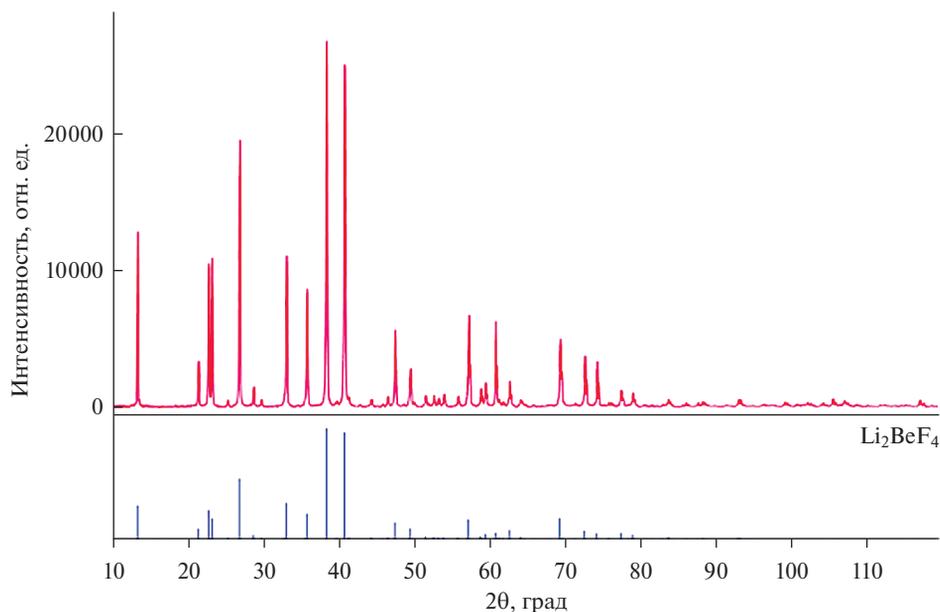


Рис. 1. Рентгенограмма смеси $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$.

Концентрация примесей в образце полученной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ приведена в табл. 3. Общая концентрация всех примесных элементов составила 0.17 мас. %.

Получаемый по данной методике состав FLiBe использовали для приготовления соли с пониженным содержанием BeF_2 состава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ путем разбавления осушенным LiF . Фазовый состав перетертого плава соли состава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ определяли методом РФА (рис. 2).

Образец состоит из двух фаз: LiF и Li_2BeF_4 , что соответствует фазовой диаграмме системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ [12].

Таблица 3. Концентрация примесных элементов в расплаве $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, определенная методом ICP-MS

№ п.п.	Элемент	Содержание, мас. %	№ п.п.	Элемент	Содержание, мас. %
1	Cu	0.0007	8	B	0.00001
2	Fe	0.006	9	Na	0.02
3	Ni	0.0008	10	Ca	0.017
4	S	0.054	11	Mg	0.005
5	Cr	0.0007	12	K	0.007
6	Al	0.015	13	Zr	0.0002
7	Si	0.06	14	Cd	0.00006

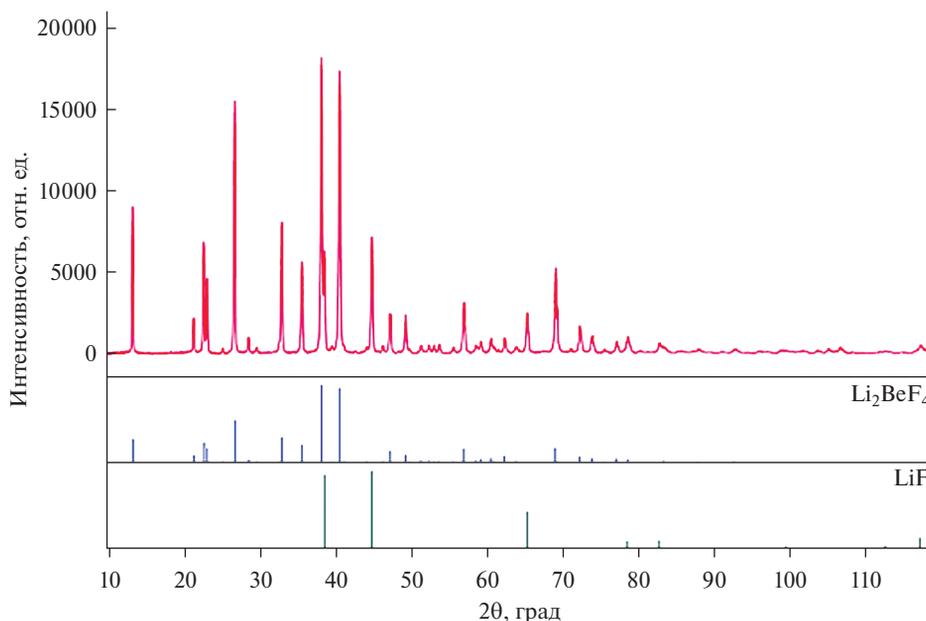


Рис. 2. Рентгенограмма смеси $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$.

3. Приготовление смесей $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ с добавками UF_4

В работе использовали фабричный тетрафторид урана, который представлял собой мелкодисперсный порошок зеленого цвета. Для удаления адсорбированной влаги и предотвращения возможного окисления в течение процесса сушки, тетрафторид урана сплавляли с гидрофторидом аммония ($\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$) в кристаллизаторе. Кристаллизатор устанавливали в печь сопротивления в вытяжном шкафу и подключали к газовакуумной системе. Внутреннее пространство кристаллизатора вакуумировали до остаточного давления не более 10 Па и нагревали до температуры 100°C для удаления сорбированной влаги. Время выдержки при температуре 100°C составляло 30 мин.

После сушки кристаллизатор заполняли аргоном и задавали продувку аргона со скоростью 0.1 л/мин. Сброс аргона производили через гидрозатвор с водным раствором щелочи. Кристаллизатор нагревали до температуры 230°C для плавления гидрофторида аммония и образования суспензии тетрафторида урана в расплавленном гидрофториде аммония. После образования суспензии температуру в кристаллизаторе постепенно поднимали до 530°C для отгонки избыточного гидрофторида аммония и протекания реакции дофторирования возможных оксидных примесей урана.

После выдержки в течение 4 ч кристаллизатор остужали до комнатной температуры, переносили в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой аргона и извлекали готовый тетрафторид урана.

Рентгенофазовый анализ полученного порошка (рис. 3) не выявил никаких включений или дополнительных пиков.

Для получения композиций $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ с содержанием 1 и 2 мол. % UF_4 готовили шихту из предварительно подготовленных солей LiF, Li_2BeF_4 и UF_4 . Шихту сплавляли в стеклоуглеродном тигле в боксе с инертной атмосферой аргона. Для рентгенофазового анализа отбирали пробы расплавов. Рентгенограммы образцов с содержанием тетрафторида урана 1 и 2 мол. % приведены на рис. 4.

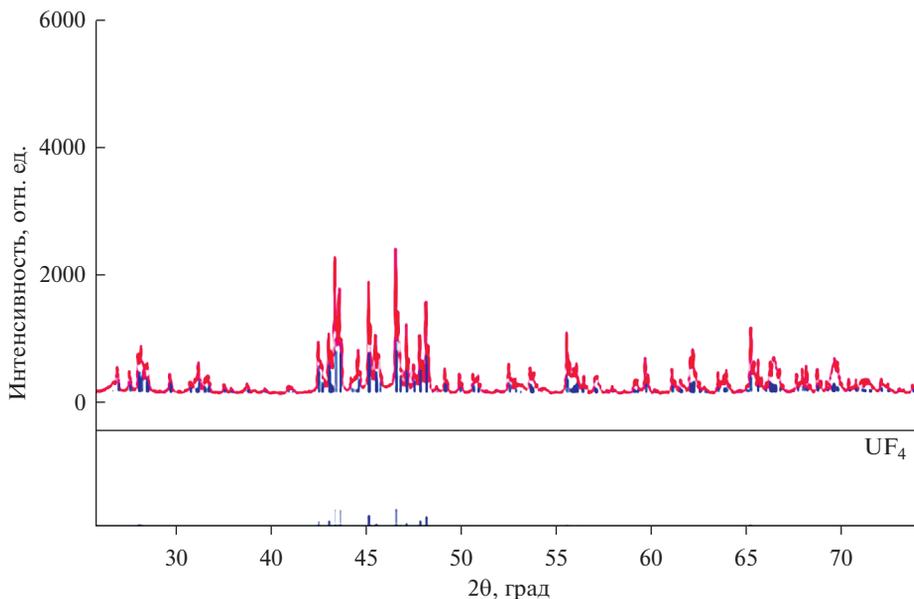


Рис. 3. Рентгенограмма приготовленного UF_4 .

Оба образца представляют собой трехфазные системы. Две фазы LiF и Li_2BeF_4 соответствуют расплаву $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$, уран находится в соединении Li_4UF_7 . Очевидно, что в образце с большим содержанием урана, пики, относящиеся к фазе Li_4UF_7 , имеют более высокую интенсивность.

Был проведен количественный элементный анализ образцов методом ICP-MS. Концентрация компонентов соли приведена в табл. 4.

4. Измерение теплопроводности расплавленных солевых смесей

Для измерения теплопроводности расплавов FLiBe использовали прибор, который состоит из двух коаксиально расположенных никелевых цилиндров, и конструкция которого предложена в работе [13]. Схема прибора представлена на рис. 5. Реализация стационарного теплового режима в приборе с коаксиальными цилиндрами позволяет измерить с большой точностью теплопроводность солевого расплава. Размеры цилиндров и условия проведения экспериментов подбирались таким образом, чтобы устранить влияние краевых эффектов, свести к минимуму конвекцию и радиационный теплоперенос через солевой расплав в зазоре между двумя коаксиально расположенными цилиндрами. Длина внешнего полого цилиндра была 80 мм, толщина стенки 10 мм, а внутренний диаметр 21 мм. Внутренний цилиндр имел длину 76 мм и диаметр 19 мм. Зазор между коаксиально установленными цилиндрами составлял 1 мм.

Таблица 4. Концентрация компонентов соли $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ (ICP-MS)

№ пробы	LiF , мол. %	BeF_2 , мол. %	UF_4 , мол. %
1	73.51	25.48	1.01
2	73.12	24.94	1.93

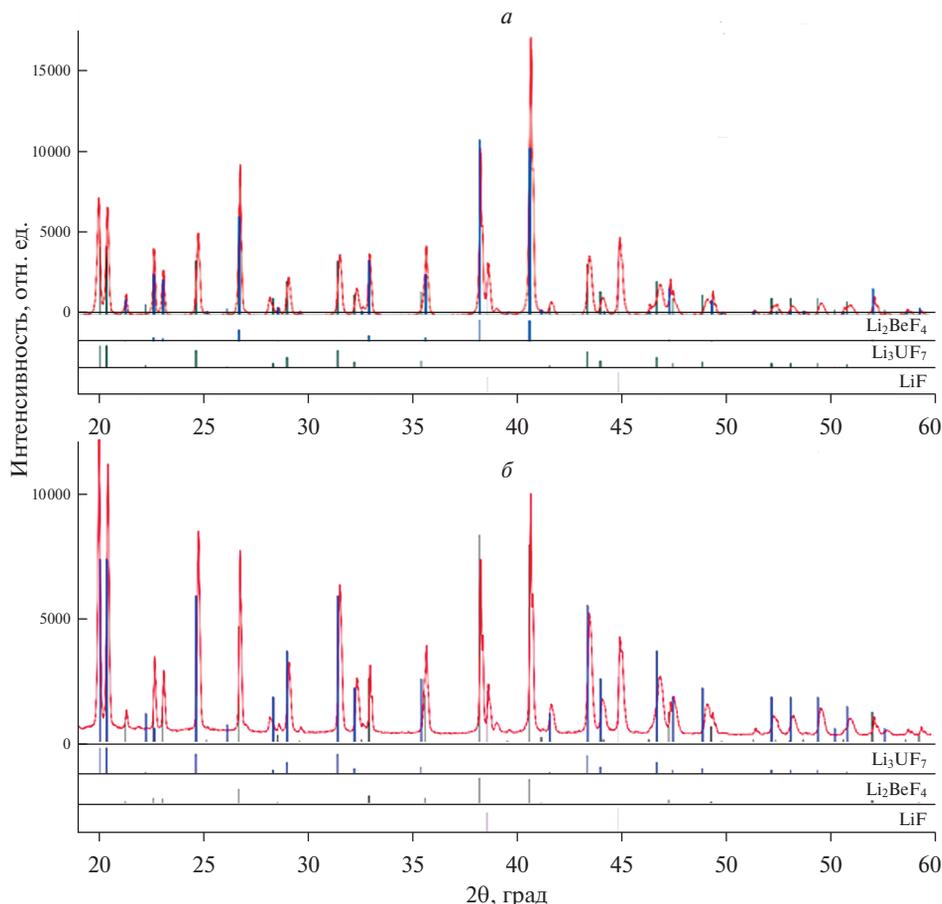


Рис. 4. Рентгенограмма образца $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ с добавлением (а) 1 мол. % UF_4 , (б) 2 мол. % UF_4 .

Условием отсутствия конвекции в цилиндрических слоях является произведение критериев Грасгофа (Gr) и Прандтля (Pr), не превышающее 1000. Для исследуемых объектов оно составляло от 1 до 30, что свидетельствовало о практически полном исключении конвективного теплопереноса в находящемся между коаксиально расположенными цилиндрами солевом расплаве.

Никель был выбран в качестве материала цилиндров по двум основным причинам: отражательная способность этого металла достаточно велика; степень черноты поверхности меняется в относительно узких пределах от 0.05 при комнатной температуре до 0.19 при 1000°C [14], что существенно снижает радиационный перенос тепла за счет переизлучения по сравнению с другими материалами (графит, молибден, сталь).

Никель устойчив к воздействию расплавленных галогенидов щелочных металлов при высоких температурах. При условии полировки поверхности, тщательной подготовки солей и создании инертной атмосферы отражательная способность его поверхности не претерпевает ощутимых изменений в течение длительного контакта с этими расплавами. Следовательно, радиационный перенос тепла, если он и имеет место, остается практически неизменным в течение длительного времени многих опытов. Его можно учесть и сделать необходимые поправки при вычислении теплопроводности.

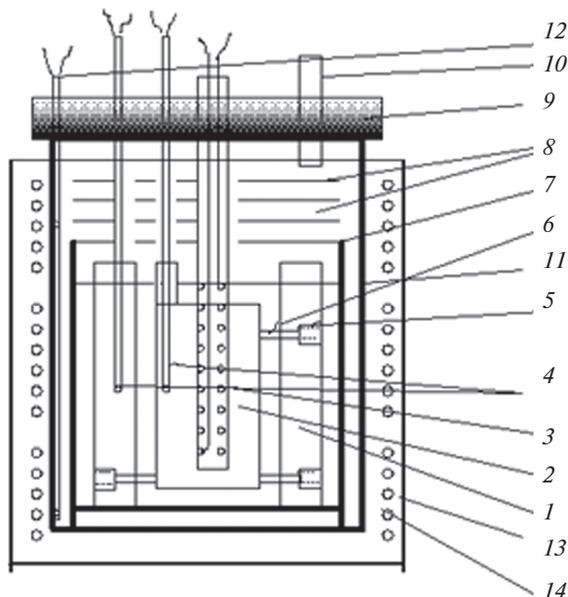


Рис. 5. Схема установки для измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров: 1, 2 – никелевые цилиндры; 3 – нагреватель; 4 – измерительные термопары; 5 – крепежные болты; 6 – вставки из нитрида бора; 7 – никелевый стакан; 8 – никелевые экраны; 9 – резиновая пробка; 10 – патрубок для подачи газа; 11 – кварцевая колба; 12 – дифференциальная термопара; 13 – печь; 14 – обмотки печи.

Коаксиальную установку внутреннего цилиндра во внешнем полом цилиндре осуществляли при помощи фиксаторов из плотного пиролитического нитрида бора, длина которых была больше величины зазора и составляла 1.2 мм. Температуру внутреннего и внешнего цилиндров на глубине 0.5 мм от их поверхности, контактирующей с соевым расплавом в зазоре между ними, измеряли хромель-алюмелевыми термопарами, отградуированными по платина-платина-родиевой образцовой термопаре. Градуировку проводили перед каждым измерением теплопроводности. Термо-ЭДС термопар, холодные концы которых находились при 0°С в смеси воды со льдом, измеряли с помощью универсального вольтметра В7-78/1. Теплопроводность никеля примерно на 2 порядка величины выше, чем у соевых расплавов, поэтому показания термо-ЭДС термопар соответствовали температурам на границах цилиндрического соевого зазора.

Исследуемую соевую смесь помещали на дно никелевого стакана диаметром 40 мм, поверх нее ставили коаксиально установленные цилиндры. В перчаточном боксе в атмосфере аргона предварительно расплавляли исследуемую соевую смесь. При этом цилиндры опускались на дно стакана, а расплав заполнял зазор между ними по всей длине (слой расплава появлялся над верхним торцом внутреннего цилиндра).

Измерения проводили последовательно, изменяя температуру с шагом, обеспечивающим не менее семи измерений в исследуемом температурном интервале (500–800°С), через промежутки времени, необходимые для термостатирования расплава и проведения измерений. При заданных значениях температуры производили не менее

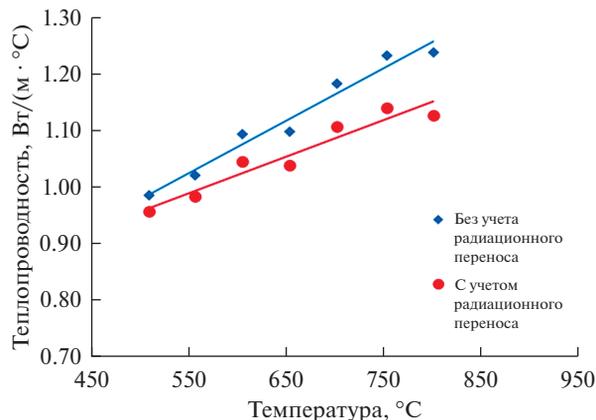


Рис. 6. Теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ с учетом радиационной составляющей теплопроводности и без нее.

шести замеров разности температур на границах солевого зазора. Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{i^2 \cdot R}{\Delta T},$$

где λ — теплопроводность расплава; r_1 и r_2 — радиусы внешнего и внутреннего цилиндров, соответственно; h — высота внутреннего цилиндра; i — сила тока, подаваемого на нагреватель; R — сопротивление нагревателя; ΔT — разность температур на границах солевого расплава.

Анализ погрешностей результатов измерений и их оценку проводили в соответствии с рекомендациями, предложенными в работах [15, 16]. Максимальная относительная общая погрешность составляет 4.9%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурная зависимость теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, была измерена стационарным методом коаксиальных цилиндров в интервале температур 500–800°C. Для всех полученных значений теплопроводности был учтен вклад радиационного теплопереноса за счет переизлучения стенок цилиндров, предполагая, что все исследуемые расплавы прозрачны в области максимального поглощения инфракрасного излучения (0.5–10 мкм).

На рис. 6 приведены значения теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$ с учетом радиационной составляющей теплопроводности и без нее. Видно, что без учета вклада переноса тепла излучением получены завышенные значения теплопроводности, и с ростом температуры это завышение увеличивается.

Все известные экспериментальные значения теплопроводности для расплавленной соли $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$, полученные в этой работе экспериментальные данные, а также данные, рассчитанные по уравнению Хохлова, сведены на рис. 7. Показан коридор погрешности $\pm 10\%$, рекомендованный в работе [7] для значения 1.1 Вт/(м·°C), и $\pm 5\%$ для величин теплопроводности, полученных в этой работе.

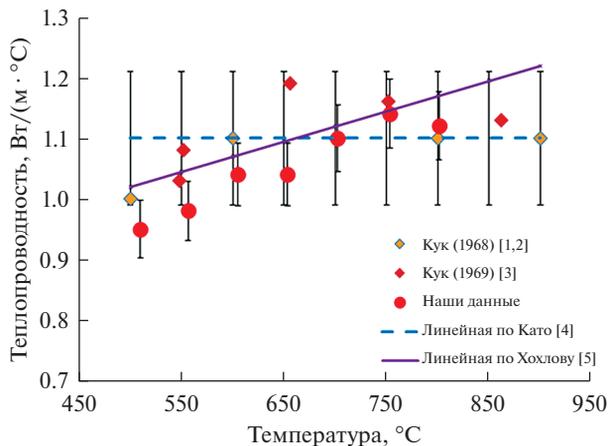


Рис. 7. Сопоставление литературных и полученных нами данных по теплопроводности расплава $0.66\text{LiF}-0.34\text{BeF}_2$.

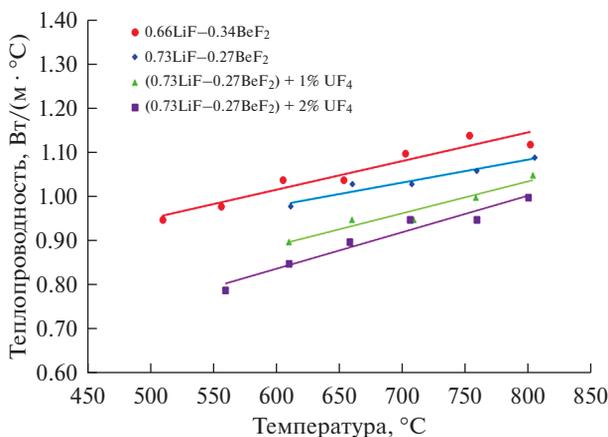


Рис. 8. Температурные зависимости теплопроводности исследованных расплавов.

Во всем исследованном интервале температур наши данные хорошо согласуются с данными Кука, как с первичными, так и с уточненными. С результатами, рассчитанными по температуропроводности Като и уравнению (1) Хохлова хорошее совпадение в интервале температур $600-800^\circ\text{C}$.

На рис. 8 приведены экспериментальные результаты по теплопроводности топливной соли состава $0.73\text{LiF}-0.27\text{BeF}_2$ с добавками 1 и 2 мол. % UF_4 и промежуточного теплоносителя состава $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$.

Выше температуры ликвидуса и до 800°C (в области гомогенного расплава) температурные зависимости теплопроводности исследованных смесей могут быть аппроксимированы линейным уравнением вида:

$$\lambda = a + b \cdot T,$$

Таблица 5. Уравнения температурной зависимости теплопроводности исследованных расплавов

Состав	Уравнение: $\lambda = bT(^{\circ}\text{C}) + a \pm \Delta\lambda$	λ , Вт/(м · °С)	
		650°С	750°С
0.66LiF–0.34BeF ₂	$\lambda = 0.00065 \cdot T + 0.63 \pm 0.02$	1.05	1.12
0.73LiF–0.27BeF ₂	$\lambda = 0.00052 \cdot T + 0.67 \pm 0.01$	1.01	1.06
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 1 мол. % UF ₄	$\lambda = 0.00072 \cdot T + 0.46 \pm 0.02$	0.93	1.00
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 2 мол. % UF ₄	$\lambda = 0.00082 \cdot T + 0.34 \pm 0.02$	0.87	0.96

Таблица 6. Результаты расчета температуропроводности изученных смесей

Состав	$a \cdot 10^6$, м ² /с		
	600°С	700°С	800°С
0.66LiF–0.34BeF ₂	0.22	0.24	0.26
0.73LiF–0.27BeF ₂	0.21	0.23	0.25
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 1 мол. % UF ₄	0.20	0.22	0.25
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 2 мол. % UF ₄	0.20	0.22	0.25

где λ – теплопроводность; a , b – коэффициенты уравнения; T – температура.

Полученные уравнения и значения теплопроводности при температурах 650 и 750°С (предполагаемые границы рабочего интервала температур ЖСР) сведены в табл. 5.

Для всех изученных смесей в широком интервале температур (200–300 градусов) теплопроводность увеличивается с ростом температуры. Максимальный прирост теплопроводности составляет 25% для смеси 0.73LiF–0.27BeF₂ + 2 мол. % UF₄ в интервале 560–800°С.

Изменение состава FLiBe (LiF с 66 до 73 мол. % и BeF₂ с 34 до 27 мол. % соответственно) приводит к незначительному изменению теплопроводности (в среднем на 5%, что лежит в пределах ошибки эксперимента).

Добавление 1 и 2 мол. % UF₄ (сильного комплексообразователя) приводит к более заметному понижению теплопроводности расплава 0.73LiF–0.27BeF₂ в среднем на 12%.

Используя наши данные по теплопроводности, а также значения плотности и теплоемкости из работы [17] была рассчитана температуропроводность изученных расплавленных смесей при трех температурах: 600, 700 и 800°С (табл. 6).

В работе [7] значения температуропроводности состава 0.66LiF–0.34BeF₂ не зависят от температуры и равны $a = 9 \cdot 10^{-4}$ м²/ч = $0.25 \cdot 10^{-6}$ м²/с. Учитывая экспериментальные погрешности определения значений трех свойств (5–10%), использованных для расчета температуропроводности, наши данные хорошо согласуются с литературными: при 700 и 800°С – ±4%, при 600°С – –12%.

Используя уравнение (1), были рассчитаны значения теплопроводности для изученных смесей. В табл. 7 приведены рассчитанные и экспериментальные значения теплопроводности. Максимальное расхождение не превышает 16%, что показывает,

Таблица 7. Сравнение рассчитанных по уравнению Хохлова и экспериментальных данных

Состав	λ , Вт/(м · °С)					
	600°С		700°С		800°С	
	эксп.	ур. (1)	эксп.	ур. (1)	эксп.	ур. (1)
0.66LiF–0.34BeF ₂	1.02	1.06	1.09	1.11	1.13	1.16
0.73LiF–0.27BeF ₂	0.98	1.11	1.03	1.16	1.09	1.21
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 1 мол. % UF ₄	0.89	1.03	0.96	1.08	1.04	1.13
(0.73LiF–0.27BeF ₂) + 2 мол. % UF ₄	0.83	0.96	0.91	1.01	1.00	1.06

что уравнение (1) может быть использовано для оценки теплопроводности солевых расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные нами значения теплопроводности промежуточного теплоносителя 0.66LiF–0.34BeF₂ в интервале температур 600–800°С хорошо согласуются с экспериментальными данными, описанными в литературе, что подтверждает, как обоснованность выбранного метода исследований, так и достоверность полученных данных.

Впервые стационарным методом коаксиальных цилиндров измерена теплопроводность топливной соли состава 0.73LiF–0.27BeF₂ с добавками 1 и 2 мол. % UF₄. В исследованном интервале температур, составляющем 300°С, теплопроводность всех изученных расплавов увеличивается с ростом температуры.

Изменение состава FLiBe (LiF с 66 до 73 мол. % и BeF₂ с 34 до 27 мол. % соответственно) приводит к незначительному изменению теплопроводности (в среднем на 5%, что лежит в пределах ошибки эксперимента) в то время как добавление 2 мол. % UF₄ приводит к заметному понижению теплопроводности расплава 0.73LiF–0.27BeF₂ (в среднем на 12%).

Из наших данных по теплопроводности и литературных данных по теплоемкости и плотности были рассчитаны значения температуропроводности всех исследованных в работе расплавов.

Показано, что рассчитанные значения температуропроводности состава 0.66LiF–0.34BeF₂ хорошо согласуются с литературными данными.

Работа выполнена в рамках договора № 24-21-226/17151/501 от 14.04.2021 (заказчик – ФГУП “ГХК”, г. Железногорск).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Игнатьев В.В., Абалин С.С., Гуров М.Ю. и др. Реактор с циркулирующим топливом на основе расплавов фторидов металлов для сжигания Np, Am, Cm // Атомная энергия. 2020. **129**. № 3. С. 130–134.
- Игнатьев В.В., Фейнберг О.С., Хаперская А.В. и др. Жидкосольевой реактор как необходимый элемент замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // Атомная энергия. 2018. **125**. № 5. С. 251–255.
- Лизин А.А., Томилин С.В., Осипенко А.Г. и др. Исследование растворимости PuF₃ и AmF₃ в расплаве 73LiF–27BeF₂ // Атомная энергия. 2019. **126**. № 6. С. 321–324.
- Cantor S., Cooke J.W., Dworkin A.S., Robbins G.D., Thoma R.E., Watson G.M. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts: report // Oak Ridge National Laboratory. 1968. No. ORNL-TM-2316.
- Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1968 // Oak Ridge National Laboratory. 1969. No. ORNL-4344.

- Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1969 // Oak Ridge National Laboratory, 1970. No. ORNL-4449.
- Kato Y., Furukawa K., Araki N., Kobayasi K. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell // High Temperatures – High Pressures. 1983. **15**. № 2. P. 191–198.
- Cornwell K. The thermal conductivity of molten salts // J. Phys. D: Appl. Phys. 1971. **4**. № 3. P. 441–445.
- Gierszewski P, Mikic B, Todreas N. Property correlations for lithium, sodium, helium, Flibe and water in fusion reactor applications: report // Massachusetts Institute of Technology. 1980. No. PFC-RR-80-12.
- Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // J. Fluorine Chem. 2009. **130**. № 1. P. 30–37.
- Smith A.L., Capelli E., Konings R.J.M., Gheribic A.E. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF–BeF₂ // J. of Molecular Liquids. 2020. **299**. P. 1–24.
- Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications // J. of Fluorine Chemistry. 2009. **130**. P. 22–29.
- Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // Electrochimica Acta. 1987. **32**. № 7. P. 1019–1026.
- Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. М.: Мир, 1975.
- Зайдель А.Н. Ошибки измерений физических величин. Л.: Наука, 1974.
- ГОСТ 8.207-76 Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения. 1976.
- Redkin A., Khudorozhkova A., Il'ina E. et al. Density and heat capacity of some molten mixtures in system LiF–BeF₂–UF₄ // Journal of Molecular Liquids. 2021. **341**. 117215.

THEMOPHYSICAL PROPERTIES OF SEVERAL MOLTEN MIXTURES OF THE SYSTEM LiF–BeF₂–UF₄

K. O. Bobrova¹, V. N. Dokytovich¹, P. N. Myshnikov¹

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

The paper presents experimental data on the thermal conductivity of molten salt mixtures of the following compositions: 0.66LiF–0.34BeF₂ and 0.73LiF–0.27BeF₂, (0.73LiF–0.27BeF₂) + 1 mol % UF₄ and (0.73LiF–0.27BeF₂) + 2 mol % UF₄. The thermal conductivity of the last three mixtures was measured for the first time. Due to the hygroscopicity of beryllium fluoride, all work with salts, including the stages of remelting, filtration, crushing, etc., was carried out in a glove box in an inert argon atmosphere with a controlled level of oxygen and water vapor (no more than 1 ppm). The measurements were carried out by the stationary method of coaxial cylinders in a nickel device in the temperature range from 500 to 800°C. The thermal conductivity of the 0.66LiF–0.34 BeF₂ melt is in good agreement with the experimental data described in the literature within the error of the method (±5%). The thermal conductivity of all investigated molten mixtures increases with increasing temperature, the temperature dependences are approximated by linear equations. The maximum increase in thermal conductivity is 25% for a mixture of 0.73LiF–0.27 BeF₂ + 2 mol % UF₄ in the range of 560–800°C. A change in the composition of FLiBe (LiF from 66 to 73 mol % and BeF₂ from 34 to 27 mol %, respectively) leads to an insignificant change in thermal conductivity (by 5% on average, which lies within the experimental error). Adding 1 and 2 mol % UF₄ (a strong complexing agent) leads to a more noticeable decrease in the thermal conductivity of the 0.73LiF–0.27BeF₂ melt by 12% on average. Using our data on thermal conductivity, as well as the literature values of density and heat capacity, we calculated the thermal diffusivity of the studied molten mixtures at three temperatures: 600, 700, and 800°C. It is shown that the calculated values of the thermal diffusivity of the composition 0.66LiF–0.34 BeF₂ are in good agreement with the literature data.

Keywords: thermal conductivity, thermal diffusivity, molten salts, lithium fluoride, beryllium fluoride, uranium fluoride, coolant, fuel salt

REFERENCES

1. Ignat'yev V.V., Abalin S.S., Gurov M.Yu. Reaktor s tsirkuliruyushchim toplivom na osnove rasplavov fluoridov metallov dlya szhiganiya Np, Am, Cm [Reactor with circulating fuel based on melts of metal fluorides for burning Np, Am, Cm] // *Atomnaya energiya*. 2020. **129**. № 3. P. 130–134. [In Russian].
2. Ignat'yev V.V., Feynberg O.S., Khaperskaya A.V. Zhidkosolevoy reaktor kak neobkhodimyy element zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid-salt reactor as a necessary element for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // *Atomnaya energiya*. 2018. **125**. № 5. P. 251–255. [In Russian].
3. Lizin A.A., Tomilin S.V., Osipenko A.G. Issledovaniye rastvorimosti PuF₃ i AmF₃ v rasplave 73LiF–27BeF₂ [Investigation of the solubility of PuF₃ and AmF₃ in the 73LiF–27BeF₂ melt] // *Atomnaya energiya*. 2019. **126**. № 6. C. 321–324. [In Russian].
4. Cantor S., Cooke J.W., Dworkin A.S., Robbins G.D., Thoma R.E., Watson G.M. Physical properties of molten-salt reactor fuel, coolant, and flush salts: report // Oak Ridge National Laboratory. 1968. No. ORNL-TM-2316.
5. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1968 // Oak Ridge National Laboratory. 1969. No. ORNL-4344.
6. Rosenthal M.W., Briggs R.B., Kasten P.R. Molten-salt reactor program semiannual progress report: for period ending August 31, 1969 // Oak Ridge National Laboratory, 1970. No. ORNL-4449.
7. Kato Y., Furukawa K., Araki N., Kobayasi K. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell // *High Temperatures – High Pressures*. 1983. **15**. № 2. P. 191–198.
8. Cornwell K. The thermal conductivity of molten salts // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 1971. **4**. № 3. P. 441–445.
9. Gierszewski P, Mikic B, Todreas N. Property correlations for lithium, sodium, helium, Flibe and water in fusion reactor applications: report // Massachusetts Institute of Technology. 1980. No. PFC-RR-80-12.
10. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. Fluorine Chem.* 2009. **130**. № 1. P. 30–37.
11. Smith A.L., Capelli E., Konings R.J.M., Gheribic A.E. A new approach for coupled modelling of the structural and thermo-physical properties of molten salts. Case of a polymeric liquid LiF–BeF₂ // *J. of Molecular Liquids*. 2020. **299**. P. 1–24.
12. Benes O., Konings R.J.M. Thermodynamic properties and phase diagrams of fluoride salts for nuclear applications // *J. of Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. P. 22–29.
13. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // *Electrochimica Acta*. 1987. **32**. № 7. P. 1019–1026.
14. Zigel R., Khaull Dzh. Teploobmen izlucheniym [Heat transfer by radiation]. M.: Mir, 1975. [In Russian].
15. Zaydel A.N. Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin [Measurement errors in physical quantities]. L.: Nauka, 1974. [In Russian].
16. GOST 8.207-76 Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy (GSI). Pryamyie izmereniya s mnogokratnymi nablyudeniymi. Metody obrabotki rezul'tatov nablyudeniya. Osnovnyie polozheniya [State System for Ensuring the Uniformity of Measurements (GSI). Direct measurements with multiple observations. Methods for processing the results of observations. Basic provisions]. 1976. [In Russian].
17. Redkin A., Khudorozhkova A., Il'ina E. et al. Density and heat capacity of some molten mixtures in system LiF–BeF₂–UF₄ // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. **341**. 117215.

УДК 669.054.82

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФЬЮМИНГОВАНИЯ ШЛАКА МЕДНОЙ ПЛАВКИ ПРОДУКТАМИ КОНВЕРСИИ МЕТАНА КИСЛОРОДОМ, ВОДЯНЫМ ПАРОМ И УГЛЕКИСЛЫМ ГАЗОМ

© 2022 г. А. С. Вусихис^а, *, Л. И. Леонтьев^а, С. В. Сергеева^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vas58@mail.ru

Поступила в редакцию 14.05.2022 г.

После доработки 25.05.2022 г.

Принята к публикации 16.06.2022 г.

В работе представлены результаты термодинамического моделирования фьюмингования шлака медной плавки в печи Ванюкова продуктами конверсии метана кислородом, водяным паром и углекислым газом в интервале температур 1473–1773 К. Для этого использована методика, позволяющая описать изменения в составах фаз исследуемых систем при их барботаже в зависимости от количества введенного газавосстановителя, и отличающаяся цикличностью проведенных расчетов с выводом из состава рабочего тела образовавшихся газов и металлической фазы. В результате проведенных расчетов установлено, что процесс взаимодействия газа с оксидами расплава протекает в два этапа независимо от его состава. На первом этапе происходит восстановление Fe_3O_4 до FeO , а ZnO до Zn . В связи с этим содержание в расплаве Fe_3O_4 и ZnO уменьшается, а FeO увеличивается. На втором этапе появляется металлическое железо, а содержание оксидов железа и цинка уменьшается. Показано значительное влияние температуры на фьюмингование. С ростом температуры от 1473 до 1773 К процесс значительно интенсифицируется, что сопровождается снижением количества газавосстановителя необходимого для достижения близких значений степени извлечения цинка, в 4 раза. Состав газа слабо влияет на процесс. Показано, что наиболее эффективным восстановителем является газ полученный методом паровой конверсии метана, что обусловлено минимальными затратами на его получение. Полученные результаты позволяют прогнозировать показатели процесса фьюмингования продуктами конверсии метана и будут полезны для создания новых технологий.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, восстановление, фьюмингование, конвертированный газ, барботажи, оксидный расплав, железо, цинк

DOI: 10.31857/S0235010622050103

ВВЕДЕНИЕ

Автогенные процессы широко используются в цветной металлургии для переработки сульфидных руд, к ним относятся: кислородно-факельная плавка, взвешенная плавка, плавка в жидкой ванне [1–6]. К недостаткам таких технологий можно отнести высокое содержание полезных компонентов, остающихся в шлаке [7–9]. Для их извлечения разработаны различные методы [10–16]. Большинство из них реализовано в процессе лабораторных исследований, а часть применяется в промышленных условиях. К таким методам относится фьюмингование. Процесс заключается в барботаже расплавленного шлака газом – восстановителем. В результате оксиды цинка, свинца и других летучих металлов восстанавливаются, и в виде пара переходят в газовую фазу.

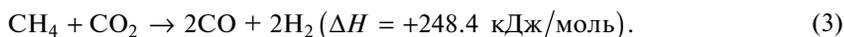
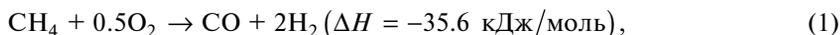
Процесс осуществляется в гарнисажных шахтных печах с выносными топками при температурах 1473–1573 К продуктами конверсии природного газа с коэффициентом расхода воздуха около 0.75 [17, 18]. В связи с этим вызывает интерес оценка влияния повышения температуры до 1773 К при фьюминговании расплава продуктами конверсии природного газа, полученными различными способами.

Одну из возможностей предварительного анализа предоставляет термодинамическое моделирование (ТДМ) изменения фазовых составов многокомпонентных и многофазных систем в процессе взаимодействия, широко используемое для совершенствования металлургических технологий [19–21]. Однако, предлагаемые методологии ТДМ предназначены для анализа равновесия в замкнутых системах, что не отвечает реальным процессам в пирометаллургических агрегатах. Авторами представленной работы разработана методика, позволяющая приблизить данные ТДМ к результатам, полученным в ходе барботажа многокомпонентных оксидных расплавов [22]. Особенности методики заключаются в том, что выполняют цикл последовательных расчетов с изменяющимся составом оксидного расплава, постоянным составом, и количеством восстановителя, выводом газа и металла из рабочего тела. В каждом цикле количество и состав равновесных оксидных и металлических фаз определяют для единичной порции газа постоянного состава, вводимой в рабочее тело, а содержание оксидов восстанавливаемых металлов в каждом последующем цикле принимают из предшествующих данных. Это позволяет моделировать процессы и качественно оценить полноту протекания реакций восстановления в пирометаллургических агрегатах барботажного типа.

В результате проведенных расчетов получают зависимости от общего количества введенного восстановителя таких величин, как составы отходящего газа, оксидного и металлического расплавов, соотношение этих продуктов, коэффициент перехода (извлечение) элементов в металлическое состояние. Ранее указанная методика была применена для моделирования различных процессов барботажного восстановления, в том числе совместного восстановления железа и цветных металлов (никеля, меди, свинца и цинка) из оксидных расплавов продуктами конверсии метана [23].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ

В качестве конденсированной фазы рабочего тела выбрана оксидная система, близкая по составу шлакам медной плавки в печи Ванюкова и содержащая, мас. %: 36.41 FeO, 15.79 Fe₃O₄, 31.51 SiO₂, 7.88 ZnO, 3.97 Al₂O₃, 3.27 CaO, 1.17 MgO. Расчеты проведены при давлении 0.1 МПа и температурах 1473–1773 К. В качестве газа-восстановителя взяты продукты конверсии метана, составы которых определены путем термодинамических расчетов (табл. 1) по уравнениям (1)–(3)



Единичный цикл расчетов соответствовал количеству конвертированного газа 21.87 дм³ на 1 кг оксидов. В расчетах принято, что, исходя из диаграммы состояния Fe–Zn, металлические продукты восстановления взаимно нерастворимы [24]. Для рассматриваемого интервала температур цинк находится в газообразном состоянии. Термодинамическое равновесие систем рассчитывалось при допущении идеальности растворов, а основной результат – это сравнительный анализ протекания процессов в зависимости от температуры и состава газа-восстановителя.

Таблица 1. Составы продуктов конверсии, взятых для термодинамических расчетов

Метод конверсии	T, К	Состав газа, %				
		H ₂	CO	CH ₄	H ₂ O	CO ₂
O ₂	1473	66.54	33.29	0.09	0.07	0.01
	1573	66.59	33.31	0.05	0.04	0.01
	1673	66.63	33.31	0.03	0.03	0.00
	1773	66.64	33.33	0.02	0.02	0.00
H ₂ O	1473	73.73	24.45	0.84	0.74	0.24
	1573	74.32	24.71	0.46	0.42	0.10
	1673	74.59	24.83	0.30	0.26	0.03
	1773	74.75	24.90	0.18	0.17	0.01
CO ₂	1473	49.87	49.98	0.07	0.05	0.02
	1573	49.93	49.99	0.04	0.03	0.01
	1673	49.97	50.00	0.02	0.02	0.01
	1773	49.97	50.00	0.01	0.01	0.00

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов термодинамического моделирования барботажного восстановления (рис. 1) показал следующее. Процесс можно разделить на два этапа.

На первом этапе происходит восстановление Fe³⁺ до Fe²⁺ и Zn²⁺ до Zn⁰. За счет этого при увеличении количества введенного газа-восстановителя содержание в оксидном расплаве Fe₃O₄ и ZnO снижается, а FeO – увеличивается до максимума. Одновременно, с ростом расхода газа количество цинка, восстановленного его единичной порцией увеличивается, что приводит к возрастанию его концентрации в отходящем газе до максимального значения. Дальнейшее уменьшение содержания оксида цинка в расплаве сопровождается снижением количества цинка, восстановленного единичной порцией газа и, соответственно, концентрации цинка в отходящем газе. Не зависимо от состава газа повышение температуры интенсифицирует восстановление, поэтому одному и тому же количеству введенного газа, соответствует более низкие содержания Fe₃O₄ и ZnO и более высокие – FeO.

На втором этапе продолжается снижение содержаний в оксидном расплаве Fe₃O₄ и ZnO, в системе появляется металлическое железо, что сопровождается уменьшением содержания FeO. Аналогичные результаты достигнуты в ходе экспериментальных исследований [25]. С ростом температуры процесс восстановления цинка интенсифицируется, поэтому для его извлечения в газовую фазу требуется меньшее количество восстановителя. При изменении температуры расплава от 1473 до 1573 К расход газа для восстановления цинка на 80% уменьшается в 2 раза, от 1573 до 1673 К в 1.5 раза, от 1673 до 1773 К в 1.2 раза, а от 1473 до 1773 К в 4 раза. Рост температуры замедляет металлизацию железа. При 1473 К металлическое железо появляется при наименьшем расходе газа, а доля железа, восстанавливаемая до металла к концу процесса, максимальна. Чем выше температура, тем больше расход газа, при котором появляется металлическое железо, и меньше степень металлизации к концу процесса. Метод конверсии слабо влияет на ход процесса, поэтому одинаковым количествам продуктов конвер-

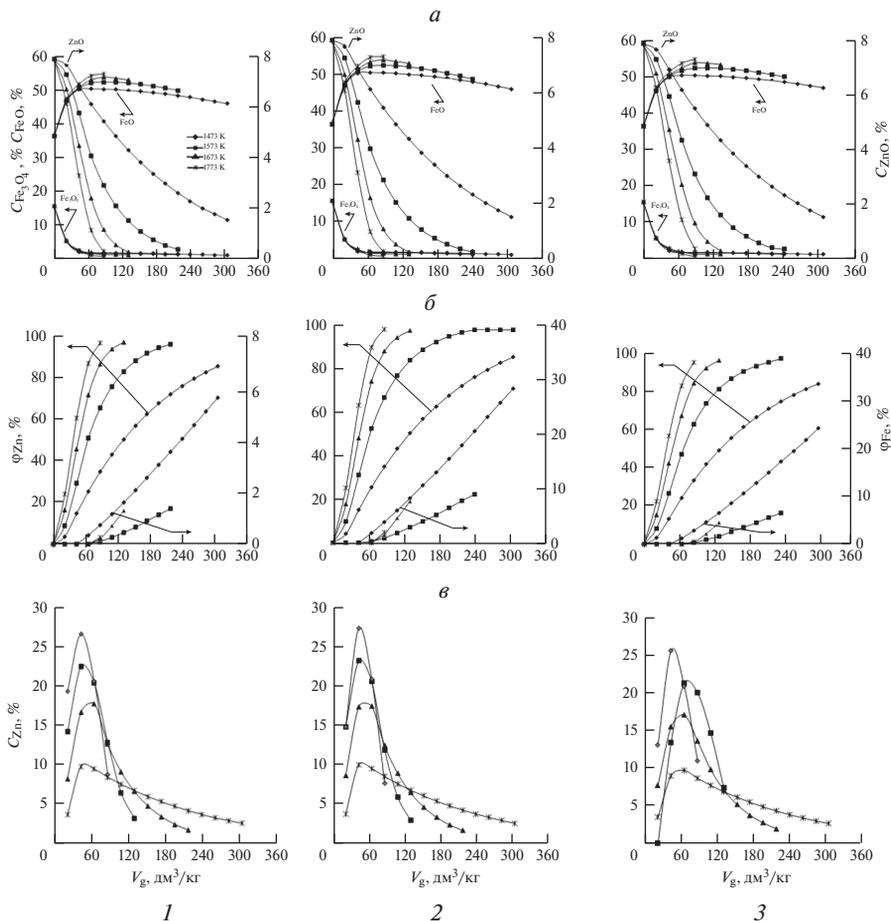


Рис. 1. Зависимость изменения содержаний оксидов железа и цинка в расплаве (C_{FeO} , $C_{Fe_3O_4}$, C_{ZnO}) (а), степеней металлизации цинка и железа (φ_{Zn} , φ_{Fe}) (б) и цинка (C_{Zn}) в отходящем газе (в) от общего расхода газа-восстановителя при 1473–1773 К (метод конверсии: 1 – O_2 , 2 – H_2O , 3 – CO_2).

сии, принимающим участие в барботаже характерны близкие параметры процесса восстановления (табл. 2). Тем не менее, чем больше в газе водорода, тем выше степень восстановления цинка и железа.

Полученные данные показывают, что максимальная производительность процесса фьюмингования достигается при 1773 К.

Для определения наиболее эффективного способа конверсии, продукты которого используются в качестве газа-восстановителя необходимо учитывать следующие факты. С одной стороны, согласно уравнениям (1)–(3) кислородная конверсия сопровождается небольшим экзoeffектом, тогда как для осуществления паровой и углекислотной конверсии необходимы затраты тепла. С другой стороны, для получения единицы объема продуктов паровой и углекислотной конверсии необходимо на четверть меньше метана, чем кислородной. Излишек может быть использован для подогрева H_2O и CO_2 , что компенсирует затраты тепла. Кроме того, для получения чистого кислорода

Таблица 2. Параметры, соответствующие заключительному циклу расчетов по восстановлению железа и цинка из оксидного расплава продуктами конверсии метана

Метод конверсии	T, K	$V_g, \text{дм}^3/\text{кг}$	$V_{\text{CH}_4}, \text{дм}^3/\text{кг}$	$\varphi_{\text{Zn}}, \%$	$\varphi_{\text{Fe}}, \%$	$C_{\text{ZnO}}, \text{мас. \%}$	$C_{\text{FeO}}, \text{мас. \%}$	$C_{\text{Fe}_3\text{O}_4}, \text{мас. \%}$
O_2	1473	304	101	85.2	28	1.6	46	1.3
	1573	217	72	95.8	17.1	0.4	49.9	1.5
	1673	130	43	96.7	6.5	0.3	53.0	1.4
	1773	87	29	96.3	1.4	0.3	54.7	0.9
H_2O	1473	304	76.1	84.9	28.2	1.5	46.0	1.3
	1573	217	54.4	96.1	19.0	0.4	49.4	1.4
	1673	130	32.6	97.0	7.5	0.3	52.9	1.4
	1773	87	21.7	97.7	1.8	0.3	54.6	0.9
CO_2	1473	304	76.1	84.1	24.3	1.6	47.1	1.4
	1573	217	54.4	95.4	14.0	0.4	50.7	1.6
	1673	130	32.6	96.2	4.6	0.3	53.4	1.4
	1773	87	21.7	95.3	0.6	0.4	54.9	0.9

необходимы дополнительные затраты на строительство кислородной станции, а при реализации кислородной конверсии требуется принять меры предосторожности для предотвращения возможных взрывов. Определенные затраты необходимы и для получения чистого CO_2 . Отсюда можно сделать вывод о том, что для получения газа-восстановителя наиболее эффективен метод паровой конверсии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами термодинамического моделирования проведено описание процесса фьюмингования оксидного расплава, близкого по составу к шлакам медной плавки в печи Ванюкова, продуктами различных типов конверсии метана в интервале температур 1473–1773 К. Показано значительное влияние температуры на эффективность извлечения цинка и металлизацию железа. Состав газа-восстановителя, полученного различными методами слабо влияет на ход процесса, поэтому выбор метода конверсии связан с минимизацией затрат на его реализацию.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы: 122020100404-2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халемский А.М., Тарасов А.В., Казанцев А.Н., Кинев В.Д. Плавка в печи Ванюкова медно-цинкового сульфидного сырья. Екатеринбург: Кедр, 1993.
2. Мечев В.В., Быстров В.П., Тарасов А.В. и др. Автогенные процессы в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1999.
3. Imris I., Sanchez M., Achurra G. Copper losses to slags obtained from the El Teniente process // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. P. 177–182.
4. Комков А.А., Быстров В.П., Федоров А.Н. и др. Плавка медно-никелевой руды на штейн в печи Ванюкова // Цветные металлы. 2006. № 1. С. 7–11.
5. Hughes S., Reuter M.A., Baxter R., Kaye A. Ausmelt technology for lead and zinc processing // Lead and Zinc. 2008. P. 147–162.
6. Bakker M.L., Nikolic S., Burrows A.S., Alvear G.R. ISACONVERT – continuous converting of nickel/PGM mattes // J.S. Afr. Inst. Mining and Met. 2011. 111. № 10. P. 285–294.

7. Кайтмазов А.В., Пыхтин Б.С., Фомичев В.Б. и др. Вовлечение в переработку сырья техногенного происхождения // Цветные металлы. 2001. № 6. С. 41–42.
8. Vitkova M., Ettler V., Johan Z., Kribek B., Sebek O., Mihaljevic M. Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia // Mineralogical Magazine. 2010. 74. № 4. P. 581–600.
9. Starodub K., Kuminova Y., Dinsdale A., Cheverikin V., Filichkina V., Saynazarov A., Khvan A., Kondratiev A. Experimental investigation and modeling of copper smelting slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2016. 47. P. 2904–2918.
10. Мамонов С.В., Газалеева Г.И., Дресвянкина Т.П., Волкова С.В. Совершенствование технологии переработки отвальных шлаков медеплавильного производства // Обогащение руд. 2018. № 1. С. 38–42.
11. Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Гуляева Р.И., Копылов А.С., Сельменских Н.И. Фазовый состав продуктов и распределение металлов при флотации конвертерных шлаков Среднеуральского медеплавильного завода // Цветные металлы. 2008. № 12. С. 23–27.
12. Юсупходжаев А.А., Хасанов А.С., Худояров С.Р., Валиев Х.Р., Маткаримов С.Т. Переработка шлаков медного производства с использованием аппаратов идеального перемешивания // Горный вестник Узбекистана. 2017. 71. № 4. С. 67–72.
13. Topcu M.A., Rüßen A., Derin B. Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition // Journal of Materials Research and Technology. 2019. 8. № 6. P. 6244–6252.
14. Каряев В.И., Комков А.А., Кузнецов А.В., Плотников И.П. Извлечение меди и цинка из медеплавильных шлаков при восстановительно-сульфидирующей обработке // Вестник Магнитогорского государственного технического университета им. Г.И. Носова. 2020. 18. № 2. С. 4–12.
15. Alamova G.Kh., Khojiev S.T., Okhunova R.Kh. Current state of copper smelting slags and their processing: a review // Central Asian Journal of Literature, Philosophy and Culture. 2021. 2. № 2. P. 49–55.
16. Zhanga H., Bao L., Chen Y., Xuanb W., Yuan Y. Efficiency improvements of the CO-H₂ mixed gas utilization related to the molten copper slag reducing modification // Process Safety and Environmental Protection. 2021. 146. № 2. P. 292–299.
17. Козырев В.В. Отгонка цинка из шлака при фьюминговании природным газом // Цветные металлы. 2009. № 2. С. 61–64.
18. Козырев В.В., Бессер А.Д., Парещкий В.М. К вопросу извлечения цинка из шлаков свинцовой плавки // Электротехнология. 2013. № 6. С. 31–35.
19. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия. 1994.
20. Sohn H.Y. Process Modeling in Non-Ferrous Metallurgy // In: Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes. Oxford: Elsevier Ltd. 2014. Ch. 2.4. P. 701–838.
21. Boronenkov V., Zinigrad M., Leontiev L., Pastukhov E., Shalimov M., Shanchurov S. Phase interaction in the metal-oxide melts-gas system // The Modeling of Structure, Properties and Processes, 2012.
22. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование процесса газового восстановления металлов из многокомпонентного оксидного расплава в барботируемом слое // Бутлеровские сообщения. 2018. 55. № 7. С. 58–63.
23. Вусихис А.С., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н., Ченцов В.П. Моделирование совместного восстановления железа и цветных металлов (никеля, меди, свинца и цинка) из оксидных расплавов конвертированным метаном // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2020. 5. № 24. С. 1113–1125.
24. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1986.
25. Серегин П.С., Попов В.А., Цемехман Л.Ш. Новые методы переработки материалов, содержащих цинк, олово и свинец // Цветные металлы. 2010. № 10. С. 27–33.

THERMODYNAMIC MODELING OF COPPER SMELTING SLAG FUMING BY PRODUCTS OF METHANE CONVERSION WITH OXYGEN, WATER VAPOR, AND CARBON DIOXIDE

A. S. Vusikhis¹, L. I. Leont'ev¹, S. V. Sergeeva¹

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

The paper presents the results of thermodynamic modeling of copper smelting slag fuming in Vanyukov furnace by products of methane conversion with oxygen, water vapor and carbon dioxide in the temperature range 1473–1773 K. For this purpose, we used a technique

that allows us to describe changes in the compositions of the phases of the studied systems during their barbotage depending on the amount of the injected reducing gas, and is distinguished by the cyclic nature of the calculations with the derivation of the working body composition of the formed gases and the metallic phase. As a result of the calculations, it was found that the process of interaction of gas with melt oxides proceeds in two stages regardless of its composition. The first stage is the reduction of Fe_3O_4 to FeO , and ZnO to Zn . In this regard, the content of Fe_3O_4 and ZnO in the melt decreases, and FeO increases. In the second stage metallic iron appears, and the content of iron and zinc oxides decreases. A significant effect of temperature on fuming is shown. As the temperature rises from 1473 to 1773 K, the process intensifies significantly, which is accompanied by a 4-fold decrease in the amount of reducing gas required to achieve close values of zinc extraction. Gas composition weakly influences to the process. It is shown that the most effective reducing agent is the gas obtained by steam conversion of methane, which is stipulated by the minimum costs of its obtaining. The obtained results allow predicting indicators of the fuming process by products of methane conversion and will be useful for creation of new technologies.

Keywords: thermodynamic modeling, reducing, fuming, converted gas, bubbling, oxide melt, iron, zinc

REFERENCES

1. Khalemsky A.M., Tarasov A.V., Kazantsev A.N., Kinev V.D. Plavka v pechi Vanyukova medno-tsinkovogo sul'fidnogo syr'ya [Smelting in Vanyukov's furnace of copper-zinc sulfide raw materials]. Yekaterinburg: Kedr, 1993. [In Russian].
2. Mechev V.V., Bystrov V.P., Tarasov A.V. Avtogenyye protsessy v tsvetnoy metallurgii [Autogenous processes in non-ferrous metallurgy]. M.: Metallurgiya, 1999 [In Russian].
3. Imris I., Sanchez M., Achurra G. Copper losses to slags obtained from the El Teniente process // VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy. 2004. P. 177–182.
4. Komkov A.A., Bystrov V.P., Fedorov A.N. Plavka medno-nikelevoyy rudy na shteyn v pechi Vanyukova [Melting of copper-nickel ore on matte in the Vanyukov furnace] // Tsvetnyye metally. 2006. № 1. P. 7–11. [In Russian].
5. Hughes S., Reuter M.A., Baxter R., Kaye A. Ausmelt technology for lead and zinc processing // Lead and Zinc. 2008. P. 147–162.
6. Bakker M.L., Nikolic S., Burrows A.S., Alvear G.R. ISACONVERT – continuous converting of nickel/PGM mattes // J.S. Afr. Inst. Mining and Met. 2011. 111. № 10. P. 285–294.
7. Kaytmazov A.V., Pykhtin B.S., Fomichev V.B. Vovlecheniye v pererabotku syr'ya tekhnogennoyy proiskhozhdeniya [Involvement in the processing of raw materials of technogenic origin] // Tsvetnyye metally. 2001. № 6. P. 41–42. [In Russian].
8. Vitkova M., Ettler V., Johan Z., Kribek B., Sebek O., Mihaljevic M. Primary and secondary phases in copper-cobalt smelting slags from the Copperbelt Province, Zambia // Mineralogical Magazine. 2010. 74. № 4. P. 581–600.
9. Starodub K., Kuminova Y., Dinsdale A., Cheverikin V., Filichkina V., Saynazarov A., Khvan A., Kondratiev A. Experimental investigation and modeling of copper smelting slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2016. 47. P. 2904–2918.
10. Mamonov S.V., Gazaleyeva G.I., Dresvyankina T.P., Volkova S.V. Covershenstvovaniye tekhnologii pererabotki otval'nykh shlakov medeplavil'nogo proizvodstva [Improving the technology of processing dump slags of copper smelting production] // Obogashcheniye rud. 2018. № 1. P. 38–42. [In Russian].
11. Selivanov Ye.N., Belyayev V.V., Gulyayeva R.I., Kopylov A.S., Sel'menskikh N.I. Fazovyy sostav produktov i raspredeleniye metallov pri flotatsii konverternykh shlakov Sredneural'skogo medeplavil'nogo zavoda [Phase composition of products and distribution of metals during flotation of converter slags of the Sredneuralsky copper smelter] // Tsvetnyye metally. 2008. № 12. P. 23–27. [In Russian].
12. Yusupkhodzhayev A.A., Khasanov A.S., Khudoyarov S.R., Valiyev K.H.R., Matkarimov S.T. Pererabotka shlakov mednogo proizvodstva s ispol'zovaniyem apparatov ideal'nogo peremeshivaniya [Processing of copper production slags using ideal mixing apparatus] // Gornyy vestnik Uzbekistana. 2017. 71. № 4. P. 67–72. [In Russian].
13. Topçu M.A., Rüşen A., Derin B. Minimizing of copper losses to converter slag by a boron compound addition // Journal of Materials Research and Technology. 2019. 8. № 6. P. 6244–6252.
14. Karyayev V.I., Komkov A.A., Kuznetsov A.V., Plotnikov I.P. Izvlecheniye medi i tsinka iz medeplavil'nykh shlakov pri vosstanovitel'no-sul'fidiruyushchey obrabotke [Extraction of copper and

- zinc from copper-smelting slags during reduction-sulfiding treatment] // Vestnik Magnitogorskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta im. G.I. Nosova. 2020. **18**. № 2. P. 4–12. [In Russian].
15. Alamova G.Kh., Khojiev S.T., Okhunova R.Kh. Current state of copper smelting slags and their processing: a review // Central Asian Journal of Literature, Philosophy and Culture. 2021. **2**. № 2. P. 49–55.
 16. Zhanga H., Bao L., Chen Y., Xuanb W., Yuan Y. Efficiency improvements of the CO-H₂ mixed gas utilization related to the molten copper slag reducing modification // Process Safety and Environmental Protection. 2021. **146**. № 2. P. 292–299.
 17. Kozyrev V.V. Otgonka tsinka iz shlaka pri fyumingovanii prirodnyim gazom [Distillation of zinc from slag during natural gas fuming] // Tsvetnyye metally. 2009. № 2. P. 61–64. [In Russian].
 18. Kozyrev V.V., Besser A.D., Paretskiy V.M. K voprosu izvlecheniya tsinka iz shlakov svintsovoy plavki [On the issue of extracting zinc from lead smelting slag] // Elektrometallurgiya. 2013. № 6. P. 31–35. [In Russian].
 19. Vatolin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgiya. 1994. [In Russian].
 20. Sohn H.Y. Process Modeling in Non-Ferrous Metallurgy // In: Treatise on Process Metallurgy: Industrial Processes. Oxford: Elsevier Ltd. 2014. Ch. 2.4. P. 701–838.
 21. Boronenkov V., Zinigrad M., Leontiev L., Pastukhov E., Shalimov M., Shanchurov S. Phase interaction in the metal–oxide melts–gas system // The Modeling of Structure, Properties and Processes, 2012.
 22. Vusikhis A.S., Leont'yev L.I., Selivanov Ye.N., Chentsov V.P. Modelirovaniye protsessa gazovogo vosstanovleniya metallov iz mnogokomponentnogo oksidnogo rasplava v barbotiruyemom sloye [Modeling the process of gas reduction of metals from a multicomponent oxide melt in a bubbling layer] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. **55**. № 7. P. 58–63. [In Russian].
 23. Vusikhis A.S., Leont'yev L.I., Selivanov Ye.N., Chentsov V.P. Modelirovaniye sovmestnogo vosstanovleniya zheleza i tsvetnykh metallov (nikelya, medi, svintsa i tsinka) iz oksidnykh rasplavov konvertirovannym metanom [Simulation of the joint reduction of iron and non-ferrous metals (nickel, copper, lead and zinc) from oxide melts with converted methane] // Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2020. **5**. № 24. P. 1113–1125. [In Russian].
 24. Bannykh O.A., Budberg P.B., Alisova S.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh i mnogokomponentnykh sistem na osnove zheleza [State diagrams of binary and multicomponent systems based on iron]. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
 25. Seregin P.S., Popov V.A., Tsemekhman L.Sh. Novyye metody pererabotki materialov, soderzhashchikh tsink, olovo i svinets [New methods of processing materials containing zinc, tin and lead] // Tsvetnyye metally. 2010. № 10. P. 27–33. [In Russian].

УДК 544.23;620.193.4

ВЛИЯНИЕ КОБАЛЬТА НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ Al–Ni–Co–R

© 2022 г. Э. А. Карфидов^а, Е. В. Никитина^а, Б. А. Русанов^{б, *}, В. Е. Сидоров^{б, с}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^бУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

^сУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: rusfive@mail.ru

Поступила в редакцию 07.05.2022 г.

После доработки 03.06.2022 г.

Принята к публикации 10.06.2022 г.

Аморфные и нанокристаллические сплавы алюминий–переходный металл–редкоземельный металл активно исследуются в последние годы, благодаря повышенным значениям коррозионных и механических свойств по сравнению с кристаллическими аналогами. Для более широкого промышленного использования аморфных сплавов Al–ПМ–РЗМ необходимо повышение их термической стабильности и стеклообразующей способности. Использование одновременно двух переходных металлов – никеля и кобальта в различных соотношениях, и, соответственно, создание композиций Al–Ni–Co–РЗМ, позволяет получать аморфные сплавы с большей GFA и термической стабильностью по сравнению с тройными составами. В настоящей работе исследовано влияние содержания кобальта на коррозионное поведение аморфных лент Al–Ni–Co–Gd(Yb), полученных методом спиннингования из металлических расплавов. Чем выше растворимость гидроксида РЗМ, тем меньше коррозионная стойкость и, соответственно, выше скорость коррозии материала. По данным гравиметрического и химического анализов показано, что составы с большим содержанием кобальта (4 ат. %) имеют большую коррозионную стойкость в исследуемых условиях, чем составы, содержащие 2 ат. % кобальта. Сплавы состава Al₈₆Ni₄Co₄R₆ оказались более стойкими, чем сплавы Al₈₆Ni₆Co₂R₆, несмотря на несколько большую электроотрицательность кобальта по сравнению с никелем, что может быть связано с меньшей растворимостью гидроксида кобальта(II). Изученные композиции имеют высокие показатели коррозионной стойкости и могут рассматриваться в качестве перспективных при разработке защитных покрытий на основе алюминия.

Ключевые слова: аморфные сплавы, аморфные ленты, коррозионная стойкость, алюминий, редкоземельные металлы

DOI: 10.31857/S0235010622050048

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные и нанокристаллические алюминиевые сплавы с переходными (ПМ) и редкоземельными металлами (РЗМ) характеризуются высокими показателями эксплуатационных характеристик [1–4]. В частности, композиции Al–Ni–РЗМ обладают хорошими механическими свойствами – их предел прочности на разрыв составляет 1560 МПа, что в три раза превышает соответствующее значение для традиционных высокопрочных кристаллических сплавов на основе алюминия [1]. Аморфные же сплавы составов Al–Co–РЗМ демонстрируют высокую коррозионную стойкость в растворах NaCl [5–9]. Некоторые из этих сплавов в настоящее время рассматриваются как перспективные защитные покрытия для различных материалов [5, 10].

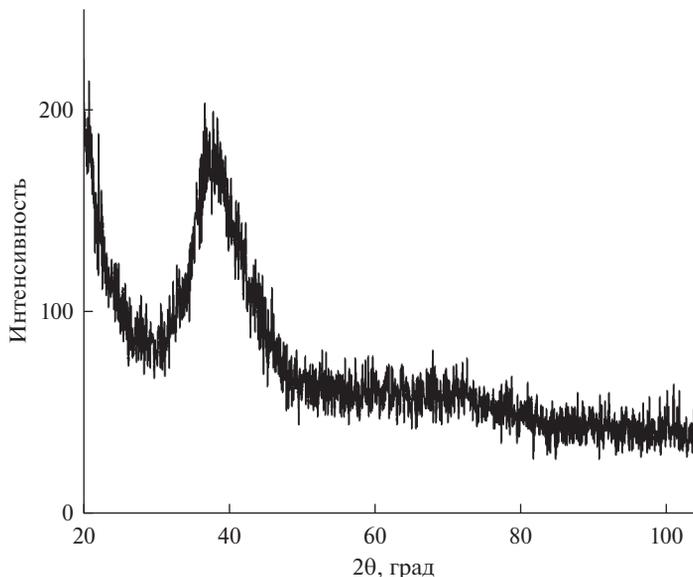


Рис. 1. Рентгенограмма металлической ленты $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$.

Для более широкого промышленного использования аморфных сплавов Al–ПМ–РЗМ необходимо повышение их термической стабильности и стеклообразующей способности (*glass forming ability* – GFA) [2]. В наших недавних работах [11, 12] мы показали, что использование одновременно двух переходных металлов – никеля и кобальта в различных соотношениях, и, соответственно, создание композиций Al–Ni–Co–РЗМ, позволяет получать аморфные сплавы с большей GFA и термической стабильностью по сравнению с тройными составами. Кроме того, эти сплавы обладают как отличными механическими свойствами, так и повышенной антикоррозионной стойкостью. Среди добавляемых редкоземельных металлов предпочтительными являются неодим, гадолиний и иттербий, т.к. они лучше других редкоземельных металлов повышают GFA сплавов [13].

В настоящей работе изучены коррозионные свойства аморфных сплавов Al–Ni–Co–Gd и Al–Ni–Co–Yb с различным соотношением переходных металлов. Анализ результатов представлен с точки зрения влияния содержания кобальта на коррозионную стойкость аморфных сплавов. Результаты исследования сплавов с неодимом представлены в [14].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сплавы составов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Yb}$) (здесь и далее приведены атомные проценты) получены электродуговой плавкой чистых компонентов Al (99.999%), Ni (99.9%), Co (99.9%), Gd (99.8%) и Yb (99.8%) в атмосфере аргона. Для гомогенизации сплавов переплав проводили 4 раза.

Металлические ленты (ширина 4 мм, толщина 35–40 мкм) получены методом спиннингования в контролируемой атмосфере аргона. Подробное описание метода приведено в работе [11]. Структура исходных лент изучена методом рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 Advance (Bruker AXS) ($\text{CuK}\alpha$). Установлено, что все ленты являются рентгеноаморфными. Типичная рентгенограмма (на примере сплава $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$) показана на рис. 1.

Таблица 1. Скорости коррозии аморфных сплавов Al–Ni–Co–R (R = Gd, Yb)

Сплав	Гравиметрический анализ		Химический анализ
	скорость коррозии, мг/м ² ·ч	показатель глубины коррозии, мм/год	скорость коррозии, мг/м ² ·ч
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₆	5.21 ± 0.25	0.0162 ± 0.0008	5.25
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Gd ₆	0.60 ± 0.03	0.0019 ± 0.0001	0.65
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Yb ₆	1.83 ± 0.09	0.0059 ± 0.0003	2.19
Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Yb ₆	0.43 ± 0.02	0.0014 ± 0.0001	0.67

Оптическая и электронная микроскопии показали, что полученные аморфные металлические ленты однородны по своей структуре и соответствуют заявленному составу, а поверхность не содержит следов разрушения или локальных коррозионных очагов.

Коррозионные свойства сплавов исследованы в 5 мас. % водном растворе NaCl при 27°C в течение 1500 ч в термостате Tagler. Испытания проводились параллельно на трех образцах одинакового состава. Перед опытами образцы промывали дистиллированной водой и этанола-ацетоновой смесью, сушили и взвешивали. Массовый и глубинный показатель скорости коррозии определяли по данным гравиметрических измерений и химического анализа. Морфология поверхности образцов исследовалась на электронном микроскопе GEOL SM-5900 LV до и после эксперимента для определения характера коррозионного разрушения сплава. Элементный анализ растворов, в которых осуществлялась выдержка образцов, проводили на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Скорости коррозии, рассчитанные по данным гравиметрического и химического анализов, представлены в табл. 1. Процесс и скорость коррозии металлических материалов оценивают следующими методами:

1) Гравиметрический метод (весовой показатель). Средняя скорость коррозии – коррозионные потери массы металла с единицы поверхности металла в единицу времени:

$$K_m^- = \frac{m_0 - m_1}{S_0 \sigma},$$

где m_0 , m_1 – масса образца исходного и после коррозионного испытания, кг.

2) Гравиметрический метод (глубинный показатель). Используя весовой метод, невозможно сравнить между собой коррозионную стойкость металлов, сталей и сплавов с различной плотностью. Учитывают это, применяя глубинный показатель коррозии П – глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени:

$$П = \frac{K_m^-}{\rho},$$

где ρ – плотность металла, кг/м³.

Испытания образцов исследуемых материалов осуществляли в параллели по 5 образцов. Предварительно материалы нарезали на образцы, равные по размерам и обрабатывались шлифовальной бумагой различной зернистости для удаления неровностей и заусенцев после резки. Далее образцы промывали, обезжировали, сушили. После стадии сушки образцы незамедлительно отправлялись в бокс на хранение, для избегания формирования на поверхности оксидного слоя под действием окислительной атмосферы воздуха. Также производили замер габаритных размеров цифровым штангенциркулем для последующего расчета площади контакта материала с солевым элек-

Таблица 2. Данные элементного анализа коррозионных растворов после испытаний

Сплав	Среднее содержание элемента в пробе, ат. %			
	Al	Ni	Co	Yb или Gd
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$	92.86	1.46	0.71	4.97
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$	93.39	1.35	0.21	5.05
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Yb}_6$	93.45	1.34	0.89	4.32
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Yb}_6$	95.25	1.25	0.32	3.18

тролитом, и многократное взвешивание образцов для определения скорости коррозии весовым методом.

Установлено, что скорости коррозии, рассчитанные по гравиметрическим измерениям несколько ниже, чем скорости коррозии, полученные с помощью элементного химического анализа растворов после испытаний. Это можно объяснить образованием кислородсодержащих слоев с хорошими адгезивными свойствами на поверхности образцов, что приводит к занижению реальных показателей коррозионных потерь материала. Установлено, что аморфные сплавы с одинаковым соотношением Ni/Co имеют большую коррозионную стойкость среди исследованных образцов.

Элементный анализ растворов, контактировавших с образцами в течение 1500 часов, показал, что доля перехода алюминия в раствор составляла в среднем 73–80%, РЗМ – 17–23%, кобальта и никеля менее 2.5%. Данные элементного анализа растворов после экспериментов представлены в табл. 2.

Полученные результаты могут указывать на то, что Al, Gd и Yb активно взаимодействуют с агрессивной средой, в отличие от переходных металлов. В свою очередь никель переходит в раствор в большем количестве, чем кобальт. Установлено, что наименьшие значения кобальта в растворах соответствуют составам, имеющим равное соотношение никеля и кобальта.

На рис. 2 показана морфология поверхности образцов после коррозионных испытаний, а в табл. 3 представлены данные рентгеноспектрального анализа поверхности аморфных сплавов Al–Ni–Co–Gd.

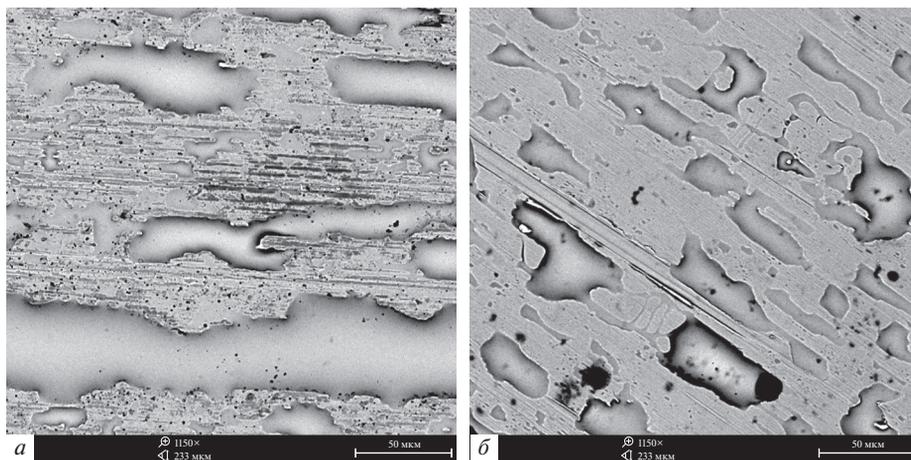


Рис. 2. Морфология аморфных лент $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_6$ (а) and $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Gd}_6$ (б) после 1500 ч в водном растворе 5 мас. % NaCl.

Таблица 3. Данные рентгеноспектрального анализа аморфных сплавов Al–Ni–Co–Gd

Элемент	Среднее содержание элемента, мас. %			
	Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Gd ₆		Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Gd ₆	
	до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний
O	2.83	14.79	8.16	14.95
Al	65.99	57.06	60.21	59.51
Gd	19.64	19.28	21.24	20.51
Ni	8.57	7.52	4.99	1.13
Co	2.97	1.35	5.40	3.90

Точечная коррозия, при которой диаметр коррозионного поражения меньше, чем глубина очага, характерна для образцов, содержащих Gd. С увеличением концентрации никеля отмечается более интенсивное протекание локальных коррозионных процессов, в частности, увеличивается диаметр локальных коррозионных поражений.

Аналогичные данные для образцов с иттербием представлены на рис. 3 и в табл. 4.

В отличие от сплавов с гадолинием, аморфные сплавы Al–Ni–Co–Yb с различным содержанием кобальта подвержены локальной язвенной коррозии, при которой диаметр очага больше, чем глубина. Установлено, что обширные очаги коррозионных поражений равномерно распределены по поверхности аморфной ленты. Следует отметить, что в образцах с высоким содержанием никеля размер коррозионных поражений возрастает.

Установлено, что на всех образцах образуется устойчивый слой гидроксида алюминия из-за взаимодействия с агрессивной средой.

Для конкретизации механизма коррозионного процесса аморфных лент сложного состава был произведен расчет изобарно-изотермического потенциала взаимодействия компонентов сплава с реакционной средой с образованием гидроксидов метал-

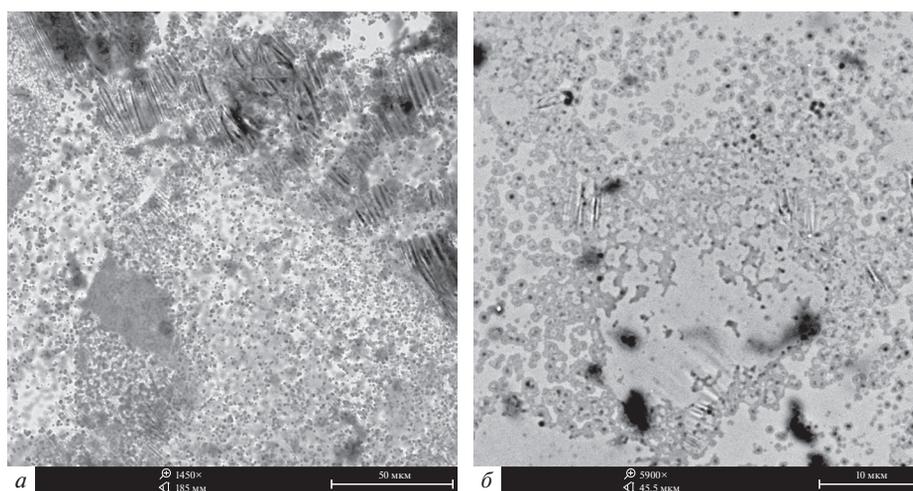


Рис. 3. Морфология аморфных лент Al₈₆Ni₆Co₂Yb₆ (а) и Al₈₆Ni₄Co₄Yb₆ (б) после 1500 ч в водном растворе 5 мас. % NaCl.

Таблица 4. Данные рентгеноспектрального анализа аморфных сплавов Al–Ni–Co–Yb

Элемент	Среднее содержание элемента, мас. %			
	Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Yb ₆		Al ₈₆ Ni ₄ Co ₄ Yb ₆	
	до испытаний	после испытаний	до испытаний	после испытаний
O	3.55	14.34	2.74	8.12
Al	67.24	66.76	69.84	66.64
Yb	16.27	11.54	15.65	13.99
Ni	9.90	5.72	6.20	6.10
Co	3.04	1.64	5.57	5.15

лов. Для расчетов использован пакет HSC Chemistry 9, диапазон температур для расчета энергии Гиббса был выбран от 10 до 50°C.

Редкоземельные металлы, особенно гадолиний, склонны к образованию гидроксидов в большей степени, чем алюминий [15]. Никель и кобальт практически нерастворимы в электролите. Согласно термодинамическим расчетам, любой РЗМ является более электроотрицательным компонентом исследуемых сплавов по сравнению с Ni, Co и Al. Как правило, коррозионная стойкость материала обусловлена растворимостью гидроксида наиболее электроотрицательного компонента сплава [15]. Чем выше растворимость гидроксида РЗМ, тем меньше коррозионная стойкость и соответственно выше скорость коррозии материала.

Кроме того, сплавы состава Al₈₆Ni₄Co₄R₆ оказались более стойкими, чем сплавы Al₈₆Ni₆Co₂R₆, несмотря на несколько большую электроотрицательность кобальта по сравнению с никелем, что может быть связано с меньшей растворимостью гидроксида кобальта(II).

В работах [15, 16] показано, что произведение растворимости гидроксида никеля(II) на несколько порядков выше, чем для гидроксида кобальта(II), что обуславливает стойкость исследуемых сплавов с большим количеством кобальта. Наряду с этим, для алюминия произведение растворимости на несколько порядков меньше, чем для РЗМ, что вызывает точечную и язвенную коррозию аморфных лент из-за растворения образовавшихся слоев R(OH)₃, что подтверждается результатами термодинамического анализа. Таким образом можно заключить, что на поверхности исследованных аморфных лент наблюдается локальное растворение образовавшихся слоев R(OH)₃, что обуславливает тип и характер коррозионных поражений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены коррозионные свойства аморфных сплавов Al–Ni–Co–R (R = Gd, Yb) с различным соотношением никеля и кобальта. Показано, что сплавы с гадолинием подвержены точечной коррозии. Аморфные сплавы с иттербием подвержены локальной коррозии с равномерно распределенными обширными очагами. Установлено, что интенсивность коррозионного процесса увеличивается с уменьшением концентрации кобальта в составе сплавов. Показано, что механизм коррозии во многом определяется разной реакционной способностью компонентов материала и принципиально разной растворимостью образующихся гидроксидных слоев компонентов материала, что объясняет локализацию коррозионного процесса материалов и преобладание точечной и язвенной коррозии, наблюдаемой на поверхности образцов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Kimura H. // *Journal of Light Metals*. 2001. **1**. P. 31–41.
[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3)
2. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S., Wang Q., Wang A.D., Wang J.G., Yang Y. // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. 100027.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
3. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. // *Corrosion Science*. 2018. **144**. P. 172–183.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.046>
4. Sweitzer J.E., Shiflet G.J., Scully J.R. // *Electrochimica Acta*. 2003. **48**. P. 1223–1234.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00830-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00830-7)
5. Jin L., Zhang L., Liu K., Che Z., Li K., Zhang M., Zhang B. // *Journal of Rare Earths*. 2021. **39**. № 3. P. 340–347.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.018>
6. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Umoh A.J., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. **35**. P. 1378–1387.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>
7. Tailleart N.R., Huang R., Aburada T., Horton D.J., Scully J.R. // *Corrosion Science*. 2012. **59**. P. 238–248.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.012>
8. Lucente A.M., Scully J.R. Localized corrosion of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys with solute-lean nanocrystals: pit stabilization // *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. **155**. № 5. P. 234–243.
9. Gao M.H., Zhang S.D., Yang B.J., Qiu S., Wang H.W., Wang J.Q. // *Applied Surface Science*. 2020. **530**. 147211.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147211>
10. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. // *Surface and Coatings Technology*. 2018. **353**. P. 263–273.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.086>
11. Svec P., Rusanov B., Moroz A., Petrova S., Janickovic D., Sidorov V., Svec Sr.P. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **876**. 160109.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160109>
12. Rusanov B., Sidorov V., Svec Sr.P., Svec P., Janickovic D., Moroz A., Son L. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **787**. P. 448–451.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
13. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Svec Sr.P., Svec P., Janickovic D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. **65**. P. 663–667.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050198>
14. Карфидов Э.А., Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Никитина Е.В., Швец П., Яничкович Д. // *Расплавы*. 2022. № 2. С. 189–195.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622010054>
15. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. М., 1979.
16. Аксельруд Н.В. Произведения активностей и изобарные потенциалы образования основных хлоридов и гидроксидов редкоземельных элементов // *ЖПХ*. 1961. **34**. С. 776.

THE INFLUENCE OF COBALT ON CORROSION RESISTANCE
OF Al–Ni–Co–R AMORPHOUS ALLOYS

E. A. Karfidov¹, E. V. Nikitina¹, B. A. Rusanov², V. E. Sidorov^{2, 3}

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

²*Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Amorphous and nanocrystalline alloys of aluminum–transition metal–rare earth metal have been actively studied in recent years, due to the increased values of corrosion and mechanical properties compared to crystalline counterparts. For a wider industrial use of Al-PM-REM amorphous alloys, it is necessary to increase their thermal stability and glass-forming ability. The simultaneous use of two transition metals – nickel and cobalt in different proportions, and, accordingly, the creation of Al–Ni–Co–REM compositions, makes it possible to obtain amorphous alloys with higher GFA and thermal stability compared to ter-

nary compositions. In the present work, the effect of the cobalt content on the corrosion behavior of Al–Ni–Co–Gd(Yb) amorphous tapes obtained by spinning from metal melts is studied. The higher the solubility of REM hydroxide, the lower the corrosion resistance and, accordingly, the higher the corrosion rate of the material. According to the gravimetric and chemical analyzes, it was shown that compositions with a high content of cobalt (4 at %) have a higher corrosion resistance under the studied conditions than compositions containing 2 at % cobalt. $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{R}_6$ alloys turned out to be more stable than $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$ alloys, despite the slightly higher electronegativity of cobalt compared to nickel, which may be due to the lower solubility of cobalt(II) hydroxide. The studied compositions have high corrosion resistance and can be considered promising for the development of aluminum-based protective coatings.

Keywords: amorphous alloys, amorphous ribbons, corrosion resistance, aluminum, rare-earth metals

REFERENCES

1. Inoue A., Kimura H. // *Journal of Light Metals*. 2001. **1**. P. 31–41.
[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3)
2. Li F.C., Liu T., Zhang J.Y., Shuang S., Wang Q., Wang A.D., Wang J.G., Yang Y. // *Materials Today Advances*. 2019. **4**. 100027.
<https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100027>
3. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. // *Corrosion Science*. 2018. **144**. P. 172–183.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.046>
4. Sweitzer J.E., Shiflet G.J., Scully J.R. // *Electrochimica Acta*. 2003. **48**. P. 1223–1234.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00830-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00830-7)
5. Jin L., Zhang L., Liu K., Che Z., Li K., Zhang M., Zhang B. // *Journal of Rare Earths*. 2021. **39**. № 3. P. 340–347.
<https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.04.018>
6. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Umoh A.J., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2019. **35**. P. 1378–1387.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.03.014>
7. Tailleart N.R., Huang R., Aburada T., Horton D.J., Scully J.R. // *Corrosion Science*. 2012. **59**. P. 238–248.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2012.03.012>
8. Lucente A.M., Scully J.R. Localized corrosion of Al-based amorphous-nanocrystalline alloys with solute-lean nanocrystals: pit stabilization // *Journal of The Electrochemical Society*. 2008. **155**. № 5. P. 234–243.
9. Gao M.H., Zhang S.D., Yang B.J., Qiu S., Wang H.W., Wang J.Q. // *Applied Surface Science*. 2020. **530**. 147211.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147211>
10. Zhang L.M., Zhang S.D., Ma A.L., Hu H.X., Zheng Y.G., Yang B.J., Wang J.Q. // *Surface and Coatings Technology*. 2018. **353**. P. 263–273.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.086>
11. Svec P., Rusanov B., Moroz A., Petrova S., Janickovic D., Sidorov V., Svec Sr.P. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. **876**. 160109.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160109>
12. Rusanov B., Sidorov V., Svec Sr.P., Svec P., Janickovic D., Moroz A., Son L. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2019. **787**. P. 448–451.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
13. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Svec Sr.P., Svec P., Janickovic D. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. **65**. P. 663–667.
<https://doi.org/10.1134/S0036023620050198>
14. Karfidov E.A., Rusanov B.A., Sidorov V.Ye., Nikitina Ye.V., Shvets P., Yanichkovich D. // *Rasplavy*. 2022. № 2. P. 189–195. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S0235010622010054>
15. Lurie Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of analytical chemistry]. M., 1979. [In Russian].
16. Akselrud N.V. *Proizvedeniya aktivnostey i izobarnyye potentsialy obrazovaniya osnovnykh khloridov i gidrookisey redkozemel'nykh elementov* [Activity products and isobaric potentials of the formation of basic chlorides and hydroxides of rare earth elements] // *ZHPKH*. 1961. **34**. P. 776. [In Russian].

УДК 538.9

РЕЛАКСАЦИЯ В АМОРФИЗИРУЮЩЕМСЯ РАСПЛАВЕ Al–La

© 2022 г. А. Л. Бельтюков^a, Б. А. Русанов^b, Д. А. Ягодин^c, А. И. Мороз^{c, *},
Е. В. Стерхов^c, Л. Д. Сон^{c, d, **}, В. И. Ладьянов^a

^aУдмуртский Федеральный исследовательский Центр УрО РАН, Ижевск, Россия

^bУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

^cИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^dУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nastmoroz97@yandex.ru

**e-mail: ldson@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 06.06.2022 г.

Сплавы на основе алюминия, склонные к аморфизации, активно изучаются благодаря их малому удельному весу, высоким механическим и коррозионным свойствам. В настоящей работе выполнены экспериментальные исследования вязкости (методом Швидковского), плотности (методом проникающего гамма-излучения) и электрического сопротивления (бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле) аморфизирующегося сплава Al₉₁La₉ в широком диапазоне температур. Измерения проводились в атмосфере высокочистого гелия. Образцы приготавливались пятикратным вакуумно-дуговым переплавом в атмосфере высокочистого гелия. Химический анализ полученного состава проведен на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой. Морфология образованных соединений в сплаве изучена на растровом электронном микроскопе. Элементный состав различных по контрасту областей был установлен при помощи микрорентгеноспектрального анализа. Исследования фазового состава проводились на дифрактометре с использованием излучения CuK α . Показано, что данный сплав в жидком состоянии характеризуется наличием гистерезиса (несовпадения хода политерм нагрева и охлаждения) свойств и длительных временных процессов перехода в более однородное состояние (долговременная релаксация). Эти процессы наблюдаются для вязкости и плотности, но не обнаруживаются при измерениях электросопротивления. Поэтому мы полагаем, что они не затрагивают локальный порядок в расплаве, а происходят на мезо- или макроскопическом масштабе.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, вязкость, плотность, гамма-абсорбционный метод, расплавы, алюминий, редкоземельные металлы, долговременная релаксация, неоднородности

DOI: 10.31857/S0235010622050024

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы на основе алюминия привлекают большое внимание исследователей, благодаря их малому удельному весу и высоким механическим и коррозионным свойствам [1–4]. При этом их частичная кристаллизация и выделение наночастиц ГЦК–Al в аморфной матрице приводят к еще большему повышению механических свойств, например, предел прочности частично закристаллизованных сплавов на основе алюминия достигает 1560 МПа [5]. Бинарные алюминиевые сплавы с редкоземельными металлами (Al–РЗМ) обладают хорошей стеклообразующей способностью

и термической стабильностью, что, наряду с малым содержанием РЗМ в составе, позволяет рассматривать эти объекты в качестве перспективных для различных практических приложений [6, 7]. Как показано в недавней работе [8], быстрозакаленные сплавы Al-РЗМ могут рассматриваться в качестве жаропрочных покрытий до температуры 250°C.

Процессы быстрой закалки расплавов для получения аморфных образцов сопряжены с их нагревом выше температуры ликвидус. Однако, как показано в работе [9], сплавы на основе алюминия выше температуры ликвидус являются неоднородными и неравновесными системами. Кроме того, в работах [10, 11] показано, что сплавы Al-РЗМ демонстрируют длительные релаксационные процессы вязкости выше температуры ликвидус. Таким образом, для получения качественных аморфных образцов необходимо разрабатывать температурно-временные режимы подготовки расплавов перед быстрой закалкой.

С этой целью в настоящей работе исследованы структурно-чувствительные свойства (вязкость, плотность, электрическое сопротивление) расплава Al-La в широком интервале температур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Бинарный сплав состава $Al_{91}La_9$ получен методом электродуговой плавки в печи Centorr 5SA в атмосфере очищенного гелия. Полученные образцы использовались для всех дальнейших исследований. В качестве исходных компонентов использовали алюминий марки ЧДА (99.95 мас. %), La с чистотой 98.9 мас. %. Для гомогенизации образца переплав повторялся 5 раз. Химический анализ полученного состава проведен на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Optima 2100 DV. Морфология образованных в сплаве соединений изучена на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40 при ускоряющем напряжении 20 кВ на V-образном вольфрамовом катоде. Элементный состав различных по контрасту областей был установлен при помощи микрорентгеноспектрального анализа (РСМА) на приставке INCA Energy. Исследования фазового состава проводились с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($CuK\alpha$), уточнение паттерна осуществляли бесструктурным методом в программе FullProf.

Вязкость сплава измерена на автоматизированной установке с использованием метода затухающих крутильных колебаний (метод Швидковского) от температуры ликвидус до $T = 1400^\circ\text{C}$ [12] в корундовых тиглях. Проводилась серия опытов по измерению вязкости в режиме нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 20°C с изотермическими выдержками при каждой температуре в течение 3 мин. Кроме того, были получены температурные зависимости вязкости в режимах повторного нагрева/охлаждения, а также временная зависимость при температуре $T \sim 1400^\circ\text{C}$. Временная зависимость вязкости получена после нагрева образца из кристаллического состояния со скоростью 30°/мин. Относительная погрешность определения вязкости составила $\pm 3\%$.

Плотность сплавов измерена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения в температурном интервале 50–1600°C в тиглях из оксида бериллия. Опыты выполнены в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2°/мин в атмосфере высокочистого гелия. Временная зависимость плотности получена после нагрева из кристаллического состояния. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [13]. Слитки готовых сплавов предварительно переплавлялись в печи гамма-плотномера в вакууме при максимальной температуре экспериментов для придания образцам цилиндрической формы. В процессе плавления образцы перемешивались три раза с по-

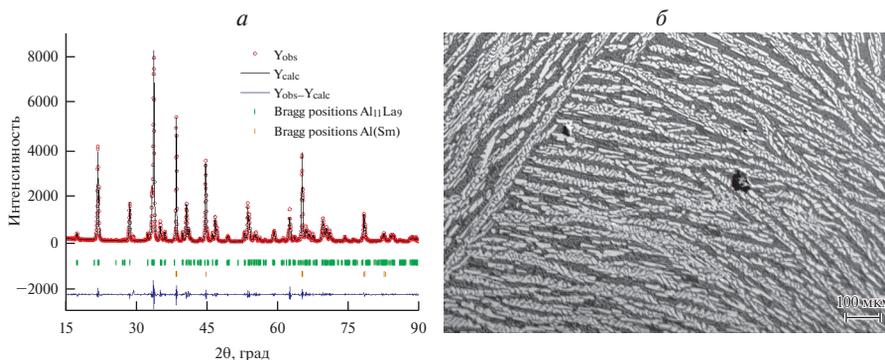


Рис. 1. Дифрактограмма (а) и фотография поверхности шлифа во вторичных электронах (б) состава $Al_{91}La_9$.

мощью погружной термопары в чехле из оксида бериллия. Относительная погрешность определения плотности составила $\pm 1\%$.

Электрическое сопротивление измерено в температурном интервале от 25 до 1400°C методом вращающегося магнитного поля [14]. Использовались корундовые тигли. Расчетная формула для определения электросопротивления имеет вид:

$$\rho = \rho_0 \frac{\varphi}{\varphi_0} \left(\frac{I}{I_0} \right)^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3},$$

где ρ — удельное электросопротивление; φ — угол поворота образца; I — сила тока в катушке статора, создающего вращающееся магнитное поле; V — объем образца. Обозначения с нижним индексом “ноль” относятся к эталонному образцу, без индекса — к исследуемому. Значения объема образцов определяли из соответствующих значений плотности, которая измерена dilatометрическим методом на установке DIL 402 С фирмы Netzsch. Измерения проводились в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2°/мин в атмосфере гелия. Относительная погрешность в определении электросопротивления составляет $\pm 2\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам фазового анализа обнаружено две фазы в образце: твердый раствор на основе алюминия $Al(La)$ и интерметаллид $Al_{11}La_3$ (рис. 1а). Уточнение бесструктурным методом проводили с использованием пространственных групп $Fm\bar{3}m$ (225) и $Im\bar{3}m$ (71) соответственно. На его основе получены следующие параметры элементарной ячейки: для $Al(La)$ $a = 4.04864(6)$ и для $Al_{11}La_3$ $a = 4.43475(9)$, $b = 10.1270(2)$, $c = 13.1475(3)$ Å. При этом факторы уточнения составили $R_p = 7.68\%$ и $R_{wp} = 12.4\%$.

На изображении шлифа (рис. 1б) виден композиционный контраст, за счет большой разницы исходных элементов по атомной массе. В качестве матрицы выступает твердый раствор $Al(La)$. Методом РСМА установлено, что в твердом растворе на основе алюминия содержание лантана составляет менее 1 ат. %. Элементный состав светлых включений в матрице близок к интерметаллиду $Al_{11}La_3$.

Температурная зависимость вязкости сплава $Al_{91}La_9$ представлена на рис. 2.

По результатам измерений вязкости установлено, что политермы нагрева и охлаждения не совпадают в температурном интервале ниже $T = 1250^\circ\text{C}$ (гистерезис вязкости). Полученный результат может быть объяснен разрушением крупномасштабных

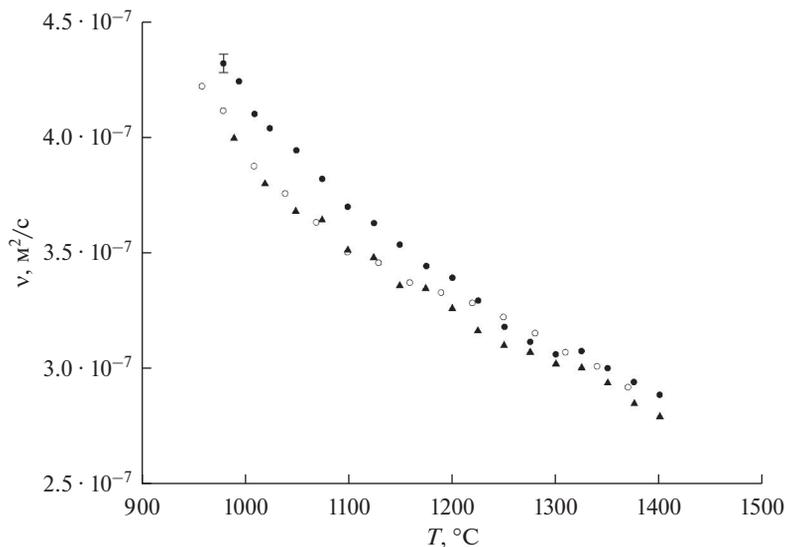


Рис. 2. Температурные зависимости вязкости сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$: ● – первый нагрев, ○ – первое охлаждение, ▲ – повторный нагрев (без кристаллизации).

неоднородностей при перегревах выше температуры ликвидус (см. ниже). При повторном нагреве после кристаллизации температура начала гистерезиса вязкости смещается вниз по температуре почти на 100°C ($T = 1150^\circ\text{C}$).

Для расчета энергии активации вязкого течения нами использовано уравнение Арениуса [15]:

$$\nu = A \exp \frac{E}{RT},$$

где A – коэффициент, возрастающий с увеличением размеров единиц вязкого течения жидкости (атомов, кластеров, ассоциатов и т.п.); E – энергия активации вязкого течения; R – универсальная газовая постоянная; T – температура. Для сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ энергия активации составила $E = 8.4 \pm 0.6$ кДж/моль.

Как показано выше, на политермах вязкости и плотности исследованного сплава обнаружен гистерезис выше температуры ликвидус. Наличие гистерезиса свойств послужило основой к проведению дополнительных экспериментов в режимах с изотермическими выдержками.

На рис. 3 приведена временная зависимость вязкости сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$, полученная при температуре 1370°C .

Как показано на рис. 3, при изотермической выдержке с течением времени происходит понижение значений вязкости (временная релаксация). Стабилизация значений вязкости происходит после 120–130 минут от начала изотермической выдержки. Таким образом, можно заключить, что процесс перехода расплава в более однородное состояние происходит в течение длительного времени, что может свидетельствовать о том, что в процессе релаксации участвуют крупномасштабные неоднородности. Температурная зависимость плотности сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ приведена на рис. 4.

По результатам опытов установлено, что в кристаллическом состоянии плотность сплава практически линейно уменьшается до температуры солидус, при которой происходит резкое понижение плотности, что характерно для сплавов на основе алюми-

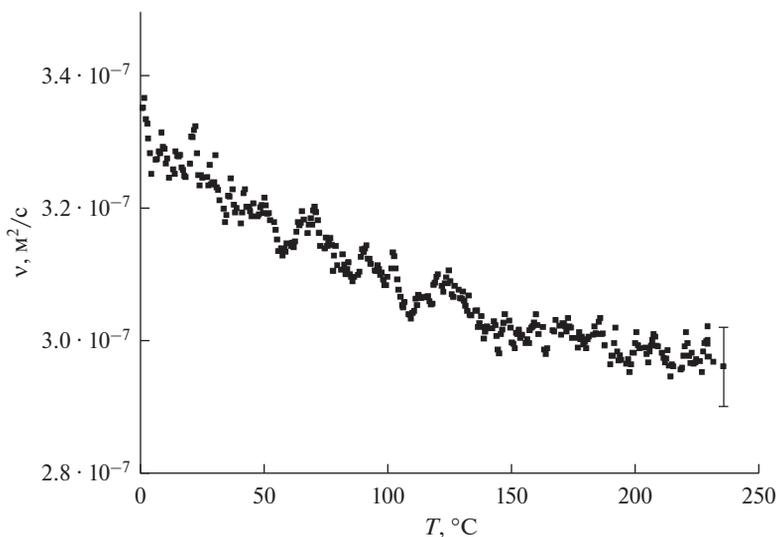


Рис. 3. Временная зависимость вязкости сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ при температуре 1370°C .

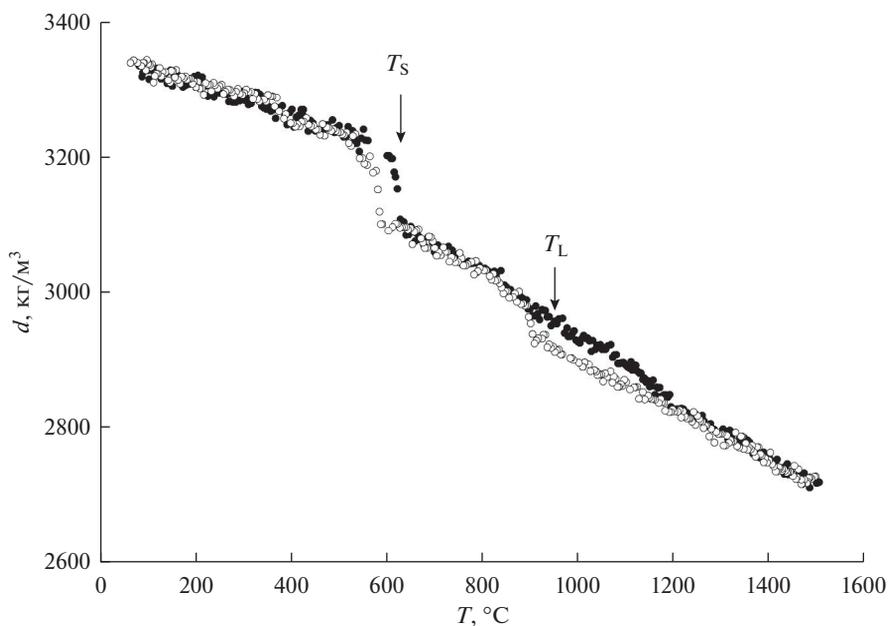


Рис. 4. Температурная зависимость плотности сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$. ● — Нагрев, ○ — охлаждение. В двухфазной области плотность является средней по горизонтальному сечению образца. Температуры солидус и ликвидус приведены согласно [17].

ния. Выше температуры солидус сплав находится в двухфазном состоянии, температурный интервал которого занимает около 350°C . Двухфазную область характеризует практически линейное уменьшение плотности с ростом температуры. В режиме нагрева при температуре ликвидус отсутствуют какие-либо изменения плотности. В наших опытах показано наличие гистерезиса плотности (несовпадение хода политерм

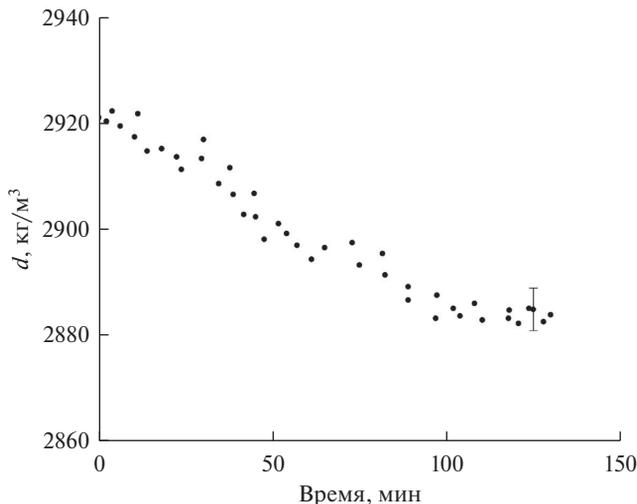


Рис. 5. Временная зависимость плотности сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ при температуре 1420°C .

нагрева и охлаждения ниже температуры 1200°C). Гистерезис завершается при охлаждении до температуры ликвидус. Установлено, что сплав $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ имеет незначительный интервал переохлаждения, который при данной скорости нагрева/охлаждения составляет 30°C .

На рис. 5 представлена временная зависимость плотности при температуре 1420°C .

Установлено, что сплав $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ характеризуется наличием немонотонной долговременной релаксации плотности выше температуры ликвидус. По результатам видно, что окончание процесса релаксации наступает при времени выдержки около 100 минут. Отличия во временах релаксации вязкости и плотности сплава могут быть объяснены разницей температур измерений и различием исследуемого объема расплава (размер тиглей).

Температурные зависимости плотности в кристаллическом и жидком состояниях (выше температуры начала гистерезиса) могут быть описаны линейными функциями вида:

$$d_S = d_r (1 - \alpha_S(T - T_r)),$$

$$d_L = d_{\text{Liq}} (1 - \alpha_L(T - T_L)),$$

где d_r — плотность сплава при комнатной температуре (T_r), d_{Liq} — плотность при температуре ликвидус (T_L), α_S , α_L — коэффициенты теплового расширения сплава в кристаллическом и жидком состояниях, соответственно.

Коэффициенты линейной аппроксимации плотности данными функциями представлены в табл. 1.

Таблица 1. Коэффициенты линейной аппроксимации плотности сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ в кристаллическом и жидком состояниях

Сплав	d_r , кг/м ³	$\alpha_S \cdot 10^{-5}$, °C ⁻¹	d_{Liq} , кг/м ³	$\alpha_L \cdot 10^{-5}$, °C ⁻¹
$\text{Al}_{91}\text{La}_9$	3354 ± 5	7.3 ± 0.1	2934 ± 5	12.6 ± 0.1

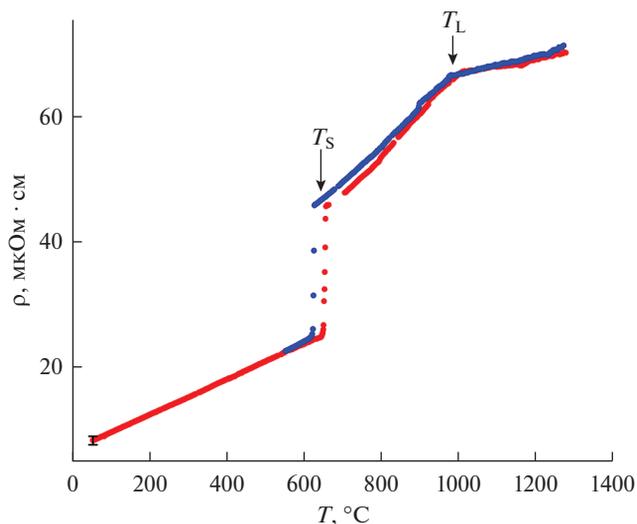


Рис. 6. Температурные зависимости электрического сопротивления сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$. Красные точки – нагрев, синие – охлаждение. Температуры солидус и ликвидус приведены согласно [17].

На рис. 6 представлена температурная зависимость электрического сопротивления сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$.

В кристаллическом состоянии температурные зависимости электросопротивления в режимах нагрева и охлаждения могут быть описаны линейными функциями. При температуре солидус происходит резкий рост электросопротивления, что характерно для сплавов на основе алюминия. Двухфазное состояние характеризуется продолжающимся линейным ростом. Вблизи температуры ликвидус происходит изменение температурного коэффициента сопротивления (ТКС).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования вязкости, плотности и электрического сопротивления аморфизирующегося сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ выполнены в широком температурном интервале с использованием бесконтактных методов. На основе экспериментальных данных рассчитаны энергия активации вязкого течения, температурный коэффициент расширения и температурный коэффициент сопротивления. Установлено, что сплав $\text{Al}_{91}\text{La}_9$ характеризуется наличием гистерезиса свойств выше температуры ликвидус. С использованием вискозиметрии обнаружены долговременные релаксационные процессы. Переход сплава в более однородное состояние может быть осуществлен при длительных изотермических выдержках при температурах выше температуры ликвидус, кроме того перегрев расплава может существенно уменьшить время релаксации. Можно предположить, что долговременные релаксационные процессы происходят на макро- или мезоскопических масштабах, поскольку изменения на микроскопическом уровне в расплаве обязательно отразились бы на электросопротивлении, которое определяется локальным порядком [16]. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации процесса получения аморфных образцов на основе сплава $\text{Al}_{91}\text{La}_9$.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-13-00202.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Inoue A. // *Prog. Mater. Sci.* 1998. **43**. P. 365–520.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00005-X)
- Qiao J.C., Wang Q., Pelletier J.M., Kato H., Casalini R., Crespo D., Pineda E., Yao Y., Yang Y. // *Prog. Mater. Sci.* 2019. **104**. P. 250–329.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.005>
- Inoue A., Takeuchi A. // *Acta Mater.* 2011. **59**. P. 2243–2269.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027>
- Shen Y., Perepezko J.H. // *J. Alloy. Compd.* 2017. **707**. P. 3–11.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.079>
- Inoue A., Kimura H. // *J. Light Met.* 2001. **1**. P. 31–41.
[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3)
- Li W., Yang L., Zhang Y.G., Kong L.T., Li J.F. // *J. Alloy. Compd.* 2021. **873**. 159816.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159816>
- Li W., Kong L.T., Li J.F. // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2022. **575**. 121197.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121197>
- Guo Y., Hu J., Han Q., Sun B., Wang J., Liu C. // *J. Alloy. Compd.* 2022. **899**. 162914.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162914>
- Ryltsev R.E., Son L.D. // *Physica B: Condensed Matter.* 2011. **406**. № 19. P. 3625–3630.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.056>
- Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Васин М.Г., Ладьянов В.И., Корепанов А.Ю. Релаксационные процессы в жидких сплавах Al–Ni–(La/Y/Ce) // *Расплавы.* 2015. № 1. С. 3–16.
- Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Maslov V.V., Nosenko V.K., Mashira V.A. // *Physics and Chemistry of Liquids.* 2008. **46**. № 1. P. 71–77.
<https://doi.org/10.1080/00319100701488508>
- Бельтюков А.Л., Ладьянов В.И. Автоматизированная установка для определения кинематической вязкости металлических расплавов // *Приборы и техника эксперимента.* 2008. № 2. С. 155–161.
- Rusanov V.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. Gamma-densitometer for studies of high-temperature metal melts // *High Temp.* 2018. **56**. № 3. P. 439–443.
- Филиппов В.В., Ягодин Д.А., Шуняев К.Ю., Леонтьев Л.И. Электросопротивление расплавов Cu–Zr // *Доклады Академии наук.* 2018. **483**. № 6. С. 646–649.
- Замятин В.М., Баум Б.А., Мезенин А.А., Шмакова К.Ю. Временные зависимости свойств расплавов, их значение, особенности и варианты объяснения // *Расплавы.* 2010. № 5. С. 19–31.
- Займан Дж. М. Модели беспорядка. М.: Мир, 1982.
- Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник / Под общ. ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение, 1996.

RELAXATION IN GLASS-FORMING Al–La MELT

A. L. Beltyukov¹, B. A. Rusanov², D. A. Yagodin³, A. I. Moroz³,
Ye. V. Sterkhov³, L. D. Son^{3,4}, V. I. Ladyanov¹

¹*Udmurt Federal Research Center UB RAS, Izhevsk, Russia*

²*Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia*

³*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

⁴*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Aluminum-based alloys prone to amorphization are actively studied due to their low specific gravity, high mechanical and corrosion properties. In this paper, experimental studies of the viscosity (by the Shvidkovsky method), density (by the penetrating gamma radiation method) and electrical resistance (by the contactless rotating magnetic field method) of the amorphous alloy Al₉₁La₉ in a wide temperature range are carried out. The measurements were carried out in an atmosphere of high-purity helium. The samples were prepared by five-fold vacuum-arc melting in an atmosphere of high-purity helium. The chemical analysis of the obtained composition was carried out on an atomic emission spectrometer with in-

ductively coupled plasma. The morphology of the formed compounds in the alloy was studied using a scanning electron microscope. The elemental composition of the regions differing in contrast was determined using micro-X ray analysis. Studies of the phase composition were carried out on a diffractometer using $\text{CuK}\alpha$ radiation. It is shown that this alloy in the liquid state is characterized by the presence of hysteresis (mismatch of the course of the heating and cooling polytherms) properties and long-term temporary processes of transition to a more homogeneous state (long-term relaxation). These processes are observed for viscosity and density, but are not detected in electrical resistance measurements. Therefore, we believe that they do not affect the local order in the melt, but occur on a meso- or macroscopic scale.

Keywords: aluminum alloys, viscosity, density, gamma absorption method, melts, aluminum, rare earth metals, long-term relaxation, inhomogeneities

REFERENCES

- Inoue A. // *Prog. Mater. Sci.* 1998. **43**. P. 365–520.
[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(98\)00005-X](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(98)00005-X)
- Qiao J.C., Wang Q., Pelletier J.M., Kato H., Casalini R., Crespo D., Pineda E., Yao Y., Yang Y. // *Prog. Mater. Sci.* 2019. **104**. P. 250–329.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.005>
- Inoue A., Takeuchi A. // *Acta Mater.* 2011. **59**. P. 2243–2269.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2010.11.027>
- Shen Y., Perepezko J.H. // *J. Alloy. Compd.* 2017. **707**. P. 3–11.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.079>
- Inoue A., Kimura H. // *J. Light Met.* 2001. **1**. P. 31–41.
[https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(00)00004-3)
- Li W., Yang L., Zhang Y.G., Kong L.T., Li J.F. // *J. Alloy. Compd.* 2021. **873**. 159816.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159816>
- Li W., Kong L.T., Li J.F. // *Journal of Non-Crystalline Solids.* 2022. **575**. 121197.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121197>
- Guo Y., Hu J., Han Q., Sun B., Wang J., Liu C. // *J. Alloy. Compd.* 2022. **899**. 162914.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162914>
- Ryltsev R.E., Son L.D. // *Physica B: Condensed Matter.* 2011. **406**. № 19. P. 3625–3630.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.056>
- Belyukov A.L., Menshikov S.G., Vasin M.G., Ladyanov V.I., Korepanov A.Yu. *Relaksatsionnyye protsessy v zhidkikh splavakh Al–Ni–(La/Y/Ce)* [Relaxation processes in liquid alloys Al–Ni–(La/Y/Ce)] // *Raspilavy.* 2015. № 1. P. 3–16. [In Russian].
- Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Maslov V.V., Nosenko V.K., Mashira V.A. // *Physics and Chemistry of Liquids.* 2008. **46**. № 1. P. 71–77.
<http://dx.doi.org/10.1080/00319100701488508>
- Belyukov A.L., Ladyanov V.I. *Avtomatizirovannaya ustanovka dlya opredeleniya kinematicheskoy vyazkosti metallicheskih rasplavov* [Automated installation for determining the kinematic viscosity of metal melts] // *Pribory i tekhnika eksperimenta.* 2008. № 2. P. 155–161. [In Russian].
- Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. *Gamma-densitometer for studies of high-temperature metal melts* // *High Temp.* 2018. **56**. № 3. P. 439–443.
- Filippov V.V., Yagodin D.A., Shunyayev K.Yu., Leont'yev L.I. *Elektrosoprotivleniye rasplavov Cu–Zr* [Electrical resistance of Cu–Zr melts] // *Doklady Akademii nauk.* 2018. **483**. № 6. P. 646–649. [In Russian].
- Zamyatin V.M., Baum B.A., Mezenin A.A., Shmakova K.Yu. *Vremennyye zavisimosti svoystv rasplavov, ikh znacheniye, osobennosti i varianty ob'yasneniya* [Time dependencies of the properties of melts, their significance, features and explanations] // *Raspilavy.* 2010. № 5. P. 19–31. [In Russian].
- Ziman J.M. *Modeli besporyadka* [Models of disorder]. M.: Mir, 1982. [In Russian].
- Diagrammy sostoyaniya dvoynkhh metallicheskih sistem: Spravochnik* [State Diagrams of Binary Metallic Systems: A Handbook] / Under the total. ed. N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroenie, 1996. [In Russian].

УДК 532.135:532.5.5:661.862.361.933

**МЕТОД РОТАЦИОННОЙ ВИСКОЗИМЕТРИИ
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВЯЗКОСТИ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ**© 2022 г. А. В. Руденко^а, *, А. А. Катаев^а, О. Ю. Ткачева^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 19.05.2022 г.

После доработки 02.06.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Разработана методика измерения вязкости криолитовых расплавов ротационным методом с использованием высокотемпературного реометра FRS-1600. Определена вязкость расплавов натриевого криолита NaF–AlF₃ с криолитовым отношением (КО) 2.1, 2.3, 2.5 и калиевого криолита KF–AlF₃ с КО 1.5, которые используются при электролитическом получении алюминия и его сплавов в промышленных электролизерах и лабораторных установках. Характер зависимости вязкости от скорости сдвига определяли по кривым течения, характеризующим соотношение между напряжением и скоростью сдвига, и кривым вязкости, которые представляют собой зависимость вязкости от скорости сдвига, и выбирали параметр скорости сдвига, при котором расплав ведет себя как Ньютонская жидкость. Область ламинарного течения криолитовых расплавов находится в диапазоне скорости сдвига 10–16 с⁻¹. Измерение вязкости натриевого криолита NaF–AlF₃ проводили в температурном интервале от точки ликвидуса до 1293 К при постоянной скорости сдвига 12 с⁻¹. Вязкость криолитовых расплавов снижается с уменьшением КО. При 1283 К вязкость расплавов NaF–AlF₃ с КО 2.1, 2.3, 2.5 составляет 2.35, 2.43 и 2.50 мПа · с соответственно. Полученные значения превышают известные литературные данные на 25%, что можно объяснить методическими трудностями измерения вязкости криолитовых расплавов осцилляционным методом при температурах около 1273 К. Вязкость калиевого криолита KF–AlF₃ с КО = 1.5 измеряли в температурном интервале 830–1040 К. Она составляет 1.82 мПа · с при 1073 К. Температурная зависимость вязкости расплавов натриевого и калиевого криолитов описывается линейным уравнением $\ln(\eta) = a + b/T$. Показана возможность определения температуры фазовых переходов многокомпонентных систем по температурной зависимости вязкости.

Ключевые слова: динамическая вязкость, ротационная вискозиметрия, расплавленные соли, криолит натрия, криолит калия

DOI: 10.31857/S0235010622050073

ВВЕДЕНИЕ

Вязкость является важной физико-химической характеристикой расплавленных солей, которая необходима для оценки массо- и теплообмена, гидродинамических процессов в электролизерах и электрохимических устройствах.

Для определения вязкости расплавленных солей используют капиллярный, осцилляционный и ротационный методы [1–3].

Капиллярный метод основан на измерении времени истечения определенного объема жидкости через капилляр с известными величинами радиуса и длины. Для расчета вязкости используют уравнение Пуазейля, справедливое только для ламинарного течения, согласно которому вязкость не зависит от разности давлений и размеров труб-

ки, через которую протекает жидкость. Капиллярные вискозиметры калибруют по жидкостям с известной вязкостью. Несмотря на то, что капиллярный метод очень точный, его применение ограничивается выбором конструкционных материалов, устойчивых к воздействию расплавов при высоких температурах, и для работы с агрессивными фторидными солями он не подходит.

Наибольшее применение для определения вязкости расплавленных галогенидов и их смесей получили методы крутильных колебаний маятников, подвешенных на упругой нити. Они сводятся к измерению периода и амплитуды затухания. При работе с осцилляционными маятниковыми вискозиметрами необходимо точно знать момент инерции подвесной системы. Его непосредственное определение при высоких температурах представляет сложную задачу. Поэтому проводят относительные измерения и калибруют прибор по расплавам с известной вязкостью. Любые изменения в подвесной системе маятника сопровождаются повторными измерениями константы прибора.

Вибрационный метод измерения вязкости широко применяют для изучения расплавленных металлов и шлаков. Этот метод характеризуется быстротой измерений при непрерывном изменении температуры жидкости. Чувствительность вискозиметров существенно зависит от формы и массы зонда, погружаемого в солевой расплав. Материал зонда должен быть химически устойчивым к воздействию расплавов, чтобы исключить коррозию и связанное с ней изменение параметров прибора.

Ротационный метод основан на измерении силы, действующей на ротор (вращающий момент) во время его вращения с постоянной угловой скоростью (скорость вращения) в расплаве. Исследуемая жидкость помещается в малый зазор между двумя телами. Одно из тел на протяжении всего измерения остается неподвижным, другое, называемое ротором, совершает вращение с постоянной скоростью. Вращательное движение ротора вискозиметра передается к другой поверхности посредством движения вязкой среды. Таким образом, момент вращения ротора ротационного вискозиметра является мерой вязкости.

Измерение вязкости расплавленных солей при высоких температурах — сложная экспериментальная область, и подтверждение этому — серьезные разногласия между данными разных авторов. Несоответствие экспериментальных данных определяется и качеством (чистотой) используемых солей, и методами исследования, типами вискозиметров.

Расплавы на основе натриевого криолита ($\text{NaF}-\text{AlF}_3$) используются в алюминиевой промышленности в качестве электролита-растворителя глинозема в процессе Эру–Холла; расплавы на основе калиевого криолита ($\text{KF}-\text{AlF}_3$) предложены в качестве легкоплавкого электролита при низкотемпературном получении алюминия и его сплавов в электролизерах с инертными анодами [4, 5].

Несмотря на то, что величина вязкости имеет очень большое значение для технологических процессов, это свойство криолитовых расплавов недостаточно хорошо изучено, что связано с трудностями организации высокотемпературного эксперимента, сложностью экспериментальных установок, устойчивостью конструкционных материалов к воздействию агрессивных фторидных расплавов. Например, согласно разным авторам, вязкость электролита $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{CaF}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ с криолитовым отношением (КО) в диапазоне 1.8–2.6 меняется от 1 до 5 мПа · с при 945–970°C [6].

Целью настоящей работы являлось разработка метода ротационной вискозиметрии для измерения вязкости криолитовых расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с КО 2.1, 2.3 и 2.5 and $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с КО 1.5, которые используются при электролитическом получении алюминия и его сплавов в промышленных электролизерах и лабораторных установках.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Приготовление криолитовых расплавов

Натриевый криолит $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ готовили сплавлением индивидуальных компонентов NaF (“ос. ч.”) и AlF_3 (“х. ч.”) (ОАО “Вектон”). Способ приготовления подробно описан в работе [7].

Смесь $\text{KF}-\text{AlF}_3$ получали сплавлением очищенного фторида алюминия (с помощью NH_4F) с кислым фторидом калия [8]. Массу $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (“х. ч.”, ОАО “Вектон”) определяли, исходя из мольного соотношения $\text{KF} : \text{HF} = 1 : 1$ в исходной соли. Затем добавляли фторид алюминия, перемешивали. Смесь помещали в стеклоуглеродный тигель и нагревали, поднимая температуру до 750°C в течение трех часов. Вследствие термического разложения кислого фторида калия HF частично удалялся из расплава. Затем электролит выдерживался при 750°C в течение 3–4 ч до полного удаления HF . Готовый электролит контролировали на отсутствие HF путем определения pH водного раствора соли электролита.

Принцип работы реометра

Для измерения вязкости криолитовых расплавов использовали высокотемпературный ротационный реометр FRS-1600 (Anton Paar), который предназначен для определения вязкости расплавленных электролитов в широком температурном диапазоне (до 1600°C).

Принцип работы реометра FRS-1600 состоит в том, что исследуемый расплав находится между двумя графитовыми цилиндрами в малом зазоре, необходимом для сдвига исследуемой среды. Внешний цилиндр остается неподвижным, а внутренний цилиндр (ротатор) вращается. Ротатор присоединяется к измерительной “голове”, расположенной в верхней части реометра. Пневматический двигатель с воздушной опорой обеспечивает синхронное движение ротора без трения, что повышает чувствительность измерений и позволяет измерять достаточно низкую вязкость расплавов. Система точного подъема двигателя контролирует положение измерения “головы” реометра динамического сдвига для регулировки нормальной силы. Вся система полностью контролируется программным обеспечением реометра. Встроенный датчик нормального усилия в “голове” измеряет силы в вертикальном направлении. Вертикальное точное движение измерительной “головы” контролируется датчиком нормального усилия.

Измерения вязкости расплавов проводили в атмосфере инертного газа, который подавался снизу установки через специальные форсунки. Во время нагрева происходит термическое расширение измерительной системы. Реометр снабжен автоматическим контролем зазора.

Загрузку исследуемого образца в тигель проводили на воздухе. Сразу после загрузки устанавливали тигель в положение подъема и запускали программу измерений RheoPlus. Внутренний цилиндр медленно опускался и упирался в твердый исследуемый образец с силой 3Н, после чего начинался нагрев печи. На рис. 1 приведен график изменения положения внутреннего цилиндра при нагревании со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ образца натриевого криолита $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} 2.1$.

По достижению температуры плавления системы $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.1$) (758°C), а затем температуры ликвидуса (882°C), ротатор опускался на рабочую глубину (12 мм от дна тигля). Сначала вращение ротора осуществляли с низкой скоростью для того, чтобы гомогенизировать расплав. Это занимало 40–50 мин, в зависимости от перегрева расплава. О том, что образец однофазный, можно судить по установившимся значениям вязкости, как показано на рис. 2. Изменение вязкости во времени так же, как

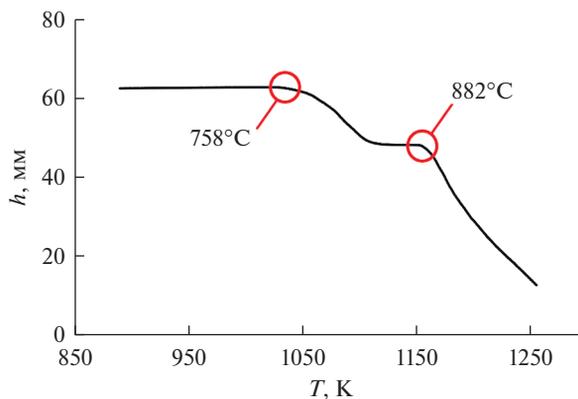


Рис. 1. Изменение положения ротора при плавлении расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.1$).

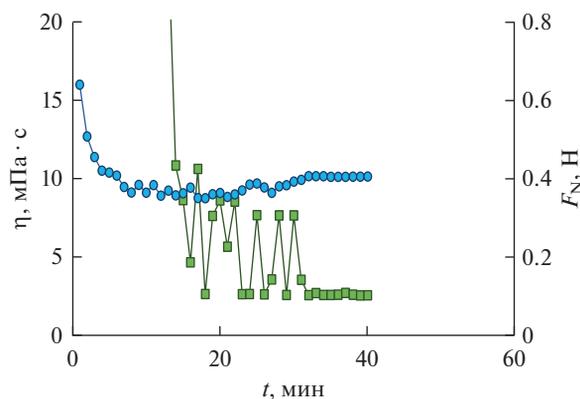


Рис. 2. Изменение вязкости и нормальной силы расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.1$) во времени.

и нормальной силы происходило в течение 32 мин. После того, как вязкость и нормальная сила стабилизировались, приступали к основным измерениям.

Измерения вязкости проводили либо при постоянной температуре, либо по заданной программе охлаждения расплава в динамическом режиме.

Выбор скорости охлаждения расплава

Скорость охлаждения расплава при измерениях вязкости должна быть невысокая для того, чтобы система оставалась в равновесном состоянии. Однако очень малая скорость охлаждения приводит к значительному увеличению длительности эксперимента, что нежелательно при работе с фторидными расплавами при высоких температурах, так как возможно испарение расплава и взаимодействие с конструкционными материалами прибора.

Температурная зависимость вязкости расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.3$) при скорости охлаждения 0.5 , 2 и $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ представлена на рис. 3. Скорость сдвига во всех случаях составила 12 c^{-1} . Результаты всех измерений совпадают в пределах 1.5% . Таким обра-

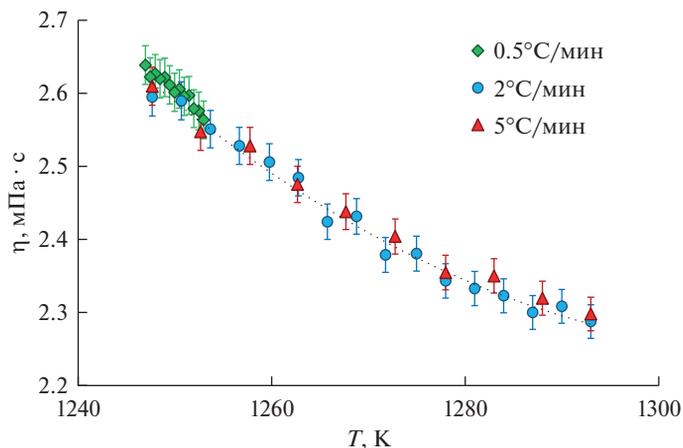


Рис. 3. Температурная зависимость вязкости расплава NaF–AlF₃ (КО = 2.1) при разной скорости охлаждения (скорость сдвига 11 с⁻¹).

зом, измерения температурной зависимости вязкости расплавленных фторидных солей возможно проводить при скорости охлаждения 2°C/мин, при этом система практически близка к равновесному состоянию.

Выбор параметра “скорость сдвига”

В основе ротационного метода лежит закон Ньютона, который описывает течение идеальной жидкости:

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}, \quad (1)$$

где τ — напряжение сдвига; η — динамическая вязкость; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

Для получения корректных значений вязкости, необходимо, чтобы в образце установилось ламинарное течение. Характер зависимости вязкости от скорости сдвига определяли по кривым течения и вязкости и выбирали параметр скорости сдвига, при котором расплав ведет себя как Ньютоновская жидкость. Кривые течения, характеризующие соотношение между напряжением сдвига и скоростью сдвига ($\tau = f(\dot{\gamma})$), и кривые вязкости, которые представляют собой зависимость вязкости исследуемого расплава от скорости сдвига ($\eta = f(\dot{\gamma})$) получали при постоянной температуре. Для этого в программе указывают начальные и конечные значения скорости сдвига и времени съемки одной точки: начальные значения 1 с⁻¹ и 60 с и конечные — 100 с⁻¹ и 30 с соответственно. Промежуточные значения выбираются программой автоматически по логарифмическому закону.

Кривые течения и вязкости расплава NaF–AlF₃ с КО = 2.1 при 1273 К приведены на рис. 4.

Область ламинарного движения расплава можно определить как по кривым вязкости, так и по кривым течения. Из рис. 4 следует, что максимальные значения скорости сдвига, при которых происходит переход от ламинарного к турбулентному движению, определенные по кривым вязкости и по кривым течения, хорошо совпадают. Так для расплава NaF–AlF₃ (КО = 2.1) этот переход происходит при скорости сдвига 16 с⁻¹.

Однако по кривым вязкости видно, что при малых скоростях сдвига (ниже 10 с⁻¹) наблюдается большой разброс точек. Это связано с выбранными условиями измере-

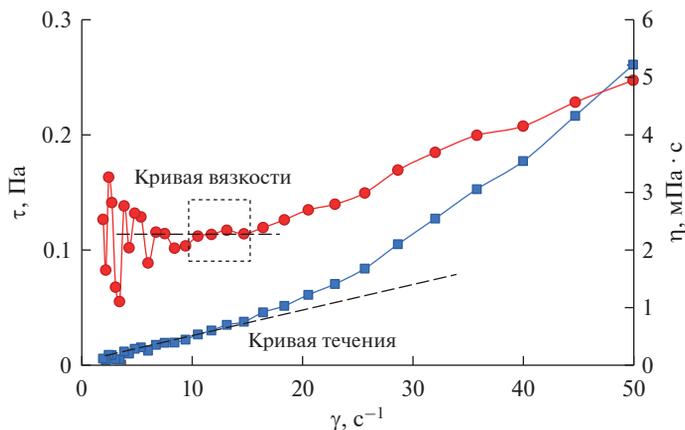


Рис. 4. Кривые вязкости и течения расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 2.1$), $T = 1273$ К.

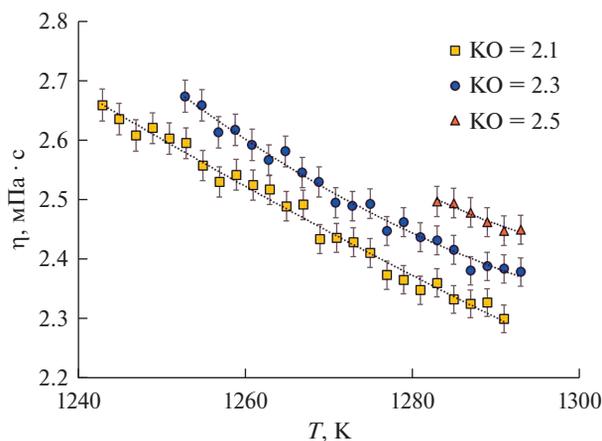


Рис. 5. Вязкость расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с разным KO .

ний, при которых заданное время измерения не соответствует скорости ламинарного течения расплава [9]. Поэтому измерения вязкости расплавов $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ следует проводить при скоростях сдвига в интервале $10-16 \text{ c}^{-1}$.

ВЯЗКОСТЬ КРИОЛИТОВЫХ РАСПЛАВОВ

Вязкость всех криолитовых расплавов измеряли при скорости сдвига 12 c^{-1} . Измерение вязкости натриевого криолита $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} 2.1, 2.3$ и 2.5 проводили в температурном интервале от точки ликвидуса до 1293 К. Температуру ликвидуса всех составов рассчитывали по уравнению, приведенному в работе [10]. Результаты измерений динамической вязкости расплавов натриевого криолита представлены на рис. 5.

Вязкость расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} = 1.5$ измеряли в температурном интервале $830-1040$ К. Результаты приведены на рис. 6а и 6б. Кривую на рис. 6а можно условно раз-

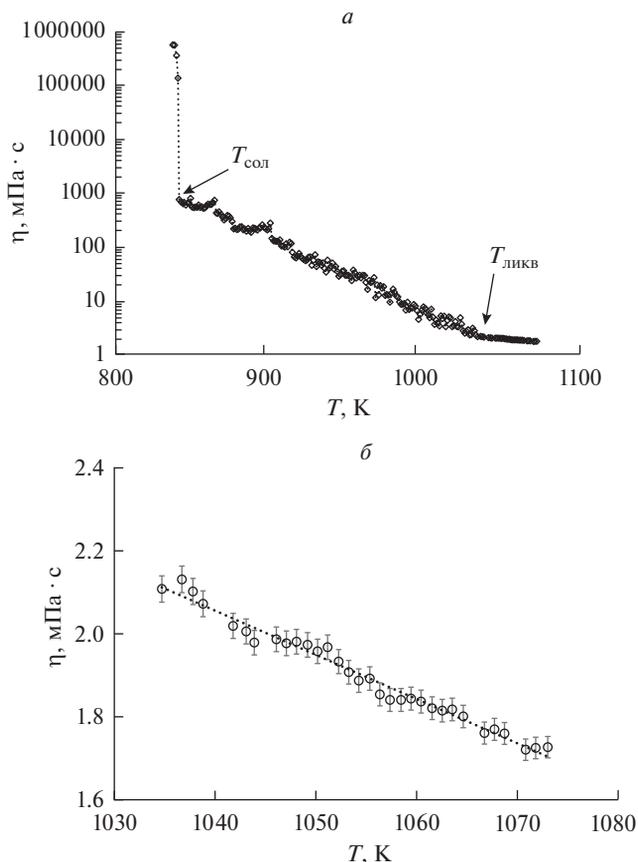


Рис. 6. Вязкость калиевого криолита $\text{KF}-\text{AlF}_3$ ($\text{KO} = 1.5$) в температурном интервале: (а) 830–1070 и (б) 1035–1073 К.

делить на три участка: 1) гомогенный расплав от температуры начала измерений до температуры ликвидуса; 2) двухфазная область, наблюдается флуктуация значений, но общая тенденция — к резкому увеличению вязкости; 3) резкое снижение вязкости вследствие кристаллизации. Температура солидуса, определенная по кривой изменения вязкости, составила 838 К, что хорошо согласуется с известной фазовой диаграммой [11].

Температурная зависимость вязкости расплавов натриевого и калиевого криолитов в координатах $\ln(\eta) = f(1/T)$ описывается линейным уравнением:

$$\ln(\eta) = a + b/T, \quad (2)$$

где a и b — экспериментальные константы; T — температура, К. Уравнения температурной зависимости вязкости криолитовых расплавов приведены в табл. 1.

Полученные величины вязкости расплава $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ на 25% выше значений, приведенных в работе [12], в которой методом осцилляционных колебаний измеряли вязкость расплавов натриевого криолита с различным КО (содержание AlF_3 варьировалось от 5 до 35 мол. %) и температуры. По данным [12] наибольшую вязкость (2.3 мПа · с при 1273 К, имеет расплав $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ с $\text{KO} = 4$. Авторы отмечают, что при исследовании

Таблица 1. Уравнения температурной зависимости криолитовых расплавов

Состав	$\ln(\eta) = a + b/T$	R^2	Температурный интервал, К	η (1283 К), мПа · с
NaF–AlF ₃ , КО = 2.5	$-2.1991 + 3999.1/T$	0.92	1283–1293	2.50
NaF–AlF ₃ , КО = 2.3	$-2.8832 + 4837.9/T$	0.98	1253–1293	2.43
NaF–AlF ₃ , КО = 2.1	$-2.9745 + 4914.5/T$	0.99	1243–1293	2.35
KF–AlF ₃ , КО = 1.5	$-2.741 + 3581.3/T$	0.95	1033–1073	1.82 ($T = 1073$ К)

расплавов с более низким КО происходило беспорядочные движения маятника, наблюдались очень большие различия между периодической вязкостью и демпфирующей вязкостью, а также невозпроизводимость результатов.

Вязкость натриевого криолита NaF–AlF₃ эвтектического состава (КО = 1.22) измеряли в работе [13] с помощью торсионного вискозиметра. Вязкость определяли по гармонической кривой затухающего колебания цилиндра. Авторы отмечают относительно высокое давление паров AlF₃, вследствие чего состав менялся и, соответственно, значения вязкости изменялись во времени. Было найдено, что вязкость расплава NaF–AlF₃ с КО = 1.22 составляет около 1.06 мПа · с при 1073 К.

Авторы [12, 14, 15] измеряли вязкость расплавов тройной системы NaF–AlF₃–Al₂O₃ в зависимости от КО и концентрации Al₂O₃ осцилляционным методом. В области высоких КО отмечены трудности растворения оксида алюминия. Необходимость перемешивания расплавов послужило причиной увеличения продолжительности экспериментов с целью получения полностью воспроизводимых значений. Измерения вязкости проводились от высокой температуры через каждые 10–20 градусов, снижая температуру до ожидаемой точки ликвидуса. Наблюдалось частое переохлаждение криолит-глиноземных расплавов, что приводило к тому, что измерения некоторых составов проводились в двухфазной области.

Следует отметить, что сравнение результатов по вязкости криолитовых расплавов часто затруднено из-за существенно различающихся составов (разного КО, присутствия добавок оксида алюминия, фторидов кальция и магния).

Разработанная в настоящей работе методика была проверена на расплаве LiF–BeF₂ эвтектического состава в широком температурном интервале, составляющем более 500 градусов. Полученные результаты совпадают с имеющимися в литературе в пределах 7% [18]. Это подтверждает надежность применяемой методики измерения вязкости расплавов фторидных солей ротационным методом с помощью реометра FRS-1600.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика измерения вязкости криолитовых расплавов ротационным методом и измерена вязкость расплавов NaF–AlF₃ и KF–AlF₃. Область ламинарного течения криолитовых расплавов, определенная по кривым вязкости, составила 10–16 с⁻¹.

Температурные зависимости вязкости расплавов NaF–AlF₃ получены при температурах от точки ликвидуса до 1293 К. Вязкость расплавов NaF–AlF₃ с КО 2.1, 2.3, 2.5 составляет 2.35, 2.43 и 2.50 мПа · с соответственно, при 1283 К. Однако, полученные значения вязкости натриевого криолита превышают известные литературные данные примерно на 25%, что можно объяснить методическими трудностями измерения вязкости высокотемпературных жидкостей осцилляционным методом.

Вязкость калиевого криолита KF–AlF₃ с КО = 1.5 измерена в температурном интервале 830–1040 К, в котором система находится не только в расплавленном состоянии,

но и в двухфазной области жидкое–твердое. Показана возможность определения температуры фазовых переходов многокомпонентных систем по температурной зависимости вязкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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**. № 107608. P. 1–28.
2. Смирнов М.В., Хохлов В.А., Антонов А.А. Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей. М.: Наука, 1979.
3. Мерзляков А.В., Игнатьев В.В., Абалин С.С. Измерение кинематической вязкости расплава молярного состава $73\text{LiF}-27\text{BeF}_2$ и влияние на вязкость добавок трифторида церия и тетрафторида циркония // *Атомная энергия*. 2018. **125**. № 2. С. 86–89.
4. Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Обзор современных способов получения лигатур Al–Sc // *Цветные металлы*. 2018. **1**. С. 69–73.
5. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 205–213.
6. Robelin C., Chartrand P. A viscosity model for the $(\text{NaF} + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ electrolyte // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 764–774.
7. Arkhipov P., Tkacheva O. The Electrical conductivity of molten oxide-fluoride cryolite mixtures // *Materials*. 2021. **14**. P. 7419.
8. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ // *Электрохимия*. 2010. **46**. № 6. С. 672–678.
9. Cohen S.I., Jones T.N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures: AEC research and development report // *Oak Ridge National Laboratory*. 1957. № 2278. P. 53.
10. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry, Karlsruhe: Gebrueder HAAKE. 1994.
11. Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1996. **27B**. P. 739–745.
12. Chen R., Wu G., Zhang Q. Diagram of the System $\text{KF}-\text{AlF}_3$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. № 12. P. 3196–3198.
13. Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures // *Electrochimica Acta*. 1980. **25**. P. 229–235.
14. Silny A., Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Nguyen D.K., Thonstad J. Density, viscosity, surface tension, and interfacial tension in the systems $\text{NaF}(\text{KF}) + \text{AlF}_3$ // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. **49**. P. 1542–1545.
15. Hertzberg T., Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures. Selecting and fitting models in a complex system // *Essential Readings in Light Metals*. 2016. **2**. P. 19–24.
16. Votava I., Matiasovsky K. Measurement of viscosity of fused salts. II. Viscosity of molten binary mixtures on the cryolite basis // *Chem. Zvesti*. 1973. **27**. № 5. P. 582–587.
17. Ткачева О.Ю., Руденко А.В., Катаев А.А., Мушников П.Н., Холкина А.С., Зайков Ю.П. Вязкость расплавленных солей на основе системы $\text{LiF}-\text{BeF}_2$ // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 2022. **28**. № 2. С. 34–42.

METHOD OF ROTATIONAL VISCOMETRY FOR STUDYING THE VISCOSITY OF CRYOLITE MELTS

A. V. Rudenko¹, A. A. Kataev¹, O. Yu. Tkacheva¹

¹*Institute of high temperature electrochemistry, Ural branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

A technique for measuring the viscosity of cryolite melts by rotational method using a high-temperature rheometer FRS-1600 has been developed. The viscosity of molten sodium cryolite $\text{NaF}-\text{AlF}_3$ with cryolite ratio (CR) of 2.1, 2.3, 2.5 and potassium cryolite $\text{KF}-\text{AlF}_3$ with CR 1.5, which are used in the electrolytic production of aluminum and its alloys in industrial cells and laboratory facilities, was determined. The viscosity dependence on shear rate was found from the flow curves depicting the relationship between the shear stress and the shear rate, and from the viscosity curves, which represent the dependence of viscosity on shear rate, and then the shear rate parameter was chosen at which the melt behaves like a

Newtonian fluid. For cryolite melts the area of laminar flow is in the range of shear rates of $10\text{--}16\text{ s}^{-1}$. The viscosity of sodium cryolite NaF--AlF_3 was measured in the temperature range from the liquidus point to 1293 K at a constant shear rate of 12 s^{-1} . The viscosity of cryolite melts decreases with decreasing CR. At 1283 K , the viscosity of NaF--AlF_3 melts with CR 2.1, 2.3, and 2.5 is 2.35, 2.43, and $2.50\text{ mPa}\cdot\text{s}$, respectively. The obtained values exceed the known literature data by 25%, which can be explained by methodological difficulties in measuring the viscosity of cryolite melts by the oscillation method at temperatures of about 1273 K . The viscosity of potassium cryolite KF--AlF_3 with CR = 1.5 was measured in the temperature range of $830\text{--}1040\text{ K}$. It is $1.82\text{ mPa}\cdot\text{s}$ at 1073 K . The viscosity temperature dependence of both cryolites is described by the linear equation $\ln(\eta) = a + b/T$. The possibility of determining the phase transitions temperature in multicomponent systems from the viscosity temperature dependence is revealed.

Keywords: dynamic viscosity, rotational viscometry, molten salts, sodium cryolite, potassium cryolite

REFERENCES

1. 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**. № 107608. P. 1–28.
2. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Antonov A.A. Vyazkost' rasplavlennykh galozenidov shchelochnykh metallov i ikh binarnykh smesey [Viscosity of molten alkali metal halides and their binary mixtures]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
3. Merzlyakov A.V., Ignat'yev V.V., Abalin S.S. Izmereniye kinemacheskoy vyazkosti rasplava mol'yarnogo sostava $73\text{LiF--}27\text{BeF}_2$ i vliyaniye na vyazkost' dobavok triflorida tseriya i tetraflorida tsirkoniya [Measurement of the kinematic viscosity of a melt with a molar composition of $73\text{LiF--}27\text{BeF}_2$ and the effect of additives of cerium trifluoride and zirconium tetrafluoride on the viscosity] // *Atomnaya energiya*. 2018. **125**. № 2. P. 86–89. [In Russian].
4. Suzdal'tsev A.V., Nikolayev A.Yu., Zaykov Yu.P. Obzor sovremennykh sposobov polucheniya ligatur Al–Sc [Review of modern methods for obtaining Al–Sc ligatures] // *Tsvetnyye metally*. 2018. **1**. P. 69–73. [In Russian].
5. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent developments in low-temperature electrolysis of aluminum // *ECS Transactions*. 2012. **50**. № 11. P. 205–213.
6. Robelin C., Chartrand P. A viscosity model for the $(\text{NaF} + \text{AlF}_3 + \text{CaF}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ electrolyte // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 764–774.
7. Arkhipov P., Tkacheva O. The Electrical conductivity of molten oxide-fluoride cryolite mixtures // *Materials*. 2021. **14**. P. 7419.
8. Apisarov A.P., Dedyukhin A.Ye., Red'kin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaykov Yu.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF--NaF--AlF_3 [Physical and chemical properties of molten electrolytes KF--NaF--AlF_3] // *Elektrokhimiya*. 2010. **46**. № 6. P. 672–678. [In Russian].
9. Cohen S.I., Jones T.N. Viscosity measurements on molten fluoride mixtures: AEC research and development report // Oak Ridge National Laboratory. 1957. № 2278. P. 53.
10. Schramm G. A practical approach to rheology and rheometry, Karlsruhe: Gebrueder HAAKE. 1994.
11. Solheim A., Rolseth S., Skybakmoen E. Liquidus temperatures for primary crystallization of cryolite in molten salt systems of interest for aluminum electrolysis // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 1996. **27B**. P. 739–745.
12. Chen R., Wu G., Zhang Q. Diagram of the System KF--AlF_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. **83**. № 12. P. 3196–3198.
13. Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures // *Electrochimica Acta*. 1980. **25**. P. 229–235.
14. Silny A., Chrenkova M., Danek V., Vasiljev R., Nguyen D.K., Thonstad J. Density, viscosity, surface tension, and interfacial tension in the systems $\text{NaF(KF)} + \text{AlF}_3$ // *J. Chem. Eng. Data*. 2004. **49**. P. 1542–1545.
15. Hertzberg T., Torklep K., Oye H. Viscosity of $\text{NaF--AlF}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ melt mixtures. Selecting and fitting models in a complex system // *Essential Readings in Light Metals*. 2016. **2**. P. 19–24.
16. Votava I., Matiasovsky K. Measurement of viscosity of fused salts. II. Viscosity of molten binary mixtures on the cryolite basis // *Chem. Zvesti*. 1973. **27**. № 5. P. 582–587.
17. Tkacheva O.Yu., Rudenko A.V., Katayev A.A., Mushnikov P.N., Kholkina A.S., Zaykov Yu.P. Vyazkost' rasplavlennykh soley na osnove sistemy LiF--BeF_2 [Viscosity of molten salts based on the LiF--BeF_2 system] // *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2022. **28**. № 2. P. 34–42. [In Russian].

УДК 669:537.5

**УДАЛЕНИЕ ГАЗОВ ИЗ РАСПЛАВОВ Fe–C (0.8 И 2 МАС. %) В ГЕЛИИ
ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**© 2022 г. **А. В. Кайбичев^а**, И. А. Кайбичев^{б, *}, Е. В. Игнатьева^{а, **}^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^бУральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

*e-mail: kaibitchev@mail.ru

**e-mail: l.ig_a@mail.ru

Поступила в редакцию 18.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 17.04.2022 г.

Удаление газов определили по снижению веса расплава. Снижение веса могло происходить при удалении железа, углерода, водорода, азота и кислорода. Постоянство веса расплава Fe–C (2 мас. %) в конце опыта в электрическом поле и без него исключило железо из числа удаляемых элементов. Удаление остальных элементов рассчитано по массе одноатомных ионов с учетом влияния условий проведения опытов. Масса одноатомного иона элемента определена по необходимому для его переноса количеству электричества, доли ионов в электричестве и атомному весу элемента. Доля ионов в прошедшем электричестве определена из отношения скорости иона к сумме со скоростью электрона. Необходимое количество электричества для переноса одноатомного иона элемента рассчитано по отношению произведения доли ионов элемента в прошедшем электричестве и его атомного веса к сумме их значений всех участников переноса. Масса одноатомных ионов удаляемых элементов при умножении на определяемое число атомов равна изменению веса расплава. Удаляемые газы: водород, азот, кислород, установлены по определяемым числам их атомов из равенства масс во время опыта и в короткие периоды проведения. Масса одноатомных ионов газов во время опыта больше массы таких ионов в коротких периодах. Из расплава Fe–C (0.8 мас. %) во время опыта удалялся водород в виде ионов H_3^+ ($0.0658 \cdot 10^{-3}$ г) и азот – N_3^+ ($7.2396 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от изменения веса составило +0.07%. Из расплава Fe–C (2 мас. %) во время опыта удалялся водород в виде ионов H_{10}^+ ($0.180 \cdot 10^{-3}$ г), азот – N_2^+ ($4.0208 \cdot 10^{-3}$ г), кислород O_5^+ ($13.04268 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от изменения веса составило – 0.03%. Газы из расплава удаляли многоатомные ионы. Углерод не удалялся, в поверхностном слое отсутствовал.

Ключевые слова: расплав, водород, углерод, азот, кислород, кулон, вольт, ионы, атомность, масса

DOI: 10.31857/S0235010622040053

ВВЕДЕНИЕ

Железоуглеродистые сплавы широко используются в машиностроении. Высокие механические свойства и технологичность обработки способствовали их распространению. Механические свойства сплавов снижают присутствующие газы. Сплавы с пониженным содержанием газов выплавляют в вакуумно-дуговых и электронно-лучевых

печах. Влияние переноса ионов в потоке электронов на дегазацию не учитывается. Используется только тепловая энергия прошедшего электричества [1]. Электричество в вакууме переносят электроны совместно с ионами [2–4]. Перенос элементов в вакууме ионами подтверждают снимки удаления микронных капелек с поверхности расплавов галлия и индия [2]. Авторы определили атомность удаляемых ионов Ga^+ с 2 до 6 [2], ионов Au^+ с 2 до 7 [3]. Атомность ионов увеличивалась с повышением прошедшего количества электричества. Многоатомные группировки (эктоны) обнаружены при взрыве перегретых микрообъемов металлов в вакууме [4]. Их движение к аноду обеспечивал поток 10^{11} электронов. В приведенных работах из металлов в вакууме при воздействии электрического поля удалялись многоатомные однозарядные ионы металлов. Они увеличивались до капелек с повышением прошедшего электричества.

Влияние переноса ионов в электрическом поле на дегазацию рассмотрено на расплавах железа с углеродом в гелии. Одинаковые по весу расплавы Fe–C (0.8 и 2 мас. %) снижали вес при отрицательной полярности по-разному. Расплав с повышенным содержанием углерода снижал вес в 2.4 раза больше. Одинаковыми в опытах были температуры и давление гелия. Значительно отличалось прошедшее количество электричества (1500 и 840 Кл) и его межэлектродная напряженность (73 и 183 В/см). Расплав с повышенным содержанием углерода снижал вес быстрее при меньшем прошедшем электричестве и повышенной межэлектродной напряженности.

Предстоит обосновать взаимозависимость изменения веса, прошедшего количества электричества, напряженности электрического поля с содержанием углерода в расплавах. Также нужно установить за счет удаления каких элементов из расплава снижался его вес. Совместно с газами могли переноситься железо и углерод. Не ясна причина различий прошедшего количества электричества и напряженности электрического поля в плавках. Решение этих вопросов позволит установить удаляемые газы, массу и число атомов в ионах, долю ионов в электричестве во время опытов и в короткие периоды проведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Удаление газов из двухграммовых расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) определяли по изменению веса в термогравиметрической установке в гелии высокой чистоты. Изменение веса до 10^{-5} г замеряли при температуре 1655°C по растяжению пружины 0.01 г/мм и точности отсчета 0.001 мм с помощью катетометра КМ-8. Электрическое поле в двухсантиметровом межэлектродном пространстве гелия создавал универсальный источник питания УИП-1. Снижение веса расплавов с разным содержанием углерода происходило при отрицательной полярности. Оно также зависело от прошедшего количества электричества и межэлектродного напряжения (рис. 1). Вместе они снизили вес расплава с меньшим содержанием углерода на $7.3 \cdot 10^{-3}$ г, с повышенным – на $17.3 \cdot 10^{-3}$ г. Конкретное влияние на изменение веса углерода (0.8 и 2 мас. %), прошедшего количества электричества (1500 и 840 Кл) и межэлектродной напряженности (75 и 183 В) не известно. Снижение веса расплава могло происходить при удалении углерода, водорода, азота и кислорода. Участие в переносе каждого определили по массе одноатомных ионов с учетом влияния условий проведения опытов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Изменение веса M (г) расплава рассчитывали по произведению числа однозарядных ионов и атомной массы Am/N_A переносимого элемента [5]

$$M = \frac{QX}{e} \frac{Am}{N_A}. \quad (1)$$

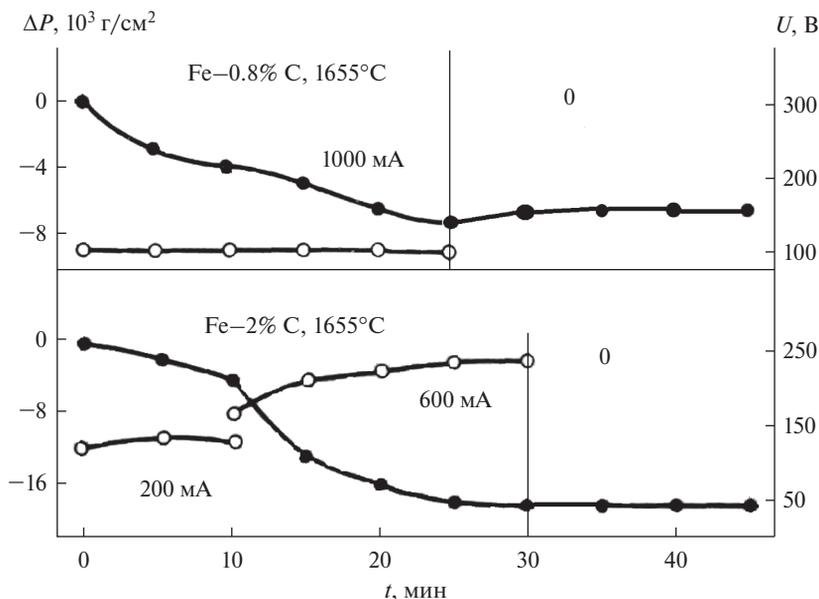


Рис. 1. Изменение массы расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) отрицательной полярности, межэлектродного напряжения в гелии в зависимости от времени проведения опыта.

Здесь Q – прошедшее количество электричества, Кл; X – доля однозарядных ионов в прошедшем электричестве; e – элементарный заряд ($1.602 \cdot 10^{-19}$ Кл), A – атомный вес переносимого элемента; m – число атомов в ионе; N_A – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$).

После замены eN_A численными значениями из (1) получили

$$M = \frac{QXA m}{96500}. \quad (2)$$

Значения M , Q в зависимости (2) взяты из опыта. Доля X однозарядных ионов переносимых элементов в прошедшем электричестве определялась по отношению скорости иона W^+ к сумме его скорости и скорости электрона W^- для условий проведения опыта:

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

Скорость электрона в гелии в основном зависит от напряженности электрического поля. Ее значения приведены в литературе [6].

Скорость иона W^+ находили по приведенной подвижности иона K_0 , напряженности электрического поля E между электродами, температуре T и давлению P [7]

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

Приведенная подвижность присутствующего в расплаве водорода – $31.8 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ [7]. Подвижности углерода – 23.74; азота – 23.56; кислорода – 23.40; железа – 21.00, рассчитаны по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов [5].

Изменение веса M расплава в опыте происходило за счет совместного переноса присутствующих элементов однозарядными ионами разной атомности. Атомность ионов каждого элемента определили по массе одноатомного иона с учетом необходимого для его переноса количества электричества и соответствующего изменения веса расплава. Необходимое количество электричества Q_3 являлось частью прошедшего Q . Оно определено по отношению произведения доли X_3 ионов в электричестве и атомного веса A_3 элемента к сумме их значений всех участников переноса

$$Q_3 = Q \frac{X_3 A_3}{\sum X_3 A_3}. \quad (5)$$

По значениям Q_3 , X_3 и зависимости (2) при $m = 1$ рассчитана масса M_3 одноатомных ионов переносимых элементов. Сумма произведений переноса массы $M_{\text{H,C,N,O}}$ одноатомных иона переносимых газов на определяемое число атомов $m_{\text{H,C,N,O}}$ равна снижению массы M в соответствующие периоды опыта

$$M_{\text{H}} m_{\text{H}} + M_{\text{C}} m_{\text{C}} + M_{\text{N}} m_{\text{N}} + M_{\text{O}} m_{\text{O}} = M. \quad (6)$$

РАСЧЕТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Удаляемые из расплавов газы, их количество и атомность определены в опытах (25 и 30 мин) и в период их проведения. В расчетах использованы: напряженность электрического поля E , прошедшее количество электричества Q , скорость электронов W^- , ионов W^+ , доля ионов X в электричестве (табл. 1). Изменение E , Q во время опытов приведены по результатам измерения (рис. 1). Доля ионов X в количестве электричества рассчитана по скоростям электронов W^- , ионов W^+ по зависимости (3). Скорости электронов W^- зависящие от напряженности электрического поля E взяты из литературы. Скорости ионов W^+ рассчитаны по формуле (4). Электричество переноса одноатомных ионов Q_3 элементов определено по выражению (5). По Q_3 одноатомных ионов и доле X_3 их в электричестве Q_3 по формуле (1) рассчитаны массы одноатомных ионов элементов (табл. 2). Сумма произведений масс одноатомных ионов удаляемых газов на определяемое число атомов равна снижению массы M расплава в соответствующие периоды проведения опыта (табл. 2). Удаляемыми стали газы с числом атомов, обеспечивающие равенство масс в двенадцати уравнениях типа (6) по шесть для каждого сплава. Одно связывает рассчитанное удаление газов с экспериментальным снижением веса расплава в период опыта и пять в коротких периодах его проведения (табл. 2).

Из расплава Fe–C (0.8 мас. %) в период опыта удалялся водород в виде трехатомных ионов H_3^+ и азот N_3^+ с массой на 0.07% больше замеренной. В первом коротком периоде удалялся водород в виде пятиатомных ионов H_5^+ ($0.0219 \cdot 10^{-3}$ г), азот N_2^+ ($0.961 \cdot 10^{-3}$ г) и кислород O_3^+ ($1.8154 \cdot 10^{-3}$ г) с общей массой на 0.06% меньше замеренной. Отсутствие удаления, присутствующего в расплаве в период опыта, кислорода возможно связано с его недостатком $1.8658 \cdot 10^{-3}$ г для образования одноатомного иона кислорода ($3.1043 \cdot 10^{-3}$ г). В следующие короткие периоды удалялся водород и азот.

Расплав Fe–C (2 мас. %) в электрическом поле освобождался от водорода, азота и кислорода. В период опыта удалялся водород в виде ионов H_{10}^+ ($0.180 \cdot 10^{-3}$ г), азот

Таблица 1. Экспериментальные условия удаления газов из расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) при воздействии электрического поля отрицательной полярности в гелии

№	Время, мин	E, В/см	E/N Тл	Q, Кл	Скорость, м/с				Доля ионов в электричестве, 10 ²				Электричество для переноса одноатомных ионов, Кл				
					эле-ктро-нов	ионов				Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺	Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺
						Н ⁺	С ⁺	N ⁺	O ⁺								
Расплав Fe–C (0.8 мас. %)																	
Σ	0–25	37.5	0.140	1500	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	46	419	485	550
1	0–5	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
2	5–10	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
3	10–15	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
4	15–20	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
5	20–25	37.5	0.140	300	1760	84.2	62.9	62.4	62.0	4.57	3.45	3.42	3.406	9.244	85.74	96.85	108.2
Расплав Fe–C (2 мас. %)																	
Σ	0–30	91.5	0.341	840	2830	20.54	153.4	152.4	152.2	6.77	5.15	5.11	5.104	25.63	234.0	271.0	309.3
1	0–10	62.6	0.234	120	2590	140.6	104.9	104.1	103.4	5.14	3.89	4.01	3.986	4.20	32.48	39.1	14.4
2	10–15	91.5	0.341	180	2830	205.4	153.4	152.4	152.2	6.77	5.15	5.11	5.104	5.49	50.14	58.1	66.3
3	15–20	104	0.383	180	3030	233.6	174.3	173	171.8	7.16	5.44	5.40	5.401	5.51	50.24	58.2	66.1
4	20–25	112.5	0.420	180	3150	252.6	188.6	187.2	185.9	7.42	5.65	5.61	5.573	5.50	50.24	58.2	66.1
5	25–30	116.5	0.435	180	3210	261.4	195.3	193.8	192.5	7.53	5.74	5.69	5.657	5.49	50.49	58.1	65.9

Таблица 2. Удаление многоатомных ионов водорода, азота, кислорода в гелии из расплавов Fe–C (0.8 и 2 мас. %) при воздействии электрического поля отрицательной полярности

№	Время, мин	Масса одноатомных ионов, г · 10 ³				Число одноатомных ионов в совместном переносе массы M				Снижение массы расплава M, 10 ³ г	Перенос массы M многоатомными ионами, г · 10 ³				Погрешность, %
		H ⁺	C ⁺	N ⁺	O ⁺	H ⁺	C ⁺	N ⁺	O ⁺		H ⁺	N ⁺	O ⁺	Σ	
Расплав Fe–C (0.8 мас. %)															
Σ	0–25	0.02195	1.7937	2.4132	3.1043	3		3		7.30	0.0658	7.2396		7.3054	+0.07
1	0–5	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	5		2	3	2.85	0.0219	0.961	1.8654	2.8483	–0.06
2	5–10	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	2		3		1.45	0.00876	1.4416		1.45026	+0.018
3	10–15	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	8		2		1.00	0.0350	0.9610		0.9960	–0.40
4	15–20	0.004376	0.3593	0.4805	0.6218	8		2		1.00	0.0350	0.9610		0.9960	–0.40
5	20–25	0.004378	0.3593	0.4805	0.6218	8		2		1.00	0.0350	0.9610		0.9960	–0.40
Расплав Fe–C (2 мас. %)															
Σ	0–30	0.0180	1.4980	2.0134	2.6175	10		2	5	17.30	0.180	4.0268	13.0875	17.2943	–0.03
1	0–10	0.00238	0.1570	0.2277	0.2939	7		2	12	4.0	0.0166	0.4554	3.5266	3.9988	–0.03
2	10–15	0.00389	0.3210	0.4306	0.5609	28		4	11	8.0	0.1092	0.7820	6.1699	8.0011	+0.014
3	15–20	0.00403	0.3398	0.4553	0.5881	17		3	3	3.2	0.0697	1.3659	1.7643	3.1999	–0.003
4	20–25	0.00423	0.3530	0.4734	0.6105	10		2	1	1.6	0.0420	0.9468	0.6105	1.5993	–0.04
5	25–30	0.00428	0.3624	0.4797	0.6185	5		1		0.5	0.0215	0.4797		0.5012	+0.23

N_2^+ ($4.0268 \cdot 10^{-3}$ г) и кислород O_5^+ ($13.0875 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение рассчитанного удаления от экспериментального изменения веса 0.03%. В первом коротком периоде удалялся водород в виде ионов H_7^+ ($0.0166 \cdot 10^{-3}$ г), азот N_2^+ ($0.4554 \cdot 10^{-3}$ г), кислород O_{12}^+ ($13.5266 \cdot 10^{-3}$ г). Многократное снижение массы одноатомных ионов повысило

число атомов в ионах удаляемых газов. В следующих периодах атомность удаляемых ионов газов понижалась H_{28}^+ до H_5^+ , N_4^+ до N^+ , O_{11}^+ до O^+ . Снижение атомности ионов газов было результатом очистки расплава.

Отличие отклонений рассчитанных изменения масс в коротких периодах от реальных погрешностей в опытах вызвано различием условий (табл. 2). Углерод из расплавов не удалялся. В поверхностном слое отсутствовал, удерживали прочные связи с железом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Углерод в расплаве железа повышал содержание газов в поверхностном слое и способствовал удалению. Газы из расплава с повышенным углеродом удалялись при меньшем количестве прошедшего электричества с повышенной долей ионов. Вес расплавов снижался при отрицательной полярности за счет удаления однозарядных ионов газов с разным числом атомов. Удаление зависело от массы одноатомных ионов газа и числа атомов.

Масса одноатомного иона газа во время опытов больше массы таких ионов в коротких периодах, а число атомов меньше. Вес удаленных газов снижался в период проведения опытов. Содержание углерода в расплаве влияло на состав газов в поверхностном слое. Из расплава Fe–C (0.8 мас. %) во время опыта удалялся водород в виде ионов H_3^+ ($0.0658 \cdot 10^{-3}$ г) и азота N_3^+ ($7.2396 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от изменения веса в опыте +0.07%. Из расплава Fe–C (2 мас. %) в период опыта удалялся водород в виде ионов H_{10}^+ ($0.180 \cdot 10^{-3}$ г), азота N_2^+ ($4.02081 \cdot 10^{-3}$ г), кислород O_5^+ ($13.04268 \cdot 10^{-3}$ г). Отклонение их массы от снижения веса расплава –0.03%. Количественное совпадение удаления рассчитанных масс многоатомных ионов водорода, азота, кислорода со снижением веса расплава в опытах убеждает в достоверности взаимозависимости условий в методе расчета. Углерод в поверхностном слое отсутствовал и из расплава не удалялся.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Березос В.В. Электронно-лучевая очистка кристаллического кремния // Электронно-лучевые процессы. 2013. № 3. С. 19–23.
2. 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.
3. Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. **140**. № 1. С. 137–151.
4. Месяц Г.А. Эктоны. Екатеринбург: Наука, 1993.
5. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Межэлектродный перенос элементов из расплавов в газах в электрическом поле // Расплавы. 2021. № 1. С. 3–8.
6. Huxley L.G.H., Crompton H.W. The diffusion and drift of electrons in gases. N.Y.: John Wiley and Sons, 1974.
7. McDaniel E.W., Mason E.A. The mobility and diffusion of ions in gases. N.Y.: John Wiley and Sons. 1976.

REMOVAL OF GASES FROM MELTS Fe–C (0.8 AND 2 WT %) IN HELIUM AT ELECTRIC FIELD

A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev², E. V. Ignateva¹

¹*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Institute of State Fire Service EMERCOM of Russia, Yekaterinburg, Russia*

The gases removal from Fe–C (C content 0.8 and 2.0 wt %, Fe – the balance) melt was determined by reducing the melt weight. Weight loss could occur with the removal of iron, car-

bon, hydrogen, nitrogen and oxygen. The constancy of the Fe–C melt (2 wt %) weight at the end of the experiment in an electric field and without it excluded iron from the number of elements to be removed. The removal of the elements (C, H₂, N₂, and O₂) is calculated by the mass of monatomic ions taking into account the influence of experimental conditions. The weight of a monatomic ion of an element is determined by the amount of electricity required for its transfer, the proportion of ions in electricity and the element atomic weight. The ions proportion in the transmitted electricity is determined from the ratio of the ion velocity to the sum of the electron velocity. The required amount of electricity for the transfer of an element monatomic ion is calculated in relation to the product of the fraction of the element ions in the past electricity that flowed and its atomic weight to the sum of their values of all participants in the transfer. The weight of the monatomic ions of the removed elements when multiplied by the determined number of atoms is equal to the melt weight change. The removed gases (C, H₂, N₂, and O₂) were found by the determined number of their atoms from the equality of masses during the experiment and in short periods of experiment conducting. The weight of gases monatomic ions during the experiment is greater than the weight of such ions in short periods. During the experiment hydrogen was removed in the form of H₃⁺ ions (0.0658 · 10⁻³ g) and nitrogen – N₃⁺ (7.2396 · 10⁻³ g) from the Fe–C melt (0.8 wt %). The deviation of ions mass from the weight change was +0.07%. Hydrogen was removed from the Fe–C melt (2 wt %) in the form of H₁₀⁺ ions (0.180 · 10⁻³ g), nitrogen – N₂⁺ (4.0208 · 10⁻³ g), oxygen O₅⁺ (13.04268 · 10⁻³ g). The deviation of their mass from the weight change was 0.03%. Polyatomic ions were removed from the melt gases. Carbon was not removed, there was no carbon in the surface layer.

Keywords: melt, hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, coulomb, volt, ions, atomicity, mass

REFERENCES

1. Berezos V.V. Elektronno-luchevaya ochistkam kristallicheskogo kremniya // Elektronno-luchevye processy. 2013. № 3. P. 19–23. [In Russian].
2. 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.
3. Gabovich M.D. Zhidkometallicheskiye emitters ionov [Liquid metal emitters ionin] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. 140. № 1. P. 137–151. [In Russian].
4. Mesyats G.A. Ektony [Ectons]. Part. 1. Yekaterinburg: Ural publishing company “Nauka”, 1993. [In Russian].
5. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Mezhelektroodnyy perenos elementov iz rasplavov v gazakh v elektricheskom pole [Interelectrode transfer of elements from melts in gases in an electric field] // Rasplavy. 2021. № 1. P. 3–9. [In Russian].
6. Huxley L.G.H., Crompton H.W. The diffusion and drift of electrons in gases. N.Y.: John Wiley and Sons, 1974.
7. McDaniel E.W., Mason E.A. The mobility and diffusion of ions in gases. N.Y.: John Wiley and Sons. 1976.

УДК 669-1:54.057:544.774.2

**ТЕМПЕРАТУРНЫЕ УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ВЗАИМНО-НЕПРЕРЫВНОЙ СТРУКТУРЫ НАНО-ПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ДЕАЛЛОИНГЕ ФЕРРОМАРГАНЦА
В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ**

© 2022 г. Д. А. Рожнецв^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 27.05.2022 г.

Принята к публикации 15.06.2022 г.

Нанопористые металлы, получаемые посредством деаллоинга в перколяционном режиме, имеют строение сети связок — лигаментов, с размерами пор, которые могут варьироваться от нескольких нм до нескольких мкм. Нанопористое железо и некоторые ферросплавы, содержащие марганец, могут стать чрезвычайно перспективными материалами в качестве био-деградируемых (bio-degradable) имплантов для восстановления костной ткани после переломов и других повреждений. Расплавленные соли, как электролиты, способны обеспечить ускорение перколяционного деаллоинга за счет повышенных температур, а также больших плотностей тока, достижимых в этом случае. Проведен электрохимический деаллоинг ферромарганца различного состава (Mn 30, 50, 70 ат. %) в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов. Сложное сочетание температурных и электрохимических процессов при перколяционном режиме приводит не только к образованию взаимно-непрерывных структур, но и структур дендритного типа. Прослежена эволюция структуры синтезированного нано- и ультрапористого железа в зависимости от температуры от дендритоподобной и ориентированной вдоль линии тока морфологии при 300°C к типичной взаимно-непрерывной (bi-continuous) нанопористой структуре с размерами пор порядка 100 нм при 400°C. Отмечена существенная активизация эффектов коагуляции, укрупнение лигаментов (coarse-graining) и утрата ориентированности вдоль линии поля. Однако при этих условиях образуется достаточно однородная по размерам взаимно-непрерывная структура (≈ 100 нм). Дальнейшее увеличение температуры приводит к пористому материалу с 3D иерархией пор и лигаментов при (500°C), которая отличается распределением пор разного размера от 100 до 1000 нм. Сделано наблюдение об образовании пористой структуры укрупненного, микронного масштаба при 600°C с лигаментами причудливой формы, напоминающей корень имбиря. Разделение процесса деаллоинга при 500°C и простого отжига при 600°C на две независимые стадии приводит к похожему результату, но возникающая структура обладает меньшей связностью металлических частиц.

Ключевые слова: селективное анодное растворение, деаллоинг, ферросплав, хлоридный расплав, отжиг, нанопористое железо

DOI: 10.31857/S0235010622050061

ВВЕДЕНИЕ

Селективное анодное растворение сплавов — перспективный способ получения металлов с высокоразвитой поверхностью, востребованных современными технологиями в биохимии и медицине, катализе, электрохимической энергетике и т.д. Нанопо-

ристые металлы, получаемые посредством деаллоинга в перколяционном режиме, имеют строение сети связей — лигаментов, с размерами пор, которые могут варьироваться от нескольких нм до нескольких мкм. Отношение поверхности к объему в нанопористых металлах чрезвычайно велико и возникающая при этом взаимно-непрерывная (bi-continuous) структура пор и лигаментов обеспечивает транспортные пути для контроля над состоянием поверхности под действием электрического или химического потенциала. Они могут быть изготовлены таким образом, что перед деаллоингом будущим изделиям можно придать нужную макроскопическую форму стандартными методами металлургии или металлообработки: литьем, прокатом и т.д. [1–18].

Отметим, что нано-пористое железо и некоторые ферросплавы, содержащие марганец, могут стать чрезвычайно перспективными материалами в качестве био-деградируемых (bio-degradable) имплантов для восстановления костной ткани после переломов и других повреждений. Малые концентрации ионов железа, которые возникают в крови при постепенной деградации и вымывании материала импланта (порядка одного года), безвредны для человеческого организма, а показатели твердости нанопористых металлов при образовании взаимно-непрерывных структур вполне приемлемы для механических нагрузок на имплант [19, 20].

К настоящему времени известны лишь несколько работ, посвященные получению подобной структуры нанопористого железа посредством электрохимического деаллоинга в водных растворах, который подразумевает также и отдельные стадии отжига [21].

Между тем, расплавленные соли, как электролиты, способны обеспечить ускорение перколяционного деаллоинга и за счет повышенных температур, и за счет больших плотностей тока, достижимых в этом случае за счет большей плотности заряда.

Сложное сочетание температурных и электрохимических процессов при перколяционном режиме приводит не только к образованию взаимно-непрерывных структур, а также структур дендритного типа. Можно отметить тесно связанную область исследований по спеканию зерен порошкообразных материалов, противоположные процессы типа pinch-off (“отщипывание”) при температурном отжиге пористых тел и т.д. [22].

Очевидно, что число параметров, от которых зависит топология получающегося наноматериала в случае электрохимического деаллоинга довольно велико: 1) температура процесса; 2) химический и фазовый состав исходного твердого сплава; 3) способ его приготовления (закалка из расплава или медленное охлаждение, термодиффузионные покрытия); 3) габаритная плотность тока при гальваностатическом режиме; 4) разность потенциалов при потенциостатическом режиме деаллоинга; 5) состав электролита. Кроме того, и сочетание электрохимических и физико-химических условий синтеза содержит большое количество комбинаций, которые приводят к той или иной морфологии нано-материала.

Данная работа ставит главной целью показать, что взаимно-непрерывная структура пор и лигаментов в нанопористом железе с характерным размером менее 100 нм возникает при деаллоинге ниже характерной области начала рекристаллизации железа (примерно 450°C).

В работе [23] сообщалось об электрохимическом синтезе ультрапористого железа из ферромарганца, полученного путем быстрой закалки из расплава 1500°C в расплавленных смесях хлоридов натрия и калия при температурах от 700°C. В следующей нашей статье [24] были представлены результаты наблюдений за изменениями структуры нанопористого железа при потенциостатическом деаллоинге ферромарганца эквивалентного состава в более низкоплавком эвтектическом расплаве хлорида лития и калия. В предлагаемой работе будут представлены результаты исследований электрохимического деаллоинга ферромарганца с содержанием железа 30; 50; 70 ат. % в области температур 300–600°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов Fe–Mn с различным содержанием марганца были использованы навески карбонильного железа (не менее 97% металлического железа) и электролитического марганца (не менее 99.8% металлического марганца). Подготовленную смесь взвешивали и сплавляли в печи Таммана при $T = 1420^{\circ}\text{C}$ в потоке аргона в алундовом тигле, чтобы уменьшить содержание кислорода в сплаве и минимизировать испарение марганца. После гомогенизации расплава в течение 30 минут, производили отбор расплавленного металла в кварцевые трубки диаметром 5 мм, полученные стрезжи охлаждали на воздухе. Затем, стержни подвергали механической резке на образцы длиной 25 мм и диаметром 4 мм. После этого определяли химическое содержание элементов в полученных образцах методом энергодисперсионного рентгеновского анализа.

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

Подготовка исходных хлоридов щелочных металлов

В качестве солей-растворителей использовали эвтектические смеси хлоридов щелочных металлов – LiCl–KCl–CsCl, LiCl–KCl, NaCl–KCl–CsCl. Солевые смеси получали из индивидуальных хлоридов щелочных металлов марки “х. ч.”.

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

Электрохимическая ячейка и проведение эксперимента

Электрохимические эксперименты проводили в силитовой печи сопротивления, в трехэлектродной ячейке, состоящей из круглодонной кварцевой колбы, в атмосфере аргона, дополнительно очищенном от влаги. Особое внимание было уделено выбору материалов, устойчивых в агрессивной среде расплавленных солей при высоких температурах. В электрохимической ячейке использовали кварцевую круглодонную колбу в качестве контейнера для расплавленной соли, молибденовый электрод в виде проволоки диаметром 4 мм в качестве катода, платиновую проволоку диаметром 1 мм в качестве электрода сравнения. Анодом в данной ячейке являлся образец из предварительно подготовленного сплава Fe–Mn, приваренный к токоподводу из нержавеющей стали диаметром 2 мм. Схема электрохимической ячейки приведена на рис. 1.

Эксперименты проводили при температурах от 300 до 700 $^{\circ}\text{C}$ в атмосфере аргона. Источник тока: Biologic-SP50. Сперва в кварцевую круглодонную колбу загружали примерно 30 г предварительно подготовленной и измельченной смеси хлоридов. Расплавление смеси проводили под вакуумом. После расплавления и гомогенизации смеси в течение 30 минут, в расплав погружали электроды и заполняли электрохимическую ячейку очищенным и высушенным аргоном.

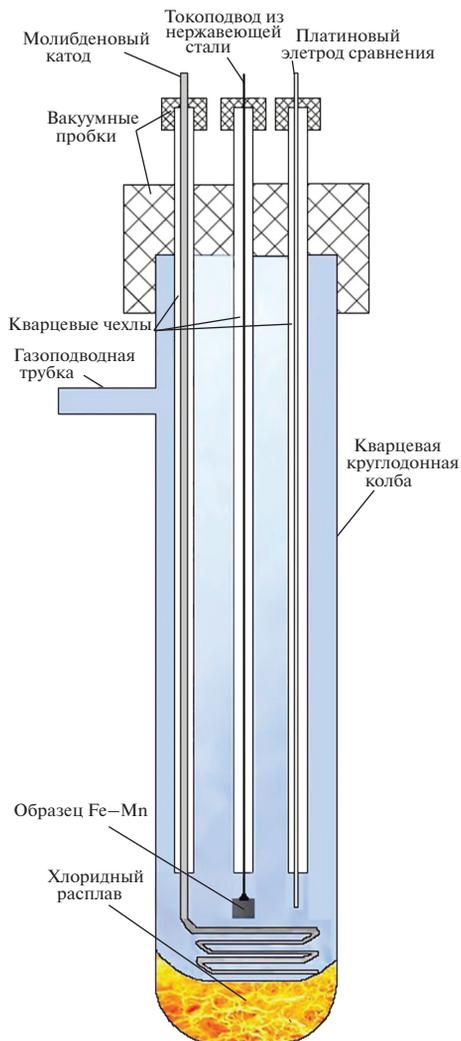


Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки.

После проведения экспериментов и охлаждения ячейки до комнатной температуры полученные образцы аккуратно отрезались алмазным диском от токоподвода и промывались в ультразвуковой ванне в дистиллированной воде (6 мин), а затем в ацетоне (3 мин).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены СЭМ изображения образцов Fe–Mn после селективного анодного растворения в эвтектике $\text{LiCl}–\text{KCl}–\text{CsCl}$ при 300°C . Видно, что при такой температуре полученная структура имеет дендритно-подобную морфологию. Важно отметить, что при такой температуре процесс рекристаллизации еще не запущен и эффекты коагуляции и спекания проявляются слабо. Поры образуются вдоль линии тока

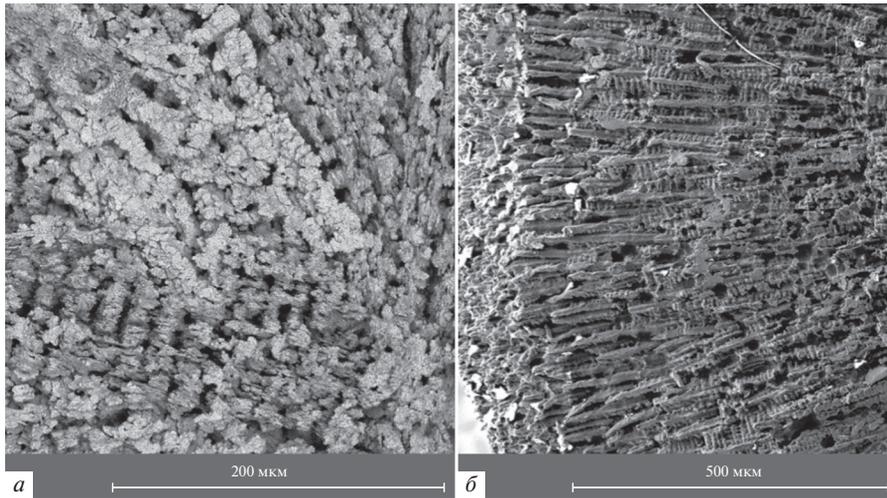


Рис. 2. (а) Образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl–CsCl при 300°C в потенциостатическом режиме (0.15 В) в течение 1 часа; (б) образец Fe–Mn (30–70 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl–CsCl при 300°C в гальваностатическом режиме (30 мА/см²) в течение 1 часа.

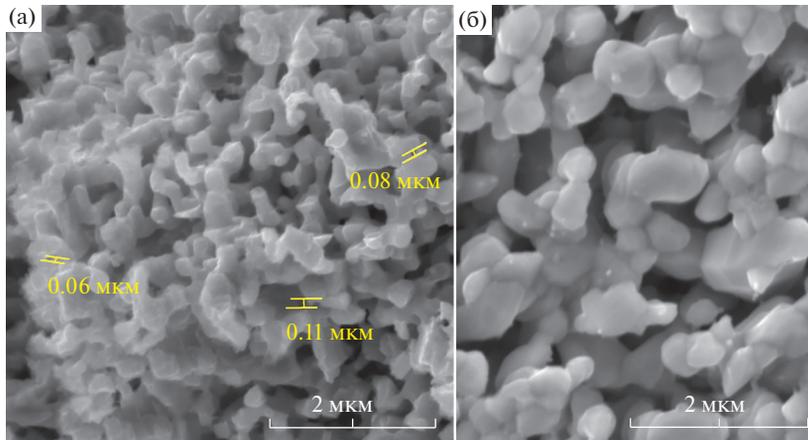


Рис. 3. Образец (а) Fe–Mn (50–50 ат. %), (б) Fe–Mn (30–70 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl при 400°C в потенциостатическом режиме (–0.05 В) в течение 40 мин.

и имеют примерный размер порядка нескольких мкм. Остаточный марганец на поверхности не более 2 ат. %.

На рис. 3 СЭМ изображение образцов после электрохимического селективного анодного растворения образцов Fe–Mn в эвтектике LiCl–KCl при 400°C. При этой температуре уже активизируются эффекты коагуляции и coarse-graining (увеличение “зернистости”) при этом образуется взаимно-непрерывная структура с размерами пор порядка 100 нм. Если представить эволюцию дендритоподобной структуры, показанной на рис. 2, то нетрудно увидеть, что помимо спекания и соединения отдельных

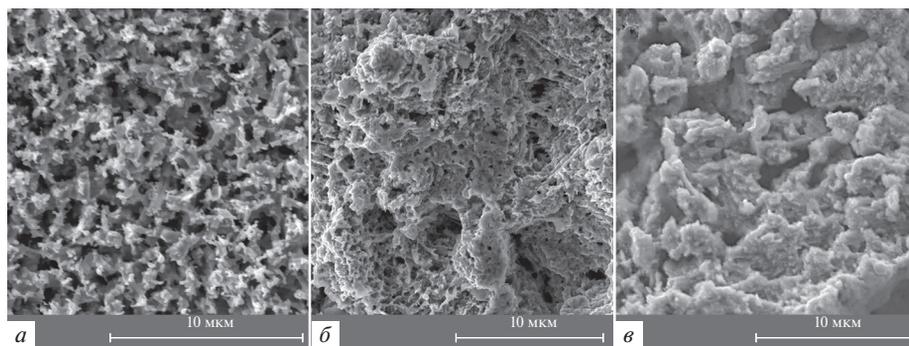


Рис. 4. (а) Образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl при 500°C в потенциостатическом режиме (0 В) в течение 60 мин; (б) образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в NaCl–KCl–CsCl при 500°C в потенциостатическом режиме (0.05 В), продолжительность процесса 120 мин; (в) образец Fe–Mn (70–30 ат. %) после деаллоинга в NaCl–KCl–CsCl при 500°C в потенциостатическом режиме (0.1 В), продолжительность процесса 60 мин.

ветвей дендрита включаются и процессы типа pinch-off (“отщипывание”). В результате на меньших разрешениях СЭМ характерной ориентации дендритов вдоль линии тока уже нет. Остаточный марганец на поверхности не превышает 3 ат. %.

На рис. 4 представлены СЭМ изображения образцов Fe–Mn после селективного анодного растворения при 500°C. Несмотря на использование разных составов Fe–Mn, а также разных электролитов (LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl) можно заметить, что процесс рекристаллизации железа активизировался и значительно повлиял на пористую структуру, активно прослеживаются эффекты pinch-off (“отщипывания”) и coarse-graining (“спекания”), лигаменты разрываются и укрупняются, образуя 3D-пористые структуры с размерами пор от нанометрового масштаба до нескольких мкм. Подчеркнем, что если в предыдущем случае пористый материал был достаточно однороден со средним размером пор порядка 100 нм, то в этом случае помимо пор порядка 100 нм появились и поры микронного масштаба. Таким образом, возникла сложная 3D-иерархия пор во всем слое, подвергнутому селективному анодному растворению. Остаточный марганец не превышал 3%.

Для того чтобы получить взаимно-непрерывную пористую структуру образец, изображенный на рис. 4в был дополнительно подвергнут термодиффузионному отжигу при температуре 600°C в атмосфере аргона в течение 15 мин. Ожидаемо, что термодиффузионные процессы привели к сглаживанию и уменьшению поверхности 3D-иерархической структуры, которая эволюционировала к значительно более однородному распределению пор и лигаментов по размеру. Следует отметить, что сама форма лигаментов стала более причудливой, то есть имеет наплавления и отдельные выступающие элементы. Полученная в результате отжига структура (рис. 5) опять близка по морфологии к взаимно-непрерывному распределению пор и лигаментов, только с укрупненными размерами порядка 1 мкм.

На рис. 6 СЭМ изображения Fe–Mn после селективного анодного растворения при 600°C. Хорошо видно, что при повышении температуры вновь образовалась взаимно-непрерывная структура пор и лигаментов, при этом размер пор примерно 1–3 мкм. Важно отметить, что в этом случае форма лигаментов стала весьма причудливой и напоминает корень имбиря. Сопоставляя с предыдущим образцом и с экспериментом по дополнительному отжигу (рис. 4 и 5), хорошо просматривается эффект одновре-

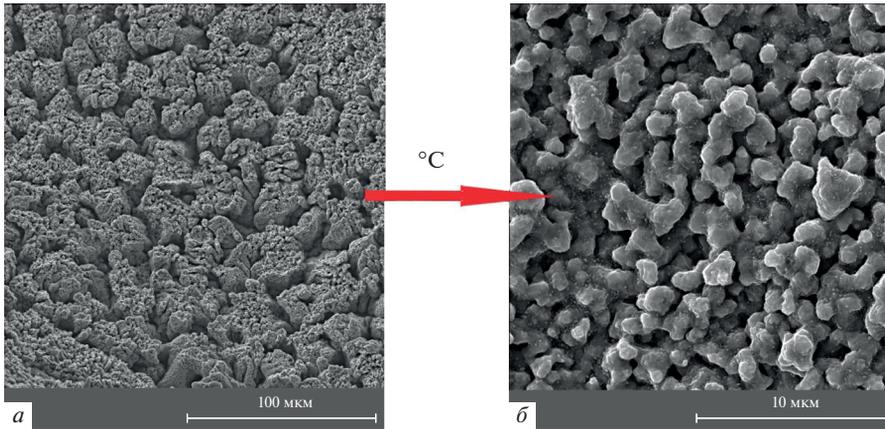


Рис. 5. Fe–Mn после термодиффузионного отжига.

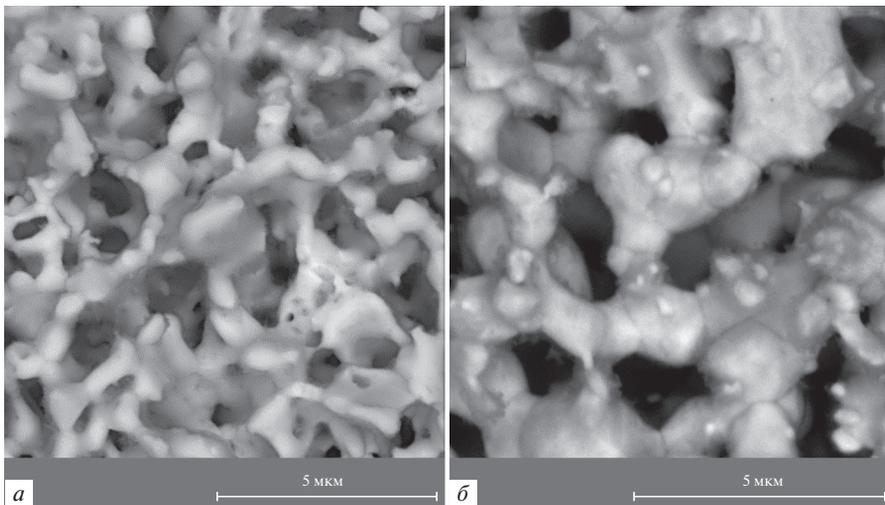


Рис. 6. (а) Образец Fe–Mn (70–30 ат. %) после деаллоинга в NaCl–KCl–CsCl при 600°C в потенциостатическом режиме (0.1 В) в течение 60 мин; (б) образец Fe–Mn (50–50 ат. %) после деаллоинга в LiCl–KCl при 600°C в потенциостатическом режиме (0.015 В), продолжительность процесса 60 мин.

менного деаллоинга и процессов спекания, что и приводит к образованию такой необычной морфологии. Их совместный эффект, очевидно, и заключается, с одной стороны, в большей связности структуры, а с другой – в еще более причудливой форме лигаментов. Видно, что и состав исходного сплава при такой температуре влияет на толщину лигаментов. Так, при 30% Mn лигаменты значительно тоньше, чем при 50%. На структурах, полученных при 600°C можно заметить небольшие отростки, которые, по-видимому, указывают на места, где связки разрывались (pinch-off) и за то же время не успели срастить с другими лигаментами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведен электрохимический деаллоинг ферромарганца различного состава (Mn 30, 50, 70 ат. %) в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов в интервале температур от 300 до 600°C.

2. Прослежена эволюция структуры синтезированного нано- и ультрапористого железа в зависимости от температуры:

а) от дендритоподобной и ориентированной вдоль линии тока морфологии при 300°C;

б) к типичной взаимно-непрерывной нанопористой структуре с размерами пор порядка 100 нм при 400°C;

в) 3D-иерархия пор и лигаментов при 500°C, которая отличается распределением пор разного размера от 100 до 1000 нм;

г) образование взаимно-непрерывной структуры пор и лигаментов укрупненного, микронного масштаба при 600°C с лигаментами причудливой формы, напоминающей корень имбиря.

3. Интересно, что разделение процесса деаллоинга при 500°C и простого отжига при 600°C на две независимые стадии приводит к похожему результату (пункт г), но возникающая структура обладает меньшей связностью металлических частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-20073 и поддержке РФФИ № 20-33-90224.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sieradzki K., Newman R.C. Stress-corrosion cracking // *J. Phys. Chem. Solids*. 1987. **48**. P. 1101–1113.
2. Stenner C., Shao L.-H., Mameka N., Weissmüller J. Piezoelectric gold: strong charge-load response in a metal-based hybrid nanomaterial // *Adv. Funct. Mater.* 2016. **26**. P. 5174–5181.
3. Sun S., Chen X., Badwe N., Sieradzki K. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold // *Nat. Mater.* 2015. **14**. P. 894–898.
4. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *Materials Research Society*. 2018. **43**. P. 27–34.
5. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
6. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bulletin*. 2018. **43**. P. 14–19.
7. Shi S., Markmann J., Weissmüller J. Synthesis of uniform bulk nanoporous palladium with tunable structure // *Electrochimica Acta*. 2018. **285**. P. 60–69.
8. Liu X., Wang Y., Qiang J., Wang B., Ma D., Zhang W., Dong C. Preparation and electro-catalytic activity of nanoporous palladium by dealloying rapidly-quenched Al₇₀Pd₁₇Fe₁₃ quasicrystalline alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2019. **29**. P. 785–790.
9. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J., Wang L., Feng W. Bulk hierarchical nanoporous palladium prepared by dealloying PdAl alloys and its electrochemical properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. **208**. P. 152–159.
10. Li W.-C., Balk T.J. Achieving finer pores and ligaments in nanoporous palladium–nickel thin films // *Scripta Materialia*. 2010. **62**. P. 167–169.
11. Zhang C., Sun J., Xu J., Wang X., Ji H., Zhao C., Zhang Z. Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys // *Electrochimica Acta*. 2012. **63**. P. 302–311.
12. Li Z., Wang D., Li B., Lua X. The dealloying kinetics of Ag₂₅Zn₇₅ in 0.1 M H₂SO₄ // *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. **157**. P. K223–K226.
13. Mandal M., Monn A.P., Sangal S., Mondal K. Nanoporous Ag template from partially sintered Ag–Zn compact by dezincification // *Bull. Mater. Sci.* 2014. **37**. P. 1353–1367.
14. Li Z. Q., Li B. Q., Qin Z. X., Lu X. Fabrication of porous Ag by dealloying of Ag–Zn alloys in H₂SO₄ solution // *Journal of Materials Science*. 2010. **45**. P. 6494–6497.
15. Li Z., Wang X., Lua X. Refinement of Nanoporous Silver by Adding Surfactant to the Electrolyte // *ECS Electrochemistry Letters*. 2014. **3**. № 4. P. C13–C16.
16. Li Z., Lu X., Qin Z. Formation of nanoporous silver by dealloying ag₂₂zn₇₈ alloy at low temperature in H₂SO₄ // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. **8**. P. 3564–3571.

17. Yeh F.-H., Tai C.-C., Huang J.-F., Sun I.-W. Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying/dealloying in a water-insensitive zinc chloride-1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid // American Chemical Society. 2006. **110**. P. 5215–5222.
18. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. The dealloying critical potential // J. Electrochem. Soc. 2002. **149**. P. B370–B377.
19. Wegene B., Sichler A., Milz S. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // Scientific reports. 2020.
20. Shuai C., Li S., Peng S. Biodegradable metallic bone implants // Materials chemistry. 2019. P. 1–31.
21. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // Acta Materialia. 2016. **103**. P. 115–127.
22. Xie H., Guan H., Liu L.-Z., Jin H.-J. A critical relative density and a break-and-reconnect model for annealing-induced densification in nanoporous gold // Acta Mater. 2021. **209**. 116806.
23. Рожнецв Д.А., Тропин О.А., Ренев Д.С., Ткачев Н.К., Жучков В.И., Заякин О.В. Получение ультрапористого железа посредством электрохимического деаллоинга ферромарганца в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы. 2021. № 4. С. 1–11.
24. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // Journal of the Electrochemical Society. 2021. **B168**. № 6. Art. № 061504.

TEMPERATURE CONDITIONS FOR OBTAINING A BI-CONTINUOUS STRUCTURE OF NANO-POROUS IRON DURING ELECTROCHEMICAL DEALLOYING OF FERROMANGANESE IN MOLTEN SALTS

D. A. Rozhentsev¹, N. K. Tkachev¹

¹*Institute of High Temperature Electrochemistry,
Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

Nano-porous metals obtained by dealloying in the percolation mode have the structure of a network of ligaments with pore sizes that can vary from several nanometers to several microns. Nano-porous iron and some ferroalloys containing manganese could be extremely promising materials as bio-degradable implants for regenerating bone tissue after fractures and other injuries. Molten salts, as electrolytes, are capable of accelerating percolation dealloying due to elevated temperatures, as well as higher current densities can be applicable in this case. Electrochemical dealloying of ferromanganese of various compositions (30, 50, 70 Mn at %) in molten mixtures of alkali metal chlorides has been carried out. A complex combination of temperature and electrochemical processes in the percolation mode, which leads not only to the formation of bi-continuous structures, but also to structures of the dendritic type. The evolution of the structure of the synthesized nano- and ultraporous iron depending on temperature from a dendrite-like and streamline-oriented morphology at 300°C to a typical bi-continuous nanoporous structure with a pore size of about 100 nm at 400°C was observed. Activation of the effects of coagulation and coarsening of ligaments and a loss of orientation along the field line were noted. However, under these conditions, a bi-continuous structure (100 nm) sufficiently uniform in size is formed. Further increasing the temperature results in another porous material with a 3D pore hierarchy at (500°C), which is distinguished by the distribution of pores of different sizes from 100 nm to 1 µm. An observation was made about the formation of a porous structure of an enlarged, micron scale at 600°C with “ginger-root-like” ligaments. Dividing the process of dealloying at 500°C and simple annealing at 600°C into two independent steps leads to a similar result, but the structure has less coherence of the metal particles.

Keywords: selective anodic dissolution, dealloying, ferroalloy, chloride melt, annealing, nanoporous iron

REFERENCES

1. Sieradzki K., Newman R.C. Stress-corrosion cracking // J. Phys. Chem. Solids. 1987. **48**. P. 1101–1113.

2. Stenner C., Shao L.-H., Mameka N., Weissmüller J. Piezoelectric gold: strong charge-load response in a metal-based hybrid nanomaterial // *Adv. Funct. Mater.* 2016. **26**. P. 5174–5181.
3. Sun S., Chen X., Badwe N., Sieradzki K. Potential-dependent dynamic fracture of nanoporous gold // *Nat. Mater.* 2015. **14**. P. 894–898.
4. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *Materials Research Society*. 2018. **43**. P. 27–34.
5. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
6. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bulletin*. 2018. **43**. P. 14–19.
7. Shi S., Markmann J., Weissmüller J. Synthesis of uniform bulk nanoporous palladium with tunable structure // *Electrochimica Acta*. 2018. **285**. P. 60–69.
8. Liu X., Wang Y., Qiang J., Wang B., Ma D., Zhang W., Dong C. Preparation and electro-catalytic activity of nanoporous palladium by dealloying rapidly-quenched Al70Pd17Fe13 quasicrystalline alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2019. **29**. P. 785–790.
9. Kong Q., Lian L., Liu Y., Zhang J., Wang L., Feng W. Bulk hierarchical nanoporous palladium prepared by dealloying PdAl alloys and its electrochemical properties // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. **208**. P. 152–159.
10. Li W.-C., Balk T.J. Achieving finer pores and ligaments in nanoporous palladium–nickel thin films // *ScriptaMaterialia*. 2010. **62**. P. 167–169.
11. Zhang C., Sun J., Xu J., Wang X., Ji H., Zhao C., Zhang Z.. Formation and microstructure of nanoporous silver by dealloying rapidly solidified Zn–Ag alloys // *Electrochimica Acta*. 2012. **63**. P. 302–311.
12. Li Z., Wang D., Li B., Lua X. The dealloying kinetics of Ag₂₅Zn₇₅ in 0.1 M H₂SO₄ // *Journal of The Electrochemical Society*. 2010. **157**. P. K223–K226.
13. Mandal M., Monn A.P., Sangal S., Mondal K. Nanoporous Ag template from partially sintered Ag–Zn compact by dezincification // *Bull. Mater.Sci.* 2014. **37**. P. 1353–1367.
14. Li Z.Q., Li B.Q., Qin Z.X., Lu X. Fabrication of porous Ag by dealloying of Ag–Zn alloys in H₂SO₄ solution // *Journal of Materials Science*. 2010. **45**. P. 6494–6497.
15. Li Z., Wang X., Lua X. Refinement of Nanoporous Silver by Adding Surfactant to the Electrolyte // *ECS Electrochemistry Letters*. 2014. **3**. № 4. P. C13–C16.
16. Li Z., Lu X., Qin Z. Formation of nanoporous silver by dealloying ag₂₂zn₇₈ alloy at low temperature in H₂SO₄ // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2013. **8**. P. 3564–3571.
17. Yeh F.-H., Tai C.-C., Huang J.-F., Sun I.-W. Formation of Porous Silver by Electrochemical Alloying/dealloying in a water-insensitive zinc chloride-1-ethyl-3-methyl imidazolium chloride ionic liquid // *American Chemical Society*. 2006. **110**. P. 5215–5222.
18. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N. and Erlebacher J. The dealloying critical potential // *J. Electrochem. Soc.* 2002. **149**. P. B370–B377.
19. Wegene B., Sichler A., Milz S. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // *Scientific reports*. 2020.
20. Shuai C., Li S., Peng S. Biodegradable metallic bone implants // *Materials chemistry*. 2019. P. 1–31.
21. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // *Acta Materialia*. 2016. **103**. P. 115–127.
22. Xie H., Guan H., Liu L.-Z., Jin H.-J. A critical relative density and a break-and-reconnect model for annealing-induced densification in nanoporous gold // *Acta Mater.* 2021. **209**. 116806.
23. Rozhentsev D.A., Tropin O.A., Renev D.S., Tkachev N.K., Zhuchkov V.I., Zayakin O.V. Poluchenije ul'traporistogo zheleza posredstvom elektrokhimicheskogo dealloinga ferromargantsa v rasplavlennoy ekvimol'noy smesi khloridov natriya i kaliya [Preparation of ultraporous iron by electrochemical dealloying of ferromanganese in a molten equimolar mixture of sodium and potassium chlorides] // *Rasplavy*. 2021. № 4. P. 1–11. [In Russian].
24. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // *Journal of the Electrochemical Society*. 2021. **B168**. № 6. Art. № 061504.

УДК 538.911

АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ СТРОЕНИЯ НАНОКЛАСТЕРОВ Ag₇₅ И Ag₁₀₁

© 2022 г. Д. А. Рыжкова^{а, *}, С. Л. Гафнер^{а, *}, Ю. Я. Гафнер^{а, **}

^аХакасский государственный университет им. Н.Ф. Катанова, Абакан, Россия

*e-mail: bashkova.daria@yandex.ru

**e-mail: ygafner@khsu.ru

Поступила в редакцию 10.05.2022 г.

После доработки 24.06.2022 г.

Принята к публикации 25.06.2022 г.

Методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA проводилось исследование влияния декаэдрических “магических” чисел на формирование внутреннего строения наночастиц Ag (диаметром до 2.0 нм) для кластеров с ГЦК и аморфным начальным состоянием. Был сделан вывод, что в случае малых нанокластеров серебра даже четкое соответствие размера “магическому” числу той или иной структуры (ГЦК, ГПУ, Ih, Dh) не может гарантировать ее появление в ходе процесса термической эволюции. Если такие кластеры подвергнуть процедуре плавного нагрева путем постепенного подвода термической энергии, то протекающие при этом стохастические диффузионные процессы могут оказать очень сильное влияние на получаемые в конечном итоге структуры. Было отмечено наличие разнообразных возможных политипных переходов, чаще всего приводящих к образованию Ih- или Dh-модификаций. Несмотря на то, что полной фиксации структуры с осью симметрии пятого порядка при процессах плавного нагрева наночастиц различной исходной морфологии не происходило, показано, что использование кластеров с разрушенным начальным строением в большей степени позволяет решить проблему получения частиц с требуемой Ih- или Dh-фазой. ГЦК структура в кластерах такого малого размера не может считаться термически устойчивой и для ее стабилизации необходимо использовать наночастицы большего диаметра. Таким образом, если вид и качество строения имеет критическое значение для различных приложений, например, медицинских или плазменных, то необходимо учитывать возможные процессы перестройки кластерной структуры, происходящие при реальных эксплуатационных условиях.

Ключевые слова: компьютерное моделирование, нанокластеры, серебро, фазовые переходы, строение

DOI: 10.31857/S0235010622050085

ВВЕДЕНИЕ

Сейчас широкое практическое применение наночастиц серебра (AgНЧ) в самых разных областях промышленности обеспечивается их уникальными оптическими, термодинамическими и электронными свойствами [1–6], а также большим разнообразием методов синтеза, которые позволяют получать частицы различных размеров и форм [7–10]. В последнее десятилетие мировое потребление наночастиц серебра неуклонно растет и к 2022 году уже достигло 200 т в год [4], причем использование AgНЧ в биомедицине составляет более трети от общего объема.

В зависимости от используемого метода синтеза наночастицы серебра могут быть изготовлены с различными морфологиями, такими как: сферические структуры, ни-

теобразные, треугольные пластины, шестиугольные пластины, пирамиды и кубы. В ходе проведенных опытов стало ясно, что уникальные химические и физические свойства AgНЧ определяются не только большим процентом атомов, расположенных на внешнем слое, но и кристаллографической ориентацией поверхности [1]. На количество поверхностных атомов влияет размер наночастицы, в то время как кристаллографическая ориентация зависит от ее формы. Поверхности с гранями {111}, {100} и, возможно, {110} в AgНЧ различаются не только плотностью поверхностных атомов, но также их электронной структурой, связью и химической реакционной способностью [1]. Данное наблюдение ставит перед учеными задачу синтеза AgНЧ со сферическим (квазисферическим), декаэдрическим или октоэдрическим строением, устойчивым в области комнатных температур или немного выше.

Другим интересным физическим явлением, связанным с использованием наночастиц серебра, стала поверхностно-усиленная Рамановская спектроскопия (surface-enhanced Raman Scattering – SERS). Данный метод продемонстрировал большой потенциал для быстрого обнаружения химических веществ в различных образцах и стал популярен в последние десятилетия в научном сообществе, благодаря большим перспективам применения. Однако, несмотря на многообещающие возможности SERS метода, оказалось, что для его практического использования необходимо решить множество теоретических и технических задач [11]. В частности, так как для улучшения рамановского сигнала используются, так называемые, SERS-активные подложки, представляющие собой неорганические или гибридные наноструктурированные материалы, то большое внимание должно быть уделено развитию методов формирования массивов металлических НЧ с контролируемыми параметрами, такими как размер, форма, межчастичное расстояние и степень упорядоченности.

Конструкция подложек SERS обычно направлена на максимальное увеличение плазмонного эффекта для усиления комбинационного рассеяния. Среди различных плазмонных материалов именно серебряные SERS-подложки обеспечивают наиболее сильное рамановское усиление и поэтому наиболее перспективны для широкого практического применения [11, 12]. В качестве усиливающей SERS-подложки также используются и нанокolloидное серебро, но и в этом случае явление SERS в значительной мере зависит от размера и формы AgНЧ. Хорошо известно, что сильное взаимодействие AgНЧ со светом приводит к эффекту поверхностного плазмонного резонанса в случае совпадения частоты падающего света с частотой колеблющихся электронов на поверхности. Поверхность AgНЧ не позволяет электронам проводимости покинуть частицу, создавая таким образом силу ответственную за частоту дипольного поверхностного плазмона [1], и меняя форму AgНЧ можно управлять колебаниями электронов.

Таким образом, в случае реального применения нанокластеров серебра в различных технических приложениях необходимо, прежде всего, найти условия устойчивости требуемого кристаллического строения и формы Ag наночастиц. Для решения такой задачи в работе будут рассмотрены и проанализированы возможные конфигурационные изменения в процессе термического воздействия на AgНЧ с числом атомов соответствующим геометрическим декаэдрическим “магическим” числам с целью определения размерных границ наночастиц, в которых может происходить политипный переход.

КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ

Для физически корректного решения поставленной задачи необходимо, прежде всего, определить наиболее адекватную методику исследования. Несомненно, результаты реальных экспериментов являются именно тем маркером, который позволяет проверить наши предположения и гипотезы. Но в случае анализа термической эволю-

ции малых и очень малых наночастиц (нанокластеров) не все так однозначно. Так с точки зрения кристаллографии малым металлическим нанокластерам выгодно принять строение, соответствующее симметрии с осью пятого порядка, т.е. икосаэдрическое (Ih) или декаэдрическое (Dh), так как именно в этом случае достигается минимально возможное значение поверхностной энергии, играющей при таких размерах одну из основных ролей. Резонно предположить, что и результаты, полученные, например, при помощи электронной микроскопии, должны дать нам аналогичные данные. Однако в [13] было проведено подробное исследование электронным микроскопом высокого разрешения внутреннего строения наночастиц Cu_3Au . В работе был сделан вывод о том, что морфология наночастиц существенно изменялась под действием электронного пучка микроскопа. То есть в [13] было показано, что в результате облучения частицы переходили в состояние жидких капель, а затем происходила их кристаллизация, в результате чего структура частиц с $D = 2.0\text{--}20.0$ нм была определена как ГЦК. В конечном итоге экспериментально было зафиксировано, что внутреннее упорядочение наночастиц даже при комнатной температуре является очень сложным процессом, зависящим от размера частиц и свойств окружающей среды.

Таким образом, можно прийти к выводу, что данные электронной микроскопии в случае металлических наночастиц очень малого размера ($D < 2.0$ нм) не всегда могут дать нам истинные результаты, и причиной является относительно высокая энергия электронов, приводящая к нежелательным процессам массивированного термического воздействия. То есть, вместо анализа последствий плавного нагрева малых наночастиц в виде возможного изменения их внутреннего строения, мы можем получить несколько иную физическую реальность, а именно анализ результатов цикла плавление-кристаллизация. Формирование строения ряда металлических наночастиц в этом случае было изучено нами в ряде более ранних работ [14–18] и не является целью настоящего исследования.

На наш взгляд наиболее подходящим способом получения интересующей нас информации может стать компьютерное моделирование. Данная методика позволяет варьировать в самых широких пределах целый ряд как внутренних, так и внешних параметров нанокластеров (размер, форма, начальное строение, температура, темп подвода/отвода термической энергии и т.д.), что дает нам широкий простор для возможных модельных опытов, часто недостижимый при проведении реальных экспериментов. В качестве основы моделирования был выбран метод молекулярной динамики, который является достаточно адекватным с точки зрения определения структур металлических наночастиц с интересующим нас размером.

Другим важным моментом моделирования реальных систем является выбор правильной формы межатомного взаимодействия. Как показала практика, применение ЕАМ потенциала (метод погруженного атома) при имитации малых металлических наночастиц не может считаться успешным в силу базовых особенностей построения такого рода взаимодействия. В случае достаточно больших частиц такой метод способен дать адекватные результаты, но при анализе изучаемых нами малых нанокластеров полученные на его основе данные перестают быть физически корректными. Так, в частности, при использовании ЕАМ потенциала температуры плавления малых наночастиц перестают зависеть от размера кластера, то есть энергии связи атомов оказывается практически одинаковыми, несмотря на различное число координационных сфер в кластерах разного размера [19].

Поэтому в представленной работе компьютерное моделирование AgНЧ проводилось методом молекулярной динамики с использованием модифицированного потенциала сильной связи ТВ-SMA [20], хорошо зарекомендовавшего себя при исследовании внутреннего строения нанокластеров различных химических элементов. Метод основан на том, что большая группа свойств переходных металлов может быть полностью определена из плотности состояний внешних d -электронов. Второй момент

плотности состояния есть μ_2 , и экспериментально установлено, что энергия когезии металлов пропорциональна ширине плотности состояний, которая в приближении вторых моментов есть просто $\sqrt{\mu_2}$. Если принимаются во внимание только $dd\sigma$ - $dd\pi$ - и $dd\delta$ -орбитали, то, согласно данной модели, зонная энергия атома i может быть записана как

$$E_B^i = - \left(\sum_j \xi_{\alpha\beta}^2 e^{-2q_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

которая зависит только от расстояния между атомами i и j , т.е. r_{ij} , и формально является тем же самым, что и функция погружения в методе погруженного атома. Кроме того, модель имеет слагаемое, отвечающее за отталкивающее взаимодействие, в виде суммы борн-майеровских парных ионных потенциалов:

$$E_R^i = \sum_j A_{\alpha\beta} e^{-p_{\alpha\beta}(r_{ij}/r_0^{\alpha\beta}-1)}, \quad (2)$$

где α и β — различные типы атомов. Таким образом, полная энергия системы имеет вид

$$E_c = \sum_j (E_R^i + E_B^i). \quad (3)$$

Значения величин $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$, $q_{\alpha\beta}$ и $r_0^{\alpha\beta}$, а также радиус обрезания потенциала r_c , определяют параметры элементов системы и взяты непосредственно из работы [20]. Величины $\xi_{\alpha\beta}$, $p_{\alpha\beta}$, $A_{\alpha\beta}$ и $q_{\alpha\beta}$ находятся подгонкой к экспериментальным значениям энергии когезии, параметру решетки, объемному модулю B и упругим постоянным C_{44} и C' .

Потенциалы, разработанные Клери и Розато [20], очень хорошо зарекомендовали себя при моделировании систем в кристаллическом состоянии и прошли подробную успешную проверку [20] по многим показателям. В частности, было произведено сравнение с экспериментальными данными ряда параметров точечных дефектов (вакансий, междоузлий и их малых комплексов), ряда термодинамических свойств металлов (температуры плавления, теплоты перехода, теплоемкости, коэффициента теплового расширения, константы Грюнайзена и т.д.), а также фононных спектров. Отметим, что рассчитанные в [20] характеристики в сравнении с экспериментальными результатами имеют расхождение не более 3–5%.

Температура системы определялась посредством средней кинетической энергии атомов, рассчитанной при помощи скоростного алгоритма Верле [21] с шагом по времени 1 фс. Начальные сферические кластеры были получены путем вырезания из идеальной ГЦК решетки с последующей термической релаксацией при 20 К. На этом этапе был сформирован первый ансамбль частиц. Затем AgHЧ были ступенчато нагреты с целью полного разрушения дальнего порядка в них и плавно охлаждены с высоким темпом отвода тепловой энергии до температуры 20 К. Из полученного массива наночастиц были отобраны наночастицы с аморфным строением для формирования второго ансамбля. Далее AgHЧ различной начальной морфологии ступенчато нагревались до температуры 1000 К с шагом 20 К, а в области структурных переходов с шагом 5 К. При каждом фиксированном значении частицы выдерживались в течение 1 нс.

Важным моментом моделирования является взаимодействие системы с тепловым резервуаром. Для метода молекулярной динамики естественным является микроканонический ансамбль, для которого постоянной величиной является энергия. Однако в большинстве случаев термодинамические свойства, рассчитанные при условии микроканонического ансамбля, не отражают реальность. При моделировании больший интерес представляет система не с фиксированным значением полной энергии E , а с

постоянным значением температуры T , то есть уже канонический ансамбль. В такой ситуации система незамкнута, и ее можно представить находящейся в контакте с тепловым резервуаром. Для подобных целей было предложен и развит целый ряд специальных методик моделирования, и, в частности, термостат Нозе или его модификация термостат Нозе—Гувера (*Nosé—Hoover*), который мы и используем при вычислениях.

В этом случае общая энергия состоит из суммы кинетической и потенциальной энергии частиц и кинетической и потенциальной энергии теплового резервуара s

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N m_i \dot{\mathbf{x}}_i^2 + \Phi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) + \left(\frac{d \ln s}{dt} \right)^2 \frac{Q}{2} + (3N + 1) k_B T_0 \ln s, \quad (4)$$

где Q является параметром регулировки. Такой подход позволяет фиксировать значение температуры с точностью до одного градуса, что бывает очень важно, к примеру, при определении температуры плавления кластера.

Моделирование проводилось с использованием компьютерной программы MDNTP, разработанной Dr. Ralf Meyer, University Duisburg Germany [22, 23]. Наличие структурных переходов определялось по калориметрическим кривым зависимости потенциальной энергии нанокластеров от температуры, функции радиального распределения и программам-визуализаторам OVITO и xmakemol. Наиболее информативным на первом этапе является зависимость потенциальной энергии кластера от температуры. Если она имеет непрерывный вид, без каких либо изломов, то это свидетельствует об отсутствии структурных переходов. Если же на данной кривой имеются отклонения от линейного характера зависимости $E_p(T)$, то данные участки исследуются более подробно с применением CNA (Common Neighbor Analysis) методики [24] на основе локальной парной корреляционной функции каждого атома кластера. Далее при помощи визуализаторов определяется реальный внешний вид и структура изучаемых наночастиц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В наших более ранних работах по данной тематике [25, 26] уже проводился анализ термической стабильности нанокластеров серебра диаметром до 2 нм при условии их начального ГЦК строения. Было показано, что такой вид кристаллической структуры Ag кластеров оказывается термически стабильным для наночастиц диаметром $D > 1.8$ нм (170–180 атомов). Однако при меньших размерах сценарии термической эволюции внутреннего строения нанокластеров серебра значительно усложнились. Причина состоит в огромном проценте поверхностных атомов, которые за счет уменьшения координационного числа, являются термически подвижными. Поэтому уже при комнатной температуре происходит явно выраженная диффузионная перестройка наночастиц с целью уменьшения их поверхностной энергии. Атомы верхнего слоя буквально скользят по поверхности, пытаясь занять энергетически более выгодные позиции. Результатом этого является формирование у нанокластера максимально возможной сферической формы, часто обладающей икосаэдрическим или декаэдрическим строением.

В работе [27] средствами компьютерного моделирования нами исследовалась структурная стабильность малых нанокластеров серебра с размерами, соответствующими ряду “магических” чисел ГЦК строения при условии исходной аморфной конфигурации. Полученные закономерности сравнивались с более ранними данными [25, 26] для аналогичного набора частиц с начальной ГЦК морфологией. Было показано, что характер термически индуцированных структурных переходов исследуемых нанокластеров резко отличается от ранее наблюдаемых: отсутствуют ГЦК и ГПУ конфигурации на фоне преобладания Ih модификаций. На основе полученных данных был сделан вывод, что использование разного начального строения малых нанокла-

стеров серебра позволяет в ходе термической эволюции создать кластеры с требуемым внутренним строением, что может быть недостижимо при обычных химических или физических методах синтеза.

Результаты [27] по стабилизации икосаэдрического строения нанокластеров серебра диаметром до 2 нм показали нам очень многообещающими, поэтому в данной статье был проведен дальнейший анализ таких вопросов с учетом роли “магических” чисел уже декаэдрических структур. Хорошо известно, что кластеры с определенным числом атомов, отвечающим “магическим” числам, гораздо более стабильны по сравнению с кластерами иной величины. При этом степень дефектности поверхности кластеров с “магическими” числами атомов минимальна, в то время как у остальных она может быть весьма значительной. То есть в случае малых кластеров часто именно “магические” числа различной природы играют решающую роль в стабилизации того или иного внутреннего строения.

Так как основной целью представленной работы было определение влияния декаэдрических “магических” чисел на формирование внутреннего строения AgНЧ при условии термического воздействия, то для проведения компьютерных экспериментов были взяты частицы серебра диаметром до 2 нм. Выбор частиц столь малого размера обусловлен тем обстоятельством, что именно при таких величинах “магические” числа различной природы могут оказывать наиболее существенное воздействие на процессы атомного упорядочения.

Далее на примерах Ag₇₅ и Ag₁₀₁ изучим роль геометрических “магических” декаэдрических чисел при условии различной начальной морфологии (ГЦК или аморфная конфигурация), что позволяет более глубоко проследить природу возможных структурных переходов. На первом этапе в качестве начальных структур были использованы нанокластеры серебра, вырезанные из идеальной ГЦК-решетки (первый моделируемый ансамбль).

Рассмотрение начнем с меньшего по числу атомов кластера Ag₇₅. Анализ полученных при моделировании данных показал неожиданно низкое влияние декаэдрических “магических” чисел для этого размера AgНЧ (рис. 1). Весь моделируемый ансамбль кластеров Ag₇₅ вел себя при подводе тепловой энергии совершенно одинаково. А именно, исходное ГЦК-строение сохранялось на всем протяжении процесса подвода тепловой энергии вплоть до начала плавления, постепенно разрушаясь с поверхности. Только при температурах порядка $T = 560\text{--}600$ К наблюдалось небольшое уменьшение потенциальной энергии, связанное с некоторой оптимизацией поверхности кластеров Ag₇₅ в сторону более четко выраженной фасетной структуры, характерной при декаэдрическом строении. Далее при температурах 700–800 К происходили процессы, приводящие к попытке перестройки расположения атомов в направлении симметрии пятого порядка, предположительно икосаэдрического характера (рис. 1). Однако из-за слишком высокого значения термической энергии эта попытка оказывается неудачной и далее кластеры Ag₇₅ переходят в расплавленное состояние.

Таким образом, на основе полученных данных по зависимости внутреннего строения Ag₇₅ от температуры, было установлено, что структурный переход для данного размера не свойственен и исходная ГЦК-фаза фактически является термически стабильной, по крайней мере до температуры $T = 800$ К. Данный результат оказался достаточно неожиданным, так как при малых размерах кластеров влияние “магических” чисел обычно достаточно велико и часто приводит к перестройке начального расположения атомов. Попробуем объяснить причину полученного результата.

Как известно, при очень низких температурах Dh-кластер Ag₇₅ обладает значением энергии, близким к энергии икосаэдра [28], которая, в свою очередь, имеет уровень несколько ниже энергии кластера с ГЦК-построением, причем такое малое различие по энергии сохраняется для Ih- и Dh-кластеров серебра, по всей видимости, практи-

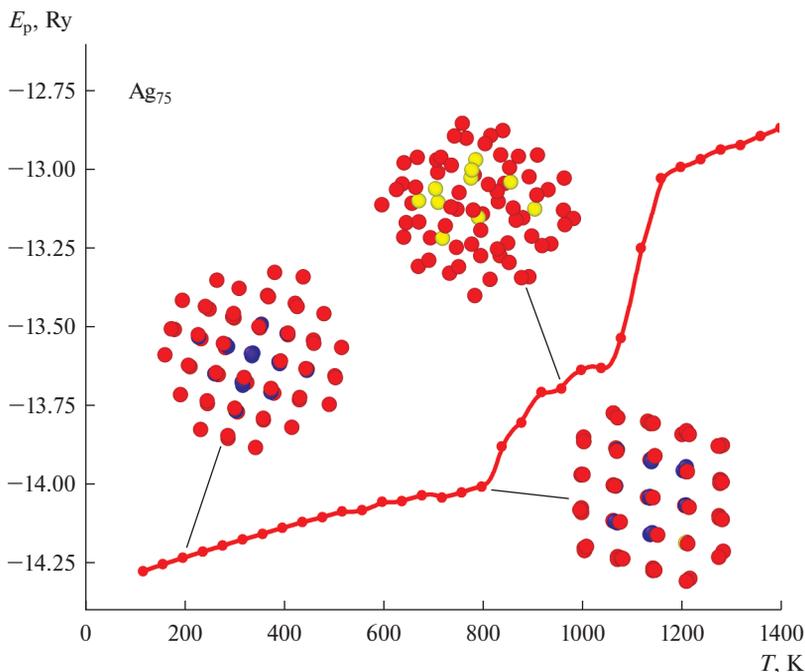


Рис. 1. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag_{75} с начальным ГЦК-состоянием от температуры. Разный цвет атомов серебра определяется стандартной СНА-методикой (common neighbors analyze), анализирующей число связей каждого атома в 1–3 координационной сферах. Так атом красного цвета обозначает, что его координационное число в 1-ой сфере меньше 12, атом желтого цвета то, что его координационное число в 1-ой сфере равно 12, но во 2-ой меньше значения, характерного для плотноупакованных структур (ГЦК, ГПУ). Атомы синего цвета показывают, что их координационные числа в 1, 2 и 3-ей координационной сферах соответствуют ГЦК структуре, а зеленого – ГПУ.

чески до температуры плавления кластера. В случае “магического” Ih -размера кластера Ag_{55} [29] это приводит к очень быстрому преобразованию ГЦК-строения в икосаэдрическое, а для следующего по размеру “магического” Ih -кластера Ag_{147} в ходе нагрева примерно в одинаковой пропорции могла быть сформирована как икосаэдрическая, так и декаэдрическая модификация.

То есть, при подходящих условиях оси симметрии пятого порядка достаточно легко реализуется в кластерах серебра малого размера. Однако для ГЦК-кластера Ag_{75} такого явного перехода зафиксировано нами не было. Как было показано в работе [30], различие по энергиям между Dh -структурой и даже аморфной здесь может быть очень малым. Соответственно энергетический разрыв между Dh -структурой и ГЦК будет еще меньше, из-за чего даже незначительные воздействия могут подавить ожидаемый в теории структурный переход ГЦК \rightarrow Dh и таким воздействием, по нашему мнению, стало влияние геометрического ГЦК “магического” числа, наблюдаемого при $N = 79$ атомов. Действительно, как было показано нами ранее [26], кластер Ag_{79} сохранял неизменным свое исходное ГЦК-строение до температуры плавления и видимо наличие исходной ГЦК-структуры и близость к ГЦК “магическому” числу, явно стабилизирующему такой вид расположения атомов, не позволили кластеру Ag_{75} осуществить переход ГЦК \rightarrow Dh .

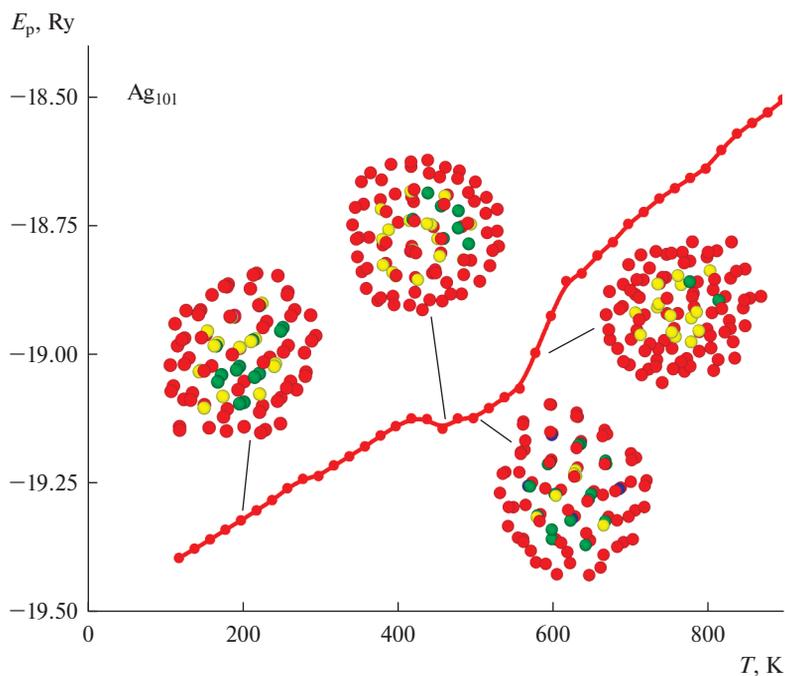


Рис. 2. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag_{101} с начальным ГЦК-состоянием от температуры.

Данное предположение находит свое подтверждение в случае следующего “магического” Dh-размера. Из полученных при моделировании данных для Ag_{101} можно сделать вывод, что уже на стадии предварительной термической релаксации, аналогично кластеру Ag_{55} , происходил политипный переход ГЦК \rightarrow Ih. Но если для Ag_{55} были получены идеальные икосаэдрические структуры, то в случае Ag_{101} сформированные на этапе релаксации структуры были икосаэдрического вида, но с большими нарушениями укладки атомов. С ростом температуры происходила коррекция Ih-структуры и при $T \approx 470$ К кластер Ag_{101} обладал уже достаточно правильным Ih-строением. Однако для полного завершения третьей Ih-оболочки не хватает еще 46 атомов, что не дает возможности кластеру Ag_{101} сформировать глубокий минимум потенциальной энергии, гарантирующий стабильность имеющегося атомного строения. Поэтому уже при $T = 510$ К Ag_{101} произвел перестройку атомов с образованием структуры близкой к декаэдрической, которая и была сохранена вплоть до температуры плавления (рис. 2). О низком качестве строения полученной Dh-структуры говорит тот факт, что, несмотря на большее число атомов, температура плавления Ag_{101} оказывается ниже, чем у Ag_{75} . Данная особенность не стала для нас особенно удивительной, так как проведенный SNA анализ атомов, составляющих данные кластеры, показал значительное уменьшение межатомных связей в случае Ag_{101} , особенно в области комнатных температур и выше.

Следовательно, по результатам оценки термической стабильности ГЦК-кластера Ag_{101} можно сделать вывод о том, что, несмотря на строгое соответствие геометрическому “магическому” числу Dh-структуры, в ходе нагрева стохастически могла быть сформирована как икосаэдрическая, так и декаэдрическая модификация, что подтверждает близкие значения энергий данных структур с осью симметрии пятого по-

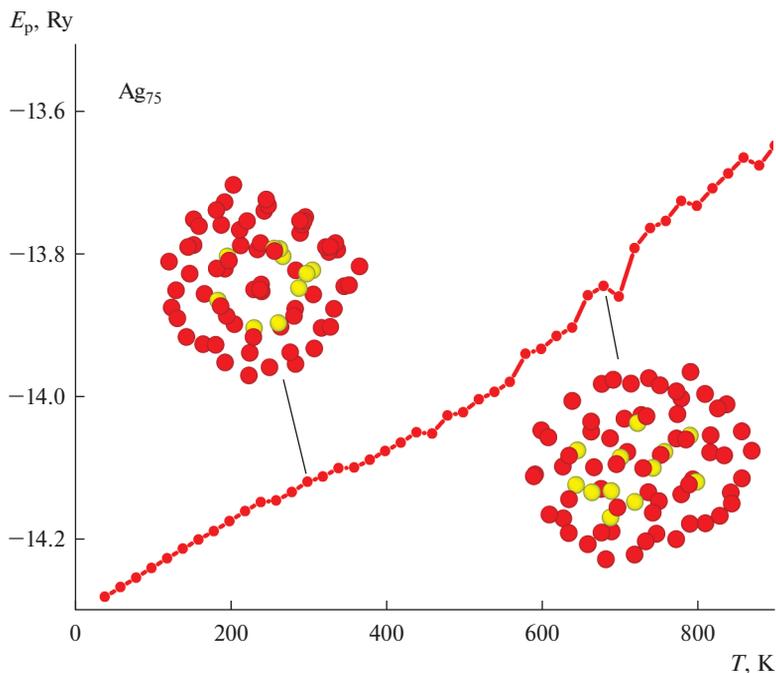


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag_{75} с начальным аморфным состоянием от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

рядка. Таким образом, в случае относительно высоких температур теоретическое энергетическое различие между Ih- и Dh-структурами может нивелироваться различными кинетическими факторами, в частности случайным характером диффузионных процессов и превышением величины тепловой энергии kT над энергетической щелью, разделяющей различные структурные модификации.

Перейдем теперь к рассмотрению результатов моделирования второго ансамбля частиц, т.е. кластеров Ag_{75} и Ag_{101} с первичной аморфной морфологией. Проанализируем полученные данные для набора наночастиц Ag_{75} . Ожидаемо энергия начального состояния у таких кластеров была ощутимо выше, чем в случае исходного ГЦК-строения. Так при температуре $T = 100$ К различие по энергиям составило примерно 0.36 Ry или 0.065 эВ/атом. С ростом температуры различие резко падает и при $T = 300$ К составляет уже 0.18 Ry или 0.0325 эВ/атом, немного уменьшаясь с дальнейшим ростом температуры. Причину такого сокращения значения ΔE можно легко определить по “мгновенным” снимкам кластера Ag_{75} , показанным на рис. 3. Видно, что изначально аморфный кластер в ходе подвода тепловой энергии производит попытку перехода к икосаэдрическому строению. Однако сформированное расположение атомов оказывается не очень выгодным с энергетической точки зрения, так как не сопровождается существенным падением уровня потенциальной энергии. Как можно понять из рис. 3, с ростом температуры аморфное строение Ag_{75} начинает оптимизироваться, практически плавно переходя к некому варианту Ih-строению. Однако высокое значение потенциальной энергии, достаточно “рыхлый” внешний вид кластера и проведенный СНА анализ атомов Ag_{75} говорят о малом числе сформированных здесь межатомных связей. То есть в отличие от первого набора частиц с начальным ГЦК-строением

аморфная морфология, часто получаемая при химических методах синтеза [13], может существенно облегчить получение наночастиц с осью симметрии пятого порядка. Однако в нашем случае качество такой структуры получилось достаточно низким и с дальнейшим ростом температуры AgНЧ просто вновь перешла в аморфное состояние. Плавный рост потенциальной энергии в данном случае обеспечивался явным увеличением площади поверхности кластера, который фактически начал растекаться с ростом температуры. Данный сценарий процесса термической эволюции кластеров Ag₇₅ наблюдался нами примерно в 70% проведенных опытов.

Полученный результат оказался достаточно неожиданным, так как изначально предполагалось, что наличие декаэдрического “магического” размера приведет к фиксации какой-либо ярко выраженной структуры с осью симметрии пятого порядка примерно в области комнатных температур, но этого не произошло. Попробуем понять такие данные компьютерного моделирования. Прежде всего, отметим достаточно высокое значение разности потенциальной энергии 0.065 эВ/атом на начальном этапе моделирования уже после проведения процедуры оптимизации строения. В работе [30] было проведено *ab-initio* исследование относительной стабильности кластеров золота с кристаллическим и аморфным построением аналогичного размера. Было определено, что различие по энергии связи на атом между наиболее стабильной аморфной и кристаллическими модификациями, составляет менее 0.01 эВ/атом. Примерно такой же результат был зафиксирован и нами для AgНЧ при использовании того же ТВ-SMA потенциала, но для других “магических” чисел [27, 29]. То есть причину такой большой величины энергии взаимодействия нельзя объяснить некорректно работающим потенциалом ТВ-SMA.

Причина неполной коррекции строения Ag₇₅ после процедуры термической релаксации может заключаться в следующем. Как известно, при таких малых размерах AgНЧ именно Ih-строение, в целом, является энергетически более выгодным. Но такое строение формируется методом оптимизации поверхностной энергии, из-за чего поверхность идеального икосаэдра представляет собой 20 равносторонних треугольников (икосаэдрон Маркса). Только в этом случае можно получить достаточно ощутимый выигрыш в энергии. Поэтому можно предположить, что на начальном этапе нагрева рассматриваемых нами НЧ, Ag₇₅ (рис. 3) действительно начинает формировать Ih-строение. Но размер кластера (75 атомов) не позволяет этого сделать полноценно. Ближайший идеальный Ih-размер (“магическое” число) 55 атомов, следующее – 147. Таким образом, у Ag₇₅ имеется либо 20 избыточных атомов, либо, наоборот, для образования правильного Ih-строения не хватает примерно половины атомов. Следовательно, в ходе подвода тепловой энергии кластер Ag₇₅ может начинать образовывать достаточно правильную первую и вторую Ih-оболочки. Но далее у него остается 20 “лишних” атомов, которые хаотично перемещаются по его поверхности пытаясь сформировать некое подобие третьей Ih-оболочки. На наш взгляд, именно хаотическое диффузионное перемещение этих атомов и отвечает за образование “рыхлого” внешнего вида кластер Ag₇₅ с повышенным значением потенциальной энергии.

Однако отсутствие декаэдрического строения в рассмотренных 70% модельных случаях понять сложнее. Известно, что энергетическая щель между Ih-, Dh- и ГЦК-структурами не велика, что ясно из результатов *ab-initio* расчетов. То есть все эти три политипные модификации, при определенных внешних условиях, могут стать устойчивыми и отсутствие здесь Dh-строения можно объяснить только очень близким ГЦК “магическим” числом ($N = 79$ атомов). На образование идеальных, или почти идеальных Dh- и ГЦК-структур не накладывается столь жестких ограничений, как при формировании идеального Ih-строения, разница по энергиям между данными структурами тоже мала и поэтому при моделируемом нами “магическом” размере $N = 75$ может возникнуть ситуация своеобразной логической неопределенности, приводящая, как

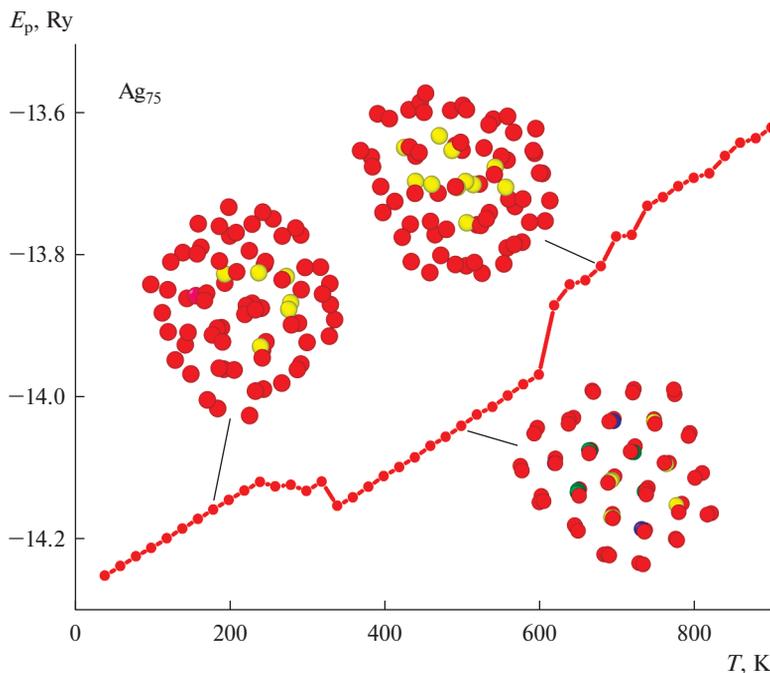


Рис. 4. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag_{75} с начальным аморфным состоянием от температуры при наличии структурного перехода к Dh-модификации.

мы видим, к попытке формирования уже не ГЦК, и не Dh-модификации, а не столь свойственной для этого размера кластера икосаэдрической фазы. Именно такое Ип-строение можно считать универсальной заменой иным кристаллическим модификациям во всех сложных случаях перестройки атомной структуры малых кластеров серебра, что мы и видим на рис. 3.

Однако в остальных 30% опытов были получены несколько иные результаты (рис. 4). Здесь мы наблюдаем достаточно стандартное поведение перестройки кластерной структуры под действием термического фактора. То есть изначально аморфный кластер Ag_{75} в области комнатной температуры образует устойчивое декаэдрическое строение с наличием резкого падения потенциальной энергии. Возникает вопрос, почему же в этих случаях декаэдр все же смог образоваться? Если сравнить рис. 3 и 4, то видно, что в последнем случае кластеры на начальном этапе обладали еще большим значением потенциальной энергии. На наш взгляд, именно это обстоятельство и играет решающую роль в характере происходящих процессов. Аморфное строение можно охарактеризовать как строение с максимально возможной свободой перемещения атомов из-за чего аморфные кластеры могут обладать достаточно разнообразной формой и расположением атомов. Именно из-за этой свободы энергия таких $Ag_{n}Ч$ и может варьироваться в некоторых пределах. Если значение энергии станет слишком большим, то для $Ag_{n}Ч$ станет энергетически выгодным не плавная оптимизация строения (рис. 3), а переход к наиболее устойчивой при данной температуре структурной модификации. При выбранных нами условиях моделирования это оказывается именно декаэдрическое строение.

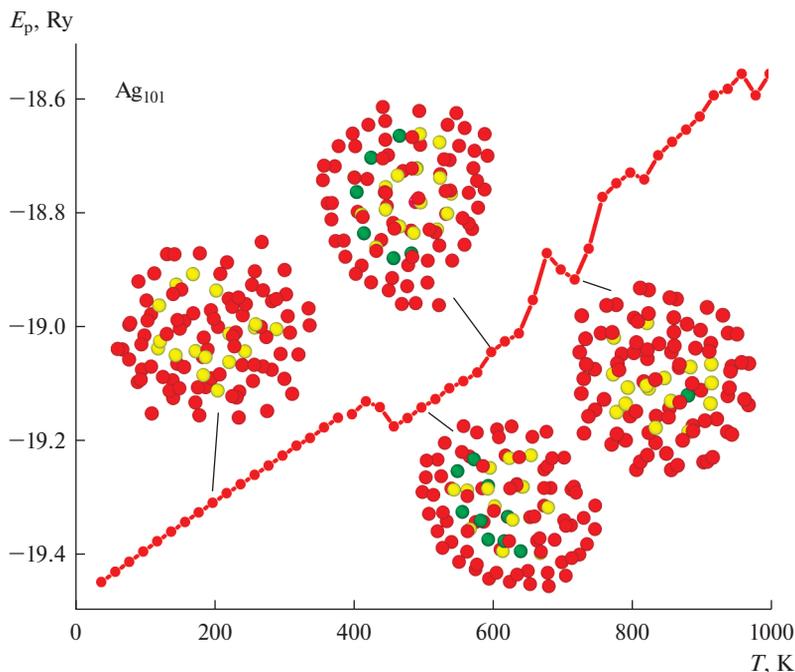


Рис. 5. Зависимость потенциальной энергии кластера Ag_{101} с начальным аморфным состоянием от температуры. Показан наиболее вероятный вариант термической эволюции.

Далее перейдем к рассмотрению данных, полученных для ансамбля кластеров Ag_{101} с исходным аморфным строением, и вначале изучим процесс термической эволюции структуры для наиболее вероятного случая (рис. 5), реализующегося примерно в 70–80% модельных опытов. По сравнению с ранее описанным случаем кластера Ag_{101} с ГЦК-строением (рис. 2), здесь также есть свои особенности поведения. Так, если на рис. 2 уже на стадии предварительной термической релаксации наблюдался политипный переход ГЦК \rightarrow Ih, то при условии начального аморфного строения кластер Ag_{101} сохранял исходное строение вплоть до температуры, примерно 450 К. Полученная температура политипного перехода четко коррелирует с $T \approx 470$ К, при которой кластер Ag_{101} (ГЦК-строение) обладал уже достаточно правильным Ih-строением. То есть независимо от начального строения при температурах порядка $T = 450\text{--}480$ К в кластерах Ag_{101} происходит переход к икосаэдрической фазе. Другим моментом, сближающим вид термической эволюции на рис. 2 и рис. 5, является их энергетическая составляющая. Оказалось, что, несмотря на разное начальное структурное состояние, выигрыш в энергии оказался на удивление небольшим, всего порядка 0.005 эВ/атом вплоть до температур структурного перехода, после которого стало возможным оценивать только качество возникающих икосаэдрических кластеров Ag_{101} .

На наш взгляд, полученный результат является достаточно правдоподобным. Как уже говорилось выше, в ходе ряда компьютерных экспериментов было определено, что различие по энергии связи между наиболее стабильной аморфной и кристаллической модификациями, составляет менее 0.01 эВ/атом, и то в области низких температур. С ростом же температуры аморфный кластер, благодаря большой подвижности атомов, может сформировать практически сферическую форму без наличия фасеточ-

ного строения, характерного для кристаллических структур. Именно возможный выигрыш в поверхностной энергии может стать ключом к пониманию стабильности аморфной фазы при данных размерах кластеров и средних температурах. Кроме этого, в случае Ag_{101} (ГЦК-фаза) сформированные на этапе релаксации структуры хоть и были икосаэдрического вида, но с большими нарушениями укладки атомов, что также нивелировало энергетический разрыв между структурами. Далее, при температурах порядка 450–500 К термической энергии становится достаточно уже для более глубокой перестройки структуры, из-за чего и появляется возможность образования строения с осью симметрии пятого порядка (рис. 5).

Остальные полученные в ходе проведения компьютерных экспериментов варианты термической эволюции Ag_{101} представляли собой нагрев первичной аморфной структуры без каких-либо политипных переходов. Потенциальная энергия таких кластеров плавно увеличивалась в ходе подвода тепловой энергии, а в области температур, при которых в иных случаях (рис. 5) наблюдался переход к жидкому состоянию, фиксировалось некое “растекание” кластера с увеличением его площади поверхности и потерей сферической формы. Возможные причины устойчивости аморфного кластерного строения были обсуждены выше. Помимо этого, можно добавить, что с ростом размера кластера вероятность реализации строения с осью симметрии пятого порядка достаточно существенно уменьшается, из-за чего в ряде модельных опытов с кластерами Ag_{101} мы вообще не смогли ее получить, в отличие от более мелкого кластера Ag_{75} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе проведенных в данной работе компьютерных экспериментов, так и основываясь на наших более ранних работах [24, 26, 28], можно сделать вывод о том, что в случае малых нанокластеров серебра даже четкое соответствие размера “магическому” числу той или иной структуры (ГЦК, ГПУ, Ih, Dh) далеко не всегда гарантирует ее появление в ходе процесса термической эволюции. Конечно с энергетической точки зрения структура кластеров с соответствующим им “магическим” размером является наиболее устойчивой и эти данные *ab-initio* вычислений мы не опровергаем ввиду их очевидности. Однако данный вывод был получен и справедлив для случая очень низких температур и оптимизированных кластеров правильного строения. Но если такие кластеры подвергнуть процедуре плавного нагрева путем постепенного подвода термической энергии, то протекающие при этом стохастические диффузионные процессы могут оказать очень сильное влияние на получаемые в конечном итоге структуры.

Данный вывод был проверен нами для двух возможных начальных состояниях Ag кластеров (ГЦК и аморфное) и было отмечено наличие разнообразных политипных переходов, чаще всего приводящих к образованию Ih- или Dh-модификаций. Несмотря на то, что полной фиксации структуры с осью симметрии пятого порядка при процессах плавного нагрева наночастиц различной исходной морфологии все же не происходило, несомненно то, что использование кластеров серебра с разрушенным начальным строением в большей степени позволяет решить проблему получения Ag наночастиц с требуемой Ih- или Dh-фазой. ГЦК же структура в кластерах такого малого размера ($D < 2$ нм) все же не может считаться термически устойчивой и для ее стабилизации необходимо использовать наночастицы большего размера. Таким образом, если в ходе реального применения наночастиц серебра в различных медицинских или плазмонных приложениях вид и качество строения имеет критическое значение, то необходимо учитывать возможные процессы перестройки кластерной структуры, происходящие при реальных эксплуатационных условиях применения.

БЛАГОДАРНОСТИ

Ю.Я. Гафнер благодарит научно-образовательный центр “Енисейская Сибирь” за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-48-190002).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Misirli G.M., Sridharan K., Abrantes S.M.P. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 440–461. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.36>
2. Adibkia K., Ehsani A., Jodaei A., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 786–797. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.62>
3. Matos Y.B., Romanus R.S., Torquato M., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 798–807. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.63>
4. Pem B., Ćurlin M., Jurašin D.D., Vrček V., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 665–679. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.53>
5. Kiss F.D., Miotto R., Ferraz A. // *Nanotechnology.* 2011. **22**. 275708. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275708>
6. Luo W., Hu W., Xiao S. // *J. Phys. Chem. C.* 2008. **112**. № 7. P. 2359–2369. <https://doi.org/10.1021/jp0770155>
7. Syafiuddin A., Salmiati, Salim M.R., et al. // *J. Chin. Chem. Soc.* 2017. **64**. P. 732–756. <https://doi.org/10.1002/jccs.201700067>
8. Beyene H.D., Werkneh A.A., Bezabh H.K., et al. // *SM&T.* 2017. **13**. P. 18–23. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.08.001>
9. Zhang Z., Shen W., Xue J., et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. **13**. P. 54. <https://doi.org/10.1186/s11671-018-2450-4>
10. Naz G., Asghar H., Ramzan M., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 624–632. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.51>
11. Ranishenka B.V., Panarin A.Yu., Chelnokova I.A., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 902–912. <https://doi.org/10.3762/bjnano.12.67>
12. Filipczak P., Pastorczak M., Kardaś T., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. **125**. P. 1999–2004. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06937>
13. Tran D.T., Jones I.P., Johnston R.L., et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. **241**. 012086. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012086>
14. Gafner S.L., Gafner J.J., Kosterin S.V. Formation of an icosahedral structure during crystallization of copper nanoclusters. In book: *Copper. Better properties for innovative products.* Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
15. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. К вопросу о формировании структурных модификаций в нанокластерах Ni // *ФММ.* 2007. **104**. № 2. С. 189–195.
16. Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л., и др. Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // *Кристаллография.* 2009. **54**. № 3. С. 530–536.
17. Гафнер С.Л., Редель Л.В., Гафнер Ю.Я. Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи // *ЖЭТФ.* 2009. **135**. № 5. С. 899–916.
18. Гафнер Ю.Я., Головенько Ж.В., Гафнер С.Л. Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации // *ЖЭТФ.* 2013. **143**. № 2. С. 288–305.
19. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., et al. // *J. Nanopart. Res.* 2020. **22**. 247. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04923-6>
20. Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B.* 1993. **48**. I. 1. P. 22. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
21. Verlet L. // *Phys Rev.* 1967. **159**. № 1. P. 98. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>
22. Kadau K., Germann T.C., Lomdahl P.S., Holian B.L. // *Science* 2002. **296**. I. № 5573. P. 1681–1684. <https://doi.org/10.1126/science.1070375>
23. Meyer R., Gafner J.J., Gafner S.L., Stappert S., Rellinghaus B. and Entel P. // *Phase Transitions* 2005. **78**. № 1–3. P. 35–46. <https://doi.org/10.1080/0141590412331316753>
24. Honeycutt J.D., Andersen H.C. // *J. Phys. Chem.* 1987. **91**. № 19. P. 4950–4963. <https://doi.org/10.1021/j100303a014>

25. Редель Л.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л. Роль “магических” чисел при формировании структуры в малых нанокластерах серебра // ФТТ. 2015. **57**. С. 2061–2070.
26. Gafner Y., Gafner S., Bashkova D. // J. Nanopart. Res. 2019. **21**. P. 243–248.
<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4691-2>
27. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. // Письма в ЖЭТФ. 2021. **113**. № 10. С. 668–677.
<https://doi.org/10.31857/S1234567821100062>
28. Liu D., Wen Z., Jiang Q. // CurrNanosci. 2011. **7**. P. 463–470.
<https://doi.org/10.2174/157341311795542598>
29. Рыжкова Д.А., Гафнер С.Л., Гафнер Ю.Я. // ФТТ. 2022. **64**. № 3. С. 313–318.
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.03.52091.245>
30. Garzón I.L., Michaelian K., Beltrán M.R., et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. **81**. P. 1600.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1600>

ANALYSIS OF THERMAL TRANSFORMATION OF THE Ag₇₅ AND Ag₁₀₁ NANOCLUSTERS STRUCTURE

D. A. Ryzhkova¹, S. L. Gafner¹, Yu. Ya. Gafner¹

¹*Khakas State University named after N.F. Katanova, Abakan, Russia*

The influence of decahedral “magic” numbers on the formation of the internal structure of Ag nanoparticles was studied. The particle diameter did not exceed 2 nm. Clusters with fcc and an amorphous initial state were studied. The molecular dynamics method with using a modified tight-binding potential TB-SMA was applied. It was concluded that in the case of small silver nanoclusters, even a clear correspondence of the size to the “magic” number of a particular structure (fcc, hcp, Ih, Dh) cannot guarantee its appearance during the thermal evolution process. If such clusters are subjected to the procedure of smooth heating by gradual supply of thermal energy, then the stochastic diffusion processes occurring in this case can have a very strong effect on the structures ultimately obtained. The presence of various possible polytype transitions was noted, most often leading to the formation of Ih- or Dh-modifications. Despite the fact that the complete fixation of the structure with the fifth-order symmetry axis did not occur during the smooth heating of nanoparticles of different initial morphology, it was shown that the use of clusters with destroyed initial structure to a greater extent allows solving the problem of obtaining particles with the required Ih- or Dh-phase. The fcc structure in clusters of such a small size cannot be considered thermally stable, and to stabilize it, it is necessary to use nanoparticles of a larger diameter. Thus, if the type and quality of the structure is of critical importance for various medical or plasmon applications, then it is necessary to take into account the possible processes of rearrangement of the cluster structure that occur under real operating conditions.

Keywords: computer simulation, nanoclusters, silver, phase transitions, structure

REFERENCES

1. Misirli G.M., Sridharan K., Abrantes S.M.P. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. **12**. P. 440–461.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.36>
2. Adibkia K., Ehsani A., Jodaeei A., et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. **12**. P. 786–797.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.62>
3. Matos Y.B., Romanus R.S., Torquato M., et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. **12**. P. 798–807.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.63>
4. Pem B., Čurlin M., Jurašin D.D., Vrček V., et al. // Beilstein J. Nanotechnol. 2021. **12**. P. 665–679.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.53>
5. Kiss F.D., Miotto R., Ferraz A. // Nanotechnology. 2011. **22**. 275708.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/27/275708>
6. Luo W., Hu W., Xiao S. // J. Phys. Chem. C. 2008. **112**. № 7. P. 2359–2369.
<https://doi.org/10.1021/jp0770155>
7. Syafiuddin A., Salmiati, Salim M.R., et al. // J. Chin. Chem. Soc. 2017. **64**. P. 732–756.
<https://doi.org/10.1002/jccs.201700067>
8. Beyene H.D., Werkneh A.A., Bezabh H.K., et al. // SM&T. 2017. **13**. P. 18–23.
<https://doi.org/10.1016/j.susmat.2017.08.001>

9. Zhang Z., Shen W., Xue J., et al. // *Nanoscale Res. Lett.* 2018. **13**. P. 54.
<https://doi.org/10.1186/s11671-018-2450-4>
10. Naz G., Asghar H., Ramzan M., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 624–632.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.51>
11. Ranishenka B.V., Panarin A.Yu., Chelnokova I.A., et al. // *Beilstein J. Nanotechnol.* 2021. **12**. P. 902–912.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.12.67>
12. Filipeczak P., Pastorczak M., Kardaś T., et al. // *J. Phys. Chem. C.* 2021. **125**. P. 1999–2004.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c06937>
13. Tran D.T., Jones I.P., Johnston R.L., et al. // *J. Phys. Conf. Ser.* 2010. **241**. 012086.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/241/1/012086>
14. Gafner S.L., Gafner J.J., Kosterin S.V. Formation of an icosahedral structure during crystallization of copper nanoclusters. In book: *Copper. Better properties for innovative products*. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.
15. Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. K voprosu o formirovanii strukturnykh modifikatsiy v nanoklasterakh Ni [On the formation of structural modifications in Ni nanoclusters] // *FMM*. 2007. **104**. № 2. P. 189–195. [In Russian].
16. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L. Molekulyarno-dinamicheskoye issledovaniye plavleniya i kristallizatsii nanochastits [molecular dynamics study of the melting and crystallization of nanoparticles] // *Kristallografiya*. 2009. **54**. № 3. P. 530–536.
17. Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu.Ya. Modelirovaniye protsessov strukturoobrazovaniya nanoklasterov medi v ramkakh potentsiala sil'noy svyazi [Modeling the processes of structure formation of copper nanoclusters in the framework of the strong binding potential] // *ZHETF*. 2009. **135**. № 5. P. 899–916. [In Russian].
18. Gafner Yu.Ya., Goloven'ko Zh.V., Gafner S.L. Formirovaniye struktury nanoklasterov zolota pri protsessakh kristallizatsii [Formation of the structure of gold nanoclusters during crystallization processes] // *ZHETF*. 2013. **143**. № 2. P. 288–305. [In Russian].
19. Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., et al. // *J. Nanopart. Res.* 2020. **22**. 247.
<https://doi.org/10.1007/s11051-020-04923-6>
20. Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B.* 1993. **48**. I. 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
21. Verlet L. // *Phys Rev.* 1967. **159**. № 1. P. 98.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.159.98>
22. Kadau K., Germann T.C., Lomdahl P.S., Holian B.L. // *Science* 2002. **296**. I. № 5573. P. 1681–1684.
<https://doi.org/10.1126/science.1070375>
23. Meyer R., Gafner J.J., Gafner S.L., Stappert S., Rellinghaus B., Entel P. // *Phase Transitions*. 2005. **78**. № 1–3. P. 35–46.
<https://doi.org/10.1080/0141590412331316753>
24. Honeycutt J.D., Andersen H.C. // *J. Phys. Chem.* 1987. **91**. № 19. P. 4950–4963.
<https://doi.org/10.1021/j100303a014>
25. Redel L.V., Gafner Yu.Ya., Gafner S.L. Rol' "magicheskikh" chisel pri formirovanii struktury v malyykh nanoklasterakh serebra [The role of "magic" numbers in the formation of structure in small silver nanoclusters] // *FTT*. 2015. **57**. P. 2061–2070. [In Russian].
26. Gafner Y., Gafner S., Bashkova D. // *J. Nanopart. Res.* 2019. **21**. P. 243–248.
<https://doi.org/10.1007/s11051-019-4691-2>
27. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. // *Pis'ma v ZHETF*. 2021. **113**. № 10. P. 668–677. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S1234567821100062>
28. Liu D., Wen Z., Jiang Q. // *CurrNanosci.* 2011. **7**. P. 463–470.
<https://doi.org/10.2174/157341311795542598>
29. Ryzhkova D.A., Gafner S.L., Gafner Yu.Ya. // *FTT*. 2022. **64**. № 3. P. 313–318. [In Russian].
<https://doi.org/10.21883/FTT.2022.03.52091.245>
30. Garzón I.L., Michaelian K., Beltrán M.R., et al. // *Phys. Rev. Lett.* 1998. **81**. P. 1600.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1600>

УДК 620.143

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ И СОЛЕВОЙ ФАЗЫ НА КОРРОЗИЮ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ
В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**© 2022 г. Э. А. Карфидов^{a, b}, Е. В. Никитина^{a, b, *}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 07.04.2022 г.

После доработки 12.05.2022 г.

Принята к публикации 14.06.2022 г.

С учетом электрохимической активности хлоридных солевых расплавов проанализированы имеющиеся экспериментальные данные и выявлены фундаментальные закономерности коррозионно-электрохимического поведения металлических материалов на основе никеля в расплавленных галогенидных солевых электролитах, особое внимание уделено взаимосвязи между составом материалов, их свойствами, качеством межфазной границы, составом расплавленного электролита и коррозионными характеристиками и возможными способами защиты от коррозии. При переработке отработавшего ядерного топлива реактора на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН) используется расплав LiCl–KCl (0.49 : 0.51) в инертной атмосфере, все металлические материалы в данном солевом расплаве крайне подвержены коррозии, к тому же в процессе переработки ОЯТ как жидкая (расплав), так и газовая фаза насыщаются продуктами деления, которые могут выступать в качестве дополнительных окислителей, усиливая агрессивность среды. Исследовано коррозионное поведение никеля, а также сплавов на его основе (Ni–Cr и Ni–Ti) в солевом расплаве хлорида лития и калия, содержащем в качестве добавки от 0 до 5 мас. % оксида лития Li₂O и трихлорида церия CeCl₃. Эксперименты были проведены при температуре 500–700°C в инертной атмосфере аргона в течение 24 ч. Было установлено, что скорость коррозии увеличивается в следующем ряду: Ni < NiCr < NiTi. С увеличением температуры скорость коррозии материала значительно возрастает для каждого исследованного материала. По совокупным данным гравиметрического, микрорентгеноспектрального, атомно-эмиссионного спектрального анализа установлено, что основной причиной коррозии является наличие кислородосодержащих примесей (O₂) в газовой атмосфере над расплавом и/или в солевом электролите. Данные примеси вступают преимущественно в реакции с электроотрицательными компонентами сплава – Ti, Cr, с образованием их оксидов нестехиометрического состава, что усиливается при введении в расплав оксида лития за счет увеличения концентрации аниона O²⁻. Введение в расплав трихлорида церия приводит к образованию на поверхности слоя оксихлорида церия стехиометрического состава, что в свою очередь снижает скорость коррозии, за счет пассивации поверхности и экранирующего эффекта, при повышении температуры данный эффект наблюдается в значительно меньшей степени.

Ключевые слова: никель, нихром, коррозия, солевой электролит, хлориды щелочных металлов

DOI: 10.31857/S023501062205005X

ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы используются в ряде современных пирохимических и электрохимических технологий [1], таких как переработка ядерных материалов, включая от-

работавшее ядерное топливо (расплавы хлоридов щелочных металлов). Расплавленные галогениды щелочных металлов, используемые как среды для различных высокотемпературных электрохимических технологий, в том числе для переработки отработавшего ядерного топлива, по своей природе являются очень агрессивной средой.

При переработке отработавшего ядерного топлива реактора на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН) используется расплав LiCl-KCl (0.49 : 0.51) в инертной атмосфере, все металлические материалы в данном солевом расплаве крайне подвержены коррозии, к тому же в процессе переработки ОЯТ как жидкая (расплав), так и газовая фаза насыщаются продуктами распада, которые могут выступать в качестве дополнительных окислителей, усиливая агрессивность среды. В солевых расплавах высокая температура и концентрация агрессивных веществ, высокая интенсивность протекания процесса делают неприменимыми многие классические 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.

Природа процесса, механизм коррозии, характер возникающих коррозионных поражений, термодинамические и кинетические аспекты происходящего взаимодействия металлического материала с расплавленным солевым электролитом процесса по-разному оцениваются различными исследователями, до сих пор не предложено приемлемого механизма протекания коррозионных процессов при высоких температурах в расплавленных солях. При этом чрезвычайно важны конструкционные характеристики — материалы, помимо прочности, также должны легко обрабатываться и подвергаться сварке для получения изделий достаточно сложной конфигурации и быть устойчивыми в широком температурном диапазоне и при радиационном воздействии.

Механизм коррозии в расплавленных солях принципиально иной в сравнении с процессами в водных и других низкотемпературных средах, при этом использование многих коррозионностойких сплавов ограничено [2]. В области ядерной энергетики чаще всего рассматривается коррозия никель-молибденовых сплавов. Существуют работы, посвященные исследованию коррозии сталей в расплавленных солях, много работ по исследованию сталей в водных средах с различными агрессивными добавками [3, 4]. Практически отсутствуют исследовательские работы по коррозии металлов в расплавах хлоридов с добавками ионов редкоземельных металлов. Есть ряд работ по исследованию коррозии с добавками редкоземельных металлов в водной среде [5, 6], в исследованиях показано, что ионы РЗМ при определенных условиях могут являться ингибиторами питтинговой коррозии.

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 [7].

Таким образом предлагаемое исследование не имеет аналогов, обладает фундаментальным характером и практической значимостью.

Целью работы является определение коррозионных характеристик процесса взаимодействия в системе металл—расплавы солей хлоридов лития и калия, содержащий добавки имитаторов продуктов деления ОЯТ (трихлоридов *f*-элементов церия и неодима) или кислородсодержащих соединений и установление механизма коррозии металлических материалов на основе никеля (никель, никель—хром, никель—титан) в расплаве хлоридов лития и калия при температурах 500–700°C. Комплексное использование экспериментальных данных, результатов термодинамического моделирования возможных коррозионных процессов и квантово-механических расчетов позво-

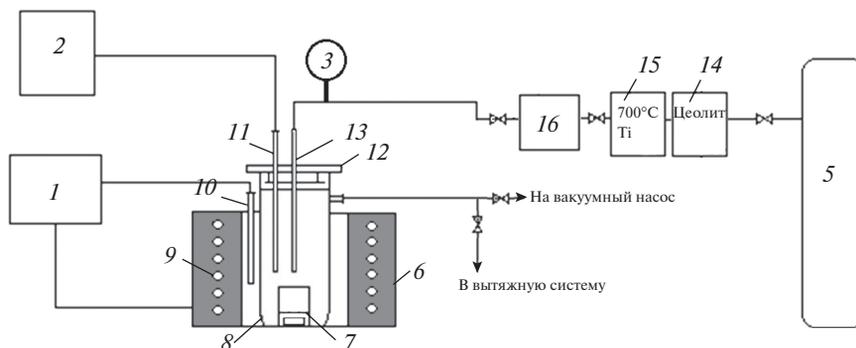


Рис. 1. Схема установки для проведения высокотемпературных коррозионных испытаний. 1 – Терморегулятор Варта; 2 – прибор комбинированный Щ 300-1; 3 – манометр; 4 – исследуемый образец; 5 – баллон с аргоном; 6 – печь сопротивления; 7 – алундовый тигель с исследуемым хлоридным расплавом; 8 – кварцевая пробирка; 9 – силовый нагреватель; 10, 11 – термпары; 12 – фторопластовая пробка с экранами; 13 – кварцевая трубка подачи газа в систему; 14 – цеолитная ловушка; 15 – печь очистки аргона на титановой губке; 16 – регулятор расхода газа РРГ-12.

ляет установить механизм коррозионного взаимодействия металлических материалов с расплавом хлоридов щелочных металлов, содержащем добавки хлоридов f -элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установка для проведения высокотемпературных испытаний

Основным фактором, оказывающим негативное влияние на достоверность получаемых данных при проведении высокотемпературных коррозионных экспериментов, является наличие различных примесей в газовой и в солевой фазе.

Для проведения высокотемпературных коррозионных испытаний была использована установка, представленная на рис. 1.

Подобная система позволяет исключить водо- и кислородосодержащие примеси в инертной газовой атмосфере, а также предотвратить их накопление в ячейке. Высокое качество очистки достигается за счет:

1) откачки газовой атмосферы вакуумным насосом и выдержке в течении часа при температуре 300°C. Из-за разрежения воздуха и температуры остаточные следы влаги в используемых солевых электролитах выделяются в газовое пространство ячейки (8) и удаляются из системы. После чего система трехкратно продувается инертным газом;

2) в систему непрерывно со скоростью 9 л/ч подается аргон, предотвращая возможное накопление в атмосфере над расплавом газообразных продуктов коррозии. Скорость подачи фиксируется с помощью регулятора расхода газа РРГ-12 (16) в совокупности с блоками управления БУИП-1М;

3) включения в систему дополнительной “ловушки”, заполненной цеолитом (14), который адсорбирует минорные водяные примеси (H_2O) в подаваемом инертном газе;

4) Включения в систему очистки газа “ловушки” (15), заполненной титановой губкой, работающей при температуре 700°C, адсорбирующей кислородосодержащие примеси (O_2) примеси в подаваемом инертном газе.

Таблица 1. Состав исследуемых материалов

Исследуемый материал (марка)	Элемент, мас. %						
	Ni	Cr	Ti	Si	Mn	Fe	остальное
Никель (НП1)	99.9	–	–	<0.03	–	<0.04	<0.05
“Нихром” (X20H80)	73–78	19–21	<0.03	0.9–1.5	<0.7	<1.5	<0.35
“Нитинол” (ТН-1К)	50.5–53.5	–	42–47	<0.15	–	<4.5	<0.6

Подготовка исходных солей

В качестве исследуемого солевого электролита применялась эвтектика хлорида лития и калия (59.2 и 40.8 мол. % соответственно), содержащая в качестве добавки от 0 до 5% хлорида церия и оксида лития.

Хлорид церия и оксид лития, используемые в качестве добавок в расплав, имели чистоту более 99.9% (х.ч.) и хранились в перчаточном боксе для предотвращения абсорбирования кислородосодержащих примесей из атмосферы.

Исходный хлорид лития и калия марок ч.д.а. отдельно, просушивали в кварцевой ячейке в токе аргона при температуре 200°C. После чего индивидуальные соли были подвергнуты трехкратной зонной плавке в токе аргона со скоростью 1.5 см/ч. Для хлорида лития температура, используемая в зонной плавке, составляла 650°C, для хлорида калия – 850°C.

Полученные солевые слитки были перенесены в перчаточный бокс СПЕКС ГБ-02М, где осуществлялось отделение от хвостовой (примесной) части. Затем соли дробились и готовились навески по 25 г.

Непосредственно перед испытанием, уже загруженные солью алундовые тигли извлекались из бокса и незамедлительно размещались в рабочей кварцевой ячейке для проведения высокотемпературных коррозионных испытаний.

Подготовка образцов

В данной работе исследовалось коррозионное поведение образцов никеля (НП1) марки и сплавов на его основе, а именно никель-хромового (X20H80) и никель-титанового сплав (ТН-1К). В табл. 1 представлены составы исследуемых образцов согласно их торговой марке.

Испытания образцов исследуемых материалов осуществляли в параллели по 3 образца, для большей достоверности получаемых данных. Предварительно материалы нарезали на образцы, равные по размерам, обрабатывались шлифовальной бумагой различной зернистости.

После этого образцы промывали в дистиллированной воде, обезжиривали спиртово-ацетоновой смесью и сушили в термошкафу. После стадии сушки образцы незамедлительно отправлялись в бокс на хранение для избегания формирования на поверхности оксидного слоя под действием окислительной атмосферы воздуха.

Также производили замер габаритных размеров для последующего расчета площади контакта материала с расплавленным солевым электролитом цифровым штангенциркулем, производилось многократное взвешивание образцов, для осуществления в дальнейшем гравиметрического анализа.

Исследуемые образцы были аттестованы на соответствие структуры и состава материалов заявленному согласно марке с помощью микрорентгеноспектрального и рентгенофазового методов.

По завершении испытаний, образцы отмывали при кипячении в дистиллированной воде, сушили и повторно взвешивались.

Приборы и методы анализа

Элементный анализ расплава выполнялся с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV.

Поверхность образцов, а также их поперечный разрез исследовался при помощи сканирующего электронного микроскопа GEOL SM-5900 LV с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа поверхности изучаемого образца. Данный растровый электронный микроскоп – система для микроанализа с безазотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), оснащен системой волнодисперсионного микроанализатора, устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 и INCA Wave и шлюзовой камерой.

Растровые электронно-микроскопические (РЭМ) исследования и микрозондовый рентгеноспектральный анализ (МРСА) проводился на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, оснащенном системой энергодисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) x-Act 6 фирмы Oxford Instruments. Состояние поверхности образцов исследуется с использованием детекторов как вторичных (SE), так и отраженных (BSE) электронов.

Гравиметрическое взвешивание исследуемых образцов осуществляется на аналитических весах с точностью до пятого знака после запятой марки MSA 225P. Измерение размеров образцов осуществлялось с помощью цифрового штангенциркуля.

Результаты и обсуждение

Коррозионное поведение никеля, а также сплавов никель–титан и никель–хром было исследовано при температуре 500–700°C, в расплаве KCl–LiCl, содержащем добавки до 5 мас. % хлорида церия и оксида лития при коррозионной выдержке в течение 24 ч в инертной атмосфере аргона. Скоростей коррозии, рассчитанные по данным гравиметрического анализа представлены в табл. 2.

Можно отметить, что скорость коррозии металлических материалов на основе никеля при температуре 500°C снижается при введении в расплав трихлорида церия и увеличивается при добавлении оксида лития. С ростом температуры данная тенденция становится менее выраженной. Также с ростом температуры скорость коррозии значительно возрастает для всех изучаемых материалов.

Металлический никель показал высокую коррозионную стойкость по сравнению с исследуемыми его сплавами. Следует отметить, что никель–титановый сплав подвергся наибольшей деградации, исходя из данных гравиметрического анализа.

По результатам данных атомно-абсорбционного анализа (элементного анализа) отвержденного расплава после эксперимента, выполненного с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV составлена табл. 3 скоростей по выходу компонентов в расплав.

Можно отметить, что скорости коррозии, полученные на основе расчета по данным атомно-абсорбционного анализа, удовлетворительно соответствуют аналогичным значениям скорости коррозии, полученным по данным гравиметрического анализа (табл. 1). Незначительная разность в значениях обуславливается наличием остатков солей на поверхности и/или в приповерхностном объеме образца.

По данным о селективности выхода компонентов, которые получены атомно-абсорбционным анализом, установлено, что для сплавов характерен выход в расплав электроотрицательного компонента. В результате высокотемпературной коррозионной выдержки никель–титанового сплава в электролите преимущественно растворяется титан, для никель–хромового сплава – хром.

На рис. 2–5 приведены данные SEM для образцов Ni, NiTi и NiCr после коррозионной выдержки, выполненные с помощью микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU как с поверхности, так и со шлифа поперечного сечения металлического материала, про-

Таблица 2. Скорости коррозии, рассчитанные по данным гравиметрического анализа образцов, выдержанных в течение 48 ч в исследуемых солевых расплавах

Образец	Расплав	Скорость коррозии, г/м ² ·ч		
		температура, °С		
		500	600	700
NiTi	LiCl–KCl	0.896 ± 0.045	1.182 ± 0.059	1.739 ± 0.087
	LiCl–KCl + 1% CeCl ₃	0.500 ± 0.025	–	–
	LiCl–KCl + 5% CeCl ₃	0.024 ± 0.001	0.903 ± 0.045	2.146 ± 0.107
	LiCl–KCl + 1% Li ₂ O	0.955 ± 0.048	–	–
	LiCl–KCl + 5% Li ₂ O	1.333 ± 0.067	2.907 ± 0.145	6.150 ± 0.308
NiCr	LiCl–KCl	0.149 ± 0.007	0.429 ± 0.021	0.808 ± 0.040
	LiCl–KCl + 1% CeCl ₃	0.110 ± 0.006	–	–
	LiCl–KCl + 5% CeCl ₃	0.025 ± 0.001	0.211 ± 0.011	0.444 ± 0.022
	LiCl–KCl + 1% Li ₂ O	0.122 ± 0.006	–	–
	LiCl–KCl + 5% Li ₂ O	0.176 ± 0.009	0.645 ± 0.032	1.262 ± 0.063
Ni	LiCl–KCl	0.064 ± 0.003	0.102 ± 0.005	0.164 ± 0.008
	LiCl–KCl + 1% CeCl ₃	0.060 ± 0.003	–	–
	LiCl–KCl + 5% CeCl ₃	0.069 ± 0.003	0.080 ± 0.004	0.145 ± 0.007
	LiCl–KCl + 1% Li ₂ O	0.077 ± 0.004	–	–
	LiCl–KCl + 5% Li ₂ O	0.080 ± 0.004	0.106 ± 0.005	0.202 ± 0.010

Таблица 3. Скорости коррозии и селективность выхода компонентов в расплав, рассчитанные по данным химического анализа

Исследуемый материал	Температура, °С						Солевой электролит
	500			700			
	скорость коррозии, г/м ² ·ч	выход компонента мас. %		скорость коррозии, г/м ² ·ч	выход компонента мас. %		
NiTi	0.746	Ni – 20.5	Ti – 79.5	1.734	Ni – 28.0	Ti – 72.0	LiCl–KCl
	0.334	Ni – 28.1	Ti – 71.9	2.246	Ni – 30.2	Ti – 69.8	LiCl–KCl + 5% CeCl ₃
	0.833	Ni – 21.7	Ti – 78.3	5.750	Ni – 31.6	Ti – 68.7	LiCl–KCl + 5% Li ₂ O
NiCr	0.249	Ni – 28.1	Cr – 71.9	0.828	Ni – 30.6	Cr – 69.4	LiCl–KCl
	0.125	Ni – 22.1	Cr – 77.9	0.478	Ni – 29.4	Cr – 70.6	LiCl–KCl + 5% CeCl ₃
	0.286	Ni – 29.0	Cr – 71.0	1.662	Ni – 29.9	Cr – 77.1	LiCl–KCl + 5% Li ₂ O
Ni	0.066	Ni – 100		0.161	Ni – 100		LiCl–KCl
	0.063			0.165			LiCl–KCl + 5% CeCl ₃
	0.078			0.212			LiCl–KCl + 5% Li ₂ O

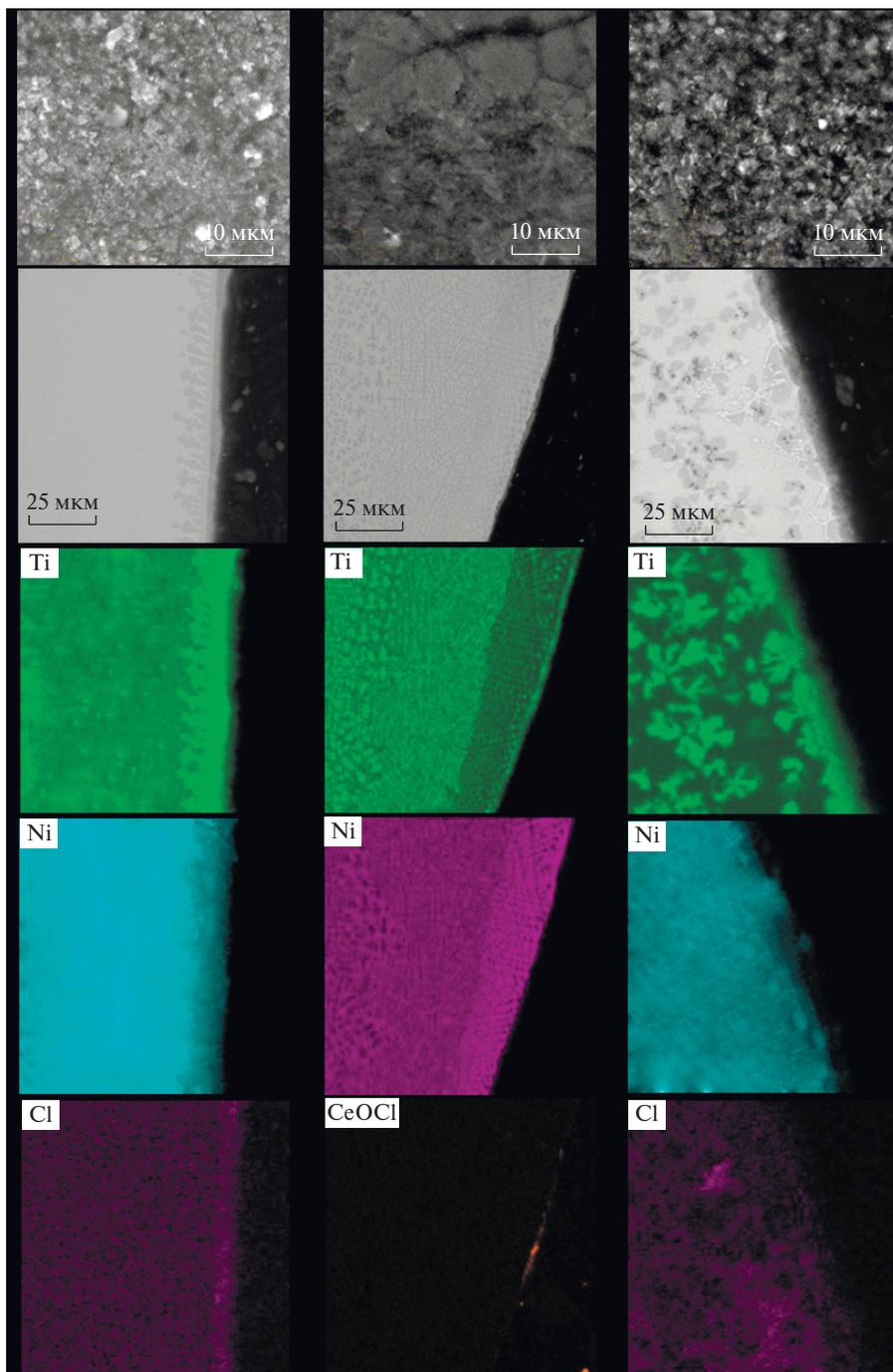


Рис. 2. Морфология поверхностного слоя сплава NiTi после коррозионного испытания при температуре 500°C в течение 24 ч в расплаве: (а) LiCl–KCl; (б) LiCl–KCl + 5% CeCl₃; (в) LiCl–KCl + 5% Li₂O.

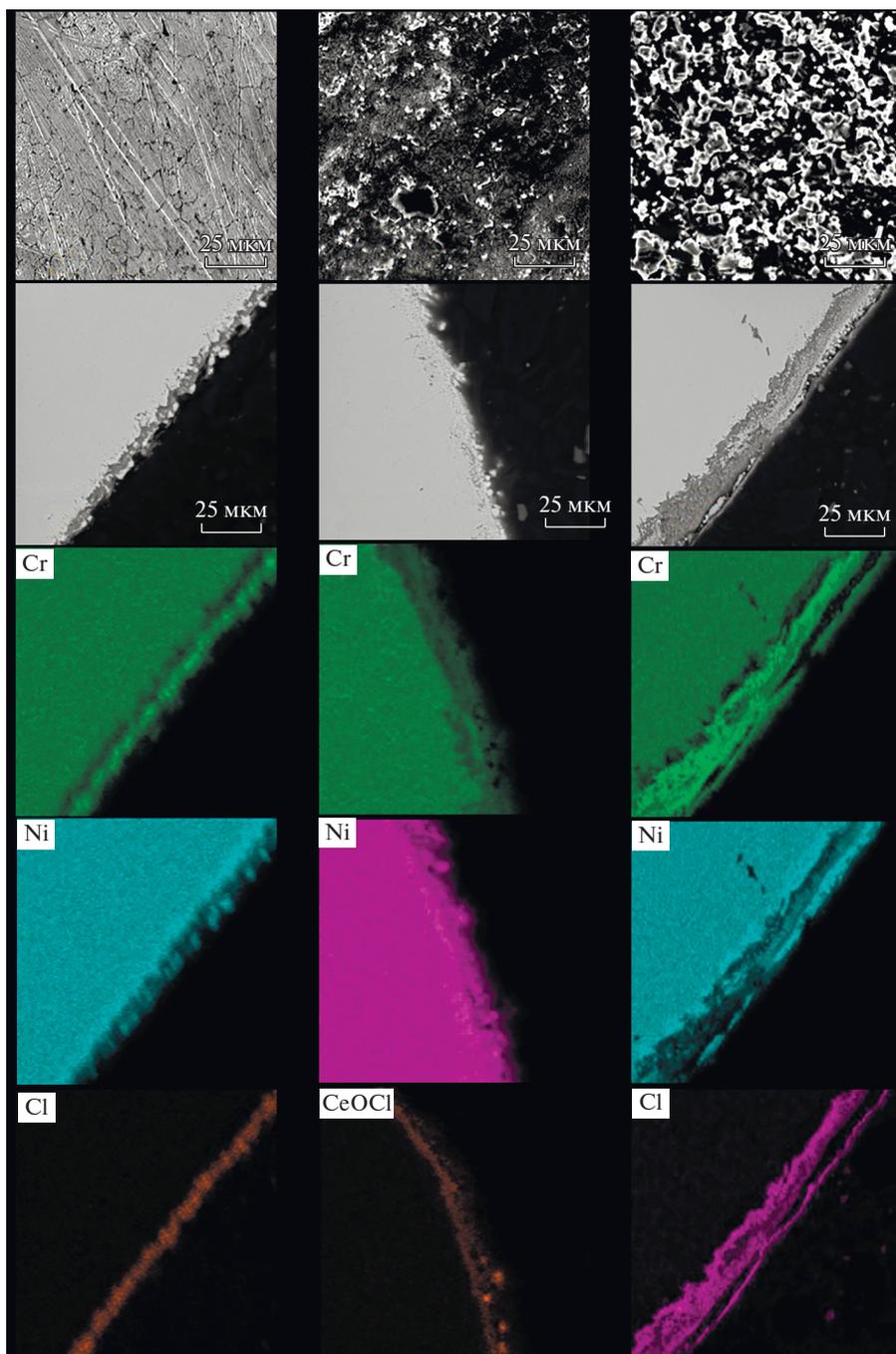
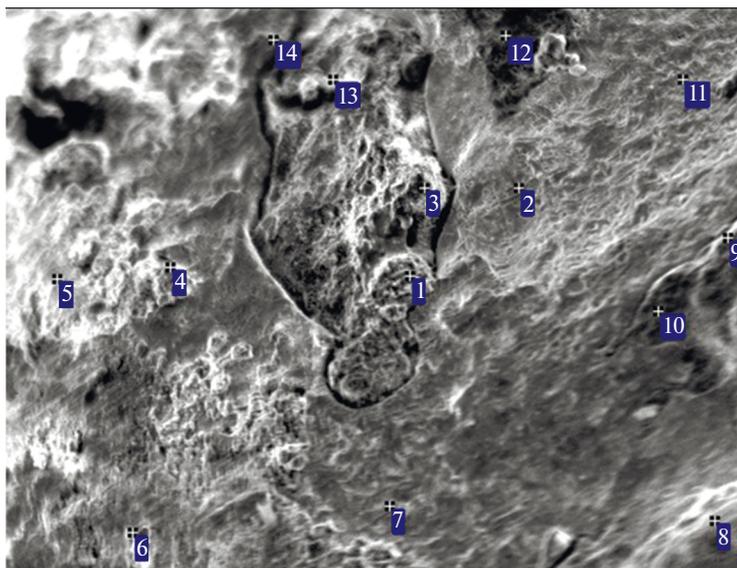


Рис. 3. Морфология поверхностного слоя сплава NiCr после коррозионного испытания при температуре 500°C в течение 24 ч в расплаве: (а) LiCl–KCl; (б) LiCl–KCl + 5% CeCl₃; (в) LiCl–KCl + 5% Li₂O.



Electron image 1

300 мкм

Spectrum	In stats.	C	O	Cl	K	Ti	Fe	Ni	Ce	Total
1	Yes		31.19	15.69	2.02	41.12	5.29	4.70		100.00
2	Yes	11.71	9.02	15.86					63.41	100.00
3	Yes	10.48	31.97			57.55				100.00
4	Yes		42.43	15.40	2.59	39.59				100.00
5	Yes		43.93	8.69	4.53	38.36		4.49		100.00
6	Yes		5.69	19.62		3.83			70.86	100.00
7	Yes		15.00	18.04					66.96	100.00
8	Yes		12.70	17.63		1.68			67.99	100.00
9	Yes	18.03	30.20	0.85		27.95			22.97	100.00
10	Yes	7.42	37.88	0.77		35.21			18.72	100.00
11	Yes	12.79	14.97	16.65					55.59	100.00
12	Yes	0	61.92	29.05	2.00				7.03	100.00
13	Yes		32.76	14.25	0	28.43		24.56		100.00
14	Yes		9.10	16.28	5.02	6.21			63.39	100.00
Max.		18.03	61.92	29.05	5.02	57.55	5.29	24.56	70.86	
Min.		0	5.69	0.77	0	1.68	5.29	4.49	7.03	

* Элементный состав приведен в мас. %.

Рис. 4. Сформированный оксихлоридный слой на поверхности никель-титанового сплава.

взаимодействовавшего с расплавленным солевым электролитом. В поперечном сечении представлено элементное картирование для анализа изменения морфологии приповерхностного слоя.

Из анализа морфологии поверхности (рис. 2) можно сделать вывод, что на никель-титановом сплаве происходит обеднение приповерхностного слоя по титану, с увеличением его концентрации у границы внешнего слоя. В свою очередь, перераспределение концентрации никеля вдоль фронта коррозионной атаки и в глубину образца не происходит.

При введении в расплав трихлорида церия, на поверхности образца формируется тонкая пленка стехиометрического состава оксихлорида церия, которая вызывает пассивирующий эффект за счет экранирования поверхности, тем самым снижая скорость

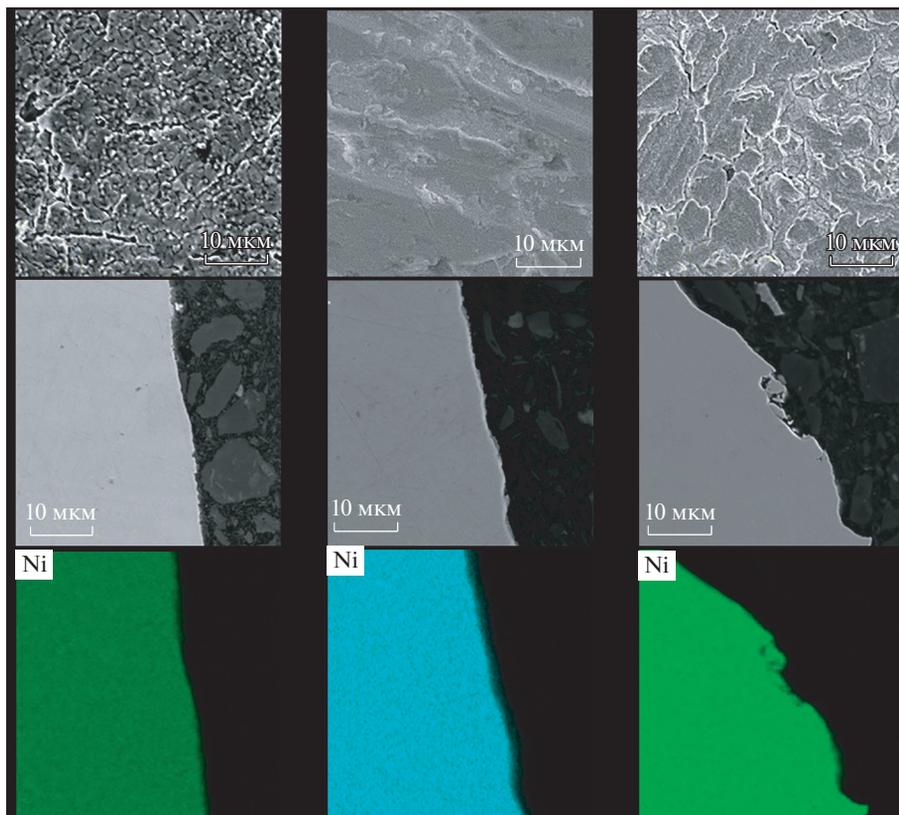


Рис. 5. Морфология поверхностного слоя Ni после коррозионного испытания при температуре 500°C в течение 24 ч в расплаве: (а) LiCl–KCl; (б) LiCl–KCl + 5% CeCl₃; (в) LiCl–KCl + 5% Li₂O.

коррозии. При введении в расплав оксида лития поверхность сплава по структуре подвергается более значительному коррозионному воздействию.

Анализ морфологии поверхности показал (рис. 3), что для никель-хромового сплава происходит увеличение концентрации хрома в поверхностном слое материала. Концентрация никеля у поверхности неравномерна, однако, подобное его распределение в составе поверхностного слоя связано с диффузионным перераспределением компонентов материала и последующим выделением из сплава хрома. Наблюдается склонность NiCr сплава к язвенной/подповерхностной коррозии.

При введении в расплав трихлорида церия, на поверхности образца формируется тонкая пленка стехиометрического состава оксихлорида церия, которая вызывает пассивирующий эффект за счет экранирования поверхности, тем самым снижая скорость коррозии, аналогично как для сплава NiTi. При введении в расплав оксида лития структура поверхности сплава претерпевает значительную деградацию, на поверхности наблюдается толстый слой продукта коррозии – оксида хрома (+3).

На рис. 4 представлен более подробный анализ формируемого данного оксихлоридного слоя на никель-титановом сплаве в ходе 24 часовой выдержке при температуре 500°C методом SEM.

На рис. 5, представляющем составы поверхности образца сплава Ni–Ti после коррозии в различных точка, наблюдается преимущественно массовое соотношение эле-

ментов приблизительно 79% Се, 10% О и 18% Cl, что в перерасчете на мольное соотношение, учитывая молярные массы элементов дает стехиометрический Се—О—Cl (32—36—32 мол. % соответственно). Кроме того, результаты данных рентгенофазового анализа подтверждают наличие сформированного оксихлоридного слоя.

Морфология образцов металлического никеля (рис. 5), выдержанного в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия, а также в расплаве, содержащем добавки хлорида церия и оксида лития, практически не претерпевает каких-либо изменений. На изображениях поверхности наблюдаются незначительные участки питтинговой коррозии, однако, в структуре поперечного сечения они отсутствуют. Т.е. введение в расплав добавок практически не влияет на деградацию никеля.

ВЫВОДЫ

1) Было исследовано коррозионное поведение никеля, а также сплавов на его основе (Ni—Cr и Ni—Ti) в солевом расплаве хлорида лития и калия, содержащем в качестве добавки от 0 до 5 мас. % оксида лития Li_2O и трихлорида церия CeCl_3 при температуре 500—700°C.

Установлено, что скорость коррозии увеличивается в следующем ряду: Ni < NiCr < NiTi.

2) Основной причиной коррозии является наличие минорных кислородосодержащих примесей (O_2) в газовой атмосфере над расплавом и/или в солевом электролите. Примеси вступают преимущественно в реакции с электроотрицательным компонентом сплава — Ti, Cr, с образованием их оксидов.

3) Введение в расплав трихлорида церия приводит к образованию на поверхности стехиометричного оксихлоридного слоя церия, что в свою очередь снижает скорость коррозии, за счет пассивации поверхности и экранирующего эффекта. При повышении температуры данный эффект наблюдается в значительно меньшей степени, что подтверждается термодинамическими расчетами.

4) Введение в расплав оксида лития с концентрацией 1 мас. % и более усиливает деградацию материала, за счет аниона O^{2-} .

5) С ростом температуры скорость коррозии значительно увеличивается, а также практически нивелируется пассивирующее влияние в системе хлорида церия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90082.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. LeBlanc D. // Nucl. Eng. 2010. **240**. № 6. P. 1644—1656.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. // Progress in Materials Science. 2018. **97**. P. 448—487.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
3. Stephen S., Bartels D.M., Was G.S. // Journal of Nuclear Materials. 2017. **493**. P. 40—52.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.042>
4. Xie Y., Zhang J. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review // Journal of Nuclear Materials. 2015. **466**. P. 85—93.
5. Kim S.-T., Jeon S.-H., Lee I.-S., Park Y.-S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel // Corrosion Science. 2010. **52**. № 6. P. 1897—1904.
6. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. // Applied Surface Science. 2018. **431**. P. 143—151.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.203>
7. Raiman S.S., Lee S. // Journal of Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523—535.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>
8. Sridharan K., Allen T.R. // Molten Salts Chemistry. 2013. P. 241—267.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3>
9. Gomez-Vidal J.C., Tirawat R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. **157**. P. 234—244.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.052>

10. Ambrosek J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems. University of Wisconsin, 2011.
11. Feng X.K., Melendres C.A. Anodic corrosion and passivation behavior of some metals in molten LiCl–KCl containing oxide ions // *J. Electrochem. Soc.* 1982. **129**. P. 1245–1249.
12. Vignarooban K., Pugazhendhi P., Tucker C., Gervasio D., Kannan A.M. Corrosion resistance of Hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications // *Sol. Energy*. 2014. **103**. P. 62–69.
13. 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>
14. Gomez-Vidal J.C.C., Fernandez A.G.G., Tirawat R., Turchi C., Huddleston W. // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2017. **166**. P. 222–233.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.019>
15. Johnson T.R., Teats F.G., Pierce R.D. A method for the purification of molten chloride salts. Argonne National Laboratory. Lemont, IL. ANL-7603, 1969.
16. Janz G.J. // *Molten Salts Handb.* 1967. P. 383–387.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
17. Shaffer J.H. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment, ORNL-4616, 1971.
18. Edeleanu C.J., Gibson J.G., Meredith E. Effects of diffusion on corrosion of metals by fused salts // *Journal of the iron- and steel institute*. 1960. **196**. № 1. P. 59–61.
19. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов: монография. Екатеринбург: УрГУ, 1991.
20. Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // *Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии*. 1987. **1**. С. 142–143.
21. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989.
22. Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солях при термической обработке // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1985. № 3. С. 14–17.
23. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. № 12. P. 105–111.
24. Пенягина О.П. Коррозионное поведение стали 12X18H10T в хлоридных и карбонатных расплавах в условиях термоциклирования // *Расплавы*. 1994. № 3. С. 71–76.
25. Смирнов М.В., Володин В.П., Озеряная И.Н. Стационарный потенциал и коррозия металлов в расплавленных солях // *Докл. АН СССР. Сер. 155*. 1964. № 2. С. 418–421.
26. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах: монография. М.: Наука, 1973.
27. Кочергин В.П. Растворение железа в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов // *Журнал прикладной химии. Сер. 29*. 1956. № 4. С. 566–569.
28. Mohanty V.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies // *Corrosion Science*. 2004. **46**. № 12. P. 2909–2924.
29. Devine T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel // *J. Electrochem. Soc.* 1979. **126**. № 3. P. 374–385.
30. Озеряная И.Н., Смирнов М.В. Особенности коррозии металлов в расплавленных галогенидах и карбонатах // *Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее*. 1973. № 1. С. 76–83.

EFFECT OF GAS AND SALT PHASE COMPOSITION ON CORROSION OF NICKEL-BASED METAL MATERIALS IN MOLTED ALKALI METAL CHLORIDES

E. A. Karfidov^{1, 2}, E. V. Nikitina^{1, 2}

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

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Taking into account the electrochemical activity of chloride salt melts, the available experimental data are analyzed and the fundamental regularities of the corrosion-electrochemical behavior of nickel-based metal materials in molten halide salt electrolytes are revealed. Special attention is paid to the relationship between the composition of materials, their properties, the quality of the interface, the characteristics and possible methods of protection against corrosion. When reprocessing spent nuclear fuel from a fast neutron reactor (SNF

FRN), LiCl–KCl melt (0.49 : 0.51) is used in an inert atmosphere, all metal materials in this salt melt are extremely susceptible to corrosion, moreover, in the process of SNF reprocessing as a liquid (melt), and the gas phase are saturated with fission products, which can act as additional oxidizers, increasing the aggressiveness of the medium. The corrosion behavior of nickel, as well as alloys based on it (Ni–Cr and Ni–Ti) in a salt melt of lithium and potassium chloride, containing as an additive from 0 to 5 wt % lithium oxide Li₂O and cerium trichloride CeCl₃. The experiments were carried out at a temperature of 500–700°C in an inert argon atmosphere for 24 h. It was found that the corrosion rate increases in the following order: Ni < NiCr < NiTi. With increasing temperature, the corrosion rate of the material increases significantly for each material studied. According to the combined data of gravimetric, X-ray microspectral, and atomic emission spectral analysis, it was established that the main cause of corrosion is the presence of oxygen-containing impurities (O₂) in the gas atmosphere above the melt and/or in the salt electrolyte. These impurities mainly react with the electronegative components of the alloy – Ti, Cr, with the formation of their oxides of non-stoichiometric composition, which is enhanced by the introduction of lithium oxide into the melt due to an increase in the concentration of the O₂-anion. The introduction of cerium trichloride into the melt leads to the formation of a stoichiometric cerium oxychloride layer on the surface, which in turn reduces the corrosion rate due to surface passivation and a shielding effect; with increasing temperature, this effect is observed to a much lesser extent.

Keywords: nickel, nichrome, corrosion, salt electrolyte, alkali metal chlorides

REFERENCES

1. LeBlanc D. // Nucl. Eng. 2010. **240**. № 6. P. 1644–1656.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. // Progress in Materials Science. 2018. **97**. P. 448–487.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
3. Stephen S., Bartels D.M., Was G.S. // Journal of Nuclear Materials. 2017. **493**. P. 40–52.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.042>
4. Xie Y., Zhang J. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review // Journal of Nuclear Materials. 2015. **466**. P. 85–93.
5. Kim S.-T., Jeon S.-H., Lee I.-S., Park Y.-S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel // Corrosion Science. 2010. **52**. № 6. P. 1897–1904.
6. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. // Applied Surface Science. 2018. **431**. P. 143–151.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.203>
7. Raiman S.S., Lee S. // Journal of Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523–535.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>
8. Sridharan K., Allen T.R. // Molten Salts Chemistry. 2013. P. 241–267.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3>
9. Gomez-Vidal J.C., Tirawat R. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. **157**. P. 234–244.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.05.052>
10. Ambrosek J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems. University of Wisconsin, 2011.
11. Feng X.K., Melendres C.A. Anodic corrosion and passivation behavior of some metals in molten LiCl–KCl containing oxide ions // J. Electrochem. Soc. 1982. **129**. P. 1245–1249.
12. Vignarooban K., Pugazhendhi P., Tucker C., Gervasio D., Kannan A.M. Corrosion resistance of Hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications // Sol. Energy. 2014. **103**. P. 62–69.
13. 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>
14. Gomez-Vidal J.C.C., Fernandez A.G.G., Tirawat R., Turchi C., Huddleston W. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. **166**. P. 222–233.
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.02.019>
15. Johnson T.R., Teats F.G., Pierce R.D. A method for the purification of molten chloride salts. Argonne National Laboratory. Lemont, IL. ANL-7603, 1969.
16. Janz G.J. // Molten Salts Handb. 1967. P. 383–387.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>

17. Shaffer J.H. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment, ORNL-4616, 1971.
18. Edeleanu C.J., Gibson J.G., Meredith E. Effects of diffusion on corrosion of metals by fused salts // Journal of the iron- and steel institute. 1960. **196**. № 1. P. 59–61.
19. Kochergin V.P. Zashchita metallov ot korrozii v ionnykh rasplavakh i rastvorakh elektrolitov: monografiya [Protection of metals from corrosion in ionic melts and electrolyte solutions: monograph]. Yekaterinburg: UrGU, 1991. [In Russian].
20. Smirnov M.V., Ozeryanaya I.N. Korroziya metallov v rasplavlennykh solevykh sredakh i zashchita ot korrozii [Corrosion of metals in molten salt media and corrosion protection] // Itogi nauki i tekhniki. Korroziya i zashchita ot korrozii. 1987. **1**. P. 142–143. [In Russian].
21. Ulig G.G., Revi R.U. Korroziya i bor'ba s ney. Vvedeniye v korroziionnyuyu nauku i tekhniku [Corrosion and its control. Introduction to corrosion science and technology]. L.: Khimiya, 1989. [In Russian].
22. Ozeryanaya I.H. Korroziya metallov v rasplavlennykh solyakh pri termicheskoy obrabotke [Corrosion of metals in molten salts during heat treatment] // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. 1985. № 3. P. 14–17. [In Russian].
23. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // Chemistry for Sustainable Development. 2004. № 12. P. 105–111.
24. Penyagina O.P. Korroziionnoye povedeniye stali 12KH18N10T v khloridnykh i karbonatnykh rasplavakh v usloviyakh termotsiklirovaniya [Corrosion behavior of steel 12Cr18Ni10Ti in chloride and carbonate melts under thermal cycling] // Rasplavy. 1994. № 3. P. 71–76. [In Russian].
25. Smirnov M.V., Volodin V.P., Ozeryanaya I.N. Statsionarnyy potentsial i korroziya metallov v rasplavlennykh solyakh [Stationary potential and corrosion of metals in molten salts] // Dokl. AN SSSR. Ser. 155. 1964. № 2. P. 418–421. [In Russian].
26. Smirnov M.V. Elektroodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh: monografiya [Electrode potentials in molten chlorides: monograph]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
27. Kochergin V.P. Rastvoreniye zheleza v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov [Dissolution of iron in molten chlorides of alkali and alkaline earth metals] // Zhurnal prikladnoy khimii. Ser.29. 1956. № 4. P. 566–569. [In Russian].
28. Mohanty B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies // Corrosion Science. 2004. **46**. № 12. P. 2909–2924.
29. Devine T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel // J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. № 3. P. 374–385.
30. Ozeryanaya I.N., Smirnov M.V. Osobennosti korrozii metallov v rasplavlennykh galogenidakh i karbonatakh [Peculiarities of corrosion of metals in molten halides and carbonates] // Vysokotemperaturnaya korroziya i metody zashchity ot neye. 1973. № 1. P. 76–83. [In Russian].