

## СОДЕРЖАНИЕ

---

Памяти Н.А. Ватолина	223
Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование кальциетермического восстановления металлов из ниобатов марганца и железа <i>С. В. Сергеева, Р. И. Гуляева, Л. Ю. Удоева, С. А. Петрова, С. Н. Тюшняков</i>	226
Синтез гибридных углеродных нанокмозитов с калиевой шпинелью $\text{KMn}_2\text{O}_4$ при низких температурах в нейтральной среде <i>В. А. Дорогова, Л. А. Елишина</i>	241
Исследование влияния природы материала катода на электродные процессы при получении металлического диспрозия в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$ <i>А. В. Новоселова, В. В. Смоленский</i>	255
Моделирование процесса самосборки металлических нанокластеров <i>А. Е. Коренченко, А. Г. Воронцов, Р. А. Окулов, Б. Р. Гельчинский</i>	266
Изотермические и политермические сечения системы $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ <i>З. Н. Вердиева, А. В. Бурчаков, А. Б. Алхасов, Н. Н. Вердиев, И. М. Кондратюк</i>	276
Коррозия меди в расплаве фторидов лития, натрия, калия, содержащем фториды актинидов либо их имитаторы <i>Э. А. Карфилов, Е. В. Никитина, Ю. П. Зайков, К. Е. Селиверстов, П. Н. Мушников</i>	291
Исследование металлургических свойств материалов, полученных при совместной утилизации красных шламов и прокатной окалины <i>Л. И. Леонтьев, Ю. А. Чесноков, И. Н. Танутров, М. Н. Свиридова, Л. А. Маршук</i>	301
Коэффициент самодиффузии жидкого магния вблизи температуры плавления <i>П. В. Котенков</i>	314
Плавкость системы $\text{K}_2\text{ZrF}_6-\text{K}_2\text{NbF}_7-\text{KF}-\text{KCl}$ <i>К. И. Трифионов, В. Е. Кротов, А. Ф. Никифоров, А. М. Кокорин</i>	321
Гельчинскому Борису Рафаиловичу – 75 лет	327
Новоселовой Алене Владимировне – 50 лет	329

---

---

## CONTENTS

---

In memory of N.A. Vatolin	223
Thermodynamic simulation and experimental investigation of calciothermal reduction of metals from manganese and iron niobates <i>S. V. Sergeeva, R. I. Gulyaeva, L. Yu. Udoeva, S. A. Petrova, S. N. Tyushnyakov</i>	226
Synthesis hybrid carbon nanocomposites with potassium spinel $\text{KMn}_2\text{O}_4$ at low temperature in neutral media <i>V. A. Dorogova, L. A. Yolshina</i>	241
The effect of the cathode material nature on electrode processes at the production of metallic dysprosium in molten $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ eutectic <i>A. V. Novoselova, V. V. Smolenski</i>	255
Modeling the process of self-assembly of metal nanoclusters <i>A. E. Korenchenko, A. G. Vorontsov, R. A. Okulov, B. R. Gelchinsky</i>	266
Isothermal and polythermal sections of the system $\text{K}^+  \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ <i>Z. N. Verdieva, A. V. Burlakov, A. B. Alkhasov, N. N. Verdiev, I. M. Kondratyuk</i>	276
Corrosion of copper in the melt of lithium, sodium, potassium fluorides containing actinide fluorides or their imitators <i>E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, Yu. P. Zaykov, K. E. Seliverstov, P. N. Mushnikov</i>	291
Investigation of the metallurgical properties of materials produced by the joint utilization of red mud and rolling dross <i>L. I. Leontiev, Yu. A. Chesnokov, I. N. Tanutrov, M. N. Sviridova, L. A. Marshuk</i>	301
Self-diffusion coefficient of liquid magnesium near the melting temperature <i>P. V. Kotenkov</i>	314
Fusibility of the $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{NbF}_7\text{-KF-KCl}$ system <i>K. I. Trifonov, V. E. Krotov, A. F. Nikiforov, A. M. Kokorin</i>	321
Anniversary of Gelchinsky Boris Rafailovich	327
Anniversary of Novoselova Alena Vladimirovna	329

---

---

## ПАМЯТИ Н.А. ВАТОЛИНА

DOI: 10.31857/S0235010622030082



**Ученый. Metallург. Человек.**  
*(Светлой памяти к 95-летию со дня рождения  
первого главного редактора журнала «Расплавы», академика РАН Н.А. Ватолина  
посвящается...)*

О.В. Поспелова  
ведущий документовед научного архива ИМЕТ УрО РАН

В ноябре прошлого года научная общественность отметила юбилей академика РАН, доктора технических наук, профессора, одного из крупнейших ученых-металлургов России, известного и выдающегося специалиста в области физической химии металлургических процессов, изучения строения, структуры и свойств жидких металлических и оксидных систем, металлургических расплавов, комплексного использования неорганического сырья – Николая Анатольевича Ватолина, которому 13 ноября 2021 г. исполнилось 95 лет со дня рождения.

Открывая страницы профессиональной биографии академика РАН Н.А. Ватолина, можно четко и с уверенностью сказать, что он был ученым яркой, наполненной и счастливой научной судьбы. Он родился 13 ноября 1926 г. в г. Свердловске в семье инженеров-строителей Уральского завода тяжелого машиностроения. Несмотря на то, что в детские годы пережил смерть отца, подростком и юношей перенес всю тяжесть военных и послевоенных лет, Н.А. Ватолин смог пройти путь от обычного уралмашев-

ского мальчишки до академика и крупного ученого мирового научного уровня. В 1949 г. после окончания металлургического факультета Уральского политехнического института им. С.М. Кирова он по распределению направляется на Уралмашзавод и начинает работать инженером-исследователем Центральной заводской лаборатории. Стремление к науке подвигло будущего академика еще во время работы на заводе к сдаче вступительных экзаменов в аспирантуру Уральского филиала Академии наук СССР. С честью и успешно выдержав экзамены, добившись через суд увольнения с завода, молодой аспирант Н.А. Ватолин в 1950 г. приходит в Институт химии и металлургии УФАН СССР (в настоящее время – Институт металлургии УрО РАН), с которым неразрывно до последних дней свяжет свою долгую трудовую жизнь и пройдет все ступени научного роста.

В 1954 г. Н.А. Ватолин защищает диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук под руководством профессора О.А. Есина – создателя уральской научной физико-химической школы. Олег Алексеевич Есин был не только учителем и другом Н.А. Ватолина, но и главным человеком в его творческой судьбе. Проникшись еще с аспирантских лет идеями своего учителя и наставника, Н.А. Ватолин выбрал предметом своих научных предпочтений изучение структуры, строения и физико-химических свойств металлургических расплавов при высоких температурах, развитие теории металлургических процессов. После защиты диссертации Н.А. Ватолин работал в должностях старшего лаборанта и младшего научного сотрудника Института металлургии УФАН СССР, в период с 1956 по 1961 г. занимал должность ученого секретаря, с 1961 по 1963 г. – старшего научного сотрудника лаборатории физической химии металлургических расплавов. На протяжении более тридцати лет, с 1963 по 1998 г. Н.А. Ватолин являлся заведующим лабораторией фазового состава – одного из ведущих научных подразделений Института металлургии УрО РАН, проводившего изучение фазовых составляющих исходного сырья и продуктов черной и цветной металлургии, участвовавшего в изучении структуры и свойств жидких металлических и шлаковых расплавов, оксидных систем. В 1967 г. Н.А. Ватолин защищает диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук, в 1969 г. утверждается в ученом звании профессора, в 1970 г. избирается членом-корреспондентом АН СССР, а в 1981 г. становится действительным членом.

Академик РАН Н.А. Ватолин, являясь на протяжении тридцати лет – с 1967 по 1998 г. бессменным директором Института металлургии УрО РАН, внес огромный и неоценимый вклад в его становление и развитие, как одного из ведущих и передовых академических учреждений России. В этот период была сформирована научная тематика лабораторий, проведен широкий круг актуальных исследований фундаментального и прикладного характера, организована систематическая подготовка молодых научных кадров, приобретено новое оборудование и построено современное здание Института, в строительство и запуск которого академик Н.А. Ватолин вложил большое количество энергии, сил и частицу своей души. Среди личных выдающихся заслуг академика РАН Н.А. Ватолина на посту директора является создание на базе Института металлургии УрО РАН отечественной научной школы “Экспериментальные и теоретические исследования структуры и физико-химических свойств металлических и оксидных расплавов”, пользующейся признанием отечественного и зарубежного научных сообществ, а также организация в 1974 г. конференции “Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов” (МиШР), руководителем и идейным вдохновителем которой он был на протяжении более сорока лет. Долгие годы академик Н.А. Ватолин был председателем Диссертационного совета при Институте металлургии УрО РАН, руководил работой Ученого совета.

Большое место в его жизни занимала научно-организационная работа и общественная деятельность. В течение многих лет академик Н.А. Ватолин являлся председателем Научного совета РАН по физико-химическим основам металлургических

процессов, председателем Объединенного ученого совета по металлургии, неорганической и физической химии УрО РАН, в период с 1983 по 1988 г. занимал пост первого заместителя председателя УНЦ и УрО АН СССР. В 1987 г. организовал издание академического журнала “Расплавы” и являлся его бессменным главным редактором, а также членом редколлегии журнала “Металлы”. Был прекрасным лектором и педагогом, являясь, около сорока лет, профессором Уральского государственного горного университета.

Академик РАН Н.А. Ватолин оставил огромное научное наследие – является автором и соавтором около 800 научных трудов, среди которых 23 монографии и более 100 авторских свидетельств и патентов. Результаты его научных исследований публиковались в ведущих отечественных и зарубежных научных журналах, научные работы получали широкое международное признание, что подтверждалось высоким индексом цитирования. Его научные идеи получали дальнейшее развитие в работах его многочисленных учеников – под руководством академика Н.А. Ватолина выполнено и защищено 29 кандидатских и 14 докторских диссертаций. За большой вклад в развитие отечественной и мировой металлургической науки, обширную научную и научно-организационную деятельность академик РАН Н.А. Ватолин удостоен многочисленных наград и почетных званий – является лауреатом Государственной премии СССР (1982), двух Государственных премий РФ (1991, 2000), премии Правительства РФ (1998), научной Демидовской премии (1997), премии им. И.П. Бардина (2007), награжден орденами Трудового Красного Знамени (1975), Ленина (1986), Почета (1997), В.И. Вернадского (2016), золотой медалью им. Н.С. Курнакова РАН (1995), золотой медалью им. С.В. Вонсовского УрО РАН (2005), носит почетное звание члена Американского металлургического общества и заслуженного Соросовского профессора.

Несмотря на то, что академическая наука понесла большую утрату и невосполнимую потерю в связи с уходом из жизни академика РАН Н.А. Ватолина Институт металлургии УрО РАН, в стенах которого прошла его творческая жизнь, сохраняет благодарную память о своем выдающемся ученом и талантливом руководителе. Накануне 95-летия со дня рождения Николая Анатольевича 12 ноября 2021 г. в Институте прошли торжественные мероприятия по случаю юбилея ученого и состоялось открытие первых экспозиций музея академика Н.А. Ватолина.

Горячо любимой металлургической науке, подготовке и воспитанию высококвалифицированных научных кадров посвятил большую часть своей сознательной жизни академик Н.А. Ватолин. Красной нитью через всю жизнь этого ученого проходил неустанный, каждодневный самоотверженный труд и исключительная добросовестность в работе, неподдельный интерес к науке, пытливость, жажда научного знания, поиска и творческих открытий. Неиссякаемая работоспособность, внутренняя организованность, непреклонность и настойчивость в достижении целей явились залогом его научных побед и высот. Н.А. Ватолин старался прожить жизнь насыщенно и полно, был всесторонне развитым и увлеченным человеком. Он не любил отдыхать в привычном смысле этого слова. Для него отдыхом была смена видов деятельности. Любил пешие и лыжные прогулки, участвовал в туристических походах и увлекался сплавами по рекам России (особенно любил Южный Урал и Башкирию), читал произведения русской классической литературы. Сколько бы ни было сказано слов об этом выдающемся ученом и удивительном человеке, перед глазами всех тех, кто его знал, имел честь быть его другом, коллегой, учеником всегда будет стоять образ человека высокой культуры и профессионализма, природного ума и блестящей эрудиции, невероятной силы духа, стремления и воли, отличавшегося доброжелательностью, скромностью, честностью и порядочностью, чуткостью и отзывчивостью, а главное, редчайшей ныне подлинной интеллигентностью. Именно таким академик РАН Н.А. Ватолин останется и должен остаться в памяти навсегда...

УДК 669.293:621.762.242

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ  
ИЗ НИОБАТОВ МАРГАНЦА И ЖЕЛЕЗА**

© 2022 г. С. В. Сергеева<sup>а</sup>, \*, Р. И. Гуляева<sup>а</sup>, \*\*, Л. Ю. Удоева<sup>а</sup>,  
С. А. Петрова<sup>а</sup>, С. Н. Тюшняков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: lazarevasv@mail.ru

\*\*e-mail: gulroza@mail.ru

Поступила в редакцию 21.12.2021 г.

После доработки 19.01.2022 г.

Принята к публикации 21.01.2022 г.

Представлены результаты изучения кальциетермического восстановления металлов из ниобатов марганца ( $MnNb_2O_6$ ) и железа ( $FeNb_2O_6$ ), являющихся аналогами природного минерала колумбита ( $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ ), содержащегося в редкометалльных рудах промышленного значения. Методами термодинамического моделирования с использованием программы HSC Chemistry рассчитаны величины изменения свободной энергии Гиббса, констант равновесия и тепловых эффектов реакций взаимодействия  $MnNb_2O_6$ ,  $FeNb_2O_6$  и  $Nb_2O_5$  с кальцием, показавшие высокую вероятность образования, как ниобия, так и его сплавов с железом или марганцем. Оценены изменения равновесных фазовых составов продуктов взаимодействия оксидов с кальцием в зависимости от температуры (в интервале 1000–2500°C) и соотношений реагентов. Согласно расчетам адиабатической температуры и удельного теплового эффекта, восстановление металлов из  $FeNb_2O_6$  осуществимо в условиях “внепечного” процесса, а из  $MnNb_2O_6$  – потребует предварительного разогрева шихты до 600–800°C. Экспериментально в условиях непрерывного нагрева до 1200°C методами совмещенной термогравиметрии и дифференциально-термического анализа установлены температуры термических эффектов, связанных с превращениями реагентов и формированием фаз в продуктах взаимодействия. Выявлено, что полное восстановление ниобатов марганца и железа происходит при участии расплавленного кальция и при мольном соотношении ниобат/кальций, равном 6, с образованием, как металлического ниобия, так и его интерметаллидов –  $NbMn_2$  или  $FeNb$  соответственно. При избытке восстановителя твердофазные продукты затрудняют диффузию расплава кальция к реакционной поверхности, что тормозит завершение процесса и способствует развитию вторичных взаимодействий между промежуточными оксидами ( $NbO$ ,  $Mn_{0,95}O$ ,  $Mn_{2,907}O_4$ ) и оксидом кальция. Для завершения процесса восстановления требуется повышение температуры, либо продолжительность нагрева.

*Ключевые слова:* ниобаты марганца и железа, расплавленный кальций, металлотермия, восстановление

DOI: 10.31857/S0235010622030094

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокотемпературным свойствам (температура плавления 2468°C, кипения – 4742°C), включая жаростойкость в окислительных средах, в сочетании с относительно низкой для тугоплавких металлов плотностью, ниобий широко используется в

химическом аппаратостроении, атомной энергетике, космической технике, радиоэлектронике и пр. [1]. Одним из основных способов производства чистого металла является восстановление ниобия кальцием [2, 3], алюминием [4–7], магнием [8, 9] или их комбинацией из пентаоксида. Порошки ниобия высокой чистоты можно получить восстановлением из  $K_2NbF_7$  жидким натрием в растворах солей [10] или из  $Nb_2O_5$  парами магния или газообразной смесью  $Mg + H_2$  [11, 12]. Авторы работы [13] предлагают использовать кальциетермическое восстановление ниобия из гидроксида в расплавленном  $CaCl_2$ . Для производства тонкодисперсных порошков Ta и Nb из  $Ta_2O_5$  и  $Nb_2O_5$  [14, 15] также рассматривается возможность применения кальция в расплаве  $CaCl_2$ . В статье [16] рассмотрен механизм данных процессов, основанный на так называемых электронно-опосредованных реакциях, в которых перенос электронов между центрами электрохимического окисления и восстановления может происходить без физического контакта между реагентами.

Взросшее внимание к методам кальциетермического получения редких металлов связано с увеличением их потребления. Большинство материалов для микроэлектроники и вычислительной техники содержат интерметаллиды, для получения которых кальциетермический метод [17–19] является наиболее эффективным. Кальций как восстановитель обладает высоким сродством к кислороду, относительно низкой растворимостью во многих редких металлах, а также меньшей, чем магний, пирофорностью. К недостаткам кальция можно отнести его высокую стоимость, трудность его использования и хранения вследствие его высокой реакционной способности.

Металлотермия ниобия широко освещена в литературе, но касается в основном его получения из пентаоксида. Представляет интерес изучение процесса восстановления ниобия из сложных оксидов – ниобатов железа  $FeNb_2O_6$  и марганца  $MnNb_2O_6$ , которые являются основными фазовыми составляющими природных минералов колумбита и танталита  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$ , содержащихся в редкометалльных рудах и имеющих промышленное значение. Ранее [20] были исследованы фазовые превращения при взаимодействии ниобата железа  $FeNb_2O_6$  с алюминием в зависимости от расхода восстановителя. Кальциетермическое восстановление металлов из ниобатов железа и марганца практически не изучено.

Цель данной работы – теоретическое и экспериментальное обоснование возможности и условий кальциетермического восстановления металлов из синтетических оксидов  $MnNb_2O_6$  и  $FeNb_2O_6$ , определение фазового состава и термодинамических характеристик продуктов взаимодействия методами термодинамического моделирования и термического анализа.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Термодинамический анализ взаимодействий в системах  $FeNb_2O_6-Ca$  и  $MnNb_2O_6-Ca$  выполнен с помощью пакета прикладных программ HSC Chemistry 6.12 (Outotec) [21]. Для расчета изменения свободной энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) и констант равновесия ( $\lg K$ ) отдельных реакций оксидов с кальцием в интервале 1000–3000°C использовали функциональный модуль “Уравнения реакций (Reaction Equations)”, для определения вещественного состава продуктов восстановления в интервале 1000–3000°C – модуль “Равновесные составы (Equilibrium Composition)”, для расчета зависимости адиабатической температуры ( $T_{ад}$ ), а также изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) процесса от состава продуктов и температуры шихты – модуль “Тепловые и материальные балансы (Heat and Material Balances)”. Базу данных HSC Chemistry 6.12 (Outotec) дополнили отсутствующими термодинамическими характеристиками соединений  $MnNb_2O_6$ ,  $FeNb_2O_6$ ,  $NbFe$  и  $NbMn_2$ , сведения о которых получили расчетным путем, либо заимствовали из литературных источников [20, 22–25].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  синтезирован последовательным нагревом спрессованной порошкообразной смеси  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ч. д. а.) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (х. ч.) при  $900^\circ\text{C}$  в течение 2 ч и при  $1200^\circ\text{C}$  в течение 24 ч в токе гелия (99.995% He). Полученный образец  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  имел кристаллическую решетку орторомбической сингонии (пространственная группа  $Pbcn(60)$ ) с параметрами элементарной ячейки (ПЭЯ)  $a = 14.2662(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7341(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.0497(1) \text{ \AA}$ ,  $V = 413.08(1) \text{ \AA}^3$ , близкими к справочным данным (PDF 04-014-2991 [26]). Для соединения  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  известны две модификации: низкотемпературная – орторомбическая со структурой колумбита и высокотемпературная – тетрагональная со структурой трирутила. По сведениям [25], температура структурного перехода составила  $1357^\circ\text{C}$ , а плавления –  $1420^\circ\text{C}$ .

Ниобат марганца  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  получен спеканием спрессованной (100 МПа) порошковой смеси  $\text{MnO}$  (х. ч.) и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (х. ч.) стехиометрического состава при  $1100^\circ\text{C}$  в течение 4 ч в потоке гелия. Синтетический образец  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  имел аналогичную  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  кристаллическую решетку орторомбической сингонии со значениями ПЭЯ:  $a = 14.4392(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.7661(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.0854(1) \text{ \AA}$  и  $V = 423.43(1) \text{ \AA}^3$ . Температура плавления полученного ниобата марганца –  $1494^\circ\text{C}$  [22].

В экспериментах использовали измельченные образцы ниобатов крупностью менее 0.1 мм и крупку металлического кальция с размером частиц менее 1 мм. Исследования взаимодействий синтезированных оксидов с металлическим кальцием в условиях непрерывного нагрева проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 449 F3 *Jupiter* с применением метода совмещенной термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА). Навески (59.5–65.1 мг) уплотненной смеси реагентов (шихты) помещали в алуновы тигли с крышками, нагревали от 30 до  $1200^\circ\text{C}$  и затем охлаждали до  $500^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$  в потоке ( $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) аргона (99.995%). Погрешность измерений массы составляла  $\pm 0.01$  мг, температуры –  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

Фазовый состав продуктов взаимодействия  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  с металлическим кальцием определяли методом рентгеновской порошковой дифракции (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$  излучение, позиционно-чувствительный детектор VANTEC-1,  $\beta$ -фильтр, геометрия Bragg–Brentano). Для анализа порошки материалов наносили в виде спиртовой суспензии на бесфоновую подложку из монокристаллического кремния. Идентифицировали фазы по базе данных ICDD PDF-4 [26]. Количественный фазовый анализ и уточнение структуры проводили по методу Rietveld [27] с использованием программного комплекса TOPAS [28].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены значения энергии Гиббса для реакций взаимодействия оксидов  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  с кальцием, рассчитанные на атом кислорода в соответствующих соединениях, что позволяет сопоставить их реакционную способность. Судя по величинам  $-\Delta G$ , в интервале  $1000$ – $2500^\circ\text{C}$  взаимодействия сложных оксидов – ниобатов марганца, железа и пентаоксида ниобия с кальцием характеризуются близкими значениями энергии Гиббса и высокой вероятностью восстановления до металлов (реакции (1)–(3)) или интерметаллидов, как в реакциях (4)–(6). Это подтверждают и результаты расчета констант равновесия реакций (1)–(6), температурные зависимости которых в координатах  $\lg K - 1/T$  лежат в довольно узкой области значений и изменяются симбатно (рис. 1а). С увеличением температуры в интервале  $1000$ – $2500^\circ\text{C}$  величина констант равновесия снижается, что характерно для экзотермических процессов.

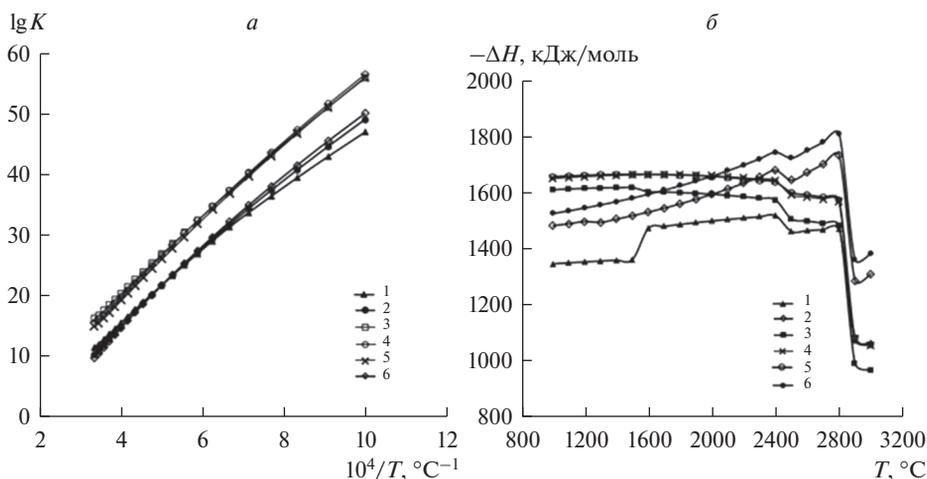
На кривых зависимости  $(-\Delta H)$  от  $T$  (рис. 1б) видно, что с ростом температуры в интервале  $1000$ – $3000^\circ\text{C}$  теплота реакций восстановления Nb из  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  слабо

**Таблица 1.** Изменение свободной энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ) реакций кальциетермического восстановления металлов из  $Nb_2O_5$ ,  $MnNb_2O_6$  и  $FeNb_2O_6$  в интервале 1000–2500°C

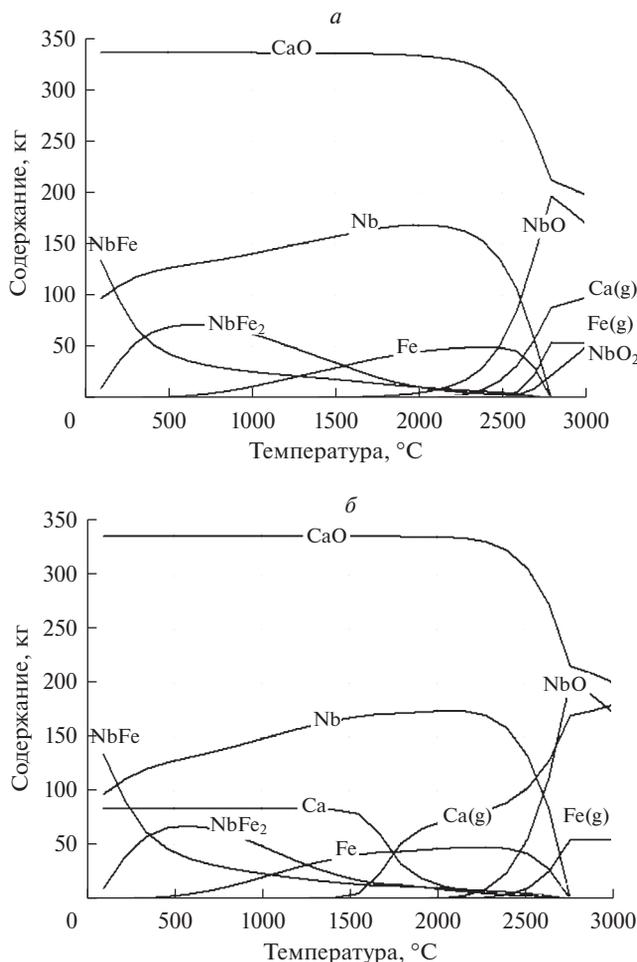
№ реакции	Уравнение реакции	Изменение энергии Гиббса ( $-\Delta G$ ), кДж/г-ат. О			
		1000°C	1500°C	2000°C	2500°C
(1)	$Nb_2O_5 + 5Ca = 2Nb + 5CaO$	230.6	214.6	191.6	167.2
(2)	$MnNb_2O_6 + 6Ca = 2Nb + Mn + 6CaO$	200.5	181.2	159.3	134.1
(3)	$FeNb_2O_6 + 6Ca = 2Nb + Fe + 6CaO$	228.5	212.5	197.1	182.5
(4)	$FeNb_2O_6 + 6Ca = 1.5Nb + 0.5NbFe_2 + 6CaO$	231.3	213.6	195.5	178.0
(5)	$FeNb_2O_6 + 6Ca = Nb + NbFe + 6CaO$	228.9	210.0	191.0	172.6
(6)	$MnNb_2O_6 + 6Ca = 1.5Nb + 0.5NbMn_2 + 6CaO$	204.7	183.6	159.5	132.0

возрастает, а реакций (3)–(5) с  $FeNb_2O_6$  – почти не меняется как при образовании Nb и Fe, так и интерметаллидов NbFe или NbFe<sub>2</sub>. Участие в процессе не только ниобия, но и переходных металлов (Fe, Mn), дает больший тепловой эффект, чем восстановление ниобия из  $Nb_2O_5$ , причем влияние железа выражено в большей степени, чем марганца. В области температур плавления Nb и CaO (2899°C) на всех кривых зависимости ( $-\Delta H$ ) от  $T$  наблюдается закономерное снижение теплового эффекта реакций. К ним добавляются слабые перегибы в области плавления Mn (1246°C) при восстановлении  $MnNb_2O_6$  (реакция (2)) и плавления Fe (1538°C) по реакции (3). Следует отметить, что на величину теплоты реакций (4)–(6), протекающих с образованием интерметаллидов, расход тепла на их плавление влияет незначительно.

Расчет равновесных составов продуктов восстановления  $FeNb_2O_6$  и  $MnNb_2O_6$  при стехиометрических расходах кальция и его 35%-ном избытке (6.0 и 8.1 моль на 1 моль ниобата соответственно) указывает на преимущественное образование интерметаллидов по мере снижения температуры процесса (рис. 2). Выше 1300–1400°C в твердых



**Рис. 1.** Зависимости константы равновесия (а) и теплового эффекта (б) реакций кальциетермического восстановления металлов из  $Nb_2O_5$ ,  $MnNb_2O_6$  и  $FeNb_2O_6$  от температуры. Нумерация кривых соответствует реакциям в табл. 1.



**Рис. 2.** Температурные зависимости равновесных составов продуктов взаимодействия  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (а, б) и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  (в, г) с различным количеством кальция: а, в – со стехиометрически необходимым (6 моль); б, г – с 35% избытком (8.1 моль).

продуктах взаимодействия смесей  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  с 6 молями Ca могут присутствовать NbO и  $\text{NbO}_2$ , образующиеся в результате обратной реакции ниобия с оксидом кальция. При расходах восстановителя на 35% больше стехиометрически необходимого для полного восстановления ниобатов обратные процессы возможны при более высокой температуре (выше  $2000^\circ\text{C}$ ). Избыточный кальций выше  $1000^\circ\text{C}$  начинает заметно сублимировать.

Для успешного течения металлотермического процесса необходима определенная разность теплот образования исходного оксида и оксида металла-восстановителя, т.е. определенный тепловой эффект реакции восстановления. Этого тепла должно быть достаточно для плавления компонентов исходной смеси (шихты) и продуктов взаимодействия – получаемого металла или сплава и оксида металла-восстановителя. Термичность процесса характеризует удельный тепловой эффект взаимодействия –

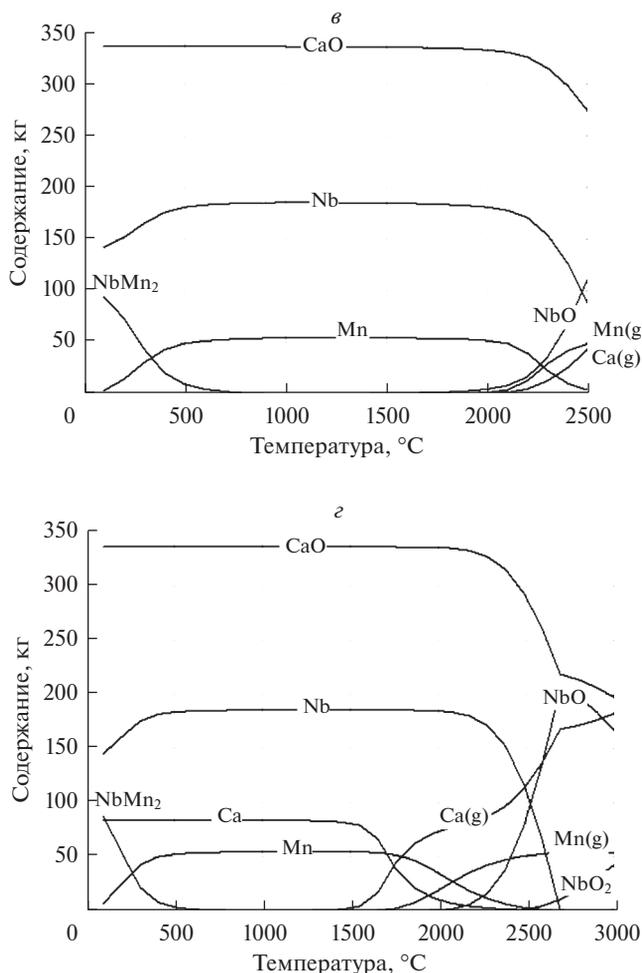


Рис. 2. Окончание.

количество выделяемого тепла на единицу массы шихты. По результатам расчетов теплового баланса в реагирующих системах  $\text{FeNb}_2\text{O}_6\text{--Ca}$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6\text{--Ca}$  определен удельный тепловой эффект процесса кальциетермического восстановления металлов из  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  как разность суммарной энтальпии исходных и суммарной энтальпии полученных веществ в продуктах взаимодействия, приведенная к единице массы исходной смеси реагентов. Если разность равна нулю, то процесс находится в состоянии теплового баланса, а температуры исходных веществ –  $T_{\text{ш}}$  (25–1000°C) и продуктов взаимодействия будут такими, как были приняты в расчете. В рассмотренных системах получены отрицательные значения удельных тепловых эффектов (табл. 2), что указывает на наличие в системе избыточного тепла, а значит, продукты восстановления будут разогреты до температур гораздо выше принятых в расчетах.

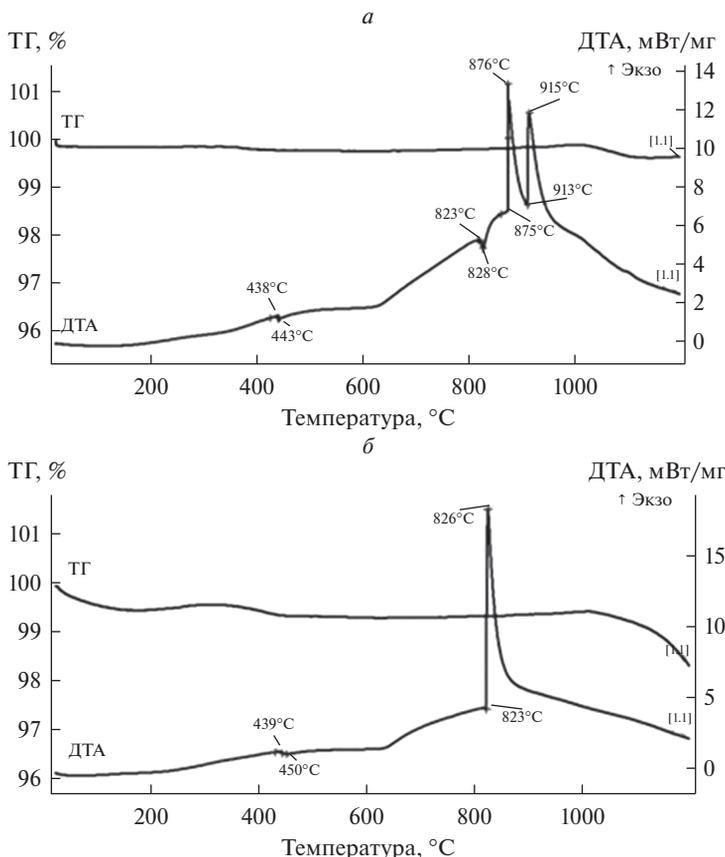
В табл. 2 представлены результаты расчета адиабатической (равновесной) температуры продуктов взаимодействия без учета возможных тепловых потерь. Анализ данных показал, что равновесная температура  $T_{\text{ад}}$  процесса восстановления  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  до-

**Таблица 2.** Расчет адиабатической температуры ( $T_{ад}$ ) и удельного теплового эффекта ( $-\Delta H_{уд}$ ) процессов восстановления  $FeNb_2O_6$  и  $MnNb_2O_6$  кальцием до образующихся при 1000 и 1500°C продуктов различного равновесного состава

Состав и температура шихты		Равновесный состав продуктов при температуре			
		1000°C		1500°C	
Состав, моль	$T_{ш}$ , °C	$-\Delta H_{уд}$ , кДж/кг шихты	$T_{ад}$ , °C	$-\Delta H_{уд}$ , кДж/кг шихты	$T_{ад}$ , °C
1FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 6Ca	25	2057.4	2898.9	1671.8	2898.9
	200	2163.3	2898.9	1774.0	2898.9
	400	2296.5	2898.9	1907.1	2898.9
	600	2449.7	2944.6	2060.3	2898.9
	800	2606.3	3086.8	2216.9	3035.3
	1000	2847.9	3305.3	2458.5	3254.8
1FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 8.1Ca	25	1653.0	2898.9	1238.8	2897.4
	200	1760.1	2898.9	1350.2	2898.9
	400	1895.4	2898.9	1485.5	2898.9
	600	2053.2	2898.9	1655.5	2898.9
	800	2214.4	2898.9	1804.5	2898.9
	1000	2475.7	3047.1	2065.3	2988.3
1MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 6Ca	25	1729.6	2898.8	1320.1	2898.8
	200	1838.8	2898.8	1436.1	2898.8
	400	1979.1	2898.8	1576.3	2898.8
	600	2142.0	2898.8	1738.8	2898.8
	800	2312.4	2898.8	1909.6	2898.8
	1000	2573.6	2985.5	2170.9	2982.3
1MnNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub> + 8.1Ca	25	1375.0	2581.2	958.4	2565.4
	200	1486.3	2710.8	1068.9	2898.8
	400	1627.4	2874.9	1210.0	2898.8
	600	1793.6	2898.8	1376.2	2898.8
	800	1967.4	2898.8	1549.9	2898.8
	1000	2245.8	2898.9	1828.4	2898.8

стигает 2899°C и не зависит от исходной температуры шихты при стехиометрическом расходе кальция и с избытком восстановителя в интервалах 25–400 и 25–800°C, соответственно. Для  $MnNb_2O_6$  в первом случае постоянство равновесной температуры отмечено до 800°C, а во втором – от 400 до 1000°C. Очевидно, нагрев исходных компонентов до указанных температур компенсирует расходы тепла на эндотермические обратные реакции между оксидом кальция и восстановленными металлами, а при более высокой температуре шихты – позволяет их превысить. Избыток кальция в смеси с ниобатами ведет к дополнительным расходам на нагрев и испарение “лишнего” восстановителя, постоянство равновесной температуры сохраняется и при более высоких температурах шихты.

Отметим, что в целом, энергетика изучаемых процессов позволяет рассчитывать на самопроизвольное течение кальциетермического восстановления металлов из  $FeNb_2O_6$  и  $MnNb_2O_6$ , поскольку равновесные температуры отвечают условию реали-



**Рис. 3.** Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДТА) при нагреве смеси  $MnNb_2O_6$  с кальцием со скоростью  $20^\circ C/мин$  в потоке аргона при мольных отношениях  $MnNb_2O_6/Ca$ : *a* – 6.0; *б* – 8.1.

зации металлотермических реакций: температура продуктов должна быть выше температуры плавления образующегося металла или сплава на  $200–250^\circ C$  [29]. Согласно расчетам, восстановление металлов из  $FeNb_2O_6$  при стехиометрических расходах кальция осуществимо при комнатной температуре, а из  $MnNb_2O_6$  – потребует предварительного разогрева шихты до  $600–800^\circ C$ .

Результаты термического анализа смеси  $1MnNb_2O_6 + 6Ca$  показали (рис. 3*a*), что на линии ДТА, кроме эндотермических эффектов при  $438$  и  $823^\circ C$ , относящихся к фазовым переходам металлического кальция, имеются выраженные экзотермические эффекты с началом при  $875^\circ C$  и максимумами при  $876$  и  $915^\circ C$ . Температура плавления кальция несколько ниже табличных значений [30] за счет содержания в нем примесей. Наличие на линии ДТА двух экзотермических эффектов свидетельствует о течении процесса восстановления ниобата марганца через образование промежуточных фаз, таких как  $MnTaO_4$ . С другой стороны, активное начало взаимодействия расплавленного кальция с  $MnNb_2O_6$  приводит к образованию твердых продуктов, которые могут препятствовать дальнейшему развитию процесса. С повышением температуры диффузия кальция через слой образовавшихся продуктов инициирует появление нового экзотермического пика. При охлаждении образца тепловых эффектов не выявлено.

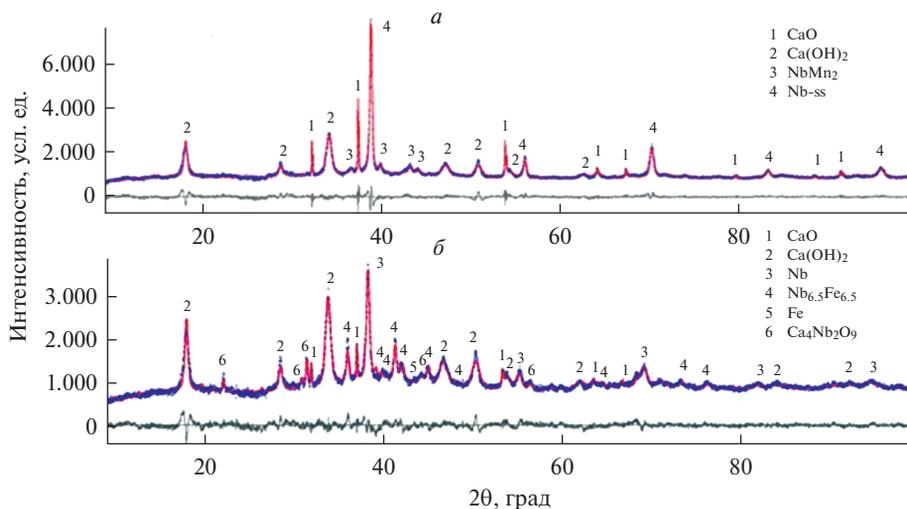


Рис. 4. Диффрактограммы продуктов нагрева  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  (а) и  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  (б) со стехиометрическим количеством Са до  $1200^\circ\text{C}$  со скоростью  $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Нагрев смеси до  $1000^\circ\text{C}$  сопровождается незначительными изменениями массы, дальнейшее повышение температуры ведет к ее убыли на  $0.21\%$  за счет испарения кальция и разложения примесных соединений, вероятно, гидридов [31].

Увеличение расхода восстановителя до содержания 8.1 моль на 1 моль  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  снижает температуру начала взаимодействия реагентов до  $823^\circ\text{C}$ , что совпадает с температурой плавления кальция (рис. 3б). Процесс восстановления идет активно в одну стадию и сопровождается экзотермическим эффектом с максимумом при  $826^\circ\text{C}$ . Заметно уменьшение массы смеси, которое составляет  $0.65\%$  от исходной при нагреве до  $500^\circ\text{C}$  и около  $1.7\%$  при  $1200^\circ\text{C}$ . В области  $200\text{--}300^\circ\text{C}$  наблюдается небольшая прибыль массы за счет следовых примесей кислорода и воды в используемом аргоне. Непрореагировавший кальций выше  $1000^\circ\text{C}$  начинает испаряться.

Продукты нагрева смеси  $\text{MnNb}_2\text{O}_6 + 6\text{Ca}$  до  $1200^\circ\text{C}$  по данным РФА (рис. 4, табл. 3) представлены твердым раствором на основе Nb-ss, интерметаллидом  $\text{NbMn}_2$  и оксидной фазой – CaO, что соответствует реакции (6) в табл. 1. Твердый раствор на основе Nb-ss, скорее всего, содержит Mn, растворимость которого в ниобии при  $1200^\circ\text{C}$  составляет около 10 ат. % [32], и, возможно, кислород [33]. Кальций в ниобии практически не растворим. С повышением расхода кальция в продукте восстановления смеси  $\text{MnNb}_2\text{O}_6 + 8.1\text{Ca}$  дополнительно появляются небольшие количества металлического Mn и промежуточных оксидов  $\text{Mn}_{0.95}\text{O}$ ,  $\text{Mn}_{2.907}\text{O}_4$ , NbO,  $\text{CaNb}_{0.08}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_3$  (табл. 3). При избытке кальция, согласно расчетам равновесных температур, термичность шихты снижается, и образовавшийся слой твердых продуктов вызывает диффузионные затруднения для завершения процесса восстановления промежуточных оксидов марганца и ниобия. Присутствие в продуктах нагрева соединения  $\text{CaNb}_{0.08}\text{Mn}_{0.92}\text{O}_3$  является результатом вторичных реакций между низшими оксидами и CaO. Очевидно, для полного восстановления металлов из ниобата Mn необходимы более высокие температуры и/или более продолжительный нагрев.

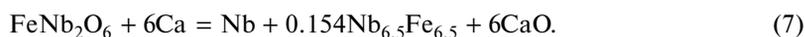
При нагреве смеси  $\text{FeNb}_2\text{O}_6 + 6\text{Ca}$  линия ДТА также характеризуется (рис. 5) наличием выраженного экзотермического эффекта с началом/максимумом при  $874/876^\circ\text{C}$ ,

**Таблица 3.** Фазовый состав продуктов, образовавшихся при взаимодействии  $MnNb_2O_6$  и  $FeNb_2O_6$  с кальцием при нагреве до  $1200^\circ C$  со скоростью  $20^\circ C/мин$

№	Фаза	Фазовый состав продуктов (мас. %) при соотношении реагентов			
		$MnNb_2O_6 + 6Ca$ , моль	$MnNb_2O_6 + 8.1Ca$ , моль	$FeNb_2O_6 + 6Ca$ , моль	$FeNb_2O_6 + 8.1Ca$ , моль
1, 2*	CaO	58	65	62	73
3	NbMn <sub>2</sub>	18	9	–	–
4	Nb-ss	24	20	12	11
4	Mn	–	1.6	–	–
5	Mn <sub>0.95</sub> O	–	2	–	–
6	Mn <sub>2.907</sub> O <sub>4</sub>	–	1	–	–
7	NbO	–	1	–	–
8	CaNb <sub>0.08</sub> Mn <sub>0.92</sub> O <sub>3</sub>	–	0.4	–	–
9	Nb <sub>6.5</sub> Fe <sub>6.5</sub>	–	–	16	12
10	Fe	–	–	1	–
12	Ca <sub>4</sub> Nb <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	–	–	9	–
13	FeNb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	–	–	–	2
14	Ca <sub>2.67</sub> Nb <sub>1.33</sub> O <sub>6</sub>	–	–	–	1
15	Nb <sub>0.67</sub> Fe <sub>0.33</sub> O <sub>2</sub>	–	–	–	1

2\* – Ca(OH)<sub>2</sub> в пересчете на CaO.

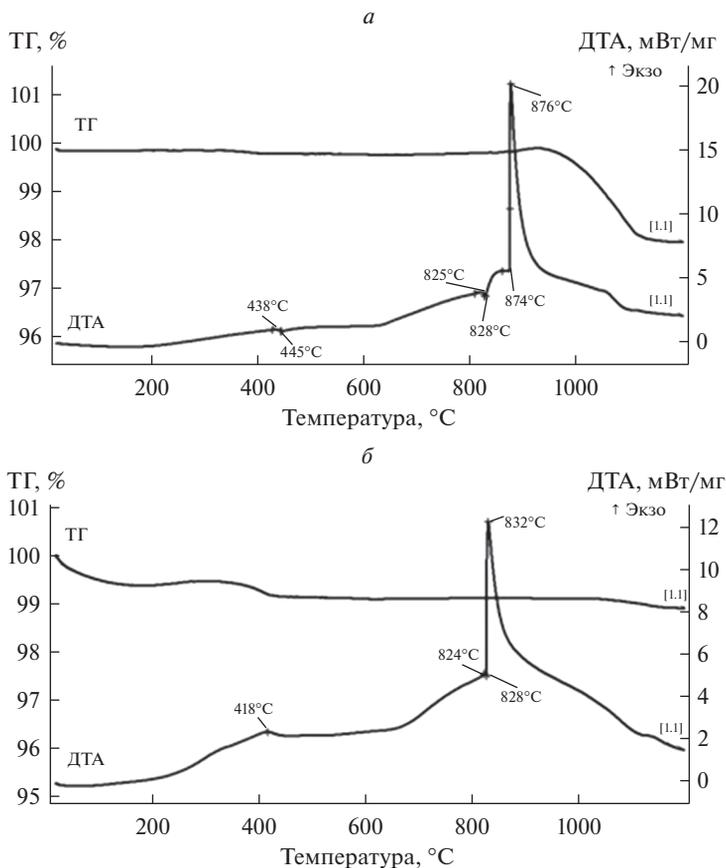
связанного с процессами восстановления. Выше  $920^\circ C$  значительное выделение тепла ведет к разогреву образца и частичному испарению кальция, что отражается на кривой ТГ снижением массы. В результате взаимодействие  $FeNb_2O_6$  с кальцием приводит к формированию металлических фаз: Nb, Nb<sub>6.5</sub>Fe<sub>6.5</sub> и небольшого количества Fe (табл. 3). Таким образом, процесс кальциетермического восстановления металлов из ниобата железа протекает по следующей реакции:



Идентифицированный в продукте взаимодействия интерметаллид Nb<sub>6.5</sub>Fe<sub>6.5</sub>, согласно диаграмме состояния [34], имеет температуру плавления выше  $1600^\circ C$  и образует с ниобием эвтектику, плавящуюся при  $1400^\circ C$ . Наряду с оксидом кальция обнаружен Ca<sub>4</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>9</sub> – продукт вторичного взаимодействия CaO и Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Нагрев  $FeNb_2O_5$  с 35%-ным избытком кальция протекает аналогично  $MnNb_2O_5$ , и ведет к смещению начала процесса восстановления в область более низких температур, что подтверждает присутствие на линии ДТА экзоэффекта при  $828/832^\circ C$  (рис. 5). Восстановление металлов с появлением в системе расплавленного кальция протекает интенсивно. Как и в случае с  $MnNb_2O_6$ , в продуктах нагрева, кроме ожидаемых соединений, выявлены незначительные количества исходного соединения  $FeNb_2O_6$  и оксидов Ca<sub>2.67</sub>Nb<sub>1.33</sub>O<sub>6</sub>, Nb<sub>0.67</sub>Fe<sub>0.33</sub>O<sub>2</sub> – продуктов вторичных реакций между промежуточными фазами и CaO.

В целом при неизотермическом нагреве до  $1200^\circ C$  кальциетермическое восстановление металлов из ниобатов марганца и железа протекает достаточно полно. Взаимодействие реагентов идет с участием расплавленного кальция, температуры начала реакций лежат в области температурного диапазона образования твердых продуктов – ниобия, интерметаллидов Nb<sub>6.5</sub>Fe<sub>6</sub> или NbMn<sub>2</sub> и оксида кальция. Температуры начала взаимодействия оксидов с алюминием практически не различаются, что связано с



**Рис. 5.** Изменение массы (ТГ) и теплового потока (ДТА) при нагревании со скоростью 20°C/мин в потоке аргона смеси  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  с кальцием при мольных отношениях  $\text{FeNb}_2\text{O}_6/\text{Ca}$ : а – 6.0; б – 8.1.

одинаковой структурой и близкими свойствами ниобатов марганца и железа. При 35%-ном избытке кальция формирование диффузионного барьера из продуктов взаимодействия создает затруднения для завершения процесса восстановления и способствует образованию соединений типа  $\text{Ca}_{2.67}\text{Nb}_{1.33}\text{O}_6$ ,  $\text{Nb}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_2$  либо  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  в результате вторичных реакций между низшими оксидами ниобия и CaO. Для удаления оксида кальция и отделения его от металлической фазы может быть использована методика выщелачивания, основанная на растворении CaO путем гидрохимической обработки порошкового продукта слабым раствором кислот.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Расчет изменения свободной энергии Гиббса, констант равновесия и величин тепловых эффектов реакций взаимодействия  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с кальцием показал высокую термодинамическую вероятность образования, как ниобия, так и его сплавов с железом или марганцем. Равновесные температуры продуктов кальциетермического восстановления металлов из  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  и  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  имеют близкие значения (2898.9 и 2898.8°C), превышающие температуры плавления исходных и образующихся

соединений, что отвечает условиям реализации металлотермического процесса и способствует выделению металлов. Судя по величине удельного теплового эффекта, при стехиометрических расходах кальция высока вероятность восстановления металлов из  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  в режиме “внепечной” плавки, а из  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  – только при условии предварительного разогрева шихты до 600–800°C.

Экспериментально установлено, что при непрерывном нагреве  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  со стехиометрическим количеством кальция до 1200°C образуются металлический ниобий, интерметаллид  $\text{NbMn}_2$  и оксид кальция. Взаимодействие  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  с кальцием также сопровождается формированием ниобия и интерметаллида  $\text{Nb}_{6,5}\text{Fe}_{6,5}$ . При 35%-ном избытке восстановителя твердофазные продукты затрудняют диффузию расплава кальция к реакционной поверхности, что тормозит завершение процесса и способствует развитию вторичных взаимодействий между промежуточными продуктами восстановления ( $\text{NbO}$ ,  $\text{Mn}_{0,95}\text{O}$ ,  $\text{Mn}_{2,907}\text{O}_4$ ) и оксидом кальция с образованием соединений типа  $\text{Ca}_{2,67}\text{Nb}_{1,33}\text{O}_6$ ,  $\text{Nb}_{0,67}\text{Fe}_{0,33}\text{O}_2$ , либо  $\text{Ca}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$ . Для полного восстановления металлов из ниобатов Fe и Mn, очевидно, необходим нагрев до более высокой температуры и увеличение продолжительности процесса. Продукты гетерофазного восстановления могут быть разделены без предварительного расплавления гидрохимическими методами.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ\_мк № 18-29-24051) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L. Issues and challenges in the preparation of niobium for strategic applications // *Int. J. Chem. Stud.* 2013. **1**. № 2. P. 86–89.
2. Guptha C.K., Jena P.K. Preparation of niobium (columbium) pentoxide // *Trans. TME-AIME.* 1964. **230**. P. 1433–1438.
3. Sehra J.C., Bose D.K., Jena P.K. Preparation of niobium and tantalum metal powders by calciothermic reduction of their pentoxides // *Trans. Ind. Inst. Metals.* 1968. **21**. № 1. P. 21–23.
4. Mendes M.W.D., Santos A.C.P., Medeiros F.F.P., Alves C., Da Silva A.G.P., Gomes U.U. Aluminothermic reduction of niobium pentoxide in a hydrogen plasma furnace // *Mater. Sci. Forum.* 2006. **514–516**. P. 599–603.
5. Nunes C.A., Pinatti D.G., Robin A. Nb–Ta alloys by aluminothermic reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$  mixtures and electron beam melting // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. **17**. № 4. P. 305–314.
6. Lazzari C.P.D., Cintho O.M., Capocchi J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  with aluminium // *ISIJ Int.* 2005. **45**. № 1. P. 19–22.
7. Осинкина Т.В., Красиков С.А., Жилина Е.М., Агафонов С.Н., Ведмидь Л.Б., Жидовинова С.В. Влияние ниобия и тантала на особенности фазообразования при металлотермическом взаимодействии алюминия с диоксидом титана // *Расплавы.* 2018. № 5. С. 554–561.
8. Toru H., Okabe T.H., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by preform reduction process using various fluxes and alloy reductant // *ISIJ Int.* 2004. **44**. № 2. P. 285–293.
9. Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L. Preparation of niobium metal powder by two stage magnesium vapor reduction of niobium pentoxide // *J. Metallurgy.* 2013. **2013**. P. 1–6.
10. Izumi T. Processing of metallic material prospect to the next generation. Powder production prospect of tantalum and niobium // *Kinzoku (Met. Sci. Technol.)* 1999. **69**. № 10. P. 875–880.
11. Park I., Okabe T.H., Waseda Y., Yu H.S., Lee O.Y. Semi-continuous production of niobium powder by magnesiothermic reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *Mater. Trans.* 2001. **42**. № 5. P. 850–855.
12. Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by magnesiothermic reduction of feed preform // *ISIJ Int.* 2003. **43**. № 12. P. 1882–1889.
13. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. **78**. P. 101–109.
14. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. **66**. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
15. Suzuki R.O., Aizawa M., Ono K. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. № 1–2. P. 173–182. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00116-4)
16. Okabe T.H., Park I., Jacob K.T., Waseda Y. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. P. 200–210. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00130-9)

17. Касимцев А.В., Левинский Ю.В., Юдин С.Н. // Цвет. металлы. 2021. № 1. С. 47–57.  
<https://doi.org/10.17580/tsm.2021.01.05>
18. Орлов В.М., Крыжанов М.В. // Неорган. материалы. 2020. 56. № 7. С. 774–779.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X2007012X>
19. Орлов В.М., Крыжанов М.В. // Неорган. материалы. 2021. 57. № 1. С. 33–40.  
<https://doi.org/10.31857/S0002337X20120131>
20. Мансурова А.Н., Чумарев В.М., Леонтьев Л.И., Гуляева Р.И., Сельменских Н.И. Фазовые превращения при взаимодействии  $Nb_2O_5$  и  $FeNb_2O_6$  с алюминием // Металлы. 2012. № 6. С. 15–21.
21. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006.
22. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Mar'evich V.P. Thermochemical properties of  $MnNb_2O_6$  // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. 101. № 1. P. 45–47
23. He C., Qin Y., Stein F. // J. Phase Equilib. Diffus. 2017. 38. P. 771–787.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-017-0566-3>
24. Liu S., Hallstedt B., Music D., Du Y. // Calphad. 2012. 38. P. 43–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.03.004>
25. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Petrova S.A. // J. Alloys Compd. 2017. 695. P. 2483–2487.  
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.11.148>
26. Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release, 2016.
27. Rietveld H.M. // J. Appl. Crystallogr. 1969. № 2. P. 65–71.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
28. DIFFRAC<sup>Plus</sup>. TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
29. Подергин В.А. Металлотермические системы. М.: Металлургия. 1972.
30. Wriedt H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1985. 6. № 4. P. 337–342.
31. Родякин В.В. Кальций, его соединения и сплавы. Металлургия. М.: 1967.
32. Yan X., Brož P., Vřešťál J. et al. // J Alloys Compd. 2021. 865. 158715.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158715>
33. Massih A.R., Pérez R.J. Thermodynamic evaluation of the Nb–O system // Quantum Technologies AB. PM 05-002. 2006. 2. P. 1–31.
34. Paul E., Swartzendruber L.J. // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1986. 7. № 3. P. 248–254.  
<https://doi.org/10.1007/BF02869000>

## THERMODYNAMIC SIMULATION AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF CALCIOTHERMAL REDUCTION OF METALS FROM MANGANESE AND IRON NIOBATES

S. V. Sergeeva<sup>1</sup>, R. I. Gulyaeva<sup>1</sup>, L. Yu. Udova<sup>1</sup>, S. A. Petrova<sup>1</sup>, S. N. Tyushnyakov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The research results of calciothermal reduction of metals from manganese ( $MnNb_2O_6$ ) and iron ( $FeNb_2O_6$ ) niobates, which are analogs of the  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$  natural mineral columbite, contained in rare metal ores of industrial importance were presented. The change values in the Gibbs free energy, equilibrium constants, and thermal effects of interaction reactions of  $MnNb_2O_6$ ,  $FeNb_2O_6$ , and  $Nb_2O_5$  with calcium, which showed a high probability of the formation of both niobium and its alloys with iron or manganese, were calculated by the methods of thermodynamic simulation using the HSC Chemistry software. Changes in the equilibrium phase compositions of the interaction products of the oxides with calcium as a function of temperature (in the range of 1000–2500°C) and reagent ratios were estimated. According to the calculations of adiabatic temperature and specific heat effect, the reduction of metals from  $FeNb_2O_6$  is feasible under the conditions of an “out-of-furnace” process, while that from  $MnNb_2O_6$  would require charge preliminary heating to 600–800°C. The thermal effects temperatures associated with transformations of reagents and formation of phases in the interaction products were established experimentally under conditions of continuous heating up to 1200°C by the methods of combined thermogravimetry and differential thermal analysis. It was revealed that complete metals reduction from manganese and iron niobates occurs with the participation of molten calcium and at the niobate/calcium

molar ratio equal to 6, with the formation of both metallic niobium and its intermetallic compounds ( $\text{NbMn}_2$  or  $\text{FeNb}$ ), respectively. With an excess of the reducing agent, the solid-phase products impede the diffusion of calcium melt to the reaction surface, inhibiting the process completion and promoting the development of secondary interactions between intermediate oxides ( $\text{NbO}$ ,  $\text{Mn}_{0.95}\text{O}$   $\text{Mn}_{2.907}\text{O}_4$ ) and calcium oxide. An increase in temperature or heating time is required to complete the reduction process.

*Keywords:* manganese and iron niobates, molten calcium, metallothermic process, reduction

## REFERENCES

1. Kumar T.S., Balaji T., Kumar S.R., Kumar A., Prakash T.L. Issues and challenges in the preparation of niobium for strategic applications // *Int. J. Chem. Stud.* 2013. **1**. № 2. P. 86–89.
2. Guptha C.K., Jena P.K. Preparation of niobium (columbium) pentoxide // *Trans. TME-AIME.* 1964. **230**. P. 1433–1438.
3. Sehra J.C., Bose D.K., Jena P.K. Preparation of niobium and tantalum metal powders by calciothermic reduction of their pentoxides // *Trans. Ind. Inst. Metals.* 1968. **21**. № 1. P. 21–23.
4. Mendes M.W.D., Santos A.C.P., Medeiros F.F.P., Alves C., Da Silva A.G.P., Gomes U.U. Aluminothermic reduction of niobium pentoxide in a hydrogen plasma furnace // *Mater. Sci. Forum.* 2006. **514–516**. P. 599–603.
5. Nunes C.A., Pinatti D.G., Robin A. Nb–Ta alloys by aluminothermic reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Ta}_2\text{O}_5$  mixtures and electron beam melting // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 1999. **17**. № 4. P. 305–314.
6. Lazzari C.P.D., Cintho O.M., Capocchi J.D.T. Kinetics of the non-isothermal reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  with aluminium // *ISIJ Int.* 2005. **45**. № 1. P. 19–22.
7. Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Agafonov S.N., Vedmid L.B., Zhidovinova S.V. Vliyaniye niobiya i tantala na osobennosti fazoobrazovaniya pri metallotermicheskom vzaimodeystvii alyuminiya s dioksidom titana [Influence of niobium and tantalum on the features of phase formation during metallothermic interaction of aluminum with titanium dioxide] // *Rasplavy.* 2018. № 5. P. 554–561. [In Russian].
8. Toru H. Okabe, Iwata S., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by preform reduction process using various fluxes and alloy reductant // *ISIJ Int.* 2004. **44**. № 2. P. 285–293.
9. Kumar T.S., Kumar S.R., Rao M.L., Prakash T.L. Preparation of niobium metal powder by two stage magnesium vapor reduction of niobium pentoxide // *J. Metallurgy.* 2013. **2013**. P. 1–6.
10. Izumi T. Processing of metallic material prospect to the next generation. Powder production prospect of tantalum and niobium // *Kinzoku (Met. Sci. Technol.)* 1999. **69**. № 10. P. 875–880.
11. Park I., Okabe T.H., Waseda Y., Yu H.S., Lee O.Y. Semi-continuous production of niobium powder by magnesiothermic reduction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  // *Mater. Trans.* 2001. **42**. № 5. P. 850–855.
12. Okabe T.H., Iwata S., Imagunbai M., Maeda M. Production of niobium powder by magnesiothermic reduction of feed preform // *ISIJ Int.* 2003. **43**. № 12. P. 1882–1889.
13. Baba M., Kikuchi T., Suzuki R.O. Niobium powder synthesized by calciothermic reduction of niobium hydroxide for use in capacitors // *J. Phys. Chem. Solids.* 2015. **78**. P. 101–109.
14. Baba M., Ono Y., Suzuki R.O. // *J. Phys. Chem. Solids.* 2005. **66**. № 2–4. P. 466–470. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.06.042>
15. Suzuki R.O., Aizawa M., Ono K. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. № 1–2. P. 173–182. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00116-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00116-4)
16. Okabe T.H., Park I., Jacob K.T., Waseda Y. // *J. Alloys Compd.* 1999. **288**. P. 200–210. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00130-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00130-9)
17. Kasimtev A.V., Levinsky Yu.V., Yudin S.N. // *Tsvet. metall.* 2021. № 1. P. 47–57. [In Russian]. <https://doi.org/10.17580/tsm.2021.01.05>
18. Orlov V.M., Kryzhanov M.V. // *Neorgan. materialy.* 2020. **56**. № 7. P. 774–779. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0002337X2007012X>
19. Orlov V.M., Kryzhanov M.V. // *Neorgan. materialy.* 2021. **57**. № 1. P. 33–40. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20120131>
20. Mansurova A.N., Chumarev V.M., Leontiev L.I., Gulyaeva R.I., Selmenskikh N.I. Fazovyie prevrashcheniya pri vzaimodeystvii  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  i  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  s alyuminiyem [Phase transformations during the interaction of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  and  $\text{FeNb}_2\text{O}_6$  with aluminum] // *Metals.* 2012. № 6. P. 15–21. [In Russian].
21. Roine A. HSC 6.0 Chemistry. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database and flowsheet simulation. Pori: Outokumpu research Oy, 2006.
22. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Mar'evich V.P. Thermochemical properties of  $\text{MnNb}_2\text{O}_6$  // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. **101**. № 1. P. 45–47.
23. He C., Qin Y., Stein F. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2017. **38**. P. 771–787. <https://doi.org/10.1007/s11669-017-0566-3>

24. Liu S., Hallstedt B., Music D., Du Y. // *Calphad*. 2012. **38**. P. 43–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2012.03.004>
25. Mansurova A.N., Gulyaeva R.I., Chumarev V.M., Petrova S.A. // *J. Alloys Compd.* 2017. **695**. P. 2483–2487.  
<https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.11.148>
26. Powder Diffraction File PDF4 + ICDD Release, 2016.
27. Rietveld H.M. // *J. Appl. Crystallogr.* 1969. № 2. P. 65–71.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
28. DIFFRAC<sup>Plus</sup>; TOPAS Bruker AXS GmbH, Ostliche. Rheinbruckenstraße 50, D-76187, Karlsruhe, Germany, 2008.
29. Podergin V.A. *Metallotermicheskiye sistemy [Metal-thermal systems]*. M.: Metallurgy. 1972. [In Russian].
30. Wriedt H.A. The Ca–O (Calcium–Oxygen) System // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1985. **6**. № 4. P. 337–342.
31. Rodyakin V.V. *Kal'tsiy, yego soyedineniya i splavy [Calcium, its compounds and alloys]*. Metallurgy. M.: 1967. [In Russian].
32. Yan X., Brož P., Vřešťál J. et al. // *J. Alloys Compd.* 2021. **865**. 158715.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158715>
33. Massih A.R., Pérez R.J. Thermodynamic evaluation of the Nb–O system // *Quantum Technologies AB. PM 05-002*. 2006. **2**. P. 1–31.
34. Paul E., Swartzendruber L.J. // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1986. **7**. № 3. P. 248–254.  
<https://doi.org/10.1007/BF02869000>

УДК 620.193.43

**СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ  
С КАЛИЕВОЙ ШПИНЕЛЬЮ  $KMn_2O_4$  ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ  
В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ**

© 2022 г. В. А. Дорогова<sup>а</sup>, Л. А. Елшина<sup>а, \*</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 17.01.2022 г.

После доработки 27.01.2022 г.

Принята к публикации 02.02.2022 г.

Исследована восстановительная и адсорбционная способность иерархически структурированных углеродных пленок, синтезированных из глюкозы на расплавленном алюминиевом катализаторе под слоем расплавленных солей, и коммерческого графена при их взаимодействии с раствором перманганата калия в нейтральной среде при температурах 20 и 60°C. Показано, что повышение температуры с 20 до 60°C позволяет в 150 раз увеличить скорость восстановления и адсорбции семивалентного марганца на углеродных наноматериалах, однако, продукты взаимодействия не зависят от увеличения температуры. Иерархически структурированные углеродные пленки позволяют адсорбировать до 99.9 мас. % исходного марганца в нейтральных средах, что выше по сравнению с графеном. На всей поверхности графена в результате взаимодействия с перманганатом калия высаживаются кристаллы преимущественно  $\gamma$ - $MnO_2$  размером не более 100 нм. При подобном взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки на развитой стороне пленки формируются пластинчатые нанокристаллы калиевой шпинели  $KMn_2O_4$  длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм. При этом на гладкой стороне пленки не образуются кристаллы манганита, что говорит об отличающейся реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией. Удельная поверхность композита “графен-диоксид марганца” уменьшается более, чем в три раза и составляет 45.2 м<sup>2</sup>/г, в то время как удельная поверхность композита ИСУП-марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза — до 306.5 м<sup>2</sup>/г. Наноконпозиты “углерод–диоксид марганца или марганцевая шпинель” могут найти применение в химических источниках тока, также в экологически безопасных методах очистки сточных вод.

*Ключевые слова:* расплавленные соли, иерархически структурированная углеродная пленка, графен, адсорбция, калиево-магниева шпинель, наноконпозит

DOI: 10.31857/S0235010622030021

## ВВЕДЕНИЕ

Синтез новых функциональных гибридных наноматериалов на основе различных аллотропных модификаций углерода, в основном в виде  $sp^2$ -гибридизованного углерода — графена (G), оксида графена (GO) или восстановленного оксида графена (rGO), а также углеродных нанотрубок (CNT) является одной из важных задач современного материаловедения. Большую популярность в настоящее время получил попытку синтезировать гибридный композиционный материал на основе графена или его оксида с диоксидом марганца, либо марганцевой шпинелью [1–5].

Одним из основных методов синтеза подобных композиционных материалов является восстановление перманганата калия или лития в кислой среде с образованием на поверхности углеродных композитов “углерод–диоксид марганца, либо марганцевая шпинель” [2], смешение диоксида марганца, либо перманганата с органическим прекурсором и последующим отжигом [6, 7], электроосаждением из водных растворов на углеродные нанотрубки [8], тщательным смешением “ball-milling” шпинели с углеродным наноматериалом в органической среде [1], радикальной полимеризацией в водной суспензии шпинели [9].

В настоящее время рассматриваются два основных возможных применения марганцевых шпинелей и их композитов с углеродом: в качестве катодных материалов химических источников тока и суперконденсаторов [10, 11] либо в качестве адсорбентов ионов, загрязняющих токсичных поливалентных катионов металлов [12, 13], а также выделения лития из отработанных растворов [14].

Наши предыдущие работы были посвящены синтезу иерархически структурированной углеродной наноалмаз-графеновой пленки в расплавленных солях на металлическом катализаторе [15]. Показано, что взаимодействие порошка глюкозы с расплавленным металлическим катализатором (цинк, магний) при температурах 700–800°C на воздухе приводит к образованию крупных иерархически структурированных пленок (ИСУП) углерода, состоящих из атомов углерода в различных аллотропных модификациях –  $sp$ ,  $sp^2$  и  $sp^3$ .

Были исследованы восстановительные и адсорбционные свойства синтезированных таким образом ИСУП по отношению к ионам шестивалентного хрома в нейтральной среде [16]. Показано, что полное восстановление до трехвалентного состояния и адсорбция ионов трехвалентного хрома происходит в течение секунд из 0.05 и 0.1 М растворов  $K_2Cr_2O_7$ . Адсорбционная способность таких углеродных пленок достигает величины 111 мг/г при рН 7, что намного превышает адсорбционную способность практически всех известных углеродных наноматериалов – углеродных волокон, графена и т.д.

Целью настоящего исследования были синтез и аттестация нанокомпозитов “нано-углерод–диоксид марганца или марганцевая шпинель” при прямом химическом восстановлении и осаждении на поверхности иерархически структурированных углеродных пленок и коммерческого графена при взаимодействии с водным раствором перманганата калия в нейтральной среде.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Углеродная иерархически структурированная пленка была синтезирована при взаимодействии Д-глюкозы в среде расплавленных галогенидов щелочных металлов на поверхности жидкого металлического алюминия при температурах 700–750°C. В качестве расплавленной солевой ванны использовалась смесь хлоридов и фторидов щелочных металлов и алюминия с температурой плавления ниже 700°C. Подробно синтез описан в нашей предыдущей работе [15].

Предварительно переплавленные соли размалывали и тщательно перемешивали с порошком глюкозы, содержание которой в смеси не превышало 10 мас. %. Смесь галогенидов с глюкозой помещали на дно корундового тигля, на нее диск из алюминия А5N, который точно соответствовал по диаметру с диаметром тигля, сверху алюминиевый диск полностью закрывали галогенидами без добавления глюкозы. Солевою смесь с органическим прекурсором и алюминием выдерживали при рабочей температуре 700 или 750°C в течение от 1 до 2 ч в зависимости от концентрации добавки глюкозы. После окончания взаимодействия солевою смесь с корольком алюминия выливали в холодный тигель и остужали. После затвердевания соль растворяли в дистиллированной воде и легкий углеродный порошок – иерархически структурированную

углеродную пленку (ИСУП) плавал по поверхности воды, после чего его отфильтровывали, промывали 10% раствором HCl для удаления следов второго продукта взаимодействия нано- $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с размером частиц до 30 нм [17], снова промывали водой до достижения промывочным раствором pH 7.

В качестве референтного углеродного наноматериала использовали промышленно произведенный графен (BT Corp Generique Nano Pvt.Ltd, Индия) модифицированным методом Хаммера. Заявленная толщина листов графена 1.6 нм, удельная поверхность графена составляет 161.39 м<sup>2</sup>/г, что в 20 раз меньше удельной поверхности однослойного графена. Исходя из удельной площади поверхности можно заключить, что этот углеродный наноматериал представляет собой многослойный (более 5 слоев) графен.

Восстановительные и адсорбционные свойства углеродных наноматериалов – ИСУП и графена были исследованы в статическом режиме при комнатной температуре и в сушильном шкафу при температуре 60°C.

Были подготовлены водные растворы 0.01 М KMnO<sub>4</sub> pH 7. Навески ИСУП и графена в количествах 0.02; 0.05; 0.08 и 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата калия.

Немедленно после синтеза и адсорбции ионов марганца оба вида углеродных пленок исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA3 и ЭДС спектрометра Inca Energy 250. Рамановские спектры были записаны с помощью спектрометра Renishaw U 1000, соединенного с Leica DML микроскопом. Ag<sup>+</sup> лазер с длиной волны 532 см<sup>-1</sup> и мощностью 20 мВт использовали в качестве источника возбуждения. Диаметр пятна составлял 1 мкм, время набора сигнала 20 или 30 с. Удельная поверхность ИСУП была определена методом BET при помощи прибора SORBI N 4.1 (Мета, РФ).

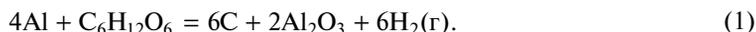
Метод рентгеновской дифракции использован для фазового и структурного анализа углеродных наноматериалов при помощи дифрактометра RIGAKU D/MAX-22 (излучение CuK $\alpha$ ,  $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ). Запись дифрактограмм проводили в интервале углов  $2\theta = 10^\circ - 80^\circ$  с шагом записи  $0.02^\circ$  при комнатной температуре.

Концентрацию марганца и калия в растворе до и после восстановления и сорбции определяли при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Характеристика иерархически структурированных углеродных пленок и графена

Взаимодействие глюкозы с расплавленными галогенидами щелочных металлов на поверхности жидкого металлического катализатора – алюминия проводили в атмосфере воздуха под атмосферным давлением. В основном эксперименты проводили при температуре 700°C – выше температуры плавления используемых солей и алюминия (662°C). Взаимодействие протекает по реакции (1):



Величины энергии Гиббса очень отрицательны при температурах исследования ( $\Delta G_{750^\circ\text{C}} = -2320.5 \text{ кДж/моль}$ ); процесс протекает очень энергично с выделением газообразного водорода. Процесс взаимодействия считали законченным после окончания выделения пузырьков газа. Уравнение реакции (1) было написано с учетом всех выделенных продуктов взаимодействия в соответствии с данными РФА, Рамановской спектроскопии и газовой хроматографии.

По данным сканирующей электронной микроскопии образованные ИСУП имеют линейные размеры в несколько мм и толщину порядка 1 мкм. Также, как и при ис-

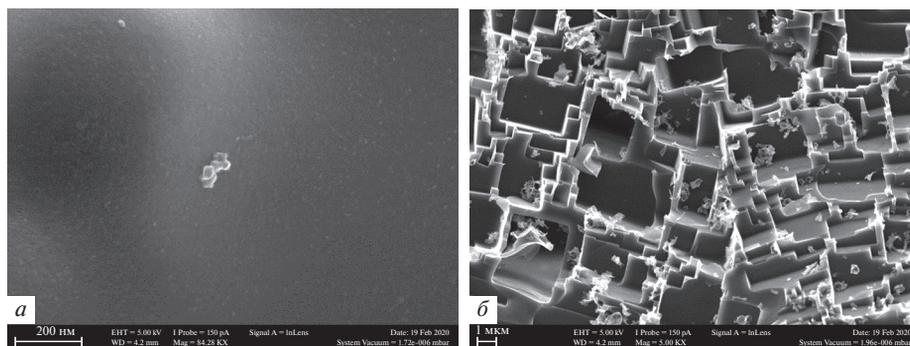


Рис. 1. ИСУП. Данные сканирующей электронной микроскопии.

пользовании в качестве катализаторов расплавленных магния или цинка, при взаимодействии расплавленного алюминия с глюкозой в расплаве солей образуемая пленка неизоморфна: одна сторона гладкая, как у графена (рис. 1а), а вторая сторона очень сложная, развитая, со структурой непрерывных кубов с углами  $90^\circ$  (рис. 1б) [15].

По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии при деконволюции спектра углерода высокого разрешения  $C1s$  основным пиком является острый и узкий пик на 284.4 эВ, соответствующий углероду в  $sp^2$ -гибридизации, что свидетельствует, что 43% атомов углерода находится в шестизвенных ячейках графена. Другой углеродный пик на 285.1 эВ соответствует алмазоподобному углероду в  $sp^3$ -гибридизации. Пик на 284.0 эВ показывает, что 13% углерода находится в карбиновой модификации –  $sp$ -гибридизации. Таким образом, ИСУП, синтезированная вышеприведенным методом, состоит из смеси  $sp$ -,  $sp^2$ - и  $sp^3$ -гибридизированных атомов углерода, однако, она не является еще одним видом аморфного углерода, т.к. имеет четко выраженную кристаллическую структуру с одной из сторон. По данным рентгенофазового анализа образованных пленок в области  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  РФА спектры образованных углеродных пленок аналогичны получаемым для графена, однако на дифрактограммах отчетливо определяется пик  $43.78^\circ$ , соответствующий грани (111) кубического алмаза [18].

Удельная поверхность углеродных композиционных пленок, измеренная методом ВЕТ, составляла  $289.9 \text{ м}^2/\text{г}$  для исходной ИСУП и  $547 \text{ м}^2/\text{г}$  после промывания в соляной кислоте, что может быть связано с растворением в соляной кислоте кристаллов наноксида алюминия, который образуется в реакции как побочный продукт, вследствие чего значительно увеличивается удельная поверхность углеродных пленок. Во всех дальнейших исследованиях использованы углеродные пленки, промытые в соляной кислоте и дистиллированной воде и высушенные в сушильном шкафу.

Коммерческий порошок графена (рис. 2) оказался многослойным графитом, как это и следовало из его удельной поверхности, которая меньше удельной поверхности однослойного графена в 20 раз. Кроме того, Рамановский спектр промышленного графена также имел все характеристические пики D на  $1351 \text{ см}^{-1}$ , G на  $1581 \text{ см}^{-1}$  и 2D на  $2697 \text{ см}^{-1}$ , но соотношение интенсивностей пиков  $I_{2D}/I_G$  составляет менее 0.3, что также говорит об образовании графена с количеством слоев более 5 [19]. Порошок графена использовали в дальнейших экспериментах по синтезу без дополнительных процедур подготовки.

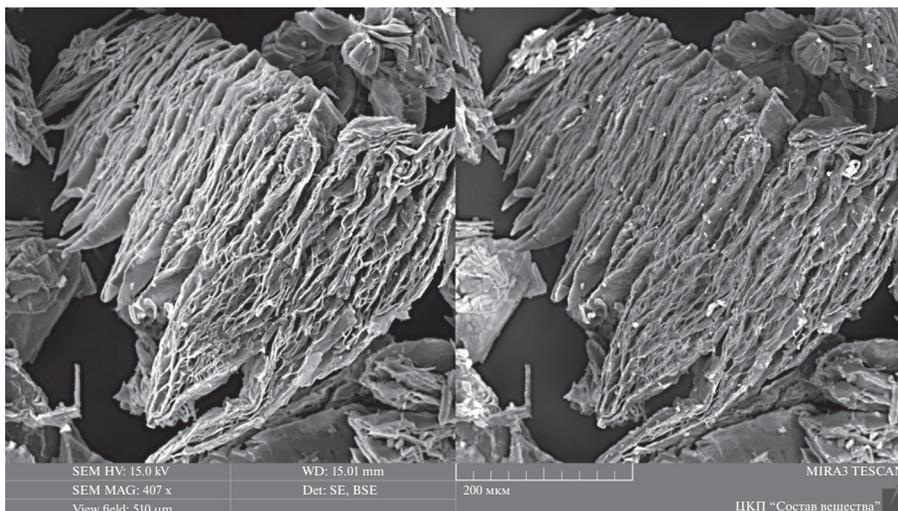


Рис. 2. Микрофотография порошка коммерческого графена производства VT Corp Generique Nano PVT.Ltd.

### *2.2. Синтез и аттестация нанокomпозитов “углерод–марганцевая шпинель/диоксид марганца”*

Восстановление ионов семивалентного марганца и его адсорбцию на углеродные наноматериалы проводили в статическом режиме при комнатной температуре и 60°C в нейтральной среде без дополнительного перемешивания. Концентрация раствора перманганата калия pH 7 составляла 0.01 М.

Навески ИСУП и графена 0.02; 0.05; 0.08 и 0.1 г добавляли к 20 мл раствора перманганата калия и оставляли на длительную выдержку при комнатной температуре. Процесс протекает при комнатной температуре очень медленно и заканчивается в течение 336 ч. Нами были проведены предварительные исследования термостабильности ИСУП на воздухе [20], в результате которых было определено, что ИСУП не подвергается термической деструкции при температурах до 450°C. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана температура 60°C, синтез в которой заканчивался в течение двух часов. После синтеза раствор отфильтровывали и проводили химический анализ при помощи оптического эмиссионного спектрометра OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, USA) с индуктивно связанной плазмой. Концентрации калия и марганца также определяли и в исходном растворе.

В табл. 1 приведены данные по содержанию ионов калия и марганца в растворе до и после 2 ч взаимодействия ИСУП и графена с нейтральным раствором перманганата калия. Очевидно, что адсорбция марганца на ИСУП более сильная. При добавке 0.1 г ИСУП марганец из раствора извлекается практически полностью, в то время как при добавке графена от 0.02 до 0.05 г сначала наблюдается снижение в 10 раз, а добавление большего количества графена не приводит к улучшению адсорбции марганца на его поверхности.

Известно, что удельная поверхность углеродных наноматериалов, а также энергетическое состояние поверхности значительно влияют на полноту и скорость восстановления и адсорбции на углеродных наноматериалах в нейтральной среде [21, 22, 5\*, 15\*]. Т.к. удельная площадь поверхности ИСУП в 3 раза больше удельной поверхности

**Таблица 1.** Содержание ионов калия и марганца в растворе до и после взаимодействия с углеродными наноматериалами

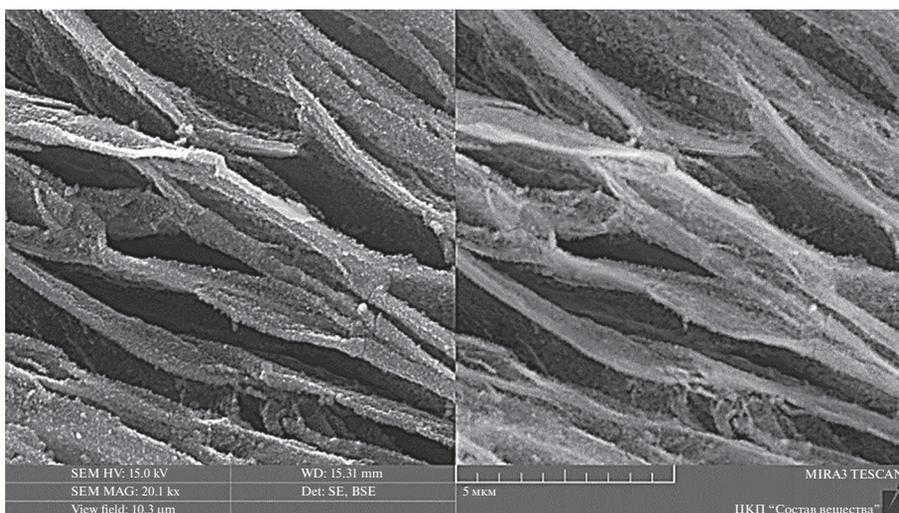
ИСУП, навеска, г	К, мг	Мп, мг	Графен, навеска, г	К, мг	Мп, мг
0	390	550	0	390	550
0.02	288.3	0.3	0.02	250	28
0.05	285.6	0.05	0.05	221.1	2.8
0.08	294.4	0.025	0.08	220	3.4
0.1	290.4	0.013	0.1	180.2	3.6

коммерческого графена и составляет  $547 \text{ м}^2/\text{г}$ , то и восстановление, и адсорбция на ИСУП проходит быстрее и более полно.

После взаимодействия с 0.01 М раствором перманганата натрия при температурах 20 и 60°C ИСУП и графен были проанализированы с использованием сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа и Рамановской спектроскопии. Показано, что состав и морфология, а также размерность вновь образованных фаз не зависит от температуры взаимодействия, поэтому в дальнейшем все данные анализа будут приведены для образцов, полученных при температуре 60.

Микрофотографии графена поле взаимодействия с раствором 0.01 М  $\text{KMnO}_4$  рН 7 представлены на рис. 3.

Очевидно, что нанокристаллы покрывают все поверхности, а не только активные ребра графена, в том числе межслоевые. РФА такого композита (рис. 4) содержит пики  $\gamma\text{-MnO}_2$  (основная фаза), а также графита (подложки) и примесного  $\beta\text{-MnO}_2$ . Мно-

**Рис. 3.** Микрофотография графена после взаимодействия с раствором 0.01 М  $\text{KMnO}_4$ .

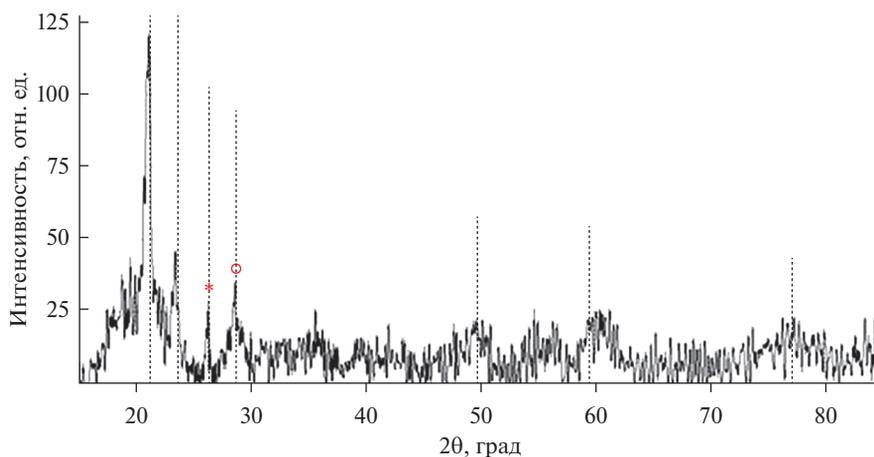


Рис. 4. Рентгеновская дифрактограмма нанокompозита “графен–MnO<sub>2</sub>”.

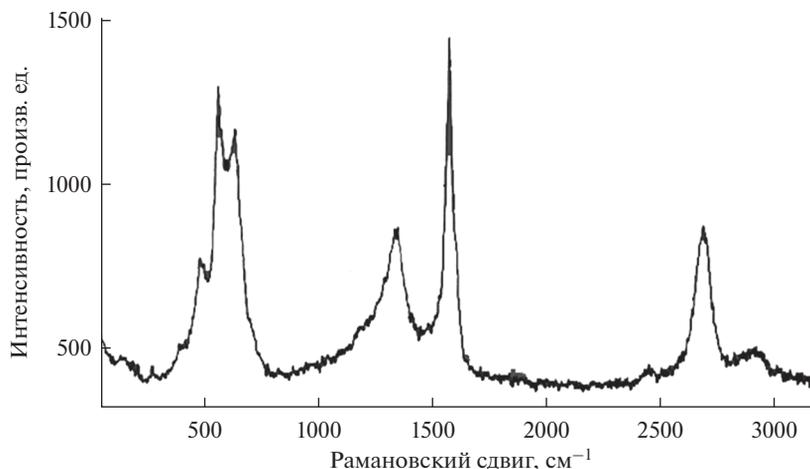


Рис. 5. Рамановский спектр композита “графен–MnO<sub>2</sub>”.

гочисленные кристаллы диоксида марганца хорошо огранены и имеют размерность до 100 нм.

Рамановский спектр этого композита (рис. 5) содержит все характеристические пики графена – D на  $1350\text{ см}^{-1}$ , G на  $1583\text{ см}^{-1}$ , 2D на  $2703\text{ см}^{-1}$ , но помимо них на спектре имеются острые высокие выраженные пики на  $566.7$  и  $641\text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют различным модификациям диоксида марганца [23].

По данным рентгенофазового анализа. Единственным продуктом взаимодействия ИСУП с перманганатом калия в нейтральной среде является манганит калия  $\text{KMn}_2\text{O}_4$ .

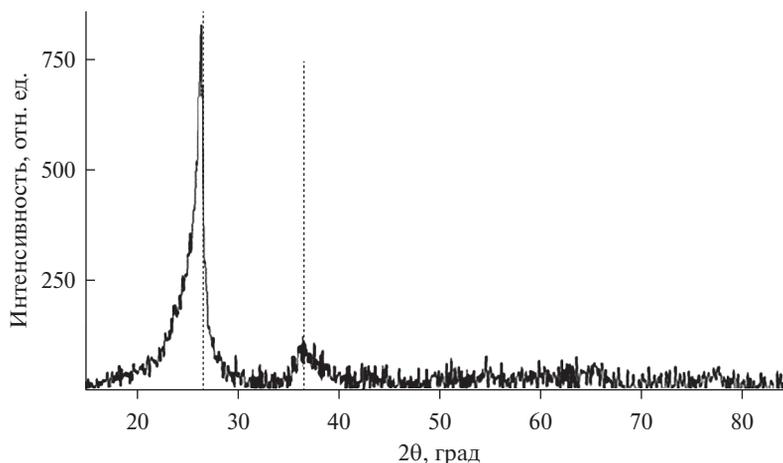


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма продукта взаимодействия ИСУП с  $\text{KMnO}_4$ .

Микрофотографии с разной степенью увеличения ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата калия в нейтральной среде представлены на рис. 7. Достаточно необычным является тот факт, что кристаллы манганита калия высаживаются только на одной развитой стороне иерархически структурированной пленки, что говорит о разной реакционной способности сторон с разной структурой и морфологией так же, как это фиксировали при процессе восстановления и адсорбции ионов шестивалентного хрома в нейтральной среде этими пленками в предыдущих исследованиях [16]. Практически вся развитая сторона пленки занята кристаллами манганита калия, в то время как на гладкой стороне они вообще не высаживаются. При малом увеличении можно сделать вывод об образовании достаточно крупных кристаллов манганита калия – до 1 мкм. Однако при большем увеличении становится очевидным, что эти маленькие кристаллы, в свою очередь, состоят из большого числа пластинчатых нанокристалликов длиной порядка 100 и толщиной 10 нм.

Рамановский спектр композита “иерархически структурированная углеродная пленка– $\text{KMn}_2\text{O}_4$ ” также имеет вид, аналогичный спектру иерархически структурированной углеродной пленки, который мы описывали ранее [15]. Но помимо характерных для такого углерода пиков, на спектре имеется пик на  $640\text{ см}^{-1}$ , который определяет образование манганита [24, 25].

Удельная поверхность композита “графен–диоксид марганца” уменьшается более, чем в три раза и составляет  $45.2\text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как удельная поверхность композита ИСУП–марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до  $306.5\text{ м}^2/\text{г}$ . Такое небольшое изменение удельной поверхности при осаждении калиево-марганцевой шпинели на поверхность иерархически структурированной углеродной пленки также явно свидетельствует об образовании шпинели в виде нанокристаллов.

Большая удельная поверхность нанокompозитов на основе углерода и диоксида марганца, либо калиево-марганцевой шпинели, их высокая реакционная способность будут впоследствии исследована с точки зрения применения их в качестве катодов химических источников тока, либо для очистки сточных вод от органических и неорганических примесей.

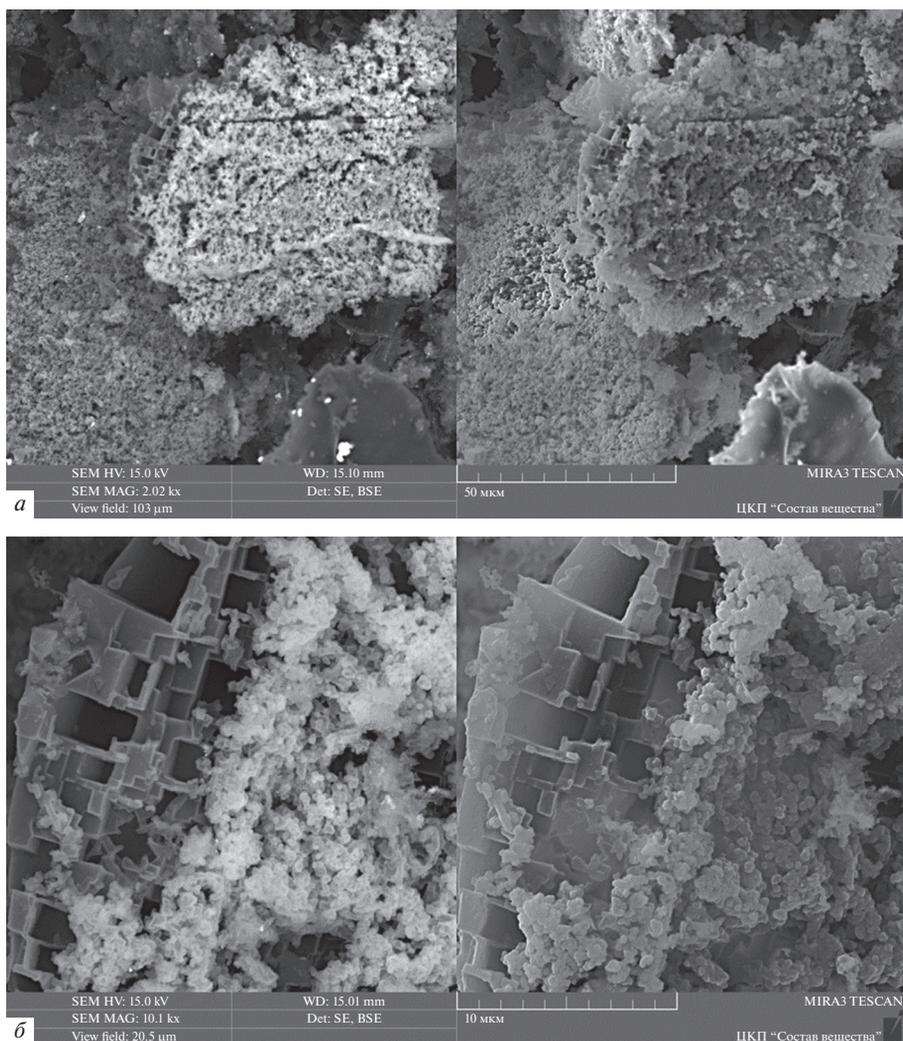


Рис. 7. Микрофотографии ИСУП после взаимодействия с раствором перманганата калия.

## ВЫВОДЫ

Иерархически структурированные углеродные пленки, синтезированные из глюкозы на расплавленном алюминиевом катализаторе под слоем расплавленных солей, и коммерческий графен были показали высокую восстановительную и адсорбционную активность при их взаимодействии с раствором перманганата калия в нейтральной среде при температурах 20 и 60°C. Показано, что повышение температуры с 20 до 60°C позволяют в 150 раз увеличить скорость восстановления и адсорбции семивалентного марганца на углеродных наноматериалах, однако, продукты взаимодействия не зависят от увеличения температуры.

ИСУП демонстрирует более высокую адсорбционную способность в нейтральных средах по сравнению с графеном.

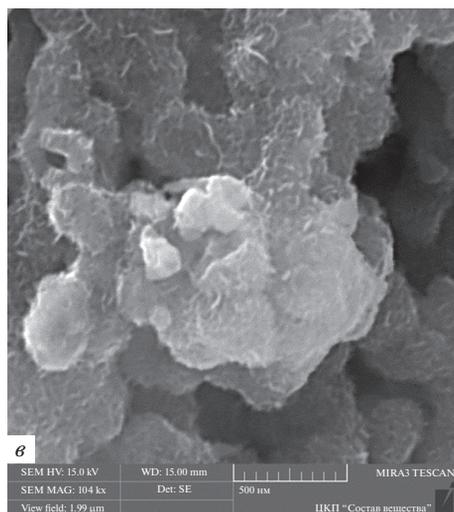
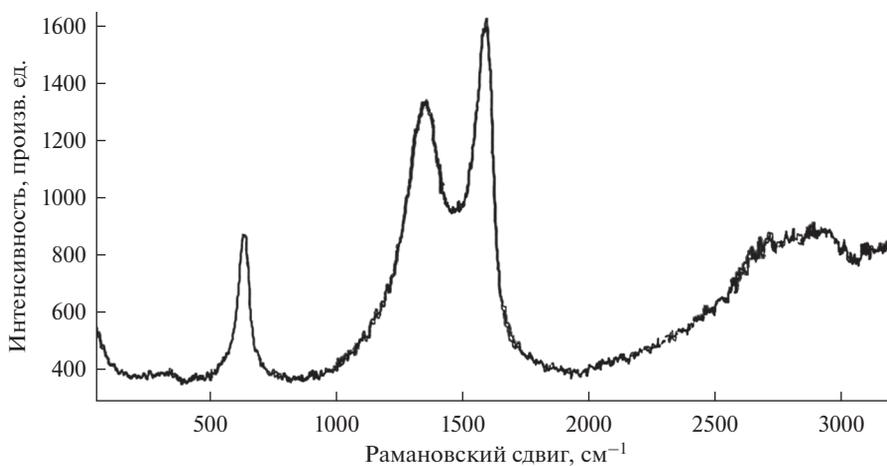


Рис. 7. Окончание.

Рис. 8. Рамановский спектр композита “иерархически структурированная углеродная пленка– $\text{KMn}_2\text{O}_4$ ”.

На всей поверхности графена в результате такого взаимодействия высаживаются кристаллы преимущественно  $\gamma\text{-MnO}_2$  размером не более 100 нм. При подобном взаимодействии иерархически структурированной углеродной пленки на развитой стороне пленки формируются нанокристаллы калиевой шпинели длиной до 100 нм и толщиной до 10 нм. При этом на гладкой стороне пленки не образуются кристаллы мanganита, что говорит о азной реакционной способности сторон пленки ИСУП с разной структурой и морфологией.

Удельная поверхность композита “графен–диоксид марганца” уменьшается более, чем в три раза и составляет  $45.2 \text{ м}^2/\text{г}$ , в то время как удельная поверхность композита ИСУП–марганцевая шпинель уменьшается менее, чем в два раза – до  $306.5 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Наноконпозиты “углерод–диоксид марганца или марганцевая шпинель” могут найти применение в химических источниках тока, также в экологически безопасных методах очистки сточных вод.

Работа выполнена в ИВТЭ УрО РАН по стипендии Президента РФ СП-6070.2021.1 с использованием оборудования Центра коллективного пользования “Состав вещества”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen L., Li D., Zheng X., Chen L., Zhang Y., Liang Zh. Integrated nanocomposite of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2019. **842**. P. 74–81.
2. Prasankumar T., Vigneshwaran J., Bagavathi M., Jose S. Expeditious and eco-friendly synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and its potential for fabrication of supercapacitors // *J. Alloys and Compounds*. 2020. **834**. 155060.
3. Kumar N., Rodriguez J.R., Pol V.G., Sen A. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery // *Applied Surface Science*. 2019. **463**. P. 132–140.
4. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.Pi., Yang Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /C composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 5363–5367.
5. Zhao H., Li Y., Shena D., Yina Q., Ran Q. Significantly enhanced electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based composite microspheres embedded with nano-carbon black particles // *J. Materials and Technologies*. 2020. **9**. № 4. P. 7027–7033.
6. Kumar R., Soam A. Synthesis and characterization of sucrose derived carbon/ $\text{MnO}_2$  nanocomposite // *Materials Today: Proceedings*. 2021. **35**. P. 76–78.
7. Tabassam R., Alvi F., Aslam N., Raza R., Saifur–Rehman, Sherin L. et al. Electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /asphalt and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /bituminous coal based cathode composites for efficient lithium-ion battery // *Materials Letters*. 2021. **302**. 130275.
8. Freitas Neto D.B., Xavier F.F.S., Matsubara E.Y., Parmar R., Gunnella R., Rosolen J.M. The role of nanoparticle concentration and CNT coating in high-performance polymer-free micro/nano-structured carbon nanotube-nanoparticle composite electrode for Li intercalation // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2020. **858**. 113826.
9. Molenda M., Dziembaj R., Piwowska Z., Drozdek M. Electrochemical properties of  $\text{C/LiMn}_2\text{O}_{4-y}\text{S}_y$  ( $0 < y < 0.1$ ) composite cathode materials // *Solid State Ionics*. 2008. **179**. P. 88–92.
10. Chen L., Zhai W., Chen L., Li D., Ma X., Ai Q., Xu X. et al. Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors // *J. Power Sources*. 2018. **392**. P. 116–122.
11. Wang J., Liu W., Liu Sh., Chen J., Wang H., Zhao Sh. Biomass derived fabrication of a novel sea cucumber-like  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /C composite with a hierarchical porous structure as the cathode for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. **188**. P. 645–652.
12. Basu H., Singh Sh., Venkatesh M., Pimple M.V., Singhal R.K. Graphene oxide- $\text{MnO}_2$ -goethite microsphere impregnated alginate: A novel hybrid nanosorbent for As(III) and As(V) removal from groundwater // *J. Water Process Engineering*. 2021. **42**. 102129.
13. Gao Z., Xu Sh., Li L., Yan G., Yang W., Wu Ch., Gates I.D. On the adsorption of elemental mercury on single-atom TM (TM = V, Cr, Mn, Co) decorated graphene substrates // *Applied Surface Science*. 2020. **516**. 146037.
14. Mu Y., Zhang Ch., Zhang W., Wang Y. Electrochemical lithium recovery from brine with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio using mesoporous  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ / $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  modified 3D graphite felt electrodes // *Desalination*. 2021. **511**. 115112.
15. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // *Materials and Design*. 2017. **135** P. 343–352.
16. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Pryakhina V.I. SEM and XPS study of  $\text{Cr}^{6+}$  removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**. № 8. C. 3624–3635.

17. Elshina L.A., Elshina V.A. Synthesis of a nanocrystalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder in molten halides in the temperature range 700–800°C // Russian Metallurgy. 2020. № 2. P. 138–141.
18. Simakov S.K. Metastable nanosized diamond formation from a C–H–O fluid system // J. Mater. Res. 2010. **25**. P. 2336–2340.
19. Sharma R., Chadha N., Saini P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy // Indian J. Pure and Applied Physics. 2017. **55**. P. 625–629.
20. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes // Diamond and Related Materials. 2021. **119**. 108556.
21. Sun J., Zhang Zh., Ji J., Dou M., Wang F. Removal of  $\text{Cr}^{6+}$  from wastewater via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon. // Appl. Surf. Sci. 2017. **405**. P. 372–379.
22. Srivastava S.K., Tyagi R., Pant N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from waste slurry generated in local fertilizer plants // Wat. Res. 1989. **23**. № 9. P. 1161–1165.
23. Kadam M.M., Dhopte K.B., Jha N., Gaikar V.G., Nemade P.R. Synthesis, characterization and application of c- $\text{MnO}_2$ /graphene oxide for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding carbonyl compounds // New J. Chem. 2016. **40**. 1436.
24. Trócoli R., Morata A., Erinmwingbovo C., Mantia F. La, Tarancón A. Self-discharge in Li-ion aqueous batteries: A case study on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // Electrochimica Acta. 2021. **373**. 137847.
25. Tadesse P., Gebrekiros H., Semu G., Duressa M., Chemeda Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  cathode materials // Results in Materials. 2021. **12**. 100224.

## SYNTHESIS HYBRID CARBON NANOCOMPOSITES WITH POTASSIUM SPINEL $\text{KMn}_2\text{O}_4$ AT LOW TEMPERATURE IN NEUTRAL MEDIA

V. A. Dorogova<sup>1</sup>, L. A. Yolshina<sup>1</sup>

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

The reductive and adsorption capacity of hierarchically structured carbon films synthesized from glucose on a molten aluminum catalyst under a layer of molten salts and commercial graphene during their interaction with a solution of potassium permanganate in a neutral medium at temperatures 20 and 60°C. It is shown that an increase in temperature from 20 to 60°C allows a 150-fold increase in the rate of reduction and adsorption of heptavalent manganese on carbon nanomaterials, however, the interaction products do not depend on an increase in temperature. Hierarchically structured carbon films make it possible to adsorb up to 99.9 wt % of the initial manganese in neutral media, which is higher compared to graphene. On the entire surface of graphene, as a result of interaction with potassium permanganate, crystals are deposited mainly  $\gamma$ - $\text{MnO}_2$  with a size of no more than 100 nm. With such an interaction of a hierarchically structured carbon film, lamellar nanocrystals of potassium spinel  $\text{KMn}_2\text{O}_4$  up to 100 nm long and up to 10 nm thick are formed on the developed side of the film. In this case, no manganite crystals are formed on the smooth side of the film, which indicates a different reactivity of the sides of the ICUP film with different structures and morphologies. The specific surface area of the graphene-manganese dioxide composite decreases by more than three times and amounts to 45.2 m<sup>2</sup>/g, while the specific surface area of the ICUP-manganese spinel composite decreases by less than two times, to 306.5 m<sup>2</sup>/g. Nanocomposites “carbon-manganese dioxide or manganese spinel” can be used in chemical power sources, as well as in environmentally friendly methods of wastewater treatment.

*Keywords:* molten salts, hierarchically structures carbon film, graphene, adsorption, potassium-magnesium spinel, nanocomposite

## REFERENCES

1. Chen L., Li D., Zheng X., Chen L., Zhang Y., Liang Zh. Integrated nanocomposite of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /graphene/carbon nanotubes with pseudocapacitive properties as superior cathode for aqueous hybrid capacitors // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2019. **842**. P. 74–81.
2. Prasankumar T., Vigneshwaran J., Bagavathi M., Jose S. Expedient and eco-friendly synthesis of spinel  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and its potential for fabrication of supercapacitors // *J. Alloys and Compounds*. 2020. **834**. 155060.
3. Kumar N., Rodriguez J.R., Pol V.G., Sen A. Facile synthesis of 2D graphene oxide sheet enveloping ultrafine 1D  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as interconnected framework to enhance cathodic property for Li-ion battery // *Applied Surface Science*. 2019. **463**. P. 132–140.
4. Yue H.J., Huang X.K., Lv D.Pi., Yang Y. Hydrothermal synthesis of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /C composite as a cathode for rechargeable lithium-ion battery with excellent rate capability // *Electrochimica Acta*. 2009. **54**. P. 5363–5367.
5. Zhao H., Li Y., Shena D., Yina Q., Ran Q. Significantly enhanced electrochemical properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ -based composite microspheres embedded with nano-carbon black particles // *J. Materials and Technologies*. 2020. **9**. № 4. P. 7027–7033.
6. Kumar R., Soam A. Synthesis and characterization of sucrose derived carbon/MnO<sub>2</sub> nanocomposite // *Materials Today: Proceedings*. 2021. **35**. P. 76–78.
7. Tabassam R., Alvi F., Aslam N., Raza R., Saifur-Rehman, Sherin L. et al. Electrochemical investigation of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /asphalt and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /bituminous coal based cathode composites for efficient lithium-ion battery // *Materials Letters*. 2021. **302**. 130275.
8. Freitas Neto D.B., Xavier F.F.S., Matsubara E.Y., Parmar R., Gunnella R., Rosolen J.M. The role of nanoparticle concentration and CNT coating in high-performance polymer-free micro/nano-structured carbon nanotube-nanoparticle composite electrode for Li intercalation // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2020. **858**. 113826.
9. Molenda M., Dziembaj R., Piwowska Z., Drozdek M. Electrochemical properties of C/ $\text{LiMn}_2\text{O}_4 - y\text{S}_y$  ( $0 < y < 0.1$ ) composite cathode materials // *Solid State Ionics*. 2008. **179**. P. 88–92.
10. Chen L., Zhai W., Chen L., Li D., Ma X., Ai Q., Xu X. et al. Nanostructured  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  composite as high-rate cathode for high performance aqueous Li-ion hybrid supercapacitors // *J. Power Sources*. 2018. **392**. P. 116–122.
11. Wang J., Liu W., Liu Sh., Chen J., Wang H., Zhao Sh. Biomass derived fabrication of a novel sea cucumber-like  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ /C composite with a hierarchical porous structure as the cathode for lithium-ion batteries // *Electrochimica Acta*. 2016. **188**. P. 645–652.
12. Basu H., Singh Sh., Venkatesh M., Pimple M.V., Singhal R.K. Graphene oxide-MnO<sub>2</sub>-goethite microsphere impregnated alginate: A novel hybrid nanosorbent for As(III) and As(V) removal from groundwater // *J. Water Process Engineering*. 2021. **42**. 102129.
13. Gao Z., Xu Sh., Li L., Yan G., Yang W., Wu Ch., Gates I.D. On the adsorption of elemental mercury on single-atom TM (TM = V, Cr, Mn, Co) decorated graphene substrates // *Applied Surface Science*. 2020. **516**. 146037.
14. Mu Y., Zhang Ch., Zhang W., Wang Y. Electrochemical lithium recovery from brine with high  $\text{Mg}^{2+}/\text{Li}^+$  ratio using mesoporous  $\lambda$ - $\text{MnO}_2$ / $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  modified 3D graphite felt electrodes // *Desalination*. 2021. **511**. 115112.
15. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Elterman V.A., Vovkotrub E.G., Shatunova A.A., Pryakhina V.I., Khlebnikov N.A., Tarakina N.V. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // *Materials and Design*. 2017. **135** P. 343–352.
16. Yolshina V.A., Yolshina L.A., Pryakhina V.I. SEM and XPS study of  $\text{Cr}^{6+}$  removal from wastewater via reduction and adsorption by hierarchically structured carbon composite in neutral media // *J. Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2021. **31**. № 8. C. 3624–3635.
17. Elshina L.A., Elshina V.A. Synthesis of a nanocrystalline  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  powder in molten halides in the temperature range 700–800°C // *Russian Metallurgy*. 2020. № 2. P. 138–141.
18. Simakov S.K. Metastable nanosized diamond formation from a C–H–O fluid system // *J. Mater. Res*. 2010. **25**. P. 2336–2340.
19. Sharma R., Chadha N., Saini P. Determination of defect density, crystallite size and number of graphene layers in graphene analogues using X-ray diffraction and Raman spectroscopy // *Indian J. Pure and Applied Physics*. 2017. **55**. P. 625–629.

20. Yolshina L.A., Yolshina V.A., Pershina S.V., Pryakhina V.I. Study of thermal stability of hierarchical structured carbon composite flakes // *Diamond and Related Materials*. 2021. **119**. 108556.
21. Sun J., Zhang Zh., Ji J., Dou M., Wang F. Removal of  $\text{Cr}^{6+}$  from wastewater via adsorption with high-specific-surface-area nitrogen-doped hierarchical porous carbon derived from silkworm cocoon. // *Appl. Surf. Sci.* 2017. **405**. P. 372–379.
22. Srivastava S.K., Tyagi R., Pant N. Adsorption of heavy metal ions on carbonaceous material developed from waste slurry generated in local fertilizer plants // *Wat. Res.* 1989. **23**. № 9. P. 1161–1165.
23. Kadam M.M., Dhopte K.B., Jha N., Gaikar V.G., Nemade P.R. Synthesis, characterization and application of  $\text{c-MnO}_2/\text{graphene oxide}$  for the selective aerobic oxidation of benzyl alcohols to corresponding carbonyl compounds // *New J. Chem.* 2016. **40**. 1436.
24. Trócoli R., Morata A., Erinwingbovo C., Mantia F. La, Tarancón A. Self-discharge in Li-ion aqueous batteries: A case study on  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  // *Electrochimica Acta*. 2021. **373**. 137847.
25. Tadesse P., Gebrekiros H., Semu G., Duessa M., Chemeda Y.C., Murali N., Vijaya Babu K. Investigation of structural, vibrational spectroscopic and properties study of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  and  $\text{LiMn}_{1.9}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_4$  cathode materials // *Results in Materials*. 2021. **12**. 100224.

УДК 541.135

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МАТЕРИАЛА КАТОДА  
НА ЭЛЕКТРОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ  
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ДИСПРОЗИЯ  
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl–CsCl**

© 2022 г. А. В. Новоселова<sup>a, b, \*</sup>, В. В. Смоленский<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия

\*e-mail: alena\_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 19.01.2022 г.

После доработки 26.01.2022 г.

Принята к публикации 01.02.2022 г.

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами изучены процессы катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в низкоплавком эвтектическом расплаве LiCl–KCl–CsCl в интервале температур 623–973 К на молибденовом, галлиевом и кадмиевом электродах в атмосфере инертного газа. В экспериментах использовали реактивы, не содержащие примесей влаги, кислорода и их соединений. Все основные операции проводили в сухом боксе. Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциометрия при нулевом токе. На циклической вольтамперограмме расплава LiCl–KCl–CsCl–DyCl<sub>3</sub> на инертном молибденовом электроде фиксируется один катодный пик тока, соответствующий выделению металлического диспрозия, и один анодный пик тока, связанный с его растворением. На квадратно-волновой вольтамперограмме наблюдается образование одной асимметричной катодной кривой гауссовой формы. Число электронов реакции восстановления, рассчитанное из ширины полупика катодной кривой, было близко к трем ( $n = 2.97 \pm 0.04$ ). Используя диагностические критерии установлено, что процесс катодного восстановления ионов диспрозия(III) до металла протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диффузии комплексных ионов  $[DyCl_6]^{3-}$  при разных температурах и определена энергия активации процесса диффузии. Температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов Dy(III) описывается уравнением  $\lg D = -2.59 - \frac{1840}{T} \pm 0.02$  и подчиняется закону Аррениуса. Методом потенциометрии при нулевом токе получена температурная зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy. Она описывается линейным уравнением:  $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.701 \pm 0.006) + (7.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}T \pm 0.004$  В. Рассчитаны основные термодинамические характеристики образования трихлорида диспрозия из элементов. Установлено, что на активных электродах реакция электрохимического выделения диспрозия связана с процессом сплавообразования, который предшествует выделению металла и протекает с деполаризацией. Идентифицирован состав интерметаллических соединений Dy–Ga, Dy–Cd и приведены реакции их образования. Изучено влияние плотности тока на

состав катодного продукта. Найдены условия получения интерметаллидов заданного состава электролизом расплавленной солевой смеси  $\text{LiCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$ .

*Ключевые слова:* электрохимия, термодинамика, трихлорид диспрозия, расплавы, электролиз, катодные процессы, коэффициенты диффузии, сплавообразование

DOI: 10.31857/S0235010622030070

## ВВЕДЕНИЕ

Производство редкоземельных металлов (РЗМ) имеет важное значение, поскольку многие их соединения и сплавы обладают рядом уникальных физических и химических свойств и представляют большой интерес для различных отраслей промышленности. В настоящее время для производства РЗМ используют металлотермическое восстановление или электролиз галогенидных расплавов. Основным преимуществом электролитического способа получения является низкая стоимость восстановителя (электроэнергии) и возможность организации непрерывного процесса [1, 2].

За последние годы открыта новая область использования расплавленных солей — их возможное применение для процессов пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Лантаноиды являются нейтронными ядами и представляют собой наиболее опасные продукты деления, которые образуются в ядерном топливе во время работы реактора. Отработавшее ядерное топливо содержит более 24 кг РЗМ на тонну. Проблема переработки ОЯТ и создание замкнутого ядерного топливного цикла привлекает большое внимание ученых во всем мире. Пирохимическая регенерация отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях может быть решена с использованием инертных или активных электродов [3–9]. Для успешной реализации данного проекта необходимо знание электрохимических и термодинамических характеристик продуктов деления в расплавленных солях.

В литературе имеются немногочисленные сведения об электрохимическом поведении соединений диспрозия в расплавленных солях. Электрохимическое восстановление ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла в расплавленной эвтектике  $3\text{LiCl-2KCl}$  было исследовано нестационарными электрохимическими методами [10, 11]. Авторы предположили, что данная реакция протекает в две последовательные стадии:  $\text{Dy(III)} + \bar{e} = \text{Dy(II)}$  и  $\text{Dy(II)} + 2\bar{e} = \text{Dy}$ . Однако в более поздних работах [12–14] преобладает иная точка зрения. Установлено, что процесс катодного восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла на инертных электродах протекал необратимо, в одну стадию с участием трех электронов.

Целью данного исследования является изучение реакции катодного восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла на инертном  $\text{Mo}$  и активных  $\text{Ga}$ ,  $\text{Cd}$  электродах в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ , а также определение условий образования и получения интерметаллических соединений  $\text{Dy-Ga}$  и  $\text{Dy-Cd}$  разного состава.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали безводный хлорид лития (99.99%) и трихлорид диспрозия (99.99%) фирмы “Aldrich”, хлориды калия и цезия квалификации “х. ч.”, металлический галлий (99.9999%) и кадмий (99.95%) ОАО “Пикалевский глиноземный завод”. Смеси солей заданного состава ( $0.575\text{LiCl-0.165KCl-0.260CsCl}$ ) готовили из отдельных компонентов в перчаточном боксе GS MEGA (содержание кислорода  $<1$  ppm и влаги  $<1$  ppm).

Эксперименты проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в тигле из стеклоуглерода под атмосферой сухого аргона в интервале температур 623–973 К. Рабочий электрод представлял собой молибденовую проволоку диаметром 1 мм, которая была погружена в расплав на глубину 3–7 мм. В качестве жидких рабочих электродов

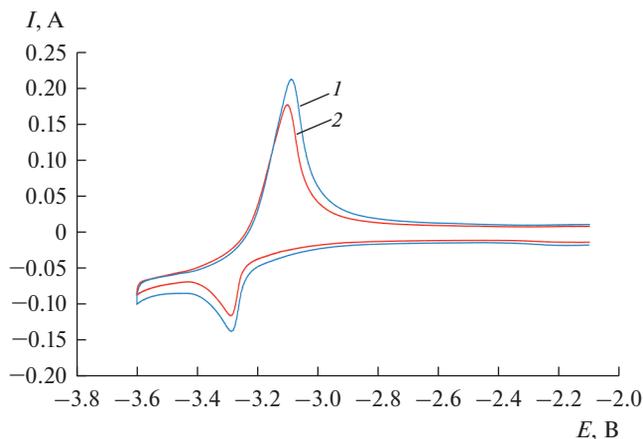


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$ , полученные на молибденовом ( $S = 0.18 \text{ см}^2$ ) электроде при 653 К. Скорости сканирования, В/с: 1 – 0.1; 2 – 0.08.  $m(\text{DyCl}_3) = 2.1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

использовали металлический галлий или кадмий (2–3 г), помещенный в мини-контейнер из кремнезема. Площадь рабочей поверхности жидких электродов составляла  $0.65\text{--}0.75 \text{ см}^2$ . В качестве противоэлектрода применяли стержень из стеклоуглерода диаметром 3 мм. Измерения проводили относительно хлорного электрода сравнения.

Для анализа электрохимических процессов были использованы следующие методы: циклическая и квадратно-волновая вольтамперометрия, потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

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

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования проводили в тройной эвтектике  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  ( $0.575\text{--}0.165\text{--}0.260$ ) с низкой температурой плавления 533 К, что позволяло изучать поведение соединений диспрозия в расплаве в широком интервале температур. Ряд электрохимических методов был использован для установления механизма электрохимического восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла на инертных и активных электродах. Циклические вольтамперограммы расплавленной смеси  $\text{LiCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$ , полученные на молибденовом инертном электроде при 653 К и различных скоростях сканирования, приведены на рис. 1. Зависимости характеризуются наличием одного пика восстановления и соответствующим ему одним пиком окисления. Это указывает на то, что реакция катодного восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла протекает в одну стадию с возможным участием трех электронов. Увеличение скорости сканирования сдвигало потенциал катодного пика тока в сторону более электроотрицательных значений. В то же время ток катодных пиков был прямо пропорционален корню квадратному от скорости сканирования.

Для уточнения количества электронов, принимающих участие в катодной реакции, были проведены дополнительные эксперименты с использованием квадратно-волновой вольтамперометрии. Асимметричная катодная кривая гауссовой формы была по-

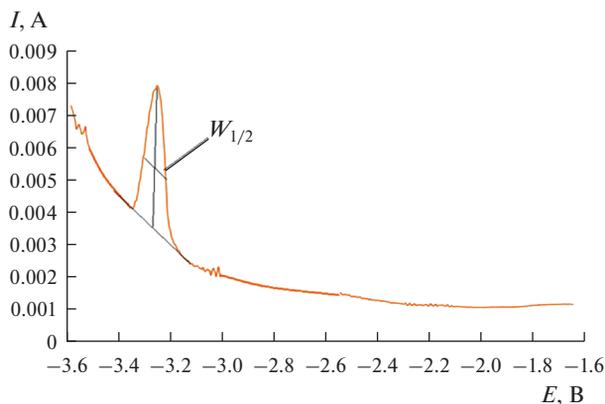


Рис. 2. Квадратно-волновая вольтамперограмма расплава LiCl–KCl–CsCl–DyCl<sub>3</sub> при 695 К. Высота импульса 25 мВ; шаг потенциала 1 мВ; частота 16 Гц;  $m(\text{DyCl}_3) = 3.4 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

лучена в растворе LiCl–KCl–CsCl–DyCl<sub>3</sub> при 695 К, рис. 2. Количество электронов, участвующих в электродной реакции, определяли путем измерения ширины полупика восстановления,  $W_{1/2}$  (В), в диапазоне частот (6–32 Гц) и рассчитывали в соответствии со следующим уравнением [15]:

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

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

Изменение ширины катодного пика в зависимости от квадратного корня частоты было линейным в диапазоне частот 12–24 Гц. Рассчитанное число электронов катодной реакции было близко к трем ( $n = 2.97 \pm 0.04$ ).

На основании анализа полученных результатов и в соответствии с теорией линейной вольтамперометрии можно сделать вывод, что реакция катодного восстановления ионов Dy(III) до металла на инертном электроде протекает необратимо, в одну стадию и контролируется скоростью переноса заряда [15] и в разбавленных растворах описывается уравнением:



Коэффициенты диффузии ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$  в исследуемом расплаве определяли методом циклической вольтамперометрии с применением уравнения (3) [15], справедливого для случая необратимой системы при скоростях сканирования 0.05–0.3 В/с.

$$I_p = 0.496nFSC_0 \left( \frac{\alpha n F D \nu}{RT} \right). \quad (3)$$

Здесь  $I_p$  – ток пика, А;  $S$  – площадь рабочего электрода, см<sup>2</sup>;  $C_0$  – концентрация ионов диспрозия, моль/см<sup>3</sup>;  $D$  – коэффициент диффузии, см<sup>2</sup>/с;  $\nu$  – скорость сканирования, В/с.

Зависимость коэффициента диффузии от температуры подчиняется закону Аррениуса и описывается следующим уравнением:

$$\lg D = -2.59 - \frac{1840}{T} \pm 0.02. \quad (4)$$

**Таблица 1.** Коэффициенты диффузии и энергия активации комплексных ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$  в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$  при разных температурах

$T, \text{K}$	$\lg D$	$D, \text{cm}^2/\text{c}$	$E_A, \text{кДж/моль}$
623	-5.54	$2.86 \cdot 10^{-6}$	-35.54
673	-5.35	$4.47 \cdot 10^{-6}$	
723	-5.12	$7.59 \cdot 10^{-6}$	
773	-4.91	$1.23 \cdot 10^{-5}$	
823	-4.87	$1.35 \cdot 10^{-5}$	
873	-4.72	$1.91 \cdot 10^{-5}$	
973	-4.47	$3.39 \cdot 10^{-5}$	

Значения коэффициентов диффузии и энергии активации процесса диффузии ионов диспрозия(III) в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$  при разных температурах приведены в табл. 1.

Равновесный электродный потенциал пары  $\text{Dy(III)}/\text{Dy}$  определяли методом потенциометрии при нулевом токе в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}$  при разных температурах. Значения условного стандартного потенциала пары  $\text{Dy(III)}/\text{Dy}$  рассчитывали по уравнению Нернста:

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

где  $E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}$  – равновесный потенциал системы, В;  $E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^*$  – условный стандартный потенциал системы, В;  $X_{\text{DyCl}_3}$  – концентрация диспрозия, мол. доли.

Экспериментальная зависимость описывается следующим уравнением:

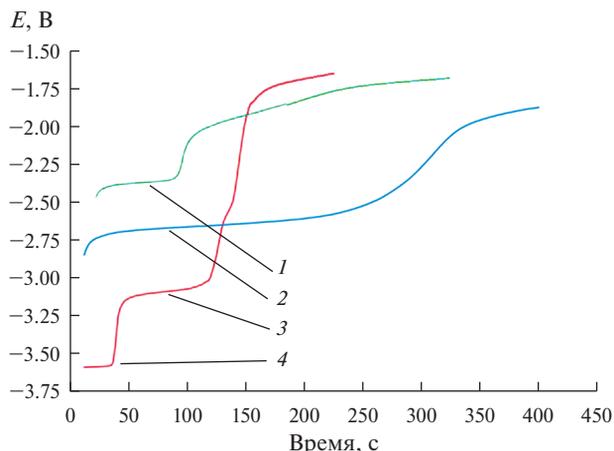
$$E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^* = -(3.701 \pm 0.006) + (7.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} T \pm 0.004 \text{ В}. \quad (6)$$

Условное стандартное изменение свободной энергии Гиббса при образовании трихлорида диспрозия из элементов рассчитывали по уравнению (7). Полученная зависимость описывается выражением (8):

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = nFE_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^*, \quad (7)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = -1071.3 + 0.217 \cdot T \pm 1.1 \text{ кДж/моль}. \quad (8)$$

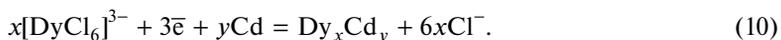
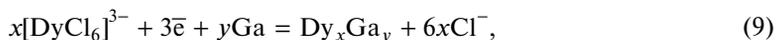
На рис. 3 представлены хронопотенциограммы расплава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{DyCl}_3$ , полученные на молибденовом, галлиевом и кадмиевом электродах при 755 К. На рис. 3(1) приведена зависимость потенциал–время после кратковременной поляризации  $\text{Cd}$  электрода. Плато при потенциале  $-2.38 \text{ В}$  отвечает равновесному потенциалу катодного продукта сплава  $\text{Dy}-\text{Cd}$ . На хронопотенциограмме, рис. 3(2), полученной на галлиевом катоде, процесс сплавообразования происходит при потенциале  $-2.61 \text{ В}$ . В случае катодной поляризации инертного молибденового электрода на хронопотенциограммах четко фиксируются два плато, которые соответствуют равновесным потенциалам пары  $\text{Dy(III)}/\text{Dy}$ , рис. 3(3), и пары  $\text{Li(I)}/\text{Li}$ , рис. 3(4). Проведенные исследования показали, что величина деполяризации при разряде ионов диспрозия на галлиевом электроде находилась в диапазоне  $0.45-0.50 \text{ В}$ , а на кадмиевом электроде – около  $0.60-0.65 \text{ В}$ . Процесс деполяризации связан с образованием сплавов и интерметаллических соединений при использовании активных катодов во время электролиза расплава.



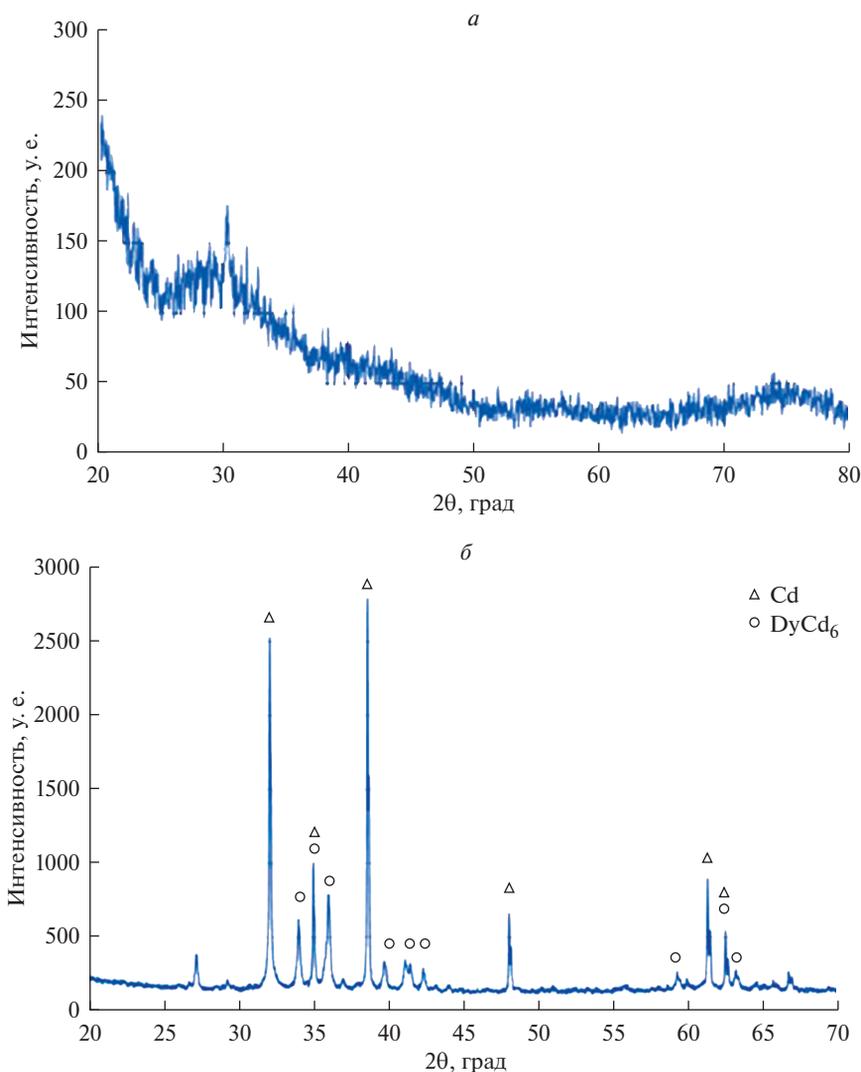
**Рис. 3.** Зависимости потенциал–время, полученные после кратковременной катодной поляризации рабочих электродов в расплаве  $\text{LiCl–KCl–CsCl–DyCl}_3$  при 755 К.  $m(\text{DyCl}_3) = 3.1 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $I = 50\text{–}100$  мА;  $\tau = 5\text{–}15$  с. 1 – Равновесный потенциал сплава Dy–Cd (Cd рабочий электрод); 2 – равновесный потенциал сплава Dy–Ga (Ga рабочий электрод); 3 – равновесный потенциал пары Dy(III)/Dy (Mo рабочий электрод); 4 – равновесный потенциал пары Li(I)/Li (Mo рабочий электрод).

Для доказательства протекания реакций сплавообразования был проведен потенциостатический электролиз в течение нескольких часов при потенциалах  $-2.40$  В на жидком кадмиевом и при  $-2.60$  В на жидком галлиевом электродах относительно хлорного электрода сравнения. Полученные осадки были проанализированы методом рентгенофазового анализа, рис. 4. Рентгенограмма образца, полученного на галлиевом электроде после электролиза расплава  $\text{LiCl–KCl–CsCl–DyCl}_3$ , не позволяла определить состав и структуру образца из-за его аморфности, рис. 4а. Рентгенограмма образца, полученного на кадмиевом электроде после электролиза, подтвердила образование интерметаллического соединения  $\text{DyCd}_6$ , рис. 4б.

На основании полученных результатов можно заключить, что электролиз расплавленного раствора  $\text{LiCl–KCl–CsCl–DyCl}_3$  на активных электродах приводит к образованию интерметаллических соединений согласно реакциям:



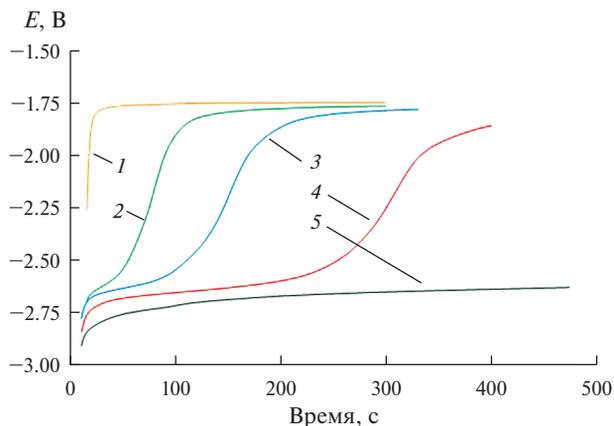
Влияние плотности тока на состав катодного продукта было изучено на электродах из галлия (рис. 5) и кадмия (рис. 6) методом потенциометрии при нулевом токе. Эти сведения интересны не только с научной, но и с технологической точки зрения, в первую очередь, для производства металлов высокой степени чистоты и регенерации отработавшего ядерного топлива. Зависимости потенциал–время, полученные после кратковременной катодной поляризации жидкого Ga электрода в расплаве  $\text{LiCl–KCl–CsCl–DyCl}_3$  при различных значениях поляризующего тока при 823 К, представлены на рис. 5. При токе до 10 мА на хронопотенциограммах не наблюдалось образования твердого продукта, рис. 5(1). Увеличение силы тока до 30 мА приводило к появлению плато, которое может быть связано с образованием интерметаллического соединения с низким содержанием диспрозия, рис. 5(2). Поскольку в данном случае рентгенофазовый анализ не позволял определить состав интерметаллического соеди-



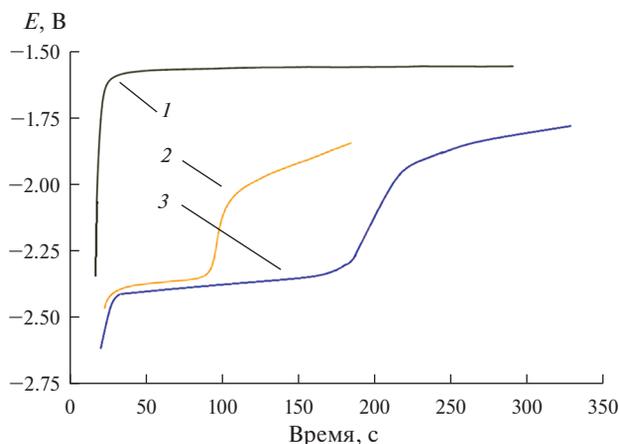
**Рис. 4.** Рентгенограммы осадков, полученных на галлиевом (а) и кадмиевом (б) катодах после электролиза растворов расплавленной соли  $LiCl-KCl-CsCl-DyCl_3$  при 755 К.  $m(DyCl_3) = 4.6 \cdot 10^{-2}$  моль/кг. (а) Потенциал осаждения  $-2.6$  В,  $\tau = 30$  мин; (б) потенциал осаждения  $-2.4$  В,  $\tau = 180$  мин.

нения, рис. 4а, то исходя из фазовой диаграммы Dy–Ga [16], можно заключить, что в данном случае происходило образование интерметаллического соединения наиболее бедного по диспрозию, т.е.  $\gamma$ - $DyGa_3$ . Дальнейшее увеличение силы тока при электролизе вызывало смещение потенциала плато в область более электроотрицательных значений, рис. 5 (3–5). Вероятно, это связано с образованием смеси интерметаллических соединений с более высоким содержанием диспрозия ( $DyGa_2$ ,  $DyGa$  и др.) [16].

Зависимости потенциал–время, полученные после кратковременной катодной поляризации жидкого Cd электрода в растворе расплава  $LiCl-KCl-CsCl-DyCl_3$  при раз-



**Рис. 5.** Зависимости потенциал–время, полученные после кратковременной катодной поляризации Ga электрода в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$  при различных значениях тока при 823 К. Поляризационный ток (мА): 10 (1); 30 (2); 60 (3); 100 (4) и 200 (5).  $\tau = 10$  с. Начальная площадь поверхности жидкого галлия –  $0.75 \text{ см}^2$ .  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.



**Рис. 6.** Зависимости потенциал–время, полученные после кратковременной катодной поляризации Cd электрода в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-DyCl}_3$  при различных значениях тока при 823 К. Поляризационный ток (мА): 10 (1); 50 (2) и 100 (3).  $\tau = 10\text{--}25$  с. Начальная площадь поверхности жидкого кадмия –  $0.68 \text{ см}^2$ .  $m(\text{DyCl}_3) = 2.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.

личных значениях поляризационного тока при 823 К, показаны на рис. 6. В этом случае влияние плотности тока поляризации на состав катодного продукта должно быть аналогично системе  $\text{Dy-Ga}$  с той лишь разницей, что состав катодного продукта может быть идентифицирован с помощью рентгенофазового анализа. При токе меньше 10 мА образования интерметаллических соединений на катоде не обнаружено, рис. 6(1). Увеличение силы тока до 50 мА приводило к появлению плато на зависимости потенциал–время, что могло быть связано с образованием интерметаллического соедине-

ния, рис. 6(2). Действительно, гальваностатический электролиз при низких плотностях тока приводил к образованию осадка, который был идентифицирован методом рентгенофазового анализа как интерметаллическое соединение состава  $DyCd_6$ , рис. 3б. Дальнейшее увеличение силы катодного тока приводило к смещению потенциала плато к более электроотрицательным значениям, рис. 6(3), т.е. к образованию смеси интерметаллических соединений с более высоким содержанием диспрозия.

Проведенные исследования показали, что при силе тока 30–50 мА (40–70 мА/см<sup>2</sup>) на катоде образуется индивидуальное интерметаллическое соединение с минимальным содержанием диспрозия [16]. При более высоких плотностях токов существует большая вероятность образования смеси интерметаллических соединений.

## ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами изучены процессы катодного восстановления ионов  $Dy(III)$  до металла в расплавленной эвтектике  $LiCl-KCl-CsCl$  в интервале температур 623–973 К на молибденовом, галлиевом и кадмиевом электродах. Установлен механизм осаждения металлического диспрозия на инертном электроде. Доказано, что электродная реакция протекает в одну стадию, необратима и контролируется скоростью переноса заряда. Определена температурная зависимость коэффициентов диффузии ионов диспрозия(III) и установлено, что она подчиняется закону Аррениуса. Рассчитаны энергия активации процесса диффузии и основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия.

Установлено, что на активных электродах реакция электрохимического выделения диспрозия связана с процессом сплавообразования, который предшествует выделению металла и протекает с деполяризацией. Определен состав интерметаллических соединений  $Dy-Ga$ ,  $Dy-Cd$ , приведены реакции их образования и найдены условия их получения электролизом расплавленной солевой смеси  $LiCl-KCl-CsCl-DyCl_3$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виллани Ф. Редкоземельные элементы. Технология и применение. М.: Металлургия, 1985.
2. Yezhovska-Trshebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T. Rare Elements. Warsaw: Polish Academy of Sciences, 1976.
3. Koyama T., Iizuka M., Tanaka H., Tokiwai M., Shoji Y., Fujita R., Kobayashi T. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. **34**. P. 384–393.
4. Yoon Jong-Ho, Kim Si-Hyung, Kim Gha-Young, Kim Tack-Jin, Ahn Do-Hee, Paek Seungwoo. A study on the electrodeposition of uranium using a liquid cadmium cathode at 440°C and 500°C // *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Techn.* 2013. **11**. P. 199–206.
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L., Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmett D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in  $LiCl-KCl$  eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Comp.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
7. Fredrickson Guy L., Yoo Tae-Sic. Liquid cadmium cathode performance model based on the equilibrium behaviors of U and Pu in molten  $LiCl-KCl/Cd$  system at 500°C // *J. Nucl. Mater.* 2020. **528**. 151883.
8. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.
9. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // *Расплавы*. 2000. **2**. С. 59–65.
10. Yang Y., Zhang M., Han W., Sun P., Liu B., Jiang H., Jiang T., Peng S., Li M., Ye K., Yan Y. Selective electrodeposition of dysprosium in  $LiCl-KCl-GdCl_3-DyCl_3$  melts at magnesium electrodes: Application to separation of nuclear wastes // *Electrochim. Acta*. 2014. **118**. P. 150–156.

11. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta*. 2005. **50**. P. 2047–2057.
12. Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical Behavior of Dysprosium in Fused LiCl–KCl Eutectic at Solid Inert Mo and Liquid Active Ga Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 112510.
13. Novoselova A., Smolenski V. The Electrochemical and Thermodynamic Properties of Dysprosium in Molten Alkali Metal Chlorides // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 062510.
14. Smolenski V., Novoselova A. Electrochemical Separation of Uranium from Dysprosium in Molten Salt/Liquid Metal Extraction System // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 062505.
15. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
16. *ASM Binary Phase Diagrams, Software*, ASM International (1996).

**THE EFFECT OF THE CATHODE MATERIAL NATURE  
ON ELECTRODE PROCESSES AT THE PRODUCTION  
OF METALLIC DYSPROSIUM IN MOLTEN LiCl–KCl–CsCl EUTECTIC**

A. V. Novoselova<sup>1, 2</sup>, V. V. Smolenski<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

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

The processes of cathodic reduction of Dy(III) ions to metal in a low-melting LiCl–KCl–CsCl eutectic at the temperature range 623–973 K on molybdenum, gallium and cadmium electrodes in inert gas atmosphere have been studied by non-stationary and stationary electrochemical methods. Reagents without contain impurities of moisture, oxygen and their compounds were used in the experiments. All major operations were performed in a dry box. Cyclic, square-wave voltammetry and open-circuit potentiometry were used to analyze the electrochemical processes. On cyclic voltammogram of the LiCl–KCl–CsCl–DyCl<sub>3</sub> molten solution on an inert molybdenum electrode one cathode peak current, corresponding to the deposition of the metallic dysprosium and one anode peak current associated with its dissolution were fixed. The formation of one asymmetric Gaussian cathode peak at a square-wave voltammogram was observed. The number of the exchange electrons of the cathode reaction was calculated from the half-peak width. The obtained value was close to three ( $n = 2.97 \pm 0.04$ ). Using diagnostic criteria, it was found that the process of cathodic reduction of dysprosium(III) ions to metal proceeds irreversibly, in one stage and was controlled by the charge transfer rate. The diffusion coefficients of the complex [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ions at different temperatures were calculated and the activation energy of the diffusion process was determined. The dependence of the diffusion coefficients of Dy(III) ions vs. the temperature was described by the equation  $\log D = -2.59 - \frac{1840}{T} \pm 0.02$  and obeys to Arrhenius law. The dependence of the apparent standard potential of Dy(III)/Dy couple vs. the temperature was obtained by open-circuit potentiometry. It was described by a linear equation:  $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.701 \pm 0.006) + (7.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-4}T \pm 0.004$  V. The base thermodynamic characteristics of the formation of dysprosium trichloride from the elements were calculated. It has been established that the electrochemical reaction of dysprosium deposition on active electrodes was associated with the process of alloy formation, which carried out with depolarization. The composition of Dy–Ga and Dy–Cd intermetallic compounds was identified and the reactions of their formation were presented. The influence of the current density on the composition of the cathode product has been studied. The conditions for obtaining intermetallic compounds of a specified composition by electrolysis of a molten LiCl–KCl–CsCl–DyCl<sub>3</sub> salt mixture were found.

*Keywords:* electrochemistry, thermodynamics, dysprosium trichloride, molten salts, electrolysis, cathode reactions, diffusion coefficients, alloy formation

## REFERENCES

1. Villani F. Redkozemel'nye elementy. Tekhnologiya i primeneniye [Rare earth elements. Technology and application]. M.: Metallurgiya, 1985. [in Russian].
2. Yezhovska—Trshebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T. Rare Elements. Warsaw: Polish Academy of Sciences, 1976.
3. Koyama T., Iizuka M., Tanaka H., Tokiwai M., Shoji Y., Fujita R., Kobayashi T. An experimental study of molten salt electrorefining of uranium using solid iron cathode and liquid cadmium cathode for development of pyrometallurgical reprocessing // *J. Nucl. Sci. Technol.* 1997. **34**. P. 384–393.
4. Yoon Jong-Ho, Kim Si-Hyung, Kim Gha-Young, Kim Tack-Jin, Ahn Do-Hee, Paek Seungwoo. A study on the electrodeposition of uranium using a liquid cadmium cathode at 440°C and 500°C // *J. Nucl. Fuel Cycle Waste Techn.* 2013. **11**. P. 199–206.
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L., Development of pyroprocessing technology // *Prog. Nucl. Energ.* 1997. **31**. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmett D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Comp.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
7. Fredrickson Guy L., Yoo Tae-Sic. Liquid cadmium cathode performance model based on the equilibrium behaviors of U and Pu in molten LiCl–KCl/Cd system at 500°C // *J. Nucl. Mater.* 2020. **528**. 151883.
8. Lebedev V.A. Izbiratel'nost' zhidkometallicheskih elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [in Russian].
9. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // *Melts*. 2000. **2**. P. 59–65. [in Russian].
10. Yang Y., Zhang M., Han W., Sun P., Liu B., Jiang H., Jiang T., Peng S., Li M., Ye K., Yan Y. Selective electrodeposition of dysprosium in LiCl–KCl–GdCl<sub>3</sub>–DyCl<sub>3</sub> melts at magnesium electrodes: Application to separation of nuclear wastes // *Electrochim. Acta.* 2014. **118**. P. 150–156.
11. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 2047–2057.
12. Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical Behavior of Dysprosium in Fused LiCl–KCl Eutectic at Solid Inert Mo and Liquid Active Ga Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 112510.
13. Novoselova A., Smolenski V. The Electrochemical and Thermodynamic Properties of Dysprosium in Molten Alkali Metal Chlorides // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 062510.
14. Smolenski V., Novoselova A. Electrochemical Separation of Uranium from Dysprosium in Molten Salt/Liquid Metal Extraction System // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 062505.
15. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*. N.Y.: John Wiley & Sons, 1980.
16. ASM Binary Phase Diagrams, Software, ASM International (1996).

УДК 669

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА САМОСБОРКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ

© 2022 г. А. Е. Коренченко<sup>а</sup>, А. Г. Воронцов<sup>б</sup>, Р. А. Окулов<sup>с</sup>, \*, Б. Р. Гельчинский<sup>с</sup>

<sup>а</sup>МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия

<sup>б</sup>Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия

<sup>с</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: okulov.roman@gmail.com

Поступила в редакцию 10.12.2021 г.

После доработки 24.01.2022 г.

Принята к публикации 26.01.2022 г.

Для производства нанопорошков металлов с заданными размерами необходим анализ связи между физическими условиями в промышленных установках и геометрическими свойствами наночастиц. Предсказательное математическое моделирование – одна из возможностей исследования этой связи. Использование термодинамических моделей нуклеации не позволяет добиться количественного согласия с экспериментом, так что данные могут различаться на порядки. Популярными в последние десятилетия кинетические методы Монте-Карло позволяют приблизиться к масштабам реального эксперимента, однако, представляют начальное состояние среды как заранее сформированные и равномерно распределенные в пространстве идеальные кристаллические зародыши, на поверхности которых идут процессы адсорбции и десорбции, а в среде протекает диффузия мономеров к их поверхности. Скорости этих процессов определяются коэффициентами, значения которых можно подобрать так, чтобы наилучшим образом описать экспериментальные данные, или вычислить из МД-симуляции. Стадия зародышеобразования, как и детальное описание нуклеации, в этих методах не рассматривается, поэтому нет возможности учесть, например, появление устойчивых изомерных форм, “магических” кластеров и т.д. В данной работе выполнено мультимасштабное моделирование нуклеации медных наночастиц в камере для газофазной конденсации. Данные для математического описания атомистического уровня нуклеации получены при анализе результатов молекулярно-динамических расчетов конденсации пара меди различной степени пересыщения. Результаты микроописания использованы в макроскопической модели, включающей систему уравнений движения, теплопроводности и диффузии. Анализ включает описание зародышеобразования, процесс унимолекулярного роста и коагуляцию. Учет концентраций кластеров различных размеров проведен в логарифмической шкале. Сделан вывод о том, что в областях с температурой, близкой температуре кипения меди, рост кластеров происходит, в основном, присоединением мономеров, тогда как в областях с низкой температурой преимущественным путем роста является коагуляция.

*Ключевые слова:* гомогенная нуклеация, металлические наночастицы, самосборка, мультимасштабное моделирование

DOI: 10.31857/S0235010622030045

### ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия во всем мире быстрыми темпами развиваются технологии получения и использования наночастиц металлов [1–3]. Распространенный метод

производства таких наночастиц включает термическое испарение металла с последующим образованием металлических нанокластеров в газовой фазе за счет самоорганизации исходных атомов – самосборки. Промышленное производство металлических наночастиц нуждается в механизме, регулирующем распределение частиц по размерам в зависимости от условий в камере для газофазной конденсации и эффективный и недорогой способ решения этой задачи – математическое моделирование.

Настоящая работа посвящена мультимасштабному моделированию промышленного производства наночастиц меди. Цель исследования – анализ зависимости между функцией распределения наночастиц по размерам и условиями в камере. Исследованию предшествовало изучение закономерностей нуклеации на примере молекулярно-динамического (МД) моделирования, выполненного для смеси пара меди различной степени пересыщения и аргона. В [4] был введен термин “долгоживущий кластер” и обнаружено, что появление такого кластера определяется его внутренней энергией в расчете на атом. В [5] на основании анализа данных МД моделирования проведено исследование формирования димеров меди и показано, что долгоживущие димеры могут появиться в результате взаимодействия двух атомов при выполнении определенных условий, наложенных на относительную скорость движения атомов и прицельный параметр столкновения. В [6] на основе анализа данных МД моделирования были рассчитаны газокинетические диаметры кластеров меди, содержащие различное количество атомов. В [7] исследованы характеристики взаимодействия “кластер–мономер” и получены значения энергии центра масс и внутренней энергии получившегося кластера в зависимости от параметров столкновения. В [8] изучены столкновения кластер–атом аргона и получены усредненные характеристики теплообмена. В [9] предпринята попытка “макроскопического” описания нуклеации в микроскопической ячейке и проведено сравнение результатов с данными МД моделирования. В [9] обнаружено, что моделирование сохраняет основные закономерности функций распределения кластеров по энергии и воспроизводит временную эволюцию количества кластеров в ячейке с удовлетворительной точностью. Указанная методика дает возможность описать как зародышеобразование, так и рост кластеров, и имеет погрешность меньшую, чем классические унимолекулярные теории [10, 11]. Ожидается, что осуществление многомасштабного моделирования поднимет количественное описание взаимодействия между микро- и макропроцессами на новый уровень по сравнению с термодинамической теорией нуклеации [12–14].

### ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ПАРАМЕТРЫ КОМПЬЮТЕРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Модель газофазного синтеза металлических порошков в любой установке, реализующей самосборку в атмосфере инертного газа, представляет собой систему дифференциальных уравнений в частных производных

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho \mathbf{V}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} \times \mathbf{V}) = -\nabla P + \nabla(\eta(\nabla \mathbf{V} + \nabla \mathbf{V}^T)) + \rho \mathbf{g}, \end{array} \right. \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V}) = 0, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \rho C_p T}{\partial t} + \nabla(\rho C_p \mathbf{V} T) = \nabla(\kappa \nabla T) + Q, \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho C_{Ar}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} C_{Ar}) = \nabla(\rho D_{Ar} \nabla C_{Ar}), \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho C_{M_n}}{\partial t} + \nabla(\rho \mathbf{V} C_{M_n}) = -\nabla(\rho D_{M_n} \nabla C_{M_n}) + \rho R_{M_n}, \quad n = 1, N, \quad (5)$$

Здесь (1), (2) – уравнения сохранения импульса и массы, (3) – уравнение конвективной теплопроводности, (4) – уравнение диффузии аргона, (5) – уравнение диффузии атомов ( $n = 1$ ) и кластеров металла,  $N$  – количество учитываемых групп кластеров, определяет наибольший размер кластера, подробнее обсуждается далее. Систему (1)–(5) замыкают уравнение состояния газовой смеси и граничные условия, соответствующие конфигурации установки

$$p = \frac{\rho R_g T}{M}, \quad M = \left( \frac{C_{Ar}}{M_{Ar}} + \sum_{i=1}^N \frac{C_{M_n}}{M_{M_n}} \right)^{-1}, \quad n = 1, N. \quad (6)$$

Здесь  $p$ ,  $\rho$  и  $M$  – давление, плотность и молярная масса газовой смеси;  $V$  и  $g$  – поле скоростей и ускорение свободного падения;  $M_{M_n}$ ,  $C_{M_n}$  – молярная масса и массовая доля кластеров, содержащих  $n$  атомов металла;  $M_{Ar}$ ,  $C_{Ar}$  – молярная масса и массовая доля инертного газа;  $R_g$  – универсальная газовая постоянная. Коэффициенты диффузии атомов и кластеров металла в аргоне  $D_{M_n}$  вычислялись по формулам, полученным для смеси твердых сфер [15]:

$$D_{M_n} = \frac{2}{3} \left( \frac{k}{\pi} \right)^{3/2} \cdot \left( \frac{1}{2M_{Ar}} + \frac{1}{2M_{M_n}} \right)^{1/2} \cdot \frac{T^{3/2}}{p} \cdot \frac{1}{(d_{Ar} + d_{M_n})^2}.$$

В модели использовано предположение, что кластеры увлекаются течением и не влияют на движение газовой смеси.

Самая простая схема испарителя – цилиндр, на дне которого расположен испаритель – сосуд с кипящим металлическим расплавом (рис. 1). Атомы металла вырываются из кипящего расплава и попадают в камеру, где могут взаимодействовать между собой, образуя кластеры. Кластеры могут распадаться или продолжать расти, присоединяя атомы или кластеры металла, и могут изменять свое энергетическое состояние, сталкиваясь с атомами аргона. Отметим, что если рост кластеров происходит в результате присоединения атомов металла по одному, то процесс называется унимолекулярной нуклеацией, в случае, если рост происходит вследствие слияния кластеров металла – коагуляцией. Ввиду симметричности схемы относительно оси  $z$ , все вычисления и иллюстрации проводятся в диапазоне  $0 < z < R$ . Размеры камеры  $H = 0.2$  м,  $R = 0.2$  м,  $R_c = 0.05$  м.

Граничные условия для схемы, показанной на рис. 1, запишутся следующим образом:

1) поверхность расплава считается плоской, на ней выполнены условия постоянства температуры, непроницаемости для атомов аргона (неконденсирующийся газ) и отсутствия кластеров с размерами более 1 атома, то есть над поверхностью расплава находится только атомарный металлический пар

$$T|_{z=0} = T_k, \quad \left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial z} \right|_{z=0} = 0, \quad C_{M_1}|_{z=0} = 1, \quad C_{M_n}|_{z=0} = 0, \quad n = 2, N, \quad (7)$$

2) для скоростей на поверхности расплава выполнены условия

$$V|_{z=0} = 0, \quad U|_{z=0} = 0. \quad (8)$$

Первое выражение из (8) есть условие прилипания и является обычным физическим приближением, тогда как второе условие не имеет достаточного обоснования, однако его использование можно объяснить следующим образом: скорость потоков гравитационной конвекции, сформированных в камере, намного больше скорости вырываю-

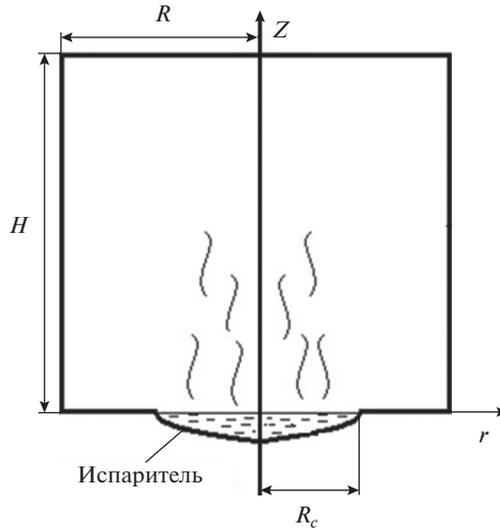


Рис. 1. Схема установки для получения металлических наночастиц.

шегося из испарителя пара, поэтому можно считать, что скорость пара над поверхностью равна 0;

3) на стенках камеры выполнены условия непроницаемости для атомов аргона и условия, согласно которому концентрации атомов и кластеров металла равны 0.

$$\left. \frac{\partial C_{Ar}}{\partial n} \right|_{z=0, z=H, r=R} = 0, \quad C_{M_n}|_{z=H, r=R} = 0, \quad C_{M_n}|_{\substack{z=0 \\ r \geq R_c}} = 0, \quad n = 1, N. \quad (9)$$

Это означает, что при соприкосновении со стенками металлические кластеры прилипают к ним и выбывают из потока.

4) температура верхней и боковой стен камеры поддерживается равной  $T_{Ar}$ , а на дне линейно убывает от  $T_k$  вблизи испарителя до  $T_{Ar}$  на боковой стенке:

$$T|_{z=H \text{ или } r=R} = T_{Ar}, \quad T|_{\substack{z=0 \\ r \geq R_c}} = T_k - \frac{T_k - T_0}{R - R_c}(r - R_c). \quad (10)$$

Система (1)–(10) не является замкнутой. Уравнения (3) и (5) содержат слагаемые  $Q$  и  $\rho R_{M_n}$ , которые не могут быть вычислены из анализа движения газопаровой смеси: это тепловыделение в расчете на единицу объема, происходящее в результате столкновений с атомами инертного газа в уравнении (3) и прирост массовой доли кластеров в (5). Присутствие этих переменных приводит к тому, что состав газовой смеси и ее температура изменяются не только в результате диффузионных и конвективных процессов, но также из-за процессов объединения атомов металла в кластеры и обратных процессов их распада, а также взаимодействий с атомами инертного газа.

При исследованиях нанопорошков необходим учет количества кластеров, радиусы  $r$  которых варьируются в пределах 0–100 нм. Однако кластер радиуса 100 нм содержит более  $10^8$  атомов, поэтому для эффективного учета следует разбить кластеры на небольшое число групп, содержащих близкое, но не одинаковое число атомов. Учет количества кластеров различных размеров в работе был проведен следующим образом: для каждой ячейки вычислительного объема вводилась трехмерная матрица  $N_{i,j}^k$ ,  $k$  ха-

рактирует размеры частиц, такая, что значения элементов матрицы  $N_{i,j}^k$  представляют собой концентрации  $k$ -ой группы кластеров с внутренней энергией  $\epsilon_k = j\delta$  и кинетической энергией центра масс кластера, равной  $T_k = i\delta$ . Разбиение кластеров на группы по размерам проводилось в логарифмической шкале. Кластеры, содержащие от 1 до 100 атомов учитывались индивидуально, т.е. группа с номером  $k$ , где  $k = 1-100$ , – это кластеры, содержащие  $k$  атомов. Это позволяет учесть тонкие кинетические эффекты на начальных стадиях нуклеации. Кластеры, содержащие от 101 до 1000 атомов, учитывались в 90 группах с номерами  $k = 101-190$  и содержали по 10 атомов. Далее, аналогично, 90 групп с номерами от 191 до 280 содержали по 100 мономеров, с номерами от 281 до 370 – по 1000 атомов и т.д. Этот способ позволил в разумных объемах памяти учесть кластеры, содержащие до  $10^8$  атомов.

Для описания процесса кластерообразования необходимо знать количество столкновений кластеров различных размеров между собой. Частота столкновений кластеров, содержащих  $n$  и  $m$  атомов на единицу объема рассчитывалась по формуле [15].

$$Z_{M_n M_m} = \sigma_{M_n M_m} v_{M_n M_m} C_{M_n} C_{M_m},$$

где  $\sigma_{M_n M_m}$  – эффективное газокинетическое сечение взаимодействия, было вычислено в [6] с использованием формул МКТ [16];  $C_{M_n}$ ,  $C_{M_m}$  – концентрация кластеров;  $v_{M_n M_m}$  – среднее значение их относительной скорости. Энергетические характеристики столкновений между кластерами определялись согласно методике, изложенной в [7, 8]. Рост кластеров может происходить присоединением атома и слиянием 2-х кластеров (коагуляция). Распад в модели предусмотрен только путем отделения мономера.

Решение системы (1)–(10) проводилось методом конечных разностей в осесимметричном приближении. Расчеты были выполнены для расплава меди, испаряющегося в аргон. В начальный момент времени в камеру закачан инертный газ с температурой  $T_{Ar}$  и давлением  $P_{Ar}$ , температура стенок камеры также равна  $T_{Ar}$ , расплав имеет температуру  $T_k$ , такую, что давление насыщенного пара металла при этой температуре равно  $P_{Ar}$ ,  $T_k = 2100$  К,  $P_{Ar} = 625$  Па,  $T_{Ar} = 300$  К.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В течение переходного интервала скорости конвективных потоков достигают 150 м/с. После переходного интервала длительностью  $\sim 10$  мс, устанавливаются распределения температуры и скоростей, мало изменяющиеся со временем. В камере формируется поток гравитационной конвекции, течения в котором направлены вверх вдоль оси  $z$  и растекаются вдоль боковых стенок, формируя вихрь (рис. 2а). На этапе установившегося процесса наибольшая скорость в потоке достигалась на оси и составила  $\approx 30$  м/с. Распределение температуры в камере повторяет особенности формы вихря, над испарителем формируется столб газа с высокой температурой, на месте вихря формируется высокотемпературная область. На рис. 2б области с высокой температурой (“горячие”) обозначены черным цветом. Ближе к боковой стенке под вихрем расположена “холодная” область, на рисунке показана светло-серым. Особый интерес представляет прогноз распределения частиц по размерам. К сожалению, ограниченность современных компьютерных ресурсов не позволила провести сравнение с экспериментальными результатами [17], т.к. самый успешный расчет, который удалось осуществить, длился несколько месяцев, но содержит результаты лишь первых 21 мс с начала процесса. Однако это позволило изучить начальный этап нуклеации и провести анализ особенностей кластерообразования в различных точках камеры.

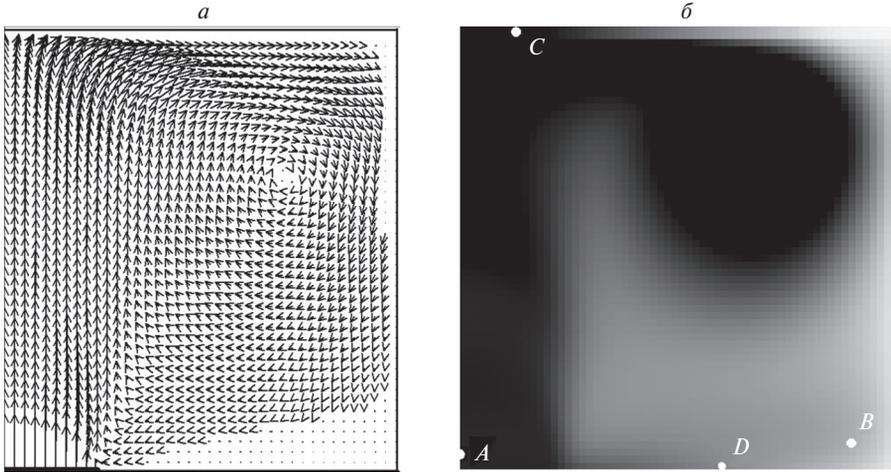


Рис. 2. Распределение скоростей (а) и температуры (б) в камере.

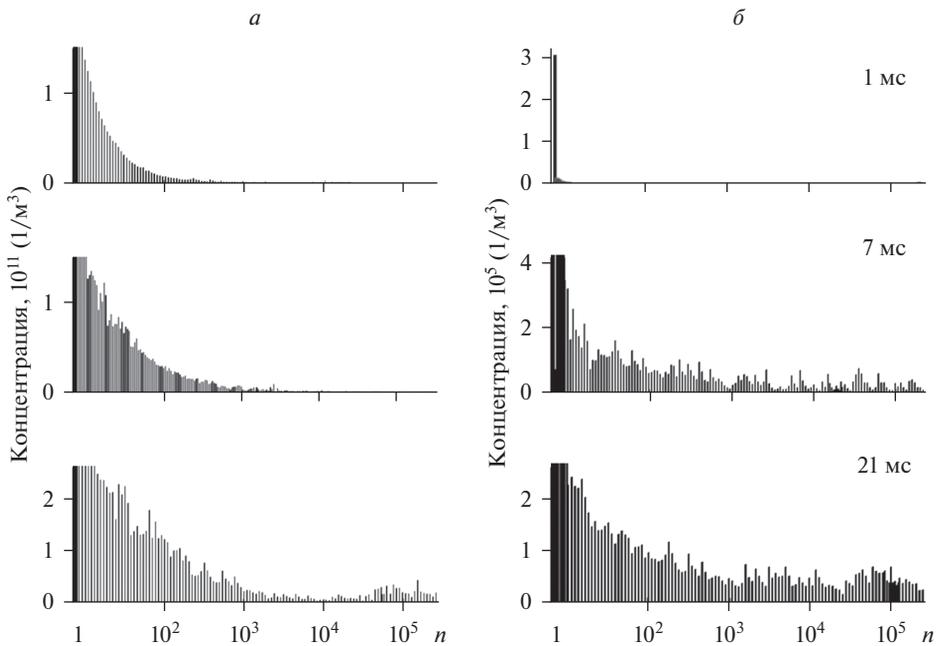


Рис. 3. Распределение кластеров по размерам в точках *A* и *B* (положение точек см. рис. 2).

На рис. 3а показаны гистограммы концентраций кластеров в зависимости от числа атомов в них для точки *A* (см. рис. 2б), расположенной на оси камеры вблизи испарителя. Приведены гистограммы, полученные в различные моменты времени. Как видно из рисунка, формы распределений кластеров по размерам, полученные для  $t = 1$  мс и  $t = 7$  мс отличаются незначительно. В обоих случаях наблюдается зависимость концентрации кластеров с ростом количества атомов в них, близкая к экспоненциальной.

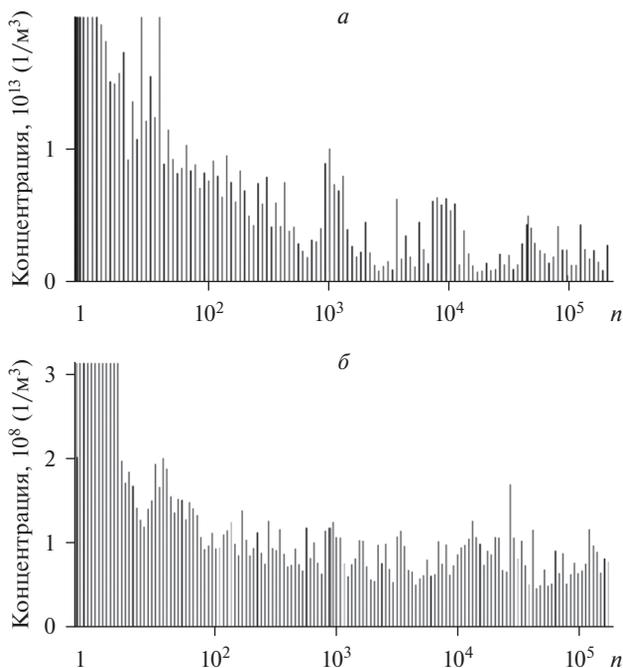


Рис. 4. Распределения по размерам кластеров меди, осажденных в различных точках камеры.

На гистограмме, построенной для момента  $t = 21$  мс, обнаруживается новая деталь: увеличение концентрации кластеров, содержащих  $10^5$  ( $r \approx 1$  нм) и более атомов. Этот пик связан с конвективным притоком крупных кластеров из “холодных” областей.

На рис. 3б показана эволюция распределения кластеров по размерам для точки  $B$  (рис. 2б), расположенной в “холодной” области. Скорость конвекции в точке  $B$  составляет  $\sim 10$  см/с, а диффузионная длина в расчете на единицу времени для мелких кластеров составляет несколько сантиметров, например, для димера  $\overline{\Delta s} = \sqrt{6Dt} \approx 3$  см. Поэтому, наряду с конвективным механизмом переноса атомов и кластеров металла в эту область, существенную роль выполняет диффузия. Как видно на рисунке, в момент  $t = 1$  мс в окрестности точки  $B$  находится небольшое количество мономеров и малых ( $n < 10$ ) кластеров. К моменту  $t = 7$  мс к точке  $B$  конвективным течением приносит атомы металла из основного потока. Процесс роста кластеров сопровождается активным теплообменом при столкновении с атомами аргона, частота таких столкновений на 2 порядка превышает частоту столкновений с атомами металла. В этой области нуклеация происходит как путем атомного присоединения, так и коагуляцией. Распределение кластеров по размерам в моменты  $t = 7$  мс и  $t = 21$  мс имеют сходные черты: большое количество малых кластеров ( $n < 50$ ) и длинный “хвост” почти равномерного распределения при  $n > 100$ .

Таким образом, можно заключить, что в высокотемпературных областях преобладает унимолекулярная нуклеация, тогда как в “холодных” значительная роль принадлежит коагуляции, что объясняет особенности распределений по размерам: экспоненциальное убывание (в точке  $A$ ) и равномерное распределение (в точке  $B$ ).

В установках типа показанной на рис. 1, после окончания процесса прилипшие частицы сметают со стенок, поэтому интерес представляет анализ распределений по размерам накопленных на стенках частиц. Поток частиц к стенке определяется по

формуле  $J = -\rho D_{M_n} \frac{dC_{M_n}}{dn}$ , где  $\frac{dC_{M_n}}{dn}$  – производная по направлению нормали к стенке.

На рис. 4 показаны распределения по размерам кластеров, отложенных на потолке камеры (точка *C*, рис. 4а) и на дне (точка *D*, рис. 4б) за 21 мс с начала процесса. В точку *C* атомы и кластеры металла доставляются преимущественно конвективными течениями.

Высокая концентрация атомов металла приводит к тому, что рост кластеров происходит, в основном, путем присоединением мономера. Высокая температура среды делает отвод энергии взаимодействием с атомами аргона неэффективным, и кластеры распадаются с отделением мономера. Распределение по размерам имеет экспоненциальный вид и сильно зашумлено.

Как видно из рис. 4б, распределение в точке *D* повторяет основные характеристики распределения в “холодной” области: пик в районе малых кластеров и равномерное распределение для  $n > 100$ . Эти особенности распределения по размерам характерны для нуклеации, протекающей с преобладанием коагуляции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены численные исследования процесса самосборки металлических кластеров в среде инертного газа в цилиндрической камере с испарителем. Применялось микроскопическое описание взаимодействий кластеров металла с атомами металла и аргона, полученное при анализе результатов МД-моделирования.

Получены распределения температуры, плотности и скоростей газопаровой смеси, концентраций частиц и кластеров в рабочей камере. Над испарителем формируется вертикальный поток гравитационной конвекции, переходящий в вихрь в верхней части камеры. Области с развитым течением являются высокотемпературными – “горячими”. В нижней части камеры, прилегающей к боковой стенке находится область с низкой температурой и малыми скоростями конвекции – “холодная” область.

В горячих областях кластерообразование происходит преимущественно присоединением мономера – унимолекулярная нуклеация. Распределение кластеров по размерам имеет экспоненциальный вид: резкое убывание концентраций с ростом количества атомов в кластере.

Распределение кластеров по размерам в “холодной” области имеет пик в районе малых кластеров и близкое к равномерному распределение для кластеров, содержащих более 100 атомов, что характерно для нуклеации, протекающей с преобладанием коагуляции.

К сожалению, современный уровень доступной нам компьютерной техники не позволяет провести расчеты для реальных длительностей производственного процесса, поэтому анализ начальной стадии (первые  $21 \cdot 10^{-3}$  с) нуклеации – все, что доступно для исследования на настоящий момент.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН при частичной поддержке гранта РФФИ № 20-03-00370. Расчеты проводились на суперкомпьютере “УРАН” Института математики и механики УрО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2001.
2. Гонсалвес К., Хальберштадт К., Лоренсин К., Наир Л. Наноструктуры в биомедицине. М.: Бинум, 2020.
3. Богуславский Л.И. Методы синтеза наночастиц и их размерно-чувствительные физические параметры // Тонкие химические технологии. 2010. 5. С. 3–12.
4. Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. // High Temperature. 2019. 57. P. 368–371. <https://doi.org/10.1134/S0018151X19030180>

5. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. // *Physica A*. 2018. **496**. P. 147–155.  
<https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.12.083>
6. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Zhukova A.A. // *High Temperature*. 2019. **57**. P. 275–278.  
<https://doi.org/10.1134/S0018151X1902007X>
7. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Zhukova A.A. // *Russ. Metall*. 2020. **2020**. P. 150–154.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029520020093>
8. Korenchenko A.E., Gel'chinskii B.R., Vorontsov A.G. // *Russ. Metall*. 2020. **2020**. P. 877–884.  
<https://doi.org/10.1134/S003602952008008X>
9. Korenchenko A.E., Gelchinski B.R., Vorontsov A.G. // *J. Phys. Condens. Matter*. 2020. **32**. № 30. 304002.  
<https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab7fd9>
10. Rice O.K., Ramsperger H.C. // *J. Am. Chem. Soc.* 1928. **50**. № 3. P. 617–620.  
<https://doi.org/10.1021/ja01390a002>
11. Weisskopf V. // *Phys. Rev.* 1937. **52**. P. 295–303.  
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.295>
12. Фисенко С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси // *ЖТФ*. 2013. **83**. № 5. С. 35–40.
13. Anisimov M.P. // *Russian Chemical Reviews*. 2003. **72**. № 7. P. 591–628.  
<https://doi.org/10.1070/RC2003v072n07ABEH000761>
14. Kalikmanov V.I. *Nucleation Theory*. Springer, 2013.
15. Bird R., Stewart W., Lightfoot E. *Transport Phenomena*. N.Y.: Wiley, 2002.
16. Матвеев А.Н. Молекулярная физика. М.: Лань, 2010.
17. Субботина О.Ю. Механизм и кинетика образования ультрадисперсных порошков при интенсивном испарении в атмосферу инертного газа на примере системы медь–олово. Дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2001.

## MODELING THE PROCESS OF SELF-ASSEMBLY OF METAL NANOCLUSTERS

A. E. Korenchenko<sup>1</sup>, A. G. Vorontsov<sup>2</sup>, R. A. Okulov<sup>3</sup>, B. R. Gelchinsky<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*MIREA – Russian Technological University, Moscow, Russia*

<sup>2</sup>*South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia*

<sup>3</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

For the production of metal nanopowders with given sizes, it is necessary to analyze the relationship between the physical conditions in industrial plants and the geometric properties of nanoparticles. Predictive mathematical modeling is one of the possibilities to study this relationship. The use of thermodynamic models of nucleation does not allow quantitative agreement with experiment, so the data may differ by orders of magnitude. The kinetic Monte Carlo methods popular in recent decades make it possible to approach the scale of a real experiment, however, they represent the initial state of the medium as ideal crystalline nuclei pre-formed and uniformly distributed in space, on the surface of which adsorption and desorption processes take place, and in the medium diffusion of monomers to their surfaces. The rates of these processes are determined by coefficients, the values of which can be chosen to best describe the experimental data, or calculated from MD simulations. The nucleation stage, as well as a detailed description of nucleation, are not considered in these methods; therefore, it is not possible to take into account, for example, the appearance of stable isomeric forms, “magic” clusters, etc. In this work, we performed a multiscale simulation of the nucleation of copper nanoparticles in a chamber for gas-phase condensation. Data for the mathematical description of the atomistic level of nucleation were obtained by analyzing the results of molecular dynamics calculations of copper vapor condensation of various degrees of supersaturation. The results of the microdescription are used in a macroscopic model that includes a system of equations of motion, heat conduction, and diffusion. The analysis includes a description of nucleation, the process of unimolecular growth and coagulation. The concentrations of clusters of various sizes were taken into account on a logarithmic scale. It is concluded that in regions with a temperature close to the boiling point of copper, the growth of clusters occurs mainly by the addition of monomers, while in regions with a low temperature, coagulation is the predominant growth path.

*Keywords:* homogeneous nucleation, metal nanoparticles, self-assembly, multiscale modeling

## REFERENCES

1. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanokristallicheskiye materialy [Nanocrystalline materials]. M.: FIZMATLIT, 2001. [In Russian].
2. Gonsalves K., Halberstadt K., Lorensin K., Nair L. Nanostruktury v biomeditsine [Nanostructures in biomedicine]. M.: Binom, 2020. [In Russian].
3. Boguslavsky L.I. Metody sinteza nanochastits i ikh razmerno-chuvstvitel'nyye fizicheskiye parametry [Methods for the synthesis of nanoparticles and their size-sensitive physical parameters] // Fine Chemical Technologies. 2010. **5**. P. 3–12. [In Russian].
4. Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. // High Temperature. 2019. **57**. P. 368–371. <https://doi.org/10.1134/S0018151X19030180>
5. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. // Physica A. 2018. **496**. P. 147–155. <https://doi.org/10.1016/j.physa.2017.12.083>
6. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Zhukova A.A. // High Temperature. 2019. **57**. P. 275–278. <https://doi.org/10.1134/S0018151X1902007X>
7. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Zhukova A.A. // Russ. Metall. 2020. **2020**. P. 150–154. <https://doi.org/10.1134/S0036029520020093>
8. Korenchenko A.E., Gel'chinskii B.R., Vorontsov A.G. // Russ. Metall. 2020. **2020**. P. 877–884. <https://doi.org/10.1134/S003602952008008X>
9. Korenchenko A.E., Gelchinski B.R., Vorontsov A.G. // J. Phys. Condens. Matter. 2020. **32**. № 30. 304002. <https://doi.org/10.1088/1361-648x/ab7fd9>
10. Rice O.K., Ramsperger H.C. // J. Am. Chem. Soc. 1928. **50**. № 3. P. 617–620. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01390a002>
11. Weisskopf V. // Phys. Rev. 1937. **52**. P. 295–303. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.52.295>
12. Fisenko S.P. Mikrostruktura polya peresyshcheniya pri gomogennoy nukleatsii v parogazovoy smesi [Microstructure of the supersaturation field during homogeneous nucleation in a gas-vapor mixture] // ZHTF. 2013. **83**. № 5. P. 35–40. [In Russian].
13. Anisimov M.P. // Russian Chemical Reviews. 2003. **72**. № 7. P. 591–628. <http://dx.doi.org/10.1070/RC2003v072n07ABEH000761>
14. Kalikmanov V.I. Nucleation Theory. Springer, 2013.
15. Bird R., Stewart W., Lightfoot E. Transport Phenomena. N.Y.: Wiley, 2002.
16. Matveev A.N. Molekulyarnaya fizika [Molecular physics]. M.: Lan', 2010. [In Russian].
17. Subbotina O.Yu. Mekhanizm i kinetika obrazovaniya ul'tradispersnykh poroshkov pri intensivnom isparenii v atmosferu inertnogo gaza na primere sistemy med'–olovo [Mechanism and kinetics of formation of ultrafine powders during intensive evaporation of an inert gas into the atmosphere on the example of a copper-tin system]. Dis. ... Ph.D. chem. Sciences. Yekaterinburg, 2001. [In Russian].

УДК 544.162.7541.123.3+543.572.3

## ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ И ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ СИСТЕМЫ $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$

© 2022 г. З. Н. Вердиева<sup>a</sup>, А. В. Бурчаков<sup>b, \*</sup>, А. Б. Алхасов<sup>a</sup>,  
Н. Н. Вердиев<sup>a, c, \*\*</sup>, И. М. Кондратюк<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики –  
филиал Объединенного института высоких температур РАН, Махачкала, Россия

<sup>b</sup>Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

<sup>c</sup>Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

\*e-mail: turnik27@yandex.ru

\*\*e-mail: verdiev55@mail.ru

Поступила в редакцию 13.12.2021 г.

После доработки 23.01.2022 г.

Принята к публикации 25.01.2022 г.

На основе данных о составах и температурах плавления двух- и трехкомпонентных эвтектик, сформирована пространственная модель фазового комплекса трехкомпонентной системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$  в программе КОМПАС 3D. Модель построена в координатах “состав–температура”, в основании которого лежит треугольник составов системы, по оси аппликата отложена температура в диапазоне 500–800°C. Структура модели предполагает использование понятия “базовый геометрический элемент фазовой области” для понимания геометрического строения пространственной диаграммы, где каждая фазовая область является локальным объемом с ограниченными поверхностями. На основе модели получены изотермы поверхности ликвидуса, изотермические и политермические сечения, рассчитан материальный баланс равновесных фаз для произвольно выбранных фигуративных точек системы. Показана возможность расчета материального баланса произвольно выбранной фигуративной точки равновесно сосуществующих фаз при заданной температуре и в интервале температур, основываясь на геометрии построенной 3D модели исследуемой системы. Соотношения равновесных фаз рассчитаны с использованием уравнений математических матриц. 3D модели многокомпонентных систем (МКС), построенные на основе информации об элементах меньшей мерности, позволяют определить принадлежность невариантного состава к соответствующему симплексу без проведения эксперимента. При исследовании поверхности ликвидуса многокомпонентной системы, ограничиваются выявлением невариантных составов, кристаллизующиеся при более низких температурах, чем исходные ингредиенты. Однако, для многих технологических процессов необходим интервал температур. Наличие 3D модели и  $T$ – $x$ – $y$  диаграммы состояния МКС позволяет с помощью изотермических и политермических сечений выбрать заданный интервал температур. Предлагаемый подход в отличие от традиционных методов проще и нагляднее, что делает возможным его широкое применение в физико-химическом анализе МКС.

*Ключевые слова:* эвтектика, изотермические и политермические сечения, фазовые равновесия, расплав

DOI: 10.31857/S0235010622030112

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из направлений современного материаловедения является исследование фазовых равновесий многокомпонентных систем (МКС), с целью дальнейшей разра-

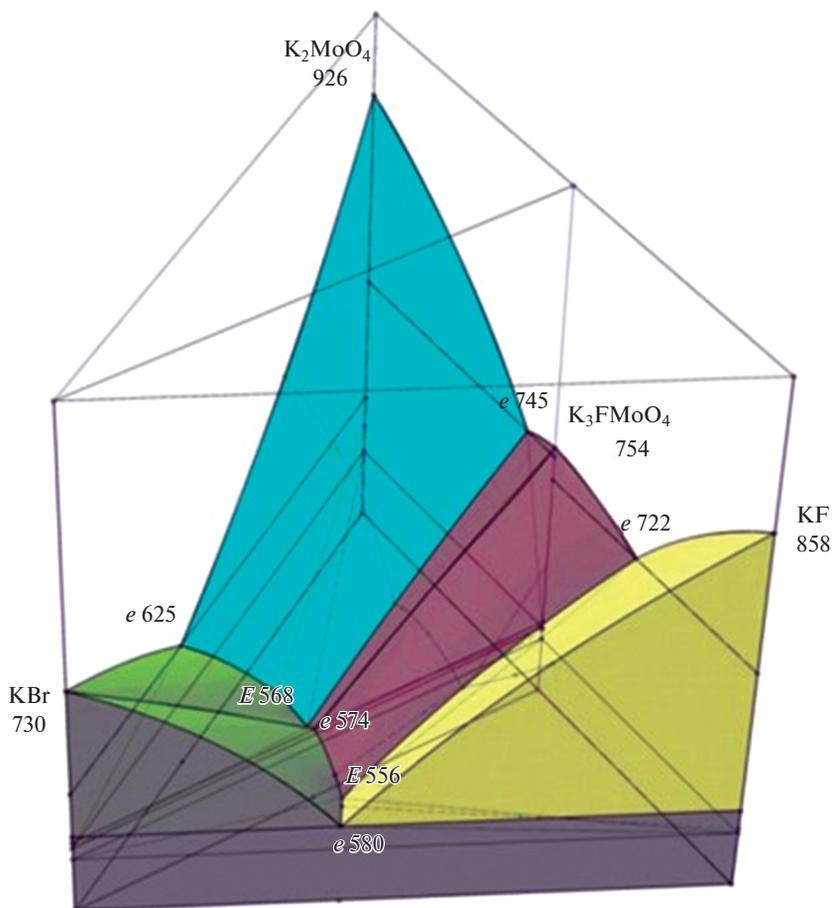


Рис. 1. Проекция 3D модели фазового комплекса системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ .

ботки материалов с регламентируемыми свойствами. Энергоемкие солевые эвтектические смеси востребованы в возобновляемой энергетике, их используют в качестве теплонакопителей и теплоносителей в устройствах, аккумулирующих тепловую энергию, в ядерной энергетике, для поддержания температурного режима химических процессов [1–7]. Основой подбора солевых смесей для химико-технологических процессов являются диаграммы состояния. При исследовании МКС наряду с экспериментальными методами применяются расчетные методы, пакеты программ, позволяющие ограничить область проведения эксперимента [8–11]. В последние годы используют компьютерное моделирование, позволяющее оптимизировать планирование эксперимента, формировать изотермические, политермические сечения, выполнять виртуальный эксперимент с прогнозом температур фазовых переходов и фазового состава произвольно выбранной фигуративной точки системы [12–19].

Целью настоящей работы является моделирование фазового комплекса трехкомпонентной системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$  в программе КОМПАС 3D в координатах “состав–температура” на базе данных о составах и температурах кристаллизации двух- и трехкомпонентных эвтектик.

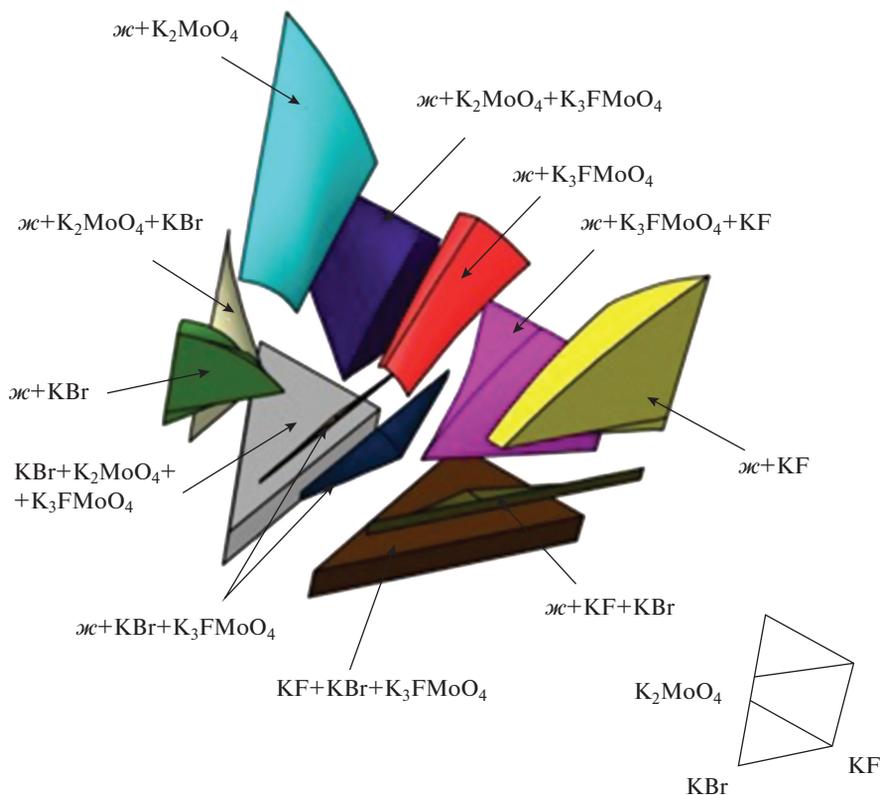


Рис. 2. Локальные объемы пространственных областей фазового комплекса системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Данные о неинвариантных составах двух- и трехкомпонентной систем послужили основой для построения 3D компьютерной модели трехкомпонентной системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$  в программе КОМПАС 3D [15]:

$K^+||F^-, Br^-$  [20]. Эвтектика при  $580^\circ C$  и 40 мол. % фторида калия;

$K^+||F^-, MoO_4^{2-}$  [21]. В системе образуется конгруэнтное соединение  $K_3FМоO_4$  с температурой плавления  $754^\circ C$ , эвтектическим точкам отвечают составы 29 и 57 мол. % молибдата калия, плавящиеся при  $722$  и  $745^\circ C$ , соответственно;

$K^+||Br^-, MoO_4^{2-}$  [22]. Эвтектика при  $625^\circ C$  и 35 мол. % молибдата калия.

$KBr-K_3FМоO_4$  [23]. Эвтектика при  $574^\circ C$  и 50 мол. % бромиды калия.

$K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$  [23]. Эвтектика  $E_1$  при  $556^\circ C$  и 35 мол. % фторида калия, 53 мол. % бромиды калия, 12 мол. % молибдата калия. Эвтектика  $E_2$  при  $568^\circ C$  и 23 мол. % фторида калия, 50 мол. % бромиды калия, 27 мол. % молибдата калия.

Диаграмма построена в координатах “состав–температура”, в основании лежит треугольник составов системы, по оси аппликата откладывается температура в диапазоне  $500-800^\circ C$  (рис. 1). Модель представляет собой совокупность точек, линий и поверхностей, которые предопределяются исходя из базовых геометрических элементов фазовых областей (табл. 1). Эти области выявлены из проекции поверхности ликвидуса системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ , в соответствии с методикой предложенной [16, 24, 25].

**Таблица 1.** Базовые и дополнительные геометрические элементы модели фазового комплекса системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$

Фазовая область	Число равновесных фаз, $\Phi$	Степень свободы, $C$ : $C = K - \Phi + 1 =$ $= 4 - \Phi$	Базовые геометрические элементы фазовой области	Дополнительные геометрические элементы фазовой области
1	2	3	4	5
ж + $K_2MoO_4$	2	2	Две поверхности: ( $K_2MoO_4$ -е 625-Е 568-е 745- $K_2MoO_4$ ), вторая вырождена в отрезок	Две линейчатые поверхности, две плоские боковые грани
ж + KF	2	2	Две поверхности: (KF-е 722-Е 556-е 580-KF), вторая вырождена в отрезок	Две линейчатые поверхности, две плоские боковые грани
ж + KBr (две области)	2	2	Две поверхности: (KBr-е 625-Е 568-е 574-Е 556-е 580-KBr), вторая вырождена в отрезок	Две линейчатые поверхности, две плоские боковые грани
ж + $K_3FMoO_4$ (две области)	2	2	Две поверхности: ( $K_3FMoO_4$ -е 745-Е 568-е 574-Е 556-е 722- $K_3FMoO_4$ ), вторая вырождена в отрезок	Две линейчатые поверхности, две плоские боковые грани
ж + KF + KBr	3	1	Три линии: одна линия е 580—Е 556, две вырождены в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя плоская грань
ж + KBr + + $K_3FMoO_4$	3	1	Три линии: одна линия е 574—Е 556, две вырождены в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя плоская грань
ж + KBr + + $K_3FMoO_4$	3	1	Три линии: одна линия е 574—Е 568, две вырождены в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя плоская грань
ж + KBr + + $K_2MoO_4$	3	1	Три линии: одна линия е 625—Е 568, две вырождены в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя плоская грань
ж + $K_2MoO_4$ + + $K_3FMoO_4$	3	1	Три линии: одна линия е 745—Е 568, две вырождены в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя плоская грань

Таблица 1. Окончание

Фазовая область	Число равновесных фаз, $\Phi$	Степень свободы, $S$ : $C = K - \Phi + 1 = 4 - \Phi$	Базовые геометрические элементы фазовой области	Дополнительные геометрические элементы фазовой области
1	2	3	4	5
$ж + KF + K_3FMoO_4$	3	1	Три линии: одна линия $e$ 722–E 556, две вырождены в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя плоская грань
$KF + KBr + K_3FMoO_4$	3	1	Три линии, вырожденные в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя и верхняя плоские грани
$K_2MoO_4 + KBr + K_3FMoO_4$	3	1	Три линии, вырожденные в отрезки	Три линейчатые поверхности, нижняя и верхняя плоские грани
$ж = KF + KBr + K_3FMoO_4$	4	0	Четыре точки: одна E 556, три образуют вершины треугольника	Плоскость треугольника
$ж = K_2MoO_4 + KBr + K_3FMoO_4$	4	0	Четыре точки: одна E 568, три образуют вершины треугольника	Плоскость треугольника

Каждая фазовая область является, по сути, локальным объемом, ограниченным поверхностями (рис. 2). Фазовая область характеризуется своим фазовым состоянием. Модель предоставляет наглядную информацию о фазовом комплексе системы в объеме. Сечением элементов модели горизонтальной плоскостью с заданной координатой аппликаты получают изотермический разрез. Совокупность изотермических линий поверхности ликвидуса, спроецированных на треугольник составов (рис. 3), дает представление о крутизне поверхности и градиенте температур начала кристаллизации в системе.

Анализируя изотермические сечения системы, выявленные с помощью 3D модели (рис. 4), можно заключить, что при понижении температуры уменьшается область жидкости, и увеличиваются двухфазные, а затем и трехфазные области. Конноды-отрезки характеризуют своими вершинами составы равновесных сосуществующих фаз в двухфазных областях, трехфазные области с фазами постоянного состава представляют собой треугольники.

Сечением модели вертикальными плоскостями выявлены политермические разрезы, фиксирующие направления на трехкомпонентные эвтектики  $\bar{E}556$  и  $\bar{E}568$  (рис. 5).

Осуществлен расчет материального баланса равновесных фаз для смеси  $\delta$  в диапазоне температур 500–800°C с использованием 3D модели геометрическим методом. Состав смеси  $\delta$ , мол. %: KF – 21,  $K_2MoO_4$  – 49, KBr – 30. Результаты расчета сведены в табл. 2.

Температуры фазовых переходов определены геометрическим способом при пересечении вертикального луча имеющем  $(x, y)$  координаты, отвечающие составу смеси  $\delta$  с границами пространственных фазовых областей 3D модели фазовой диаграммы

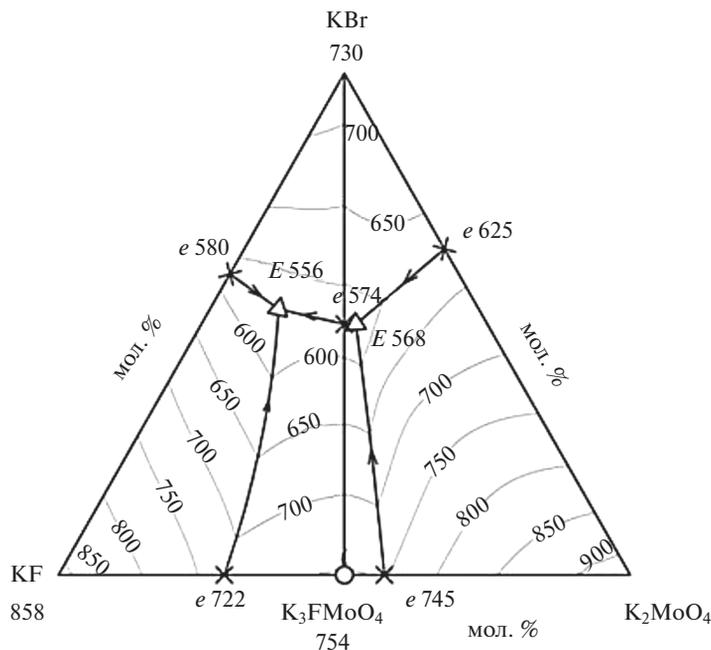


Рис. 3. Изотермы поверхности ликвидуса системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ .

(рис. 1). Каждый температурный отрезок внутри фазовой области разбит на два участка (табл. 2).

Используя принцип треугольника Розебома, выявлены геометрически координаты вершин коннодной фигуры. Для двухфазной области это коннода-отрезок, например, отрезок  $\delta_{2a}-\delta_2$  на рис. 6 для смеси  $\delta$ , а для трехфазной области – это коннода-треугольник  $\delta_{4a}-\delta_{4b}-\delta_{4c}$  на рис. 7. Координаты этих точек соответствуют составу равновесных сосуществующих фаз, области которых примыкают к точкам. Таким образом, определены соотношения компонентов в фазе (табл. 2). Соотношения равновесных фаз рассчитаны, используя уравнение математических матриц:

$$(\{Ж\}_{\delta_i} \{K_2MoO_4\}_{\delta_i} \{D\}_{\delta_i}) = \begin{pmatrix} \alpha'_{\delta_i} & \beta'_{\delta_i} & \gamma'_{\delta_i} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} \alpha_{\delta ia} & \beta_{\delta ia} & \gamma_{\delta ia} \\ \alpha_{\delta ib} & \beta_{\delta ib} & \gamma_{\delta ib} \\ \alpha_{\delta ic} & \beta_{\delta ic} & \gamma_{\delta ic} \end{pmatrix}^{-1}, \quad (1)$$

где:

$(\{Ж\}_{\delta_i} \{K_2MoO_4\}_{\delta_i} \{D\}_{\delta_i})$  – матрица соотношения равновесных фаз жидкости, твердых фаз молибдата калия и соединения фторида-молибдата калия для смеси  $\delta$  в фигуративной точке  $\delta_i$ , где  $i$  характеризует температуру (табл. 2, первый столбец);

$(\alpha'_{\delta_i} \beta'_{\delta_i} \gamma'_{\delta_i})$  – мольное процентное содержание компонентов KF ( $\alpha$ ),  $K_2MoO_4$  ( $\beta$ ) и KBr ( $\gamma$ ) в фигуративной точке  $\delta_i$ ;

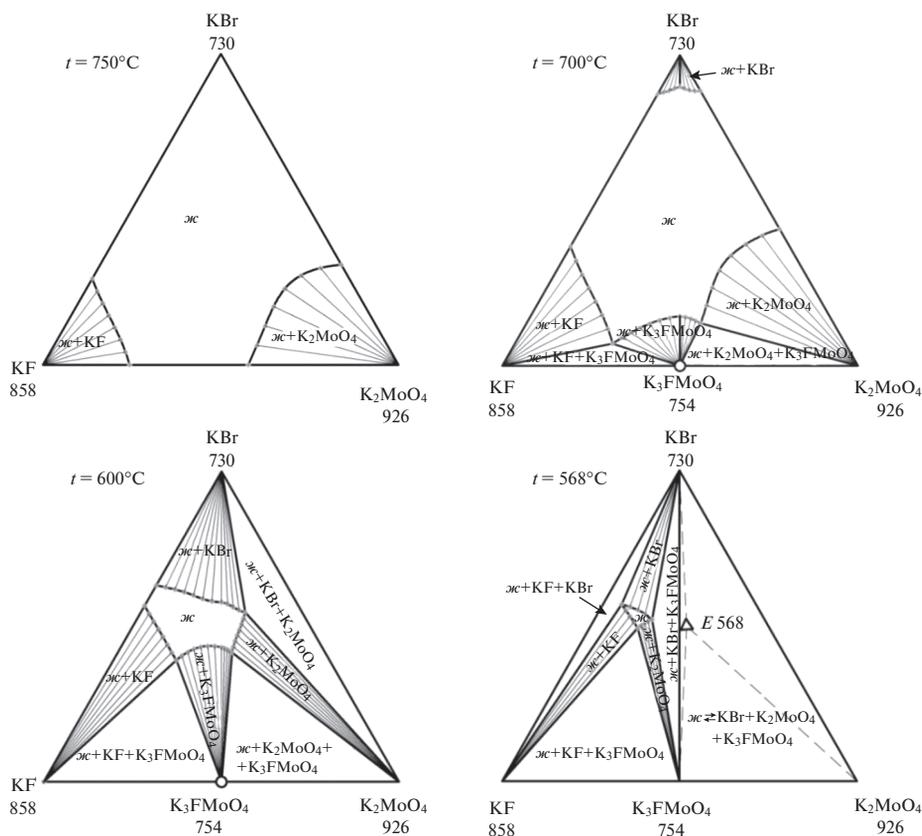


Рис. 4. Изотермические сечения системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ .

$$\begin{pmatrix} \alpha_{\delta ia} & \beta_{\delta ia} & \gamma_{\delta ia} \\ \alpha_{\delta ib} & \beta_{\delta ib} & \gamma_{\delta ib} \\ \alpha_{\delta ic} & \beta_{\delta ic} & \gamma_{\delta ic} \end{pmatrix}^{-1} - \text{обратная матрица преобразования, содержащая эквивалентные}$$

доли компонентов  $KF$ ,  $K_2MoO_4$  и  $KBr$  в точках  $\delta_{ia}$ ,  $\delta_{ib}$  и  $\delta_{ic}$  – точечных базисах равновесных фаз жидкости, твердых фаз молибдата калия и соединения фторида-молибдата калия.

Далее выявлен абсолютный состав равновесных фаз в пересчете на всю смесь как произведение относительного состава на содержание фазы в смеси (табл. 2, последние 3 столбца).

На основании абсолютного состава фаз построена диаграмма материального баланса сосуществующих фаз в диапазоне температур  $500-800^\circ C$  (рис. 8). Она построена, опираясь на принцип непрерывного изменения свойств внутри фазовой области, т.е. реализовано плавное соединение составов равновесных фаз сплайн-линией.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Планирование эксперимента при определении фазовых равновесных состояний в МКС связано с построением древ фаз и древ кристаллизаций. Древ фаз формиру-

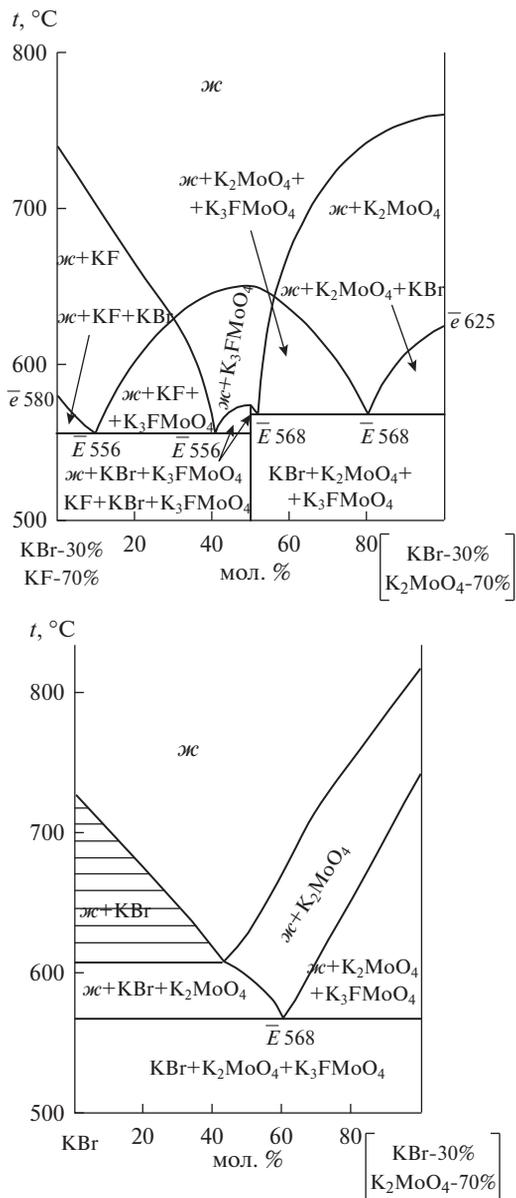


Рис. 5. Политермические сечения системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ .

ются теоретическими расчетами по выявлению стабильного секущего комплекса системы и экспериментальному подтверждению рентгенофазовым анализом их правомерности. Для построения древа кристаллизаций в каждом симплексе комплексным дифференциальным термическим анализом исследуют по одному равномассовому составу, и сравнением температур исчезновения жидкой фазы определяют принадлежность невариантного состава к соответствующему симплексу. Наличие компьютер-

**Таблица 2.** Составы равновесных фаз для смеси  $\delta$  системы  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ 

№	$t, ^\circ C$	Равновесная фаза	Точка на диаграмме	Содержание фазы в образце, мол. %	Соотношение компонентов в фазе, мол. %			Абсолютное состав фазы относительно смеси, мол. %		
					KF ( $\alpha$ )	$K_2MoO_4$ ( $\beta$ )	KBr ( $\gamma$ )	KF ( $\alpha$ )	$K_2MoO_4$ ( $\beta$ )	KBr ( $\gamma$ )
0	800	Ж	$\delta_0$	100	21	49	30	21	49	30
1	717.5	Ж (а)	$\delta_1$	100	21	49	30	21	49	30
		$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{1b}$	0	0	100	0	0	0	0
2	660	Ж (а)	$\delta_{2a}$	84.3	24.92	39.48	35.6	21.00756	33.28164	30.0108
		$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{2b}$	15.7	0	100	0	0	15.7	0
3	609.7	Ж (а)	$\delta_{3a}$	76.6	27.29	33.56	39.15	20.90414	25.70696	29.9889
		$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{3b}$	23.4	0	100	0	0	23.4	0
		D (c)	$\delta_{3c}$	0	50	50	0	0	0	0
4	590	Ж (а)	$\delta_{4a}$	67.7	25.19	30.51	44.3	17.05363	20.65527	29.9911
		$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{4b}$	24.4	0	100	0	0	24.4	0
		D (c)	$\delta_{4c}$	7.9	50	50	0	3.95	3.95	0
5	568	Ж (а)	$\delta_{5a}$	60	23	27	50	13.8	16.2	30
		$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{5b}$	25.6	0	100	0	0	25.6	0
		D (c)	$\delta_{5c}$	14.4	50	50	0	7.2	7.2	0
5'	568	$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{5'b}$	28	0	100	0	0	28	0
		D (c)	$\delta_{5'c}$	42	50	50	0	21	21	0
		KBr (d)	$\delta_{5'd}$	30	0	0	100	0	0	30
6	530	$K_2MoO_4$ (b)	$\delta_{6b}$	28	0	100	0	0	28	0
		D (c)	$\delta_{6c}$	42	50	50	0	21	21	0
		KBr (d)	$\delta_{6d}$	30	0	0	100	0	0	30

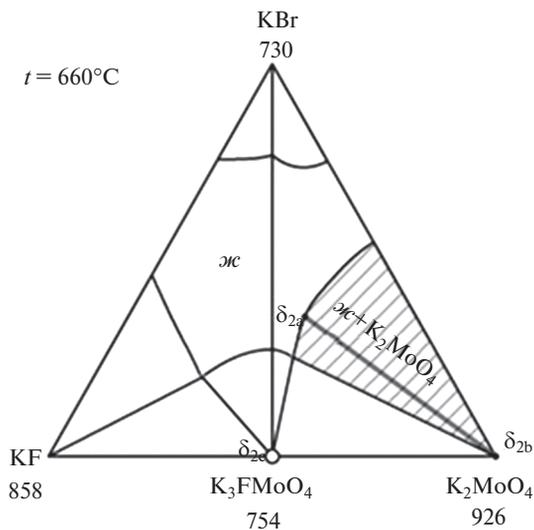


Рис. 6. Изотермические сечения системы KF–KBr–K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при температуре 660°C.

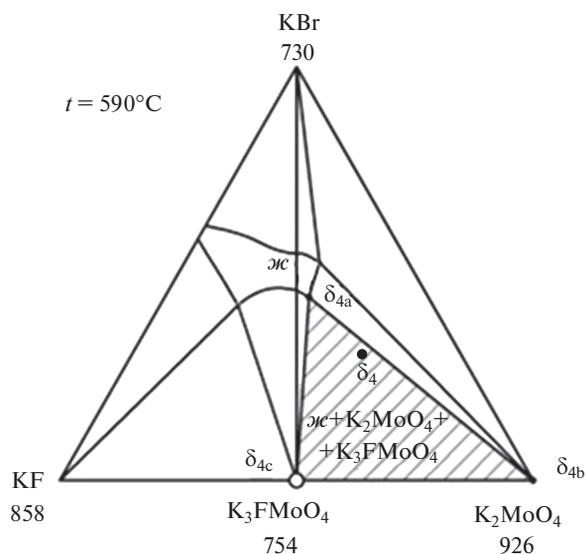
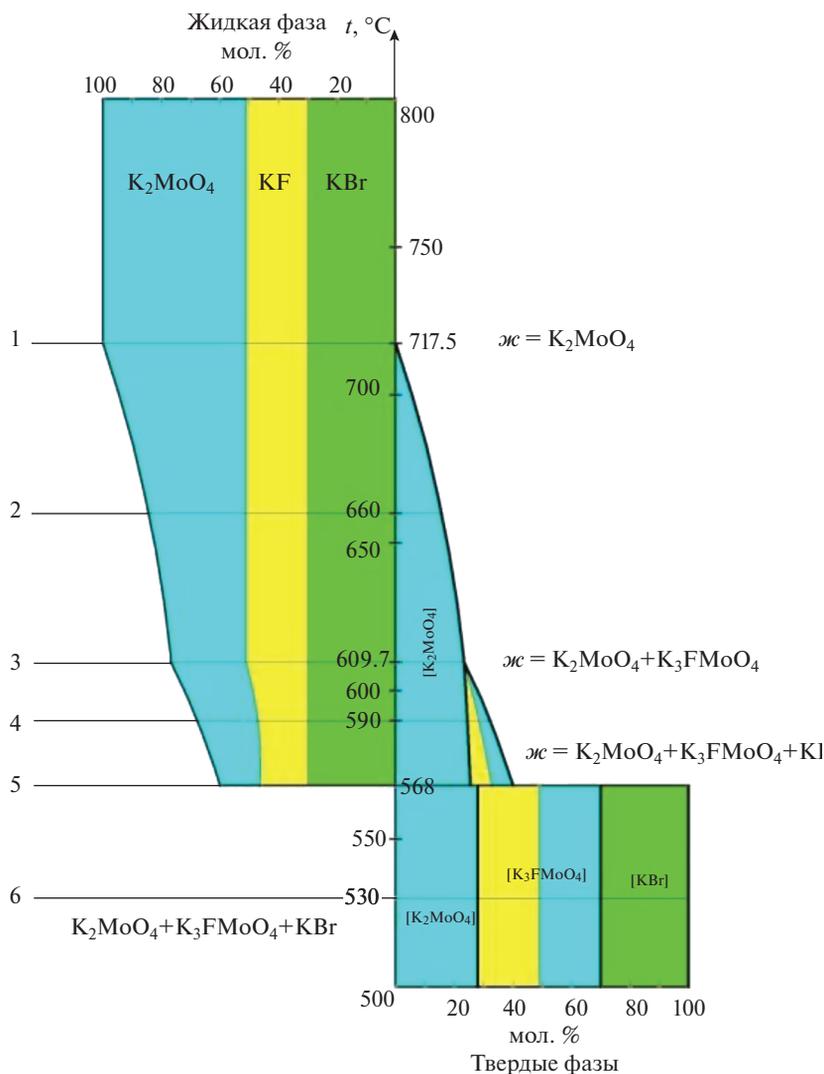


Рис. 7. Изотермические сечения системы KF–KBr–K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при температуре 590°C.

ной 3D модели фазового комплекса МКС с соединениями позволяет на основе анализа информации о системах меньшей мерности оптимизировать эксперимент, т.е. позволяет прогнозировать характер, наличие, принадлежность невариантного состава к соответствующему симплексу, моделировать политермические и изотермические раз-



**Рис. 8.** Диаграмма материального баланса сосуществующих фаз для состава  $\delta$  системы  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ , полученная на основании 3D модели.

резы, а диаграмма материального баланса позволяет выявить составы равновесных фаз в заданном температурном диапазоне.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Манякова А.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. Исследование стабильного треугольника четырехкомпонентной взаимной систем Li, Na, Cs||F, I // Расплавы. 2018. № 2. С. 188–193.
2. Shashkov M.O., Garkushin I.K. Experimental determination of eutectic compositions in the quinary reciprocal system Li, K||F, Br,  $\text{VO}_3$ ,  $\text{MoO}_4$  // Russian J. Inorganic Chemistry. 2019. **64**. № 2. P. 251–256.

3. Trifonov K.I., Zabotin I.F., Krotov V.E., Nikiforov A.F. Density and molar volume of molten  $GdCl_3-NaCl$  and  $GdCl_3-KCl$  binary mixtures // Russian metallurgy. 2019. № 8. P. 838–841.
4. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin B.D. Diffusion coefficients of the uranium(III) and (IV) ions in the  $LiCl-KCl-CsCl$  eutectic melt // Russian metallurgy. 2016. № 8. P. 722–728.
5. Benes O., Konings R.J.M. Actinide burner fuel: Potential compositions based on the thermodynamic evaluation of  $MF-PuF_3$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$ ) and  $LaF_3-PuF_3$  systems // J. Nuclear Materials. 2008. 377. № 3. С. 449–457.
6. Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Зайков Ю.П. Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосольевых реакторов // Расплавы. 2021. № 1. С. 21–45.
7. Ламуева М.В., Зеленая А.Э., Луцык В.И. Тройные и четверные галогенидные системы для ядерного реактора 4-го поколения // Сб. статей. Бурятский госуниверситет. Улан-Удэ. 2020. С. 137–146.
8. Моргунова О.Е. Методология автоматизированного комплексного исследования многокомпонентных систем с применением моделирования и специализированного программного обеспечения // Сб. трудов X Межд. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. В 2-х т. Самара: Сам. ГТУ. 2013. 1. С. 154–156.
9. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E.  $T-x-y$  diagram of the  $MgO-SiO_2-Al_2O_3$  system: computer model assembly // Russian J. Inorganic Chemistry. 2018. 63. № 7. С. 966–973.
10. Афанасьева О.С., Егорова Г.Ф., Моргунова О.Е., Трунин А.С. Методика расчета тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности // Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. 2007. № 1. С. 182–183.
11. Афиногенов Ю.П., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности “Химия”. М.: МФТИ; Воронеж: Воронежский гос. ун-т. 2006.
12. Лупейко Т.Г., Тарасов Н.И., Зяблин В.Н. Моделирование фазовых систем: монография. Ростов н/Д: ЮФУ. 2010.
13. Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsukov A.V. Efficient methods to study phase equilibria in multinary aqueous systems // Russian J. Inorganic Chemistry. 2017. 62. № 5. P. 539–544.
14. Черкасов Д.Г., Ильин К.К. Аппроксимация данных для построения бинадальной кривой фазовых диаграмм некоторых тройных систем соль–вода–изопропиловый (н. пропиловый) спирт // Изв. Саратовского университета. Серия: Химия. Биология. Экология. 2019. 19. № 3. С. 274–283.
15. Зиновьев Д. Основы проектирования в КОМПАС-3D. V16 1-е изд. Студия Vertex. 2017.
16. Nipan G.D., Aronov A.N. Splitting of the chalcopyrite polyhedron in an isothermal  $Zn-Cd-Ge-As$  tetrahedron // Inorganic Materials. 2020. 56. № 2. P. 111–115.
17. Verdiev N.N., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Musaeva P.A., Kondratyuk I.M., Egorova E.M. Phase Equilibria in the  $NaF-NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$  System // Inorganic Materials. 2020. 56. № 11. P. 1179–1187.
18. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Lamueva M.V. 3D computer models of the  $T-x-y$  diagrams, forming the  $LiF-NaF-CaF_2-LaF_3$   $T-x-y-z$  diagram // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2020. 11. № 3. P. 345–354.
19. Ламуева М.В., Зеленая А.Э., Луцык В.И. Компьютерная модель фазовой диаграммы системы  $LiF-PuF_3-KF$  // Новые материалы и перспективные технологии. VI междисциплинарный научный форум с межд. участием. Москва. 2020. С. 128–133.
20. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // Под ред. Воскресенской Н.К. Двойные системы. М.–Л.: Изд-во АН СССР. 1961.
21. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия. 1977. III.
22. Вердиев Н.Н., Искендеров Э.Г., Арбуханова П.А., Амадзиев А.М. Фазовые равновесия в системе  $KBr-K_2MoO_4$  // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. 2006. 49. № 9. С. 26–28.
23. Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г., Зейналов М.Ш. Трехкомпонентная система  $KF-KBr-K_2MoO_4$  // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. 50. № 12. С. 15–18.
24. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н., Сухаренко М.А. Прогнозирование фазовых равновесий в системе  $NaCl-Na_2MoO_4-Na_2WO_4$  на границе “жидкость–твердое тело” // Бутовские сообщения. 2019. 60. № 10. С. 124–139.
25. Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н., Алхасов А.Б., Магомедбеков У.Г. Моделирование фазовых реакций в многокомпонентных системах // Вестник Тверского государственного университета. 2019. № 3. С. 31–45.

## ISOTHERMAL AND POLYTHERMAL SECTIONS

OF THE SYSTEM  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$ Z. N. Verdieva<sup>1</sup>, A. V. Burlakov<sup>2</sup>, A. B. Alkhasov<sup>1</sup>, N. N. Verdiev<sup>1, 3</sup>, I. M. Kondratyuk<sup>2</sup><sup>1</sup>*Institute of Problems of Geothermy and Renewable Energy – branch of the Joint Institute of High Temperatures of the RAS, Makhachkala, Russia*<sup>2</sup>*Samara State Technical University, Samara, Russia*<sup>3</sup>*Dagestan State University, Makhachkala, Russia*

Based on the data on the compositions and melting temperatures of two- and three-component eutectics, a spatial model of the phase complex of the three-component system  $K^+||F^-, Br^-, MoO_4^{2-}$  was formed in the COMPASS 3D program. The model is constructed in composition–temperature coordinates and represents a set of points, lines and surfaces describing phase transformations in the system. The model makes it possible to distinguish isothermal and polythermal sections, which is especially important for a visual representation of phase transformations. The model is a skeleton of compositions, which is based on a triangle of system compositions, the temperature in the range of 500–800°C is deposited along the axis of the application. The structure of the model assumes the use of the concept of “basic geometric element of the phase domain”, which is the basic one when constructing the model. The use of such a basic element makes it possible to better understand the geometric structure of the spatial diagram, where each phase region is a local volume with bounded surfaces. Based on the model, the liquidus surface isotherms, isothermal and polythermal sections are obtained, the material balance of equilibrium phases for arbitrarily selected figurative points of the system is calculated. It is shown that it is possible to calculate the material balance of an arbitrarily selected figurative point of equilibrium coexisting phases at an arbitrarily set temperature, or in a temperature range, based on the geometry of the constructed 3D model of the system under study. The equilibrium phase ratios are calculated using mathematical matrix equations. 3D models of multicomponent systems (ISS), built on the basis of information about elements of smaller dimensionality, allow us to determine whether a non-invariant composition belongs to the corresponding simplex without conducting an experiment. In the experimental study of the liquidus surface of a multicomponent system, it is often limited to identifying the characteristics of non-invariant compositions that crystallize at lower temperatures than the initial ingredients. However, many technological processes require information about the behavior of the system in the temperature range. The presence of a 3D model, a  $T-x-y$  diagram of the ISS state allows using isothermal and polythermal sections to select and analyze phase transformations in a given temperature range. It should be noted that the construction of the diagram is a relatively time-consuming process, however, the advantages of its use are undeniable and, unlike traditional methods, obtaining information with its help is easier and clearer, which makes it possible to widely use it in the physico-chemical analysis of the ISS and the analysis of technological processes.

*Keywords:* eutectic, isothermal and polythermal sections, phase equilibria, melt

## REFERENCES

1. Manyakova A.A., Egorova E.M., Garkushin I.K. *ssledovaniye stabil'nogo treugol'nika chetyrekh-komponentnoy vzaimnoy sistem Li, Na, Cs||F, I* [Investigation of the stable triangle of the four-component reciprocal systems Li, Na, Cs||F, I] // *Raspilav.* 2018. № 2. P. 188–193. [In Russian].
2. Shashkov M.O., Garkushin I.K. Experimental determination of eutectic compositions in the quinary reciprocal system Li, K||F, Br, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub> // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2019. **64**. № 2. P. 251–256.
3. Trifonov K.I., Zabotin I.F., Krotov V.E., Nikiforov A.F. Density and molar volume of molten GdCl<sub>3</sub>–NaCl and GdCl<sub>3</sub>–KCl binary mixtures // *Russian metallurgy.* 2019. № 8. P. 838–841.
4. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin B.D. Diffusion coefficients of the uranium(III) and (IV) ions in the LiCl–KCl–CsCl eutectic melt // *Russian metallurgy.* 2016. № 8. P. 722–728.

5. Benes O., Konings R.J.M. Actinide burner fuel: Potential compositions based on the thermodynamic evaluation of  $\text{MF}-\text{PuF}_3$  ( $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) and  $\text{LaF}_3-\text{PuF}_3$  systems // *J. Nuclear Materials*. 2008. **377**. № 3. P. 449–457.
6. Nikitina E.V., Karfidov E.A., Zaikov Yu.P. Korroziya perspektivnykh metallicheskih materialov vo floriidnykh rasplavakh dlya zhidkosolevykh reaktorov [Corrosion of advanced metal materials in fluoride melts for liquid salt reactors] // *Rasplavy*. № 1. 2021. P. 21–45. [In Russian].
7. Lamueva M.V., Zelenaya A. E., Lutsyk V.I. Troynnye i chetvernnye galogenidnyye sistemy dlya yadernogo reaktora 4-go pokoleniya [The ternary and quaternary halogenide systems for the molten-salt reactor of the fourth generation] // *Sb. statey. Buryatskiy gosuniversitet. Ulan-Ude*. 2020. P. 137–146. [In Russian].
8. Morgunova O.E. Metodologiya avtomatizirovannogo kompleksnogo issledovaniya mnogokomponentnykh sistem s primeneniye modelirovaniya i spetsializirovannogo programmogo obespecheniya [Methodology of automated complex research of multicomponent systems with the use of modeling and specialized software] // *Kurnakov Conference on Physical and Chemical Analysis. Samara: Sam. GTU*. 2013. **1**. P. 154–156. [In Russian].
9. Lutsyk V.I., Zelenaya A.E.  $T-x-y$  diagram of the  $\text{MgO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  system: computer model assembly // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2018. **63**. № 7. C. 966–973.
10. Afanasyeva O.S., Egorova G.F., Morgunova O.E., Trunin A.S. Metodika raschota troynnykh evtektik po dannym ob elementakh ogranieniya sistem nizshey mernosti [Method of calculation of triple eutectics based on data on the elements of the faceting of lower dimensional systems] // *Bulletin of the Samara State Technical University. Un-ta. Ser. Fiz.-mat. nauki*. 2007. № 1. P. 182–183. [In Russian].
11. Afinogenov Yu.P., Goncharov E.G., Semenova G.V. Fiziko-khimicheskiy analiz mnogokomponentnykh sistem [Physical and chemical analysis of multicomponent systems]: textbook. manual for university students studying in the direction and specialty “Chemistry”. M.: MIPT; Voronezh: Voronezh State University. 2006. [In Russian].
12. Lupeiko T.G. Tarasov N.I., Zyablin V.N. Modelirovaniye fazovykh sistem [Modeling of phase systems]: monograph. Rostov n/D: SFU. 2010. [In Russian].
13. Mazunin S.A., Noskov M.N., Elskov A.V. Efficient methods to study phase equilibria in multinary aqueous systems // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2017. **62**. № 5. P. 539–544.
14. Cherkasov D.G., Ilyin K.K. Approksimatsiya dannyykh dlya postroyeniya binodal'noy krivoy fazovykh diagramm nekotorykh troynnykh sistem sol'-voda-izopropilovyy (n. propilovyy) spirt [Data approximation for constructing a binodal curve of phase diagrams of some triple systems of salt–water–isopropyl (n-propyl) alcohol] // *Izvestiya Saratovskogo universiteta. Series: Chemistry. Biology. Ecology*. 2019. **19**. № 3. P. 274–283. [In Russian].
15. Zinoviev D. Osnovy proyektirovaniya v KOMPAS-3D [Fundamentals of design in KOMPAS-3D]. V16 1st ed. Studio Vertex. 2017. [In Russian].
16. Nipan G.D., Aronov A.N. Splitting of the chalcopyrite polyhedron in an isothermal  $\text{Zn}-\text{Cd}-\text{Ge}-\text{As}$  tetrahedron // *Inorganic Materials*. 2020. **56**. № 2. P. 111–115.
17. Verdiev N.N., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Verdieva Z.N., Alkhasov A.B., Musaeva P.A., Kondratyuk I.M., Egorova E.M. Phase Equilibria in the  $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$  System // *Inorganic Materials*. 2020. **56**. № 11. P. 1179–1187.
18. Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I., Lamueva M.V. 3D computer models of the  $T-x-y$  diagrams, forming the  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{CaF}_2-\text{LaF}_3$   $T-x-y-z$  diagram // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020. **11**. № 3. P. 345–354.
19. Lamueva M.V., Zelenaya A.E., Lutsyk V.I. Komp'yuternaya model' fazovoy diagrammy sistemy  $\text{LiF}-\text{PuF}_3-\text{KF}$  [Computer model of the phase diagram of the  $\text{LiF}-\text{PuF}_3-\text{KF}$  system] // *Novyye materialy i perspektivnyye tekhnologii. VI interdisciplinary scientific forum with int. participation. Moscow*. 2020. P. 128–133. [In Russian].
20. Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley [Handbook on fusibility of systems made of anhydrous inorganic salts] // Edited by N.K. Voskresenskaya. Double systems. M.L.: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1961. [In Russian].
21. Posypaiko V.I., Alekseeva E.A., Vasina N.A. Diagrammy plavkosti solevykh sistem [Diagrams of fusibility of salt systems]: A Handbook. Binary systems with a common cation. M.: Metallurgy. 1977. **III**. [In Russian].

22. Verdiev N.N., Iskenderov E.G., Arbukhanova P.A., Amadziev A.M. Fazovyvye ravnovesiya v sisteme KBr–K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> [Phase equilibria in the KBr–K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> system] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2006. **49**. № 9. P. 26–28. [In Russian].
23. Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G., Zeynalov M.Sh. [Three-component sistema KF–KBr–K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>] // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. **50**. № 12. P. 15–18. [In Russian].
24. Burchakov A.V., Garkushin I.K., Milov S.N., Sukharenko M.A. Prognozirovaniye fazovykh ravnovesiy v sisteme NaCl–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> na granitse “zhidkost’–tverdoye telo” [Forecasting of phase equilibria in the system NaCl–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> at the liquid-solid interface] // Butlerovskiyе soobshcheniya. 2019. **60**. № 10. P. 124–139. [In Russian].
25. Verdieva Z.N., Burchakov A.V., Verdiev N.N., Alkhasov A.B., Magomedbekov U.G. Modelirovaniye fazovykh reaktsiy v mnogokomponentnykh sistemakh [Modeling phase reactions in multi-component systems] // Vestnik Tverskogo gosuniversiteta. 2019. № 3. P. 31–45. [In Russian].

УДК 620.143

## КОРРОЗИЯ МЕДИ В РАСПЛАВЕ ФТОРИДОВ ЛИТИЯ, НАТРИЯ, КАЛИЯ, СОДЕРЖАЩЕМ ФТОРИДЫ АКТИНИДОВ ЛИБО ИХ ИМИТАТОРЫ

© 2022 г. Э. А. Карфидов<sup>a, b</sup>, Е. В. Никитина<sup>a, b, \*</sup>, Ю. П. Зайков<sup>a, b</sup>,  
К. Е. Селиверстов<sup>a, b</sup>, П. Н. Мушников<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.12.2021 г.

После доработки 15.01.2022 г.

Принята к публикации 30.01.2022 г.

Расплавленные галогениды щелочных металлов, особенно фториды, являются чрезвычайно агрессивной коррозионной средой. Инженерная реализация жидкосолевого реактора (ЖСР) существенно зависит от того, насколько успешно может быть решена проблема подбора и создания соответствующих конструкционных материалов. Материалов, устойчивых в этих средах, до сих пор не создано, и актуальными становятся другие способы защиты конструкционных элементов высокотемпературных технологических устройств. Способы защиты от коррозии в расплавленных солях немногочисленны, как в силу внешних факторов коррозии (температура, радиация), так и внутренних — возможности фазовых переходов, модифицирования и деградации материалов при высоких температурах). В представленной работе коррозионное поведение меди (М1) было изучено в расплаве фторидов лития, натрия, калия, содержащем добавки фторидов неодима, церия в качестве имитаторов фторидов актинидов и фторида урана от 0 до 5 мас. % в атмосфере аргона высокой чистоты при 550 и 800°С в течение 100 ч. Гравиметрия, энергодисперсионный анализ поверхности и шлифов поперечного сечения образцов были использованы для оценки коррозионной стойкости меди. Представлены зависимости скорости коррозии материала от температуры и концентрации добавок фторидов имитаторов актинидов и фторида урана. Представлена морфология поверхности и шлифа поперечного сечения в зависимости от состава расплава. По совокупности данных гравиметрического анализа, атомно-абсорбционного и микрорентгеноспектрального методов исследования установлено, что медь проявляет себя как материал, устойчивый во фторидах лития, натрия, калия.

*Ключевые слова:* коррозия, медь, жидко-солевые реакторы, фторидный расплав

**DOI:** 10.31857/S0235010622030033

### ВВЕДЕНИЕ

Успешное использование расплавленных фторидов щелочных металлов требует создания таких реакторных материалов, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в расплавах с характерными для жидкосолевого реактора (ЖСР-С) составами [1–9]. Коррозия является одной из важнейших нерешенных проблем, при этом также чрезвычайно важны конструкционные характеристики используемых материалов, которые, помимо прочности, также должны легко обрабатываться, подвергаться сварке для получения изделий достаточно сложной конфигурации и быть устойчивыми в широком температурном диапазоне и при радиационном воздействии.

Инженерная реализация ЖСР существенно зависит от того, насколько успешно может быть решена проблема подбора и создания соответствующих конструкционных материалов [10–23]. И поскольку подбор сплава с идеальным составом практически невозможен, помимо легирования необходимо использовать и другие способы защиты от коррозии.

Исследование индивидуальных фторидов актинидов и их смесей можно заменить исследованиями близких по физико-химическим, термодинамическим и другим свойствам аналогов – лантанидов. Известно [24], что имитаторами фторидов актинидов – плутония и урана, америция являются фториды церия и неодима.

Целью исследований является исследование механизма процесса коррозии меди [25], анализ коррозионных характеристик процесса взаимодействия в системе медь–фторидный расплав солей щелочных металлов, содержащий добавки соединений *f*-элементов (фторидов урана, неодима, церия как имитатора фторида плутония). В перспективе предполагается изучение стойкости нанесенных медных высокотехнологичных покрытий на конструкционные материалы в расплавах фторидов щелочных металлов.

Неоспоримо электрохимический механизм коррозии в расплавленных солях принципиально отличается от коррозионного разрушения в низкотемпературных средах [26–29]. Способы защиты от коррозии в расплавленных солях немногочисленны, как в силу внешних факторов коррозии (температура, радиация), так и внутренних – возможности фазовых переходов, модифицирования и деградации материалов при высоких температурах).

Один из эффективных способов снижения коррозионных потерь – создание на поверхности материала слоя, защищающего металл от коррозионного воздействия окружающей среды.

Защитный слой может быть как металлическим, так и из неорганического материала, химически стойкого в данной агрессивной среде.

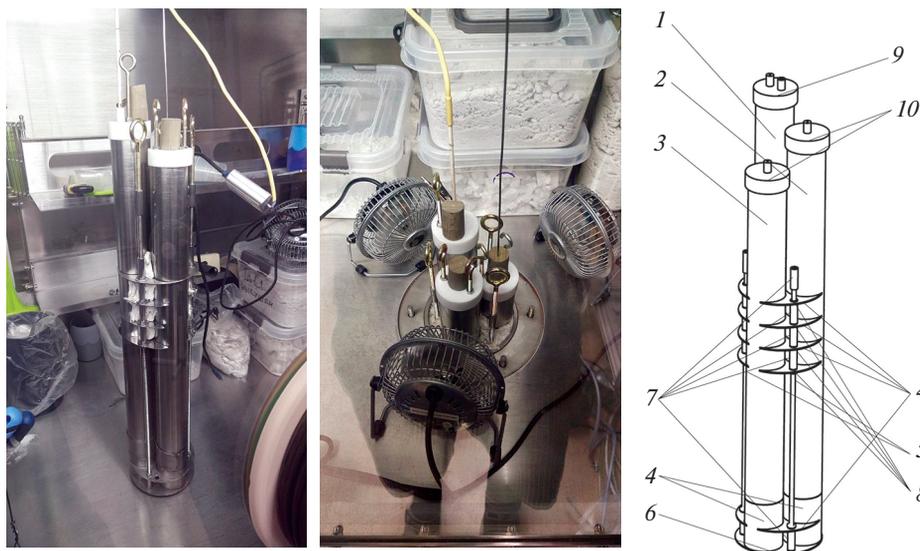
Достаточно сложно создать пассивирующий слой продуктов коррозии, обладающий хорошей адгезией к основе, непосредственно во фторидном расплаве. Целесообразно рассмотреть возможность покрытия кандидатных материалов металлами, обладающими высокой химической стойкостью во фторидных расплавах, но неприемлемыми в чистом виде по прочностным и другим механическим свойствам.

При рассмотрении коррозионных свойств кандидатных материалов в расплаве фторидов лития, натрия, калия в первую очередь надо сфокусировать внимание на коррозионно-электрохимическом поведении основных компонентов конструкционных материалов и их бинарных сплавов для уточнения состава и структуры образующихся продуктов коррозии.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Исследовано коррозионное поведение металлической меди при взаимодействии с эвтектическим солевым расплавом  $KF-LiF-NaF$ , содержащем фториды актиноидов либо их имитаторы.

Исследования проводились в перчаточном боксе, в котором постоянно поддерживалась инертная атмосфера аргона с влажностью не более 2 ppm и содержанием кислорода 2–9 ppm. Коррозионные испытания проводились в запатентованной экспериментальной установке, рис. 1. Данная установка предполагает возможность пробоотбора электролита в течение коррозионных испытаний, а также поддержание требуемой температуры в рабочей зоне нагрева с образцами с погрешностью  $\leq 1^\circ\text{C}$ , за счет присутствия в непосредственной близости к тиглю платино-платинородиевой термпары. Регулирование температуры осуществлялось посредством терморегулятора Варта ТП 703.



**Рис. 1.** Конструкция используемой в перчаточном боксе сборной установки для изучения высокотемпературной коррозии: 1, 2, 3 – трубы различной высоты диаметром 52 мм; 4 – поперечные теплоотражающие диски; 5 – шпильки с резьбой М6; 6 – нижняя платформа; 7 – втулки с внутренней резьбой М6; 8 – тарельчатые шайбы; 9 – конструктивная крышка с двумя отверстиями; 10 – конструктивные крышки с одним отверстием.

Расплав фторидов щелочных металлов предварительно очищали электролизом, используя графитовые стрежни в качестве электродов, в токе кислорода. После коррозионной выдержки готовили шлифы и травили полученную поверхность 50% раствором азотной кислоты.

Испытания образцов исследуемых материалов осуществляли в параллели по 5 образцов. Предварительно материалы нарезали на образцы, равные по размерам, обрабатывались шлифовальной бумагой различной зернистости.

После этого 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 для последующего расчета площади контакта материала с расплавленным соевым электролитом цифровым штангенциркулем, производилось многократное взвешивание образцов.

Исследуемые образцы были аттестованы на соответствие структуры и состава заявленным по ГОСТ с помощью методов микрорентгеноспектрального, рентгенофазового и металлографического анализа.

После эксперимента образцы отмывали от остатка фторидных солей в термостате с перемешиванием горячим раствором борной кислоты (температура – 80°C, время отмывки – 90 мин, концентрация в пересчете на ортоборную кислоту 5 мас. %. Данная промывочная жидкость оптимальна по составу и концентрации с учетом температурной зависимости растворимости фторидов и позволяет избежать дополнительного коррозионного воздействия на материалы, ранее контактировавшие с расплавленными фторидами. При выборе оптимальной методики рассматривались также такие варианты растворителей как дистиллированная вода (фторид натрия практически не растворим) и раствор фторида аммония при кипячении (образование дополнительных нерастворимых продуктов), отмывка хлоридным расплавом с последующей от-

**Таблица 1.** Скорость коррозии медных образцов выдержанных в расплаве фторидов щелочных металлов с различными добавками, г/м<sup>2</sup>·ч

Исследуемый фторидный солевой расплав	Температура, °С		
	550	650	800
FLiNaK	0.177 ± 0.009	0.201 ± 0.010	0.269 ± 0.013
FLiNaK + 1% UF <sub>4</sub>	0.209 ± 0.010	0.244 ± 0.012	0.327 ± 0.016
FLiNaK + 5% UF <sub>4</sub>	0.278 ± 0.014	0.370 ± 0.019	0.537 ± 0.027
FLiNaK + 1% CeF <sub>3</sub>	0.237 ± 0.012	0.301 ± 0.015	0.359 ± 0.018
FLiNaK + 5% CeF <sub>3</sub>	0.283 ± 0.014	0.364 ± 0.018	0.540 ± 0.027
FLiNaK + 1% NdF <sub>3</sub>	0.203 ± 0.010	0.230 ± 0.012	0.279 ± 0.014
FLiNaK + 5% NdF <sub>3</sub>	0.247 ± 0.012	0.309 ± 0.015	0.434 ± 0.022

мывкой в воде (оказание чужеродного влияния на коррозию в расплавленных фторидах), нагрев образца под вакуумом (наличие местной коррозии, образование в ходе взаимодействия с фторидным расплавом подповерхностных пустот делало неприемлемым данный метод), таким образом, был выбран единый оптимальный режим отмывки изучаемых образцов различных металлических материалов.

Изменение морфологии образцов в результате коррозионной выдержки фиксировалось с помощью метода микрорентгеноспектрального анализа. Металлографический анализ осуществлялся как на поверхности образцов, так и на поперечном сечении (шлиф поперечного сечения).

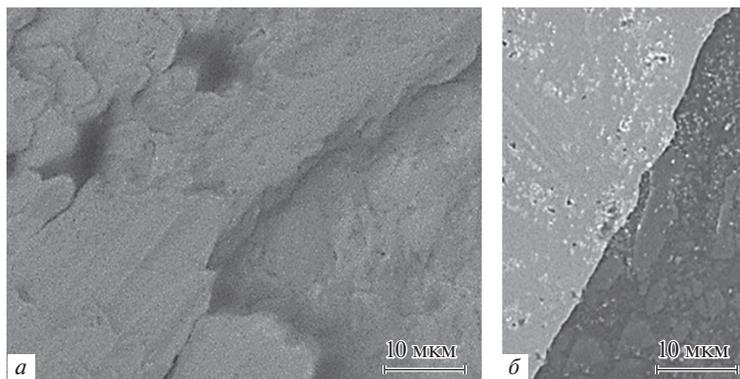
Образцы меди марки “М006” представляли собой бруски с прямоугольным сечением длиной от 6.12 до 6.76 мм, шириной от 4.10 до 4.12 мм и толщиной от 2.35 до 2.37 мм.

По совокупности данных гравиметрического анализа, атомно-абсорбционного и микрорентгеноспектрального методов исследования, можно сделать вывод, что медь является наиболее стойким материалом при температуре 550°С в расплаве FLiNaK. В связи с этим было решено провести 100-часовые испытания этого материала, перспективного для создания защитного металлического покрытия, в диапазоне температур 550–800°С в расплаве FLiNaK, содержащем добавки фторидов урана, неодима и церия как имитатора трифторида плутония (1 и 5 мас. %).

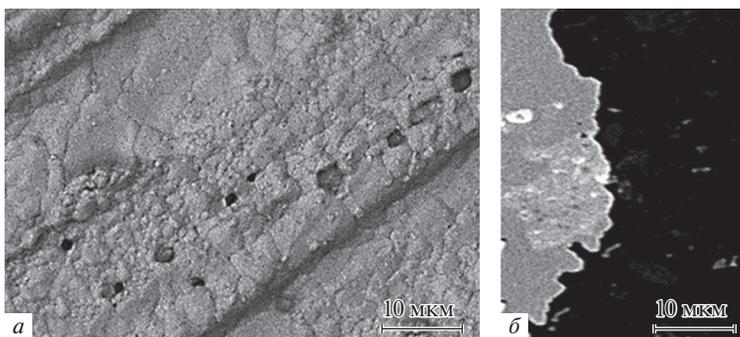
В табл. 1 представлены скорости коррозии меди марки М1, рассчитанные по данным гравиметрических измерений.

На рис. 2–7 представлены данные микрорентгеноспектрального анализа образцов меди после коррозионных испытаний в зависимости от температуры и состава расплава.

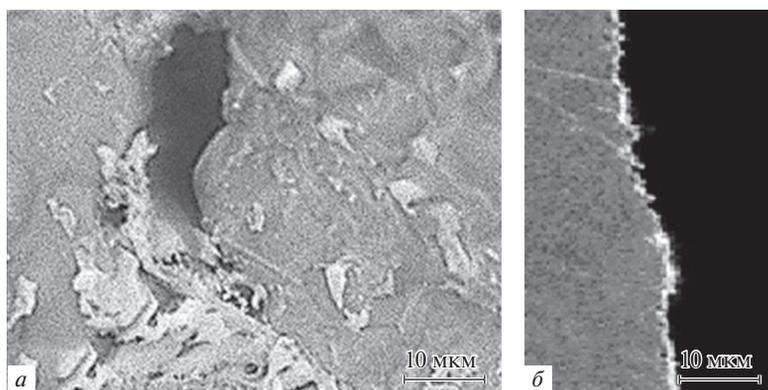
По данным микрорентгеноспектрального анализа поверхности и металлографического исследования шлифов поперечного сечения медных образцов можно сделать вывод, что введение добавок фторидов *f*-элементов приводит к возникновению незначительной межкристаллитной коррозии, наиболее отчетливо наблюдаемой при введении в исследуемый расплав фторида церия. В целом, морфология меди практически не подверглась каким-либо значительным изменениям в ходе 100 часовой выдержки. Глубина коррозионных очагов не превышает 2.1–3.4 мкм (5.0–6.8 мкм при добавке фторида церия). Повышение температуры несколько увеличивает скорость коррозии.



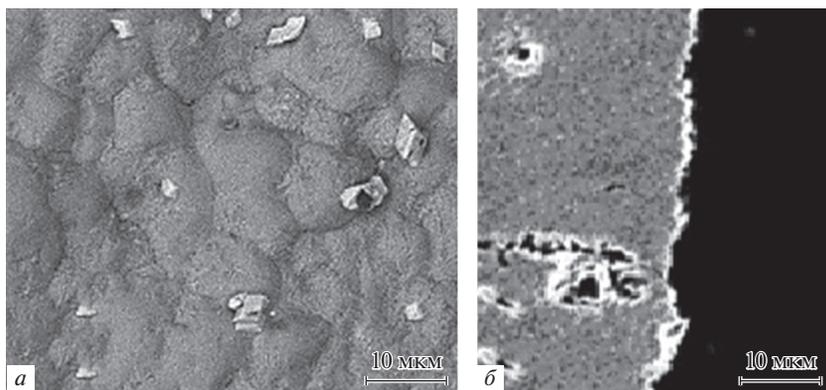
**Рис. 2.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK при температуре 550°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



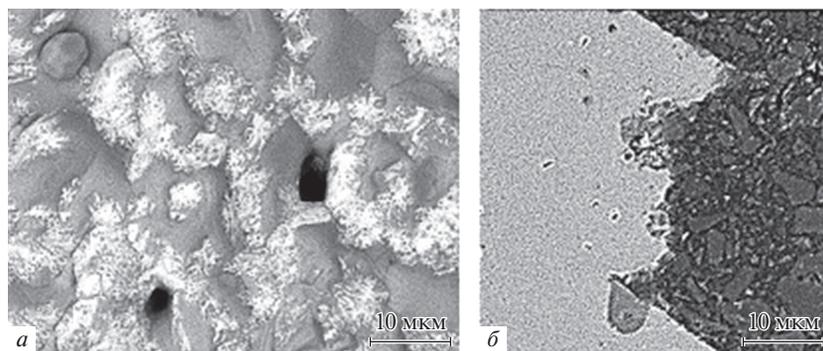
**Рис. 3.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK + 1% UF<sub>4</sub> при температуре 550°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



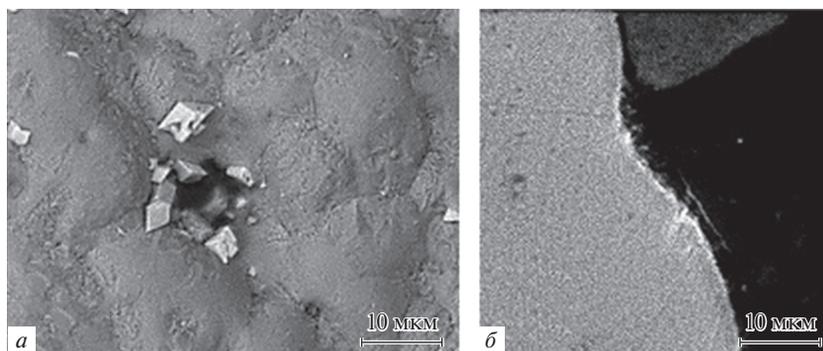
**Рис. 4.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK + 5% UF<sub>4</sub> при температуре 550°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



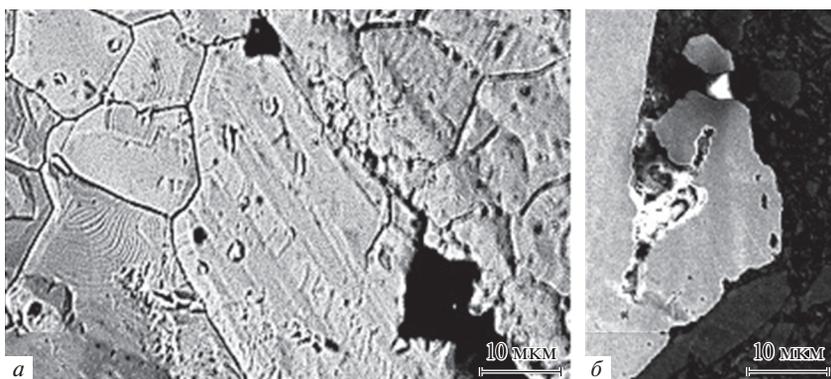
**Рис. 5.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK при температуре 800°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



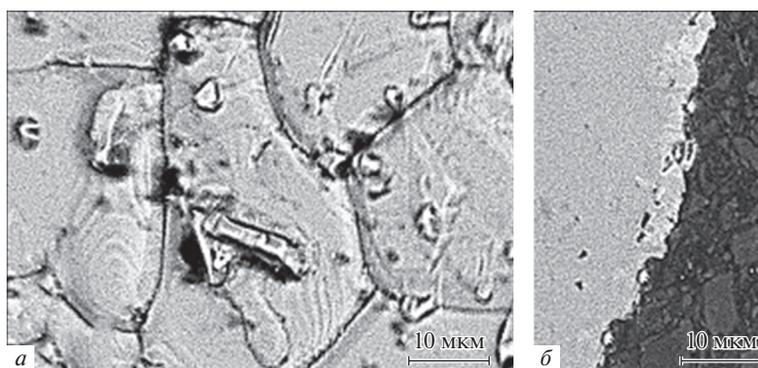
**Рис. 6.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK + 1% UF<sub>4</sub> при температуре 800°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



**Рис. 7.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK + 5% UF<sub>4</sub> при температуре 800°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



**Рис. 8.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK + 5% CeF<sub>3</sub> при температуре 550°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.



**Рис. 9.** Образцы меди, выдержанные в расплаве FLiNaK + 5% NdF<sub>3</sub> при температуре 550°C. *a* – Поверхность; *б* – шлиф поперечного сечения.

Другими словами, медь демонстрирует значительную коррозионную стойкость в исследуемых крайне агрессивных условиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта № 20-011-70001.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00022.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea // Nucl. Eng. Des. 2010. **240**. P. 1644–1656.
2. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавов солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. // J. Fluor. Chem. 2009. 130. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
4. Ignatiev V.V., Kormilitsyn M.V., Kormilitsyna L. Molten-salt reactor for nuclear fuel cycle closure on all actinides // At. Energy. 2018. **125**. P. 251–255.

5. Ignatiev V., Feynberg O., Gnidoi I., Merzlyakov A. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th-U support: Fuel cycle flexibility and key material properties // *Ann. Nucl. Energy*. 2014. **64**. P. 408–420.
6. Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A., Simonenko V.A., Sheremet'eva U.F. LiF–NaF–KF eutectic based fast molten-salt reactor as Np, Am, Cm transmuter // *At. Energy*. 2019. **126**. P. 139–149.
7. Ignat'ev V.V., Feinberg O.S., Smirnov V.P., Vanyukova G.V., Lopatkin A.V. Analysis of the fuel-loop characteristics of a molten-salt nuclear reactor with a cavity core // *At. Energy*. 2019. **126**. P. 156–162.
8. Dolan T.J. Molten salt reactors and thorium energy // Woodhead Publishing: Sawston, Cambridge, USA, 2017. **1**. P. 452–540.
9. Sridharan K., Allen T.R.R. Corrosion in molten salts // Elsevier Inc.: Amsterdam, 2013. **1**. P. 241–267.
10. Ignatiev V., Surenkov A. 5—corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors // *Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React.* 2017. **1**. P. 153–189.
11. Raiman S.S., Sangkeun L. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *J. Nucl. Mater.* 2018. **511**. P. 523–535.
12. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Prog. Mater. Sci.* 2018. **97**. P. 448–487.
13. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 4891–4900.
14. Wagner C. The formation of thin oxide films on metals // *Corros. Sci.* 1973. **13**. P. 23–52.
15. Young D.J. High Temperature oxidation and corrosion of metals // Elsevier Science: Oxford, UK, 2016. P. 320–355.
16. Azhazha V.M., Andriiko A.A., Bakai A.S., Volkov S.V., Devyatkin S.V., Dovbnya A.N., Lavrienenko S.D., Omelchuk A.A., Shirokov B.M. Corrosion of irradiated Ni-Mo alloys in sodium fluoride-zirconium fluoride melt // *Quest. Atom. Sci. Tech.* 2005. **3**. P. 134–139.
17. Бакай А.С., Чечкин А.В., Жук В.В. Механические, физические, коррозионные и радиационные свойства сплавов типа Хастеллой Н в расплавах фторидных солей: Обзор. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005.
18. Serp J., Allibert M., Beneš O., Delpech S., Feynberg O., Ghetta V., Heuer D., Holcomb D., Ignatiev V., Kloosterman J.L. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives // *Prog. Nucl. Energy*. 2014. **77**. P. 308–319.
19. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR) // Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA: 2006.
20. Hogerton J.F. Reactor Handbook: Materials // Technical Information Service, U.S. Atomic Energy Commission, Geneva, 1955.
21. Manly W.D., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Inui H., Patriarca P., Roche T., Scott J. Metallurgical problems in molten fluoride system // *Nucl. Fuel React. Mater.* 1959. **6**. P. 36–52.
22. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P. Aircraft reactor experiment—metallurgical aspects // Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1957.
23. Ignatiev V., Surenkov A., Gnidoi I., Fedulov V., Uglov V., Afonichkin V., Bovet A., Subbotin V., Panov A., Toropov A. Compatibility of selected Ni-based alloys in molten Li, Na, Be/F Salts with PuF<sub>3</sub> and tellurium additions // *Nucl. Technol.* 2008. **164**. P. 130–142.
24. Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., Gazizov R.K., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V., Baranov A.A., Zaharova L.V., Naumov V.S., Ponomarev L.L. PuF<sub>3</sub>, AmF<sub>3</sub>, CeF<sub>3</sub> and NdF<sub>3</sub> solubility in LiF–NaF–KF melt // *At. Energy*. 2013. **115**. P. 11–17.
25. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. М.: Изд-во “Мир”, 1971.
26. Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. М.: Мир, 2004. **1**. С. 645–648.
27. Третьяков Ю.Д. Неорганическая химия. Том 3. Химия переходных элементов. М.: Академия, 2007. С. 230–242.
28. Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Глаголевская А.Л. Каталитическое саморастворение меди в расплаве эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащей комплексы тугоплавких металлов // *Расплавы*. 1994. № 3. С. 38–47.
29. Karfidov E., Nikitina E. Corrosion behavior of candidate functional materials for molten salts reactors in LiF–NaF–KF containing actinide fluoride imitators // *Materials*. 2022. **15**. № 3. P. 761.
30. Ерженков М.В., Борисов Г.В., Зайков Ю.П., Никитина Е.В., Дедюхин А.Е., Карфидов Э.А. Патент на изобретение № 2021 108 248 “Установка для определения скорости коррозии материалов в расплавленных солях”. 29.03.21.

## CORROSION OF COPPER IN THE MELT OF LITHIUM, SODIUM, POTASSIUM FLUORIDES CONTAINING ACTINIDE FLUORIDES OR THEIR IMITATORS

E. A. Karfidov<sup>1,2</sup>, E. V. Nikitina<sup>1,2</sup>, Yu. P. Zaykov<sup>1,2</sup>, K. E. Seliverstov<sup>1,2</sup>, P. N. Mushnikov<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia<sup>2</sup>Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Molten alkali metal halides, especially fluorides, are an extremely aggressive corrosive medium. The engineering implementation of molten salt reactor essentially depends on how successfully the problem of selection and creation of appropriate structural materials can be solved. Materials that are stable in these environments have not yet been created, and other ways of protecting structural elements of high-temperature technological devices are becoming extremely relevant. Methods of corrosion protection in molten salts are few, both due to external corrosion factors (temperature, radiation) and internal—the possibility of phase transitions, modification and degradation of materials at high temperatures). In the presented work, the corrosion behavior of copper (M1) was studied in a lithium, sodium, and potassium fluoride melt containing additives of neodymium fluorides, cerium as imitators of actinide fluorides and uranium fluoride from 0 to 5 wt % in a high purity argon atmosphere at 550 and 800°C for 100 h. Gravimetry, energy-dispersion analysis of the surface and cross-sectional sections of the samples were used to assess the corrosion resistance of copper. The dependences of the corrosion rate of the material on the temperature and concentration of additives of fluoride imitators of actinides and uranium fluoride are presented. The morphology of the surface and the cross-section section is presented depending on the composition of the melt. Based on the totality of data from gravimetric analysis, atomic absorption and microrentgenospectral methods of investigation, it was found that copper manifests itself as a material stable in lithium, sodium, and potassium fluorides.

*Keywords:* corrosion, copper, molten salts reactors, fluoride melt

## REFERENCES

1. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea // Nucl. Eng. Des. 2010. **240**. P. 1644–1656.
2. Komarov V.E., Smolensky V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya ras-plavov soley v radiohimicheskikh tekhnologiyakh [Prospects for the use of salt melts in radiochemical technologies] // Rasplavy. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. // J. Fluor. Chem. 2009. 130. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.018>
4. Ignatiev V.V., Kormilitsyn M.V., Kormilitsyna L. Molten-salt reactor for nuclear fuel cycle closure on all actinides // At. Energy. 2018. **125**. P. 251–255.
5. Ignatiev V., Feynberg O., Gnidoi I., Merzlyakov A. Molten salt actinide recycler and transforming system without and with Th–U support: Fuel cycle flexibility and key material properties // Ann. Nucl. Energy. 2014. **64**. P. 408–420.
6. Ponomarev L.I., Belonogov M.N., Volkov I.A., Simonenko V.A., Sheremet'eva U.F. LiF–NaF–KF eutectic based fast molten-salt reactor as Np, Am, Cm transmuter // At. Energy. 2019. **126**. P. 139–149.
7. Ignat'ev V.V., Feinberg O.S., Smirnov V.P., Vanyukova G.V., Lopatkin A.V. Analysis of the fuel-loop characteristics of a molten-salt nuclear reactor with a cavity core // At. Energy. 2019. **126**. P. 156–162.
8. Dolan T.J. Molten salt reactors and thorium energy // Woodhead Publishing: Sawston, Cambridge, USA, 2017. **1**. P. 452–540.
9. Sridharan K., Allen T.R.R. Corrosion in molten salts // Elsevier Inc.: Amsterdam, 2013. **1**. P. 241–267.
10. Ignatiev V., Surenkov A. 5–corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors // Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React. 2017. **1**. P. 153–189.
11. Raiman S.S., Sangkeun L. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // J. Nucl. Mater. 2018. **511**. P. 523–535.
12. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Prog. Mater. Sci. 2018. **97**. P. 448–487.

13. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 4891–4900.
14. Wagner C. The formation of thin oxide films on metals // *Corros. Sci.* 1973. **13**. P. 23–52.
15. Young D.J. High Temperature oxidation and corrosion of metals // Elsevier Science: Oxford, UK, 2016. P. 320–355.
16. Azhazha V.M., Andriiko A.A., Bakai A.S., Volkov S.V., Devyatkin S.V., Dovbnaya A.N., Lavrienenko S.D., Omelchuk A.A., Shirokov B.M. Corrosion of irradiated Ni-Mo alloys in sodium fluoride-zirconium fluoride melt // *Quest. Atom. Sci. Tech.* 2005. 3. P. 134–139.
17. Bakai A.S., Chechkin A.V., Zhuk V.V. Mekhanicheskkiye, fizicheskkiye, korrozionnyye i radia-tsionnyye soystva splavov tipa Khasstelloy N v rasplavakh floridnykh soley: Obzor [Mechanical, Physical, Corrosion and Radiation Properties of Hastelloy N-Type Alloys in Fluoride Salt Melts: A Review]. Khar'kov: NNTS KHFTI, 2005. [In Russian].
18. Serp J., Allibert M., Beneš O., Delpech S., Feynberg O., Ghetta V., Heuer D., Holcomb D., Ignatiev V., Kloosterman J.L. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: Overview and perspectives // *Prog. Nucl. Energy.* 2014. **77**. P. 308–319.
19. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR) // Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA: 2006.
20. Hogerton J.F. Reactor Handbook: Materials // Technical Information Service, U.S. Atomic Energy Commission, Geneva, 1955.
21. Manly W.D., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Inui H., Patriarca P., Roche T., Scott J. Metallurgical problems in molten fluoride system // *Nucl. Fuel React. Mater.* 1959. **6**. P. 36–52.
22. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P. Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects // Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, USA, 1957.
23. Ignatiev V., Surenkov A., Gnidoi I., Fedulov V., Uglov V., Afonichkin V., Bovet A., Subbotin V., Panov A., Toropov A. Compatibility of selected Ni-based alloys in molten Li,Na,Be/F Salts with  $\text{PuF}_3$  and tellurium additions // *Nucl. Technol.* 2008. **164**. P. 130–142.
24. Lizin A.A., Tomilin S.V., Gnevashov O.E., Gazizov R.K., Osipenko A.G., Kormilitsyn M.V., Baranov A.A., Zaharova L.V., Naumov V.S., Ponomarev L.L.  $\text{PuF}_3$ ,  $\text{AmF}_3$ ,  $\text{CeF}_3$  and  $\text{NdF}_3$  solubility in  $\text{LiF-NaF-KF}$  melt // *At. Energy.* 2013. **115**. P. 11–17.
25. Basolo F., Pearson R. Mekhanizmy neorganicheskikh reaktsiy [Mechanisms of inorganic reactions]. Izd-vo “Mir”, Moskva, 1971. [In Russian].
26. Shriver D., Atkins P. Neorganicheskaya khimiya [Inorganic chemistry]. M.: Mir, 2004. **1**. P. 645–648. [In Russian].
27. Tretyakov Yu.D. Neorganicheskaya khimiya. Tom 3. Khimiya perekhodnykh elementov [Inorganic chemistry. Vol. 3. Chemistry of transition elements]. M.: Akademiya. 2007. P. 230–242. [In Russian].
28. Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Glagolevskaya A.L. Kataliticheskoye samorastvo-reniye medi v rasplave ekvimol'noy smesi  $\text{NaCl-KCl}$ , soderzhashchey kompleksy tugo-plavkikh metallov [Catalytic self-dissolution of copper in the melt of an equimolar  $\text{NaCl-KCl}$  mixture containing complexes of refractory metals] // *Rasplavy.* 1994. № 3. P. 38–47. [In Russian].
29. Karfidov E., Nikitina E. Corrosion behavior of candidate functional materials for molten salt reactors in  $\text{LiF-NaF-KF}$  containing actinide fluoride imitators // *Materials.* 2022. **15**. № 3. P. 761.
30. Erzhakov M.V., Borisov G.V., Zaikov Yu.P., Nikitina E.V., Dedyukhin A.E., Karfidov E.A. Patent for invention № 2021 108 248 Ustanovka dlya opredeleniya skorosti korrozii materialov v rasplavlennykh solyakh [Installation for determining the corrosion rate of materials in molten salts]. 03/29/21. [In Russian].

УДК 669.162:669.2/8

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ СОВМЕСТНОЙ УТИЛИЗАЦИИ КРАСНЫХ ШЛАМОВ И ПРОКАТНОЙ ОКАЛИНЫ

© 2022 г. Л. И. Леонтьев<sup>a</sup>, Ю. А. Чесноков<sup>a</sup>, \*, И. Н. Танутров<sup>a</sup>,  
М. Н. Свиридова<sup>a</sup>, Л. А. Маршук<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: garlics@list.ru

Поступила в редакцию 23.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 03.02.2022 г.

В результате проведенных экспериментальных исследований получены пробы окучкованных продуктов методами окислительного обжига, глубокой металлизации и прессования. Изучены физико-химические и металлургические свойства объектов исследования, существенно влияющих на технико-экономические показатели последующей технологии промышленной переработки. Исходные материалы получены гидromеталлургическим способом при совместном выщелачивании отходов производства алюминия (красные шламы) и трубопрокатного производства (замасленной окалины). В лабораторных условиях из наработанной опытной партии железорудного концентрата получены различные типы окучкованных продуктов, в том числе окисленные и рудоугольные окатыши, брикеты с различными химическим составом и заданным соотношением основности  $\text{CaO/SiO}_2$ . Определены основные технологические параметры окучкования и термообработки для получения заданных характеристик для данного типа железорудного сырья. Исследованы основные стандартизированные металлургические характеристики полученных материалов, такие как восстановимость по ГОСТ 17212–84, прочность при высокотемпературной обработке по ISO 13930–1998, а также температуры начала и конца размягчения материалов по ГОСТ 26517–85 с целью дальнейшего математического моделирования и сравнительного анализа технико-экономических показателей в различных металлургических агрегатах при обосновании выбора оптимальных параметров для различных технологических схем переработки данного типа железорудного сырья. Изучен рентгенофазовый состав исходного сырья и продуктов переработки, а также выявлены основные структурные составляющие исследуемых материалов, полученных при совместной утилизации красных шламов и прокатной окалины. Разработана методика расчета температуры кристаллизации и вязкости шлаков на основе тройных и четверных диаграмм состояния  $\text{CaO-SiO}_2\text{-MgO-Al}_2\text{O}_3$  для оперативного анализа и контроля структурно-чувствительных свойств окисных систем. Выполнена программная реализация расчета по предложенным методикам в электронных таблицах MS Excel.

*Ключевые слова:* утилизация, красный шлам, замасленная прокатная окалина, выщелачивание, доменный процесс, технологическая схема

DOI: 10.31857/S0235010622030069

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из существенных направлений решения вопросов охраны окружающей среды от вредного воздействия промышленных отходов является разработка и внедрение в практику комплексных и безотходных технологических схем. С этой точки зрения

**Таблица 1.** Исходный химический состав концентрата (КШ + ЗПО), мас. %

Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
56.74	54.06	24.29	5.74	0.74	3.65	1.47	5.61	0.46
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CuO	CoO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
0.04	0.12	0.00	1.45	0.09	0.11	0.10	1.46	0.61

**Таблица 2.** Химический состав нефлюсованных (ОНФ) и офлюсованных (ОФ) окатышей, мас. %

Окатыши	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
ОНФ	55.31	76.24	2.5	5.61	0.75	3.95	1.44	5.61	0.30
ОФ	53.85	74.15	2.5	8.09	0.75	3.85	1.40	5.47	0.29
Окатыши	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CuO	CoO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
ОНФ	0.04	0.10	0.11	1.46	0.04	0.11	0.10	1.32	0.12
ОФ	0.03	0.09	0.10	1.16	0.03	0.08	0.08	1.26	0.11

совместное использование отходов алюминиевой промышленности и прокатного производства – красных шламов (КШ) и замасленной прокатной окалины (ЗПО) можно рассматривать как дополнительный источник железорудного сырья в черной металлургии. Настоящая статья является продолжением исследований, в которых рассматривались вопросы получения гидromеталлургическим способом коллективного железорудного концентрата из отходов глиноземного и прокатного производств [1, 2]. В данной работе рассматриваются варианты получения окускованного сырья с заданными по составу характеристиками и сравнительная оценка их металлургических свойств применительно к пирометаллургической переработке в области черной металлургии.

Согласно предварительной оценке [2] в лабораторных условиях из замасленной прокатной окалины и концентрата смеси красных шламов, были получены окатыши естественной основности и офлюсованные известняком, химический состав которого приведен в табл. 1. В состав связки окатышей входил бентонит (0.7% от общей массы), обжиг проводили при температуре 1200°C. Для обеспечения офлюсования окатышей до степени CaO/SiO<sub>2</sub> ≈ 2.10 использовался обычный известняк подготовленной крупности, влажность концентрата – 9%. Режим окомкования и термообработки (сушка, нагрев, обжиг и охлаждение) исходных проб соответствовал типичным условиям промышленного производства на обжиговых машинах. Химический состав полученных окатышей представлен в табл. 2.

Анализ показывает, что в результате окислительного обжига в полученном окускованном сырье существенно снизилось содержание вредных примесей, в том числе серы (с 0.61 до 0.11–0.12%). Тем не менее, содержание пентаоксида фосфора, осталось на достаточно высоком уровне – 1.26–1.32%.

Также для исследования процесса переработки металлизированного сырья из исследуемого концентрата были получены рудоугольные окатыши (ОМ) естественной основности. Окомкованные рудоугольные гранулы, влажностью 8.5% обжигали в окислительной атмосфере при 1200–1220°C. В качестве связки использовали бентонит (0.7% по массе). Заданная конечная основность окатышей колебалась в пределах CaO/SiO<sub>2</sub> ≈ 1.12–1.15. Исходный и конечный состав полученных окатышей приведен в табл. 3.

**Таблица 3.** Химический состав исходных и обожженных рудоугольных окатышей, мас. %

Окатыши	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO
Исх.	46.45	45.45	18.81	7.95	0.75	7.07	1.71	7.14	0.57
Обож.	49.83	32.24	35.04	9.31	0.75	8.12	2.07	8.58	0.68
Окатыши	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CuO	CoO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>
Исх.	0.03	0.08	0.12	1.41	0.10	0.11	0.90	1.73	0.56
Обож.	0.05	0.00	0.11	1.46	0.06	0.10	0.10	2.06	0.68

**Таблица 4.** Условия проведения опытов по восстановимости

Опыт	ОНФ	ОФ
Класс крупности, мм	–12.5 + 10	–12.5 + 10
Масса перед восстановлением, г	500	500
Масса после восстановления, г	446.5	439.5
Восстановимость	57.46	67.94
Состав газа, %	100	100
СО	35	35
N <sub>2</sub>	65	65
Расход газа, дм <sup>3</sup> /мин	30	30
Температура нагрева, °С		
первые 40 мин		600
послед. 175 мин		1100

### Исследование восстановимости железорудного сырья

Методика исследования по ГОСТ 17212-84 заключается в восстановлении пробы восстановительным газом (СО + Н<sub>2</sub>) при заданных температурных условиях (до 1100°С) и определении степени восстановления по результатам химического анализа исходной и восстановленной пробы или потере массы кислорода при восстановлении. Результаты определения восстановимости неофлюсованных (ОНФ) и офлюсованных (ОФ) окатышей приведены в табл. 4 и 5. На рис. 1 приведены кинетические кривые восстановления исследуемых окатышей и окатышей Михайловского ГОКа (МГОК), сравнительный анализ которых показывает, что восстановительный процесс опытных офлюсованных окатышей протекает более полно в сравнении с неофлюсованными и практически идентичен промышленным окатышам МГОКа.

### Исследование индекса низкотемпературного разрушения при нагревании (LTD)

Сущность методики заключается в восстановлении пробы газообразным восстановителем во вращающемся барабане при заданном температурном режиме и последующем рассеивании испытуемого материала на классы крупности, характеризующие его прочностные свойства. Исследование прочности при низкотемпературном восстановлении проводили на установке в соответствии с требованиями ISO 13930-1998. Результаты исследований прочности исследуемых материалов приведены в табл. 6. Анализ полученных результатов показывает, что “горячая” прочность у окатышей ОНФ, ОФ находится на уровне 81–97%, что обеспечивает высокую газопроницаемость слоя при использовании в агрегатах шахтного типа (доменная печь, вагранка, Мидрекс). Ме-

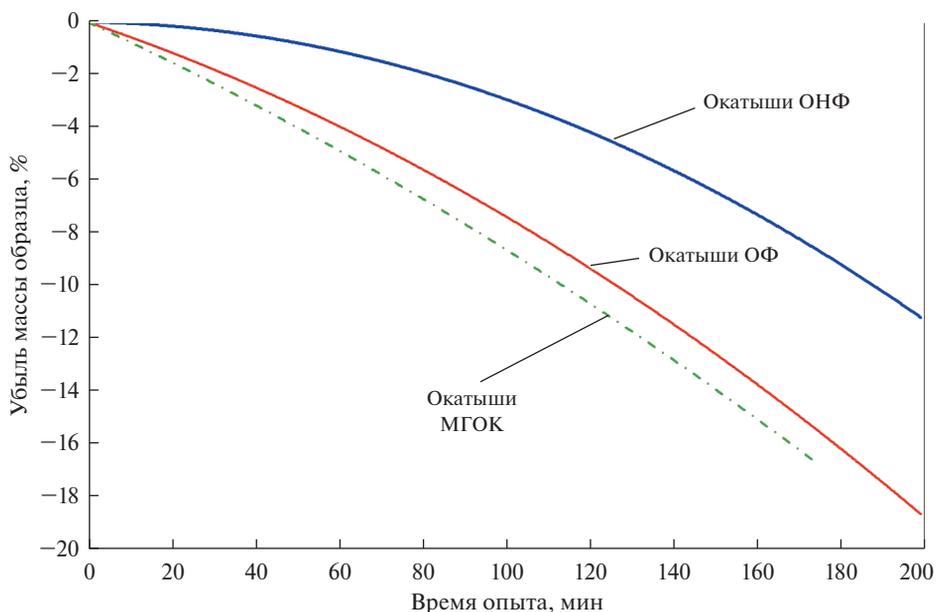
**Таблица 5.** Химический состав исходных и восстановленных образцов и экспериментальные значения восстановимости по ГОСТ 17212-84

Химический состав						
	исходная проба			восстановленная проба		
	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>мет</sub>	FeO	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>мет</sub>	FeO
ОНФ	55.31	0.00	2.50	58.73	25.26	34.00
ОФ	53.85	0.00	2.50	63.63	37.57	22.88
восстановимость						
	абс-1	абс-2	факт	абс'		
ОНФ	57.95	45.88	57.46	1.16		
ОФ	68.33	53.45	67.94	1.20		

таллизованные рудоугольные окатыши (ОМ) с индексом +6.3 мм LTD = 66% имеют достаточную прочность для использования в электропечах (ДСП, руднотермическая печь).

### Исследование температур начала размягчения и температурного интервала размягчения (ТиРИ)

Проведение этой методики заключается в нагреве пробы испытуемого материала в инертном газе и определении температуры начала размягчения по началу погружения жесткого штока в пробу под действием внешнего давления, а также температурного



**Рис. 1.** Кинетические кривые восстановления опытных окатышей и промышленных окатышей МихГОКа (штрихпунктирная линия).

**Таблица 6.** Прочность материалов LTD (+6.3 мм) по ISO 13930

Окатыши	ОНФ	ОФ	ОМ
Класс крупности, мм	–12.5 + 10	–12.5 + 10	–12.5 + 10
Масса перед восстановлением, г	500.00	500.00	500.00
Масса после восстановления, г	494.20	496.60	311.80
Класс крупности после опыта, мм			
6.3	400.00	482.20	203.50
3.15	8.20	4.10	17.00
0.5	10.10	2.30	1.00
–0.5	75.90	8.00	90.30
LTD +6.3	80.94	97.10	65.27
LTD –3.15	17.40	2.07	29.28
LTD –0.5	15.36	1.61	28.96
Состав газа, %		100	
СО		20	
СО <sub>2</sub>		20	
Н <sub>2</sub>		2	
N <sub>2</sub>		58	
Расход газа, дм <sup>3</sup> /мин			
СО		4	
СО <sub>2</sub>		4	
Н <sub>2</sub>		0.4	
N <sub>2</sub>		11.6	

**Таблица 7.** ТИРП по ГОСТ 26517–85

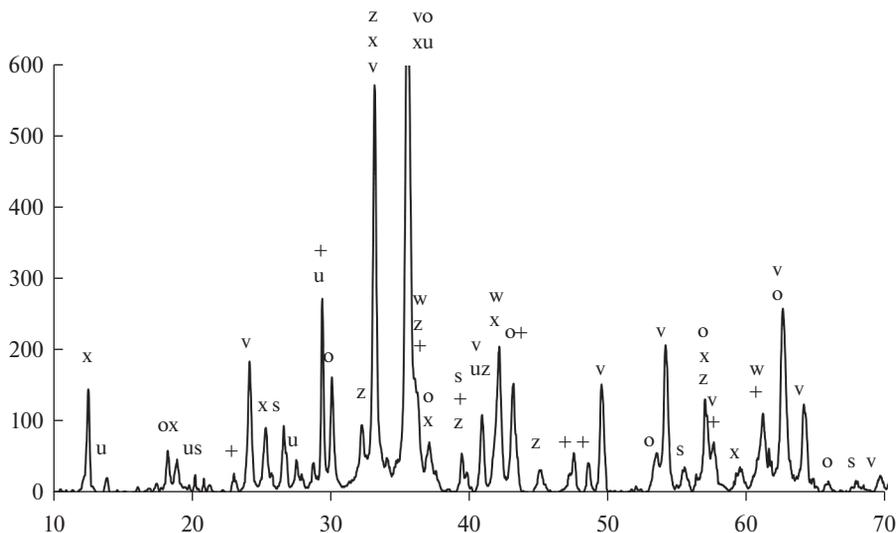
Проба	ОНФ	ОФ	ОМ
Класс крупности, мм	–12 + 10	–12 + 10	–12 + 10
Температура начала размягчения, °С	1220	950	1020
Температура конца размягчения, °С	1430	1150	1160
Интервал размягчения, °С	210	200	140

интервала размягчения (40% усадки от исходной высоты навески). Исследование температурного интервала размягчения проводили в соответствии с ГОСТ 26517–85. Результаты исследований температурного интервала исследуемых проб материалов приведены в табл. 7.

По результатам проведенных опытов офлюсованные и металлизированные окатыши наиболее полно отвечают требованиям к интервалу размягчения–плавления для условий доменной плавки, а именно: чем меньше ТИРП, тем уже зона когезии и лучше газо- и гидродинамика в печах шахтного типа.

#### Исследование рентгенофазового состава исследуемых материалов

Методом рентгенофазового анализа проведено исследование исходного концентрата, а также окатышей (неофлюсованных и офлюсованных), полученных этого концен-



**Рис. 2.** Дифрактограмма исходного концентрата. Условные обозначения: v –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; o –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; w –  $\text{FeO}$ ; + –  $\text{CaCO}_3$ ; x –  $\text{Mg}_{0.24}\text{Mn}_{1.82}\text{Al}_{1.86}\text{Fe}_{0.09}\text{Si}_{0.98}\text{O}_5(\text{OH})_4$ ; s –  $\text{SiO}_2$  (кварц); u –  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ ; z –  $\text{Na}_2(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

траты. Съёмка образцов проводилась на рентгеновском дифрактометре марки XRD 7000C (фирма SHIMADZU) с автоматическим программным управлением, с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (напряжение на трубке 40 кВ, ток на трубке 30 мА) и графитового монохроматора. Идентификацию фаз осуществляли, используя базу данных PDF2 (ICDD) (2018 г.).

Исследуемый исходный концентрат характеризуется (рис. 2) сложным фазовым составом. Основу концентрата составляет гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Другие железосодержащие фазы представлены магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), вюститом ( $\text{FeO}$ ), в небольшом количестве железо может присутствовать в Mn, Al, Mg-содержащем силикате. В табл. 8 приведен фазовый состав исходного концентрата по данным рентгенофазового анализа.

Исходный концентрат использовали для получения нефлюсованных и офлюсованных окатышей, окислительный обжиг которых осуществляли при температуре 1200°C. В окисленных и восстановленных окатышах железосодержащие фазы представлены магнетитом ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – является основной фазой), гематитом ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – его количество значительно меньше) и вюститом ( $\text{FeO}$  – в данной фазе может присутствовать MnO в виде твердого раствора, так как ионный радиус марганца больше чем у двухвалентного железа, что способствует увеличению параметра кристаллической решетки “d”). Силикатная часть в основном состоит из магнезиального геленита (в исходном) и акерманита алюминиевого (после восстановления). Это проявляется в различии содержания Al и Mg: больше алюминия и меньше магния в исходном обожженном нефлюсованном окатыше и наоборот в пробе подвергнутому нагреву до 500°C восстановительным газом по ISO 13930-1998.

Восстановление по ГОСТ 17212–84 обожженных нефлюсованных окатышей приводит к образованию металлического железа в форме  $\alpha$ -Fe. При восстановлении растёт содержание FeO, в небольших количествах остается  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Силикатная

**Таблица 8.** Фазовый состав исходного концентрата

Фазы, обнаруженные рентгенофазовым методом	Исходный концентрат
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (гематит) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (магнетит) FeO (вюстит) (Mn <sub>1,82</sub> Al <sub>0,84</sub> Mg <sub>0,24</sub> Fe <sub>0,09</sub> )(Si <sub>0,98</sub> Al <sub>1,02</sub> O <sub>5</sub> )(OH) <sub>4</sub> CaCO <sub>3</sub> – гидрокарбонат кальция Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> – ньеререйт Na <sub>2</sub> (CO <sub>3</sub> )·H <sub>2</sub> O – моногидрат карбоната натрия	Основная фаза
NaHCO <sub>3</sub> – гидрокарбонат натрия	Возможно присутствует
3CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – трехкальциевый алюминат	Возможно присутствует
SiO <sub>2</sub> – (кварц)	Основная фаза

часть состоит в основном из геленита (Ca<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>) и небольшого количества нефелина Na·(AlSiO<sub>4</sub>).

Восстановление по ГОСТ 17212-84 офлюсованных обожженных окатышей приводит к образованию тех же фаз, что и без добавки флюса. Однако наблюдается наиболее четкое формирование структуры силикатной составляющей. Это можно объяснить присутствием дополнительного количества кальция, взятого в качестве флюса. Особенно это заметно при восстановлении офлюсованных окатышей. Количественная оценка фаз, образующихся в офлюсованных и нефлюсованных обожженных окатышах (исходных, частично восстановленных по ISO 13930–1998 и восстановленных по ГОСТ 17212–84) сведена в табл. 9.

На следующем этапе исследований были изучены возможности практического использования полученных окислованных железорудных материалов. Вопрос применимости офлюсованных и нефлюсованных окатышей в агломерационном производстве был подробно рассмотрен ранее в [3], поэтому для оценки возможного использования опытных рудоугольных окатышей, последние были проплавлены в лабораторной печи с получением металла и шлака, химический состав которых приведен в табл. 10. Плавка проводилась в обычных условиях характерных для электропечи, без добавок, с выдержкой после расплавления 30 мин для лучшего разделения металла и шлака.

Выход металла составил около 62% от исходной массы загруженных окатышей. Состав полученного металла соответствует высокопрочному аустенитно-бейнитного класса литейному чугуну марки ПЛ-4. Полученный шлак содержит компоненты CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в количестве, которое позволяет рассматривать его как ценную добавку для получения либо глиноземсодержащих цементов либо, после предварительных подготовительных операций, последующий возврат в схему переработки бокситового сырья.

#### Термодинамические свойства шлака

Высокоглиноземистые шлаки с содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 20 мас. % характеризуются повышенными значениями вязкости и низкой жидкотекучестью, что предопределяет значительные затруднения с обработкой такого шлака при пирометаллургическом переделе в доменном процессе или электроплавке. В связи с этим актуальной задачей становится предварительный оперативный контроль структурно-чувствительных свойств такого шлака с помощью тройных диаграмм состояния CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO наиболее полно представленных в [9]. Для удобства была разработана методика

**Таблица 9.** Фазовый состав исследуемых окатышей, мас. %

Проба	Фазы, обнаруженные рентгенографическим методом						
	$\alpha$ -Fe	$Fe_3O_4$	$Fe_2O_3$	FeO	геленит магnez, $Ca_2(Mg_{0,25}Al_{0,75})$ $(Si_{1,25}Al_{0,75}O_7)$	акерманит алюмин. $Ca_2Mg_{0,75}Al_{0,5}Si_{1,75}O_7$	нефелин $Na(AlSiO_4)$
Окатыш неофлюсов. (исх.)		63.85	20.83	1.27	14.05		
Окатыш неофлюсов (ISO 13930–1998)		62.69	10.95	3.24		23.12	
Окатыш неофлюсов (ГОСТ 17212–84)	30.05	7.52	8.19	22.74	18.75		12.75
Окатыш офлюсов. (исх.)		59.82	13.66	6.30	20.23		
Окатыш офлюсов (ISO 13930–1998)		60.55	11.96	4.40	23.09		
Окатыш офлюсов (ГОСТ 17212–84)	35.57	He опр.	7.72	21.48	29.4		5.30

**Таблица 10.** Химический состав металла и шлака, мас. %

Металл							
[C]	[Si]	[Ti]	[P]	[S]	[Mn]	[Cr]	[V]
4.85	2.40	0.25	1.18	0.057	0.69	0.05	0.11
Шлаковая часть							
CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
44.40	4.16	17.20	1.76	25.14	0.18	1.85	5.20

расчета фигуративных точек температур кристаллизации в составе пакета электронных таблиц MS EXCEL для исследуемого состава оксидной системы в интервале содержания глинозема от 5 до 35% (мас.). На рис. 3 представлена программная реализация такой расчетной методики для расчета геометрического местоположения точки кристаллизации. Для полученного опытного шлака (25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) температура кристаллизации лежит в диапазоне 1480–1485°C.

Для разработки модели расчета вязкости оксидных шлаковых систем, в качестве базовой, использовали методику определения вязкости шлака, представленную в [10] и позволяющую учитывать влияние максимально широкого спектра составов реальных шлаков в рабочем интервале температур. Дополнительно ввели в расчетную методику влияние соотношения в расплаве кислых, основных и амфотерных оксидов и влияние массовой доли каждого оксида в расплаве, а также влияние температуры расплава.

Уравнение для расчета вязкости имеет следующий вид:

$$\eta = A \cdot \eta_0 \cdot e^{\left(\frac{C}{B'}\right)}, \quad (1)$$

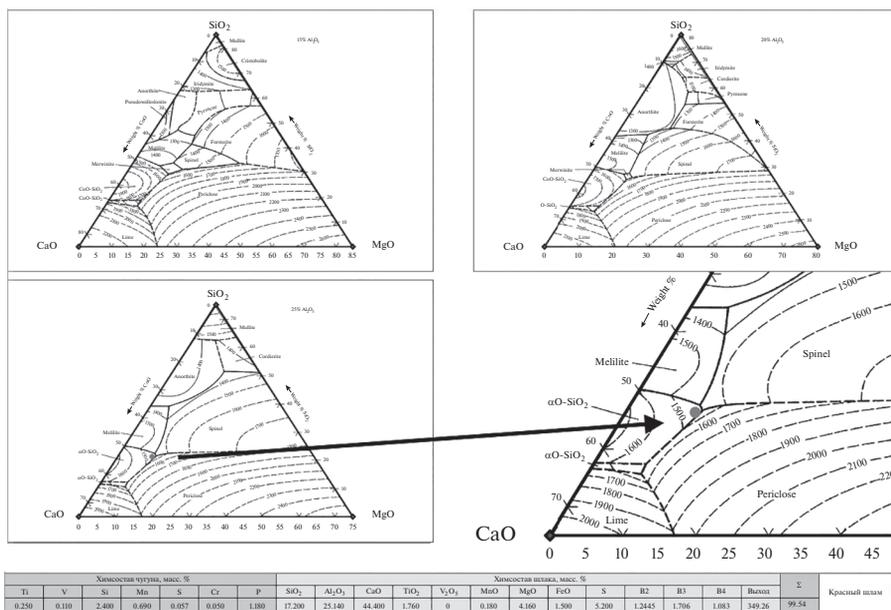


Рис. 3. Расчетная фигуративная точка (красный цвет) кристаллизации шлага электроплавки рудоугольных окатышей ОМ.

где  $A = f(T)$  и  $C = f(\Theta)$  – коэффициенты зависимости шлага от температуры и химического состава, соответственно;  $\eta_0$  – коэффициент, характеризующий вязкость чистых оксидов в расплаве;  $B'$  – параметр, учитывающий основные и кислотные свойства шлага.

Эмпирические коэффициенты в уравнениях для расчета температурных коэффициентов  $A$  и  $C$  были подобраны с таким расчетом, чтобы как можно точнее подходить к экспериментальным данным, полученным для промышленных и полусинтетических шлаковых расплавов, а также соответствовать стандартному описанию измерений вязкости расплавов для различных температур. Параметр основности  $B'$  рассчитывается по формуле:

$$B' = \frac{\sum (a_i \cdot X_O)}{\sum (c_i \cdot X_K) + \sum (d_i \cdot X_A)}, \tag{2}$$

где  $a_i$ ,  $c_i$  и  $d_i$  – коэффициенты для основных, кислотных и амфотерных оксидов шлага;  $X_{O, K, A}$  – процентное содержание основных, кислотных и амфотерных оксидов шлага, %.

Коэффициент  $\eta_0$  предполагается рассматривать функционально зависящим от состава и температуры расплава, т.е.  $\eta_0 = f(T)$  и, например, для оксида алюминия принимается  $\eta_{\text{Al}_2\text{O}_3} = -0.023 \cdot \ln(T) + 0.1753$ .

Адекватность предложенной методики проверили по экспериментальным данным вязкости шлаков, полученных в условиях работы доменного цеха НТМК и ОХМК.

На рис. 4 представлены результаты расчетных и фактических значений вязкости различных шлаков по предложенной методике в интервале температур 1200–1550°C. Из анализа представленных данных можно сделать вывод о том, что разработанная методика определения вязкости шлага дает достаточно близкие значения вязкости к определенным экспериментальным путем данным. При вязкости менее 8 Пз жидко-

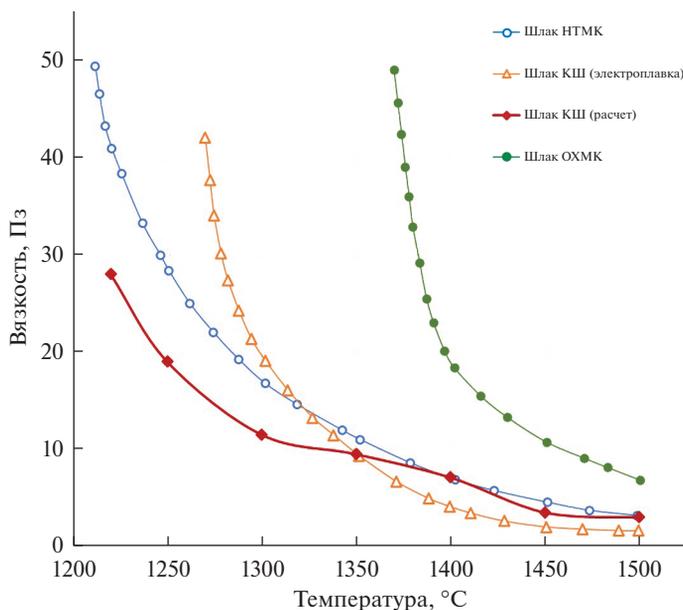


Рис. 4. Политермы фактических и расчетных значений вязкости шлаков.

подвижность шлака достаточна для его отработки и выпуска из печи, поэтому его температура должна быть не менее 1450–1500°C, что достаточно хорошо согласуется с найденным ранее значением температуры кристаллизации шлака – 1480–1485°C.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований предложены технические решения, позволяющие комплексно утилизировать отходы, образующиеся при производстве алюминия (красные шламы) и прокатной окалины:

- разработаны оптимальные технологические режимы для получения коллективного железорудного концентрата гидрометаллургическим способом, соответствующего основным требованиям по химическому и гранулометрическому составу компонентов в области черной металлургии;
- получены в лабораторных условиях окускованный материал (окатыши) различной основности и степени металлизации, определены основные технологические параметры окускования и термообработки для получения заданных характеристик окатышей;
- проведены исследования по определению основных металлургических свойств (восстановимость, горячая прочность, интервалы размягчения и плавления) окатышей различного типа;
- с помощью методов математического моделирования определены технико-экономические показатели вариантов пирометаллургической схемы переработки исследуемых материалов с получением товарных продуктов различного назначения.

На основании проведенных исследований рекомендован вариант технологической схемы переработки железорудного концентрата с получением офлюсованных окатышей, используемых в качестве железосодержащей добавки для аглококодового производства или металлизированных окатышей для руднотермической плавки с получением товарного металла и глиноземсодержащего шлака, пригодного для последую-

щего использования в качестве добавки к бокситовому сырью для процесса Байера либо для получения цемента в строительной индустрии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Чесноков Ю.А., Маршук Л.А. // Изв. вузов. Черная металлургия. 2020. **63**. № 11–12. Р. 891–898.  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898>
2. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Лямкин С.А., Чесноков Ю.А., Овчинникова Л.А., Маршук Л.А. // Бутлеровские сообщения. 2019. **58**. № 6. С. 97–103.  
<https://butlerov.com/stat/reports/details.asp?lang=ru&id=32432>
3. Чесноков Ю.А., Маршук Л.А., Танутров И.Н., Свиридова М.Н. // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2020. **76**. № 1. Р. 68–73.  
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2020-1-68-73>
4. Распопов Н.А., Корнеев В.П., Аверин В.В. Восстановление оксидов железа при пирометаллургической переработке красных шламов // Металлы. 2013. № 1. С. 41–45.
5. Корнеев В.И., Сусс А.Г., Цеховой А.И. Красные шламы: свойства, складирование, применение. М.: Металлургия, 1991.
6. Деревянкин В.А., Кузнецов С.И., Чупраков В.Я., Леонтьев Л.И. Комплексное использование низкокачественных бокситов. М.: Металлургия, 1972.
7. Мушкетов А.А., Газалеева Г.И., Сопина Н.А., Власов И.А. Выбор схемы обогащения красных шламов // Цветные металлы. 2013. № 7. С. 46–50.
8. Яценко С.П., Пягай И.Н., Пасечник Л.А., Суриков В.Т., Анашкин В.С., Климентенко Г.Н. Комплексная переработка и обезвреживание отхода глиноземного производства -красных шламов // Третий международный конгресс “Цветные металлы-2011”, г. Красноярск. 2011. С. 123–126.
9. Allibert M., Gaye H. Slag Atlas. Dusseldorf: Stahleisen, 1995.
10. Iida T., Sakai H., Kawasima T., Kurihara Y.: Proc. 5th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts’97, Sydney, Australia, Iron & Steel Society, 1997.
11. Смирнов Д.И., Молчанова Т.В., Водолазов Л.И., Пеганов В.И. Методы переработки красных шламов // Цветные металлы. 2002. № 8. С. 64–69.
12. Леонтьев Л.И., Дюбанов В.Г., Зиновьев Д.В., Грудинский Д.И. Обзор мировой практики переработки красных шламов. Часть 1. Пирометаллургические способы // Изв. вузов. Черная металлургия. 2018. № 11. С. 843–858.
13. Можаренко Н.М., Носков В.А., Нестеров А.С. Влияние красных шламов на металлургические свойства агломерата // Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии: Сб. научн. трудов. Днепропетровск. 2004. № 3. С. 62–70.
14. Чесноков Ю.А., Леонтьев Л.И., Дмитриев А.Н. Пирометаллургическая переработка отходов алюминиевого производства // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. 2013. № 3. С. 19–22.
15. Чесноков Ю.А. Информационная система “Интерактивные расчеты в черной металлургии” // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2015. № 12. С. 63–67.
16. Братыгин Е.В., Газалеева Г.И., Дмитриева Е.Г., Калугин Я.И. Использование обогащенных красных шламов при производстве высокоофлюсованного агломерата с целью дальнейшей их переработки в доменных печах // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2013. № 1. С. 30–34.
17. Роменец В.А., Валавин В.С., Похвиснев Ю.В. Утилизация красных шламов алюминиевой промышленности процессом Ромелт // Цветные металлы. 2011. № 7. С. 39–44.
18. Коршунов Е.А., Буркин С.П., Логинов Ю.Н. Патент № 2245371 С2 РФ, МПК С21В 3/04, С21В 13/00, С22В 34/12. Способ переработки красного шлама глиноземного производства: № 2003103262/02. Оpubл. 27.01.2005.
19. Жумашев К.Ж., Торговец А.К., Кутжанова А.М. Изучение способов переработки красного шлама и оценка возможности развития нового направления исследований // Инновации в материаловедении и металлургии: материалы IV Междунар. Интеракт. научно-практич. Конф. Екатеринбург, 2015. С. 122–126.
20. Столяревский А.Я. Патент № 2542177 С1 РФ, МПК С22В 7/00, С22В 1/24, С22В 1/02. Способ переработки красного шлама: № 2013147294/02. Оpubл. 20.02.2015.
21. Ни Л.П., Пономарев В.Д., Сажин В.С. Авторское свидетельство № 117646 А1 СССР, МПК С22В 7/00, С01F 7/38. Способ переработки красного шлама, содержащего титан: № 598559. Оpubл. 01.01.1958.

## INVESTIGATION OF THE METALLURGICAL PROPERTIES OF MATERIALS PRODUCED BY THE JOINT UTILIZATION OF RED MUD AND ROLLING DROSS

L. I. Leontiev<sup>1</sup>, Yu. A. Chesnokov<sup>1</sup>, I. N. Tanutrov<sup>1</sup>, M. N. Sviridova<sup>1</sup>, L. A. Marshuk<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

As a result of the experimental studies carried out, samples of agglomerated products were obtained by the methods of oxidative firing, deep metallization and pressing. The physico-chemical and metallurgical properties of the objects of study, which significantly affect the technical and economic indicators of the subsequent technology of industrial processing, are studied. The starting materials were obtained by the hydrometallurgical method during the joint leaching of aluminum production waste (red mud) and pipe-rolling production (oily scale). Under laboratory conditions, various types of agglomerated products, including oxidized and ore-coal pellets, briquettes with different chemical compositions and a given CaO/SiO<sub>2</sub> basicity ratio, were obtained from an experimental batch of iron ore concentrate. The main technological parameters of agglomeration and heat treatment are determined to obtain the specified characteristics for this type of iron ore raw materials. The main standardized metallurgical characteristics of the obtained materials, such as reducibility according to GOST 17212–84, strength during high-temperature processing according to ISO 13930–1998, as well as the temperatures of the beginning and end of the softening of materials according to GOST 26517–85, were studied for the purpose of further mathematical modeling and comparative analysis of technical economic indicators in various metallurgical units in substantiating the choice of optimal parameters for various technological schemes for processing this type of iron ore raw materials. The X-ray phase composition of the feedstock and processed products was studied, and the main structural components of the studied materials obtained by the joint utilization of red mud and mill scale were identified. A technique has been developed for calculating the crystallization temperature and viscosity of slags based on triple and quadruple state diagrams of CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for on-line analysis and control of the structure-sensitive properties of oxide systems. The software implementation of the calculation according to the proposed methods in MS Excel spreadsheets has been carried out.

*Keywords:* recycling, red mud, oily mill scale, leaching, blast furnace process, flow chart

### REFERENCES

1. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Chesnokov Yu.A., Marshuk L.A. // *Izv. vuzov. Chernaya Metallurgiya*. 2020. **63**. № 11–12. P. 891–898. [In Russian].  
<https://doi.org/10.17073/0368-0797-2020-11-12-891-898>
2. Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Lyamkin S.A., Chesnokov Yu.A., Ovchinnikova L.A., Marshuk L.A. // *Butlerovskiye soobshcheniya*. 2019. **58**. № 6. P. 97–103. [In Russian].  
<https://butlerov.com/stat/reports/details.asp?lang=ru&id=32432>
3. Chesnokov Yu.A., Marshuk L.A., Tanutrov I.N., Sviridova M.N. // *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii*. 2020. **76**. № 1. P. 68–73. [In Russian].  
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2020-1-68-73>
4. Raspopov N.A., Korneev V.P., Averin V.V. *Vosstanovleniye oksidov zheleza pri pirometallurgicheskoy pererabotke krasnykh shlamov* [Recovery of iron oxides during pyrometallurgical processing of red mud] // *Metally*. 2013. № 1. P. 41–45. [In Russian].
5. Korneev V.I., Suss A.G., Tsekhoi A.I. *Krasnyye shlamy: svoystva, skladirovaniye, primeneniye* [Red mud: properties, storage, application]. M.: Metallurgiya, 1991. [In Russian].
6. Derevyankin V.A., Kuznetsov S.I., Chuprakov V.Ya., Leontiev L.I. *Kompleksnoye ispol'zovaniye nizkokachestvennykh boksitov* [Integrated use of low-quality bauxites]. M.: Metallurgiya, 1972. [In Russian].
7. Mushketov A.A., Gazaleeva G.I., Sopina N.A., Vlasov I.A. *Vybor skhemy obogashcheniya krasnykh shlamov* [The choice of scheme for the enrichment of red mud] // *Tsvetnyye metally*. 2013. № 7. P. 46–50. [In Russian].

8. Yatsenko S.P., Pyagai I.N., Pasechnik L.A., Surikov V.T., Anashkin V.S., Klimentenok G.N. Kompleksnaya pererabotka i obezvezhivaniye otkhoda glinozemnogo proizvodstva-krasnykh shlamov [Complex processing and disposal of alumina production waste – red mud] // Third International Congress “Tsvetnyye metally-2011”, Krasnoyarsk. 2011. P. 123–126. [In Russian].
9. Allibert M., Gaye H. Slag Atlas. Dusseldorf: Stahleisen, 1995.
10. Iida T., Sakai H., Kawasima T., Kurihara Y. Proc. 5th Int. Conf. on Molten Slags, Fluxes and Salts'97, Sydney, Australia, Iron & Steel Society, 1997.
11. Smirnov D.I., Molchanova T.V., Vodolazov L.I., Peganov V.I. Metody pererabotki krasnykh shlamov [Methods of red mud processing] // Tsvetnyye metally. 2002. № 8. P. 64–69. [In Russian].
12. Leontiev L.I., Dyubanov V.G., Zinoviev D.V., Grudinsky D.I. Obzor mirovoy praktiki pererabotki krasnykh shlamov. Chast' 1. Pirometallurgicheskiye sposoby [Review of the world practice of red mud processing. Part 1. Pyrometallurgical methods] // Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya. 2018. № 11. P. 843–858. [In Russian].
13. Mozharenko N.M., Noskov V.A., Nesterov A.S. Vliyaniye krasnykh shlamov na metallurgicheskiye svoystva aglomerata. [Influence of red mud on the metallurgical properties of sinter] // Fundamental'nyye i prikladnyye problemy chernoy metallurgii: Sb. nauchn. trudov. Dnepropetrovsk. 2004. № 3. P. 62–70. [In Russian].
14. Chesnokov Yu.A., Leontiev L.I., Dmitriev A.N. Pirometallurgicheskaya pererabotka otkhodov alyuminiyevogo proizvodstva [Pyrometallurgical processing of wastes of aluminum production] // Vestnik MGTU im. G.I. Nosova. 2013. № 3. P. 19–22. [In Russian].
15. Chesnokov Yu.A. Informatsionnaya sistema “Interaktivnyye raschety v chernoy metallurgii” [Information system “Interactive calculations in ferrous metallurgy”] // Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii. 2015. № 12. P. 63–67. [In Russian].
16. Bratygin E.V., Gazaleeva G.I., Dmitrieva E.G., Kalugin Ya.I. spol'zovaniye obogashchennykh krasnykh shlamov pri proizvodstve vysokooflyusovannogo aglomerata s tsel'yu dal'neyshey ikh pererabotki v domennykh pechakh [The use of enriched red mud in the production of high-flux sinter for the purpose of their further processing in blast furnaces] // Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii. 2013. № 1. P. 30–34. [In Russian].
17. Romenets V.A., Valavin V.S., Pokhvisnev Yu.V. Utilizatsiya krasnykh shlamov alyuminiyevoy promyshlennosti protsessom Romelt [Utilization of red mud from the aluminum industry by the Romelt process] // Tsvetnyye metally. 2011. № 7. P. 39–44. [In Russian].
18. Korshunov E.A., Burkin S.P., Loginov Yu.N. Patent № 2245371 C2 RF, IPC C21B 3/04, C21B 13/00, C22B 34/12. Sposob pererabotki krasnogo shlama glinozemnogo proizvodstva [Method for processing red mud from alumina production]: № 2003103262/02. Published 01/27/2005. [In Russian].
19. Zhumashev K.Zh., Torgovets A.K., Kutzhanova A.M. Izucheniye sposobov pererabotki krasnogo shlama i otsenka vozmozhnosti razvitiya novogo napravleniya issledovaniy [Studying the methods of processing red mud and assessing the possibility of developing a new direction of research] // Innovatsii v materialovedenii i metallurgii. IV Intern. Interact. scientific and practical. Conf. Yekaterinburg, 2015. P. 122–126. [In Russian].
20. Stolyarevsky A.Ya. Patent № 2542177 C1 RF, IPC C22B 7/00, C22B 1/24, C22B 1/02. Sposob pererabotki krasnogo shlama [Red mud processing method]: № 2013147294/02. Published 20.02.2015. [In Russian].
21. Ni L.P., Ponomarev V.D., Sazhin V.S. Copyright certificate № 117646 A1 USSR, IPC C22B 7/00, C01F 7/38. Sposob pererabotki krasnogo shlama, soderzhashchego titan [Method for processing red mud containing titanium]: № 598559. Publ. 01/01/1958. [In Russian].

УДК 538.9

## КОЭФФИЦИЕНТ САМОДИФФУЗИИ ЖИДКОГО МАГНИЯ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

© 2022 г. П. В. Котенков<sup>a, b, \*</sup>

<sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: p.kotenkoff@yandex.ru

Поступила в редакцию 21.01.2022 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 03.02.2022 г.

Многокомпонентные сплавы на основе алюминия имеют важное значение в различных отраслях промышленности. Процентное соотношение базового компонента с различными примесями и легирующими добавками в таких сплавах играет основополагающую роль для достижения необходимых свойств конечного продукта. Для проводимых нами исследований полезна информация о диффузионных свойствах легирующих компонентов, таких как Si, Cu, Mg, Sc, Ca, Ti, Zr, Cr, в жидком состоянии. К сожалению, для указанных элементов (за исключением Cu) даже в чистом виде требуемой информации в литературе недостаточно. В настоящей работе в качестве объекта исследования выбран коэффициент самодиффузии жидкого Mg. Расчеты проводятся, начиная с температуры плавления с шагом 30 К, в интервале 923–1043 К в рамках подхода, основанного на трех теоретических составляющих – методе линейных траекторий, модельном потенциале прямоугольной ямы и приближении случайных фаз. Полученные результаты сопоставимы со всеми имеющимися в литературе данными компьютерного эксперимента, хотя в лучшей степени с результатом классической MD. При этом незначительное возрастание наших расчетных значений коэффициента самодиффузии с температурой может обещать их лучшее согласие с результатами *ab initio* MD при существенном увеличении температуры, что обусловлено увеличением точности RPA с ростом температуры. Проведенное исследование показывает, что в отсутствие экспериментальной информации о коэффициенте самодиффузии жидкого металла, подход совместного использования метода линейных траекторий, потенциала прямоугольной ямы и приближения случайных фаз может являться работоспособным инструментом для получения оценочных значений данного свойства.

*Ключевые слова:* жидкий магний, коэффициент самодиффузии, потенциал прямоугольной ямы, метод линейных траекторий, приближение случайных фаз

DOI: 10.31857/S0235010622030057

### ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные сплавы на основе алюминия имеют важное значение в различных отраслях промышленности. Процентное соотношение базового компонента с различными примесями и легирующими добавками в таких сплавах играет основополагающую роль для достижения необходимых свойств конечного продукта. В ряде недавних работ нами изучалось влияние состава генерируемых сплавов на их свойства [1–3]. В процессе проведения данных исследований была выявлена необходимость в знании различных физико-химических характеристик рассматриваемых сплавов и их составляющих в жидком состоянии. По термодинамическим, структурным, транс-

портным свойствам бинарных расплавов, содержащих Al, накоплен большой экспериментальный и теоретический материал. Интенсивность подобных исследований продолжает оставаться на высоком уровне (см., например, работы [4–13]). Однако, для проводимых нами изысканий полезна также информация о диффузионных свойствах легирующих компонентов, таких как Si, Cu, Mg, Sc, Ca, Ti, Zr, Sr. К сожалению, для указанных элементов (за исключением Cu) даже в чистом виде требуемой информации в литературе недостаточно. Поэтому, в настоящей работе для перечисленных элементов в жидком состоянии мы начинаем серию расчетов коэффициента самодиффузии.

В качестве объекта исследования в данной работе выбран жидкий Mg. Расчеты проводятся, начиная с температуры плавления с шагом 30 К, в интервале 923–1043 К в рамках подхода, основанного на трех теоретических составляющих – методе линейных траекторий [14, 15]; модельном потенциале прямоугольной ямы; приближении случайных фаз (random phase approximation – RPA) [16]. Данный подход недавно успешно использовался различными авторами для проведения аналогичных расчетов в жидких Na [17], K [18], Rb [19], Li [20], Cd и In [21]. Отметим, что подобный, но более точный и одновременно значительно более сложный с математической точки зрения, подход с заменой RPA на средне-сферическое приближение (mean spherical approximation – MSA) [22] также успешно используется в настоящее время [23, 24]. При этом из-за достаточно тонких нюансов в различии между MSA и RPA, последнее при использовании часто ошибочно называют именем первого [25–27], о чем более подробно можно прочитать в работах [28–30].

## ТЕОРИЯ

Коэффициент самодиффузии  $D$ , в выбранном нами подходе описывается следующими выражениями:

$$D = (\beta\xi)^{-1}, \quad (1)$$

где  $\beta = (k_B T)^{-1}$ ;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $\xi$  – коэффициент трения [15]:

$$\xi = \xi_H + \xi_S + \xi_{SH}. \quad (2)$$

Здесь  $\xi_H$  и  $\xi_S$  – вклады в коэффициент трения от “твердой” (hard) и “мягкой” (soft) частей парного взаимодействия;  $\xi_{SH}$  – перекрестный вклад:

$$\xi_H = \frac{8}{3} \rho \sigma^2 g(\sigma) (\pi M / \beta)^{1/2}, \quad (3)$$

$$\xi_S = -\frac{(\beta \pi M)^{1/2}}{12\pi^2} \int_0^\infty [S(q) - 1] \phi(q) q^3 dq, \quad (4)$$

$$\xi_{SH} = -\frac{1}{3} \rho g(\sigma) (\beta M / \pi)^{1/2} \int_0^\infty [q \sigma \cos(q\sigma) - \sin(q\sigma)] \phi(q) dq, \quad (5)$$

где  $\rho$  – атомная плотность;  $\sigma$  – диаметр твердой сферы (hard sphere – HS);  $g(\sigma)$  – контактное значение парной корреляционной функции  $g(r)$  при  $r = \sigma$ ;  $M$  – атомная масса элемента;  $S(q)$  – структурный фактор;  $\phi(q)$  – Фурье-образ “мягкой” части парного потенциала прямоугольной ямы [25, 30]:

$$\phi(q) = \frac{4\pi\epsilon}{q^3} [\sin(q\lambda\sigma) - \sin(q\sigma) - q\lambda\sigma \cos(q\lambda\sigma) + q\sigma \cos(q\sigma)], \quad (6)$$

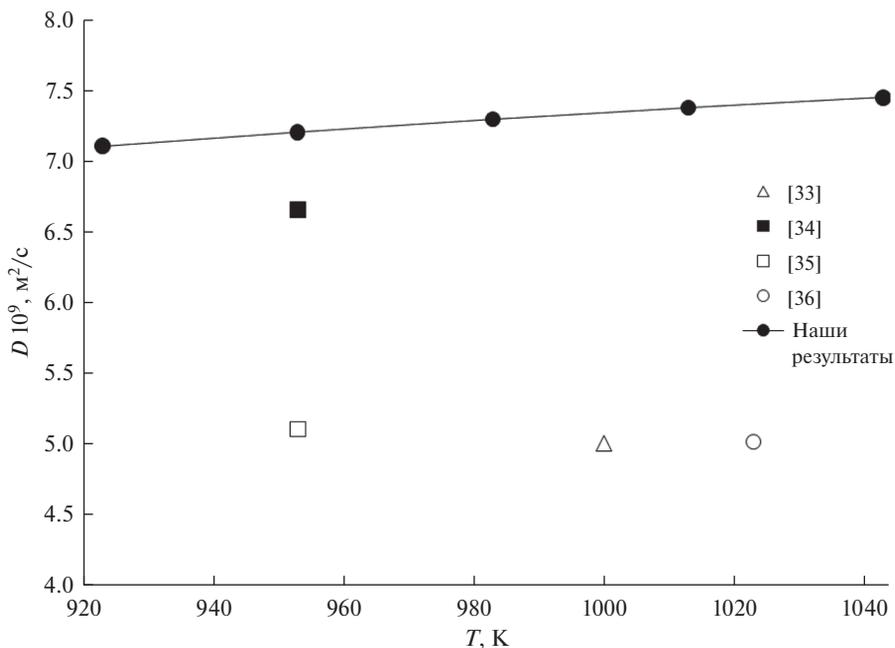


Рис. 1. Полученные в работе значения коэффициента самодиффузии,  $D$  ( $10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с), в жидком Mg в сравнении с результатами компьютерного моделирования.

где  $\epsilon$  и  $\lambda$  – параметры, определяющие глубину и ширину прямоугольной ямы, соответственно.

Структурный фактор в рамках RPA определяется следующим образом:

$$S(q) = \frac{1}{1 - \rho c_{\text{HS}}(q) + \beta \rho \phi(q)}. \quad (7)$$

Для расчета Фурье-образа прямой корреляционной функции в модели HS,  $c_{\text{HS}}(q)$ , и значения  $g(\sigma)$  используются аналитические выражения из работы [31].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения расчетов атомная плотность жидкого магния была взята из эксперимента [32] при  $T = 953$  К. Также из работы [32] был взят экспериментальный структурный фактор при той же температуре для подгонки первого пика  $S(q)$  из выражения (7) с целью получения значений параметров  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и  $\lambda$ .

Результаты расчета и их сравнение с имеющимися в литературе данными приводятся на рис. 1. Полученные различными молекулярно-динамическими (MD) способами значения коэффициента самодиффузии жидкого Mg были найдены нами в четырех источниках [33–36]. В работе [34] использовалось классическое MD моделирование, в то время, как в работах [33, 35, 36] – различные модификации первопринципного (*ab initio*) MD.

Видно, что наши результаты сопоставимы со всеми результатами компьютерного эксперимента, хотя в лучшей степени с результатом работы [34]. При этом незначительное возрастание наших расчетных значений  $D$  с температурой может обещать их

лучшее согласие с результатами *ab initio* MD при существенном увеличении  $T$ , что обусловлено увеличением точности RPA с ростом температуры.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование показывает, что в отсутствие экспериментальной информации о коэффициенте самодиффузии жидкого металла, подход совместного использования метода линейных траекторий, потенциала прямоугольной ямы и приближения случайных фаз может являться работоспособным инструментом для получения оценочных значений данного свойства.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Bodrova L.E., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Vatolin N.A. Al–Sc–Zr master alloy and estimation of its modifying capacity // *Russian Metallurgy*. 2011. P. 715–718.
2. Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A. Structural features of Al–Hf–Sc master alloys // *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. **58**. P. 639–643.
3. Popova E., Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. Formation of metastable aluminides in Al–Sc–Ti (Zr, Hf) cast alloys // *Metals and Materials International*. 2020. **26**. P. 1515–1523.
4. Landa A.I., Yuryev A.A., Ruban A.V., Gurskaya E.G., Kovneristy Yu.K., Vatolin N.A. Pseudopotential calculation of thermodynamic properties and glass transition temperatures of binary Ni–Al alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. **3**. P. 9229–9243.
5. Поляков А.А., Керн Е.М., Ватолин Н.А. Структура алюминиево-никелевого расплава // *Расплавы*. 1996. № 1. С. 16–24.
6. Ryltsev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // *Physica B*. 2011. **406**. P. 3625–3630.
7. Yadav S.K., Lamichhane S., Jha L.N., Adhikari N.P., Adhikari D. Mixing behaviour of Ni–Al melt at 1873 K // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. P. 370–383.
8. Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Menshikova S.G., Beltyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscous and acoustic properties of AlCu melts // *JETP*. 2016. **122**. P. 859–868.
9. Dubinin N.E. Correction to the Wills–Harrison approach: Influence on the Fe-based liquid alloys thermodynamics // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. **936**. 012006.
10. Trybula M.E., Szafranski P.W., Korzhavyi P.A. Structure and chemistry of liquid Al–Cu alloys: molecular dynamics study versus thermodynamics-based modeling // *J. Mater. Sci.*, 2018. **53**. P. 8285–8301.
11. Sheng-Chao D., Xiao S., Wen-Sheng Y., Han-Jie G., Jing G. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*. 2018. **28**. P. 1256–1264.
12. Brillo J., Watanabe M., Fukuyama H. Relation between excess volume, excess free energy and isothermal compressibility in liquid alloys // *J. Mol. Liq.* 2021. **326**. 114395.
13. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Thermodynamic characteristics of binary Al–Hf melts // *Russian Metallurgy*. 2021. P. 919–923.
14. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // *Phys. Fluids*. 1961. **4**. P. 681–691.
15. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4043–4047.
16. Woodhead–Galloway J., Gaskell T., March N.H. Direct correlation function and equation of state of fluid argon // *J. Phys. C*. 1968. **1**. P. 271–285.
17. Finkel'shtein A.B. The SW-RPA and HS-PY self-diffusion coefficients for liquid sodium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 61–62.
18. Finkel'shtein A.B. The SW-RPA self-diffusion coefficient of liquid potassium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 385–386.
19. Furman I.E. Self-diffusion coefficient of liquid rubidium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 653–654.
20. Zlygostev S.N. Self-Diffusion coefficient of liquid lithium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 679–680.
21. Fefelov A.S., Furman I.E., Nikitina E.V., Ivanov R.A., Evdokimova I.V. Self-Diffusion coefficients of cadmium and indium in liquid // *Russian Metallurgy*. 2017. P. 680–681.
22. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // *Phys. Rev.* 1966. **144**. P. 251–258.
23. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys Compd.* 2019. **803**. P. 1100–1104.

24. Dubinin N.E. Self-diffusion in liquid copper, silver, and gold // *Metals*. 2020. **10**. 1651.
25. Mishra R.K., Lalneihpuii R., Pathak R. Investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2015. **457**. P. 13–18.
26. Davydov A.G., Tkachev N.K. Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
27. Lalneihpuii R., Shrivastava R., Lalnuntluanga C., Mishra R.K. Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys // *J. Stat. Mech.* 2019. **2019**. 053202.
28. Dubinin N.E. Comment on “Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids” // *J. Mol. Liq.* 2019. **291**. 111198.
29. Dubinin N.E. Comments on ‘Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys’ // *J. Stat. Mech.* 2020. **2020**. 033205.
30. Dubinin N.E. Some remarks on the investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2020. **539**. 110958.
31. Wertheim M.S. Exact solution of the Percus–Yevick integral equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1963. **10**. P. 321–323.
32. Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
33. de Wijs G.A. PhD Thesis, Rijksuniversiteit, Groningen, 1995.
34. Alemany M.M.G., Casas J., Rey C., Gonzalez L.E., Gallego L.J. Dynamic properties of liquid alkaline-earth metals // *Phys. Rev. E*. 1997. **56**. 6818.
35. Sengul S., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E. Structural and dynamical properties of liquid Mg. An orbital-free molecular dynamics study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. **21**. 115106.
36. Liu D., Qin J.Y., Gu T.K. The structure of liquid Mg–Cu binary alloys // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. **356**. P. 1587–1592.

## SELF-DIFFUSION COEFFICIENT OF LIQUID MAGNESIUM NEAR THE MELTING TEMPERATURE

P. V. Kotenkov<sup>1, 2</sup>

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

<sup>2</sup>*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Multi-component aluminum-based alloys are important in various industries. The percentage of the base component with various impurities and alloying additions in such alloys plays a fundamental role in achieving the required properties of the final product. For our research, information on the diffusion properties of alloying components, such as Si, Cu, Mg, Sc, Ca, Ti, Zr, Cr, in the liquid state is useful. Unfortunately, for these elements (with the exception of Cu), even in the pure form, the required information in the literature is insufficient. In this work, the self-diffusion coefficient of liquid Mg is chosen as the object of study. The calculations are carried out, starting from the melting temperature with a step of 30 K, in the range of 923–1043 K within the framework of an approach based on three theoretical components—the linear trajectory method, the model square-well potential, and the random phase approximation. The results obtained are comparable with all the data of a computer experiment available in the literature, although to a better extent with the result of classical MD. At the same time, a slight increase in our calculated values of the self-diffusion coefficient with temperature may promise their better agreement with the *ab initio* MD results with a significant increase in temperature, which is due to the increase in RPA accuracy with increasing temperature. The study shows that in the absence of experimental information on the self-diffusion coefficient of a liquid metal, the approach of joint use of the linear trajectory method, the square-well potential, and the random phase approximation can be a workable tool for obtaining estimated values of this property.

*Keywords:* liquid magnesium, self-diffusion coefficient, square-well potential, linear trajectory method, random phase approximation

## REFERENCES

1. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Bodrova L.E., Dolmatov A.V., Pastukhov E.A., Vatolin N.A. Al–Sc–Zr master alloy and estimation of its modifying capacity // *Russian Metallurgy*. 2011. P. 715–718.
2. Popova E.A., Kotenkov P.V., Shubin A.B., Pastukhov E.A. Structural features of Al–Hf–Sc master alloys // *Rus. J. Non-Ferr. Met.* 2017. **58**. P. 639–643.
3. Popova E., Kotenkov P., Shubin A., Gilev I. Formation of metastable aluminides in Al–Sc–Ti (Zr, Hf) cast alloys // *Metals and Materials International*. 2020. **26**. P. 1515–1523.
4. Landa A.I., Yuryev A.A., Ruban A.V., Gurskaya E.G., Kovneristyi Yu.K., Vatolin N.A. Pseudopotential calculation of thermodynamic properties and glass transition temperatures of binary Ni–Al alloys // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1991. **3**. P. 9229–9243.
5. Polyakov A.A., Kern E.M., Vatolin N.A. Struktura alyuminii-nikelevogo rasplava [Structure of aluminium-nickel melt] // *Rasplavy*. 1996. № 1. P. 16–24. [In Russian].
6. Ryltsev R.E., Son L.D. Statistical description of glass-forming alloys with chemical interaction: Application to Al–R systems // *Physica B*. 2011. **406**. P. 3625–3630.
7. Yadav S.K., Lamichhane S., Jha L.N., Adhikari N.P., Adhikari D. Mixing behaviour of Ni–Al melt at 1873 K // *Phys. Chem. Liq.* 2016. **54**. P. 370–383.
8. Khusnutdinoff R.M., Mokshin A.V., Menshikova S.G., Belyukov A.L., Ladyanov V.I. Viscous and acoustic compressibility in AlCu melts // *JETP*. 2016. **122**. P. 859–868.
9. Dubinin N.E. Correction to the Wills–Harrison approach: Influence on the Fe-based liquid alloys thermodynamics // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2017. **936**. 012006.
10. Trybula M.E., Szafranski P.W., Korzhavyi P.A. Structure and chemistry of liquid Al–Cu alloys: molecular dynamics study versus thermodynamics-based modeling // *J. Mater. Sci.* 2018. **53**. P. 8285–8301.
11. Sheng-Chao D., Xiao S., Wen-Sheng Y., Han-Jie G., Jing G. Determination of thermodynamic properties in full composition range of Ti–Al binary melts based on atom and molecule coexistence theory // *Trans. Nonfer. Met. Soc. China*. 2018. **28**. P. 1256–1264.
12. Brillo J., Watanabe M., Fukuyama H. Relation between excess volume, excess free energy and isothermal compressibility in liquid alloys // *J. Mol. Liq.* 2021. **326**. 114395.
13. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Thermodynamic characteristics of binary Al–Hf melts // *Russian Metallurgy*. 2021. P. 919–923.
14. Helfand E. Theory of the molecular friction constant // *Phys. Fluids*. 1961. **4**. P. 681–691.
15. Davis H.T., Palyvos J.A. Contribution to the friction coefficient from time correlation between hard and soft molecular interactions // *J. Chem. Phys.* 1967. **46**. P. 4043–4047.
16. Woodhead-Galloway J., Gaskell T., March N.H. Direct correlation function and equation of state of fluid argon // *J. Phys. C*. 1968. **1**. P. 271–285.
17. Finkel'shtein A.B. The SW-RPA and HS-PY self-diffusion coefficients for liquid sodium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 61–62.
18. Finkel'shtein A.B. The SW-RPA self-diffusion coefficient of liquid potassium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 385–386.
19. Furman I.E. Self-diffusion coefficient of liquid rubidium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 653–654.
20. Zlygostev S.N. Self-Diffusion coefficient of liquid lithium // *Adv. Studies Theor. Phys.* 2014. **8**. P. 679–680.
21. Fefelov A.S., Furman I.E., Nikitina E.V., Ivanov R.A., Evdokimova I.V. Self-Diffusion coefficients of cadmium and indium in liquid // *Russian Metallurgy*. 2017. P. 680–681.
22. Lebowitz J.L., Percus J.K. Mean spherical model for lattice gases with extended hard cores and continuum fluids // *Phys. Rev.* 1966. **144**. P. 251–258.
23. Dubinin N.E. Square-well self-diffusion coefficients in liquid binary alloys of alkali metals within the mean spherical approximation // *J. Alloys Compd.* 2019. **803**. P. 1100–1104.
24. Dubinin N.E. Self-diffusion in liquid copper, silver, and gold // *Metals*. 2020. **10**. 1651.
25. Mishra R.K., Lalneihpuii R., Pathak R. Investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2015. **457**. P. 13–18.
26. Davydov A.G., Tkachev N.K. Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
27. Lalneihpuii R., Shrivastava R., Lalnuntluanga C., Mishra R.K. Bhatia-Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys // *J. Stat. Mech.* 2019. **2019**. 053202.
28. Dubinin N.E. Comment on “Features of the dimerization equilibrium in square-well fluids” // *J. Mol. Liq.* 2019. **291**. 111198.

29. Dubinin N.E. Comments on “Bhatia–Thornton fluctuations, transport and ordering in partially ordered Al–Cu alloys” // *J. Stat. Mech.* 2020. **2020**. 033205.
30. Dubinin N.E. Some remarks on the investigation of structure, thermodynamic and surface properties of liquid metals using square well potential // *Chem. Phys.* 2020. **539**. 110958.
31. Wertheim M.S. Exact solution of the Percus–Yevick integral equation for hard spheres // *Phys. Rev. Lett.* 1963. **10**. P. 321–323.
32. Waseda Y. *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids*, McGraw-Hill, N.Y., 1980.
33. de Wijs G.A. PhD Thesis, Rijksuniversiteit, Groningen, 1995.
34. Alemany M.M.G., Casas J., Rey C., Gonzalez L.E., Gallego L.J. Dynamic properties of liquid alkaline-earth metals // *Phys. Rev. E.* 1997. **56**. 6818.
35. Sengul S., Gonzalez D.J., Gonzalez L.E. Structural and dynamical properties of liquid Mg. An orbital-free molecular dynamics study // *J. Phys.: Condens. Matter.* 2009. **21**. 115106.
36. Liu D., Qin J.Y., Gu T.K. The structure of liquid Mg–Cu binary alloys // *J. Non-Cryst. Sol.* 2010. **356**. P. 1587–1592.

УДК 546.831+546.832

## ПЛАВКОСТЬ СИСТЕМЫ $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$

© 2022 г. К. И. Трифонов<sup>а</sup>, В. Е. Кротов<sup>б, \*</sup>, А. Ф. Никифоров<sup>с</sup>, А. М. Кокорин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Ковровская государственная технологическая академия им. В.А. Дегтярёва, Ковров, Россия

<sup>б</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>с</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: vekro@ihite.uran.ru

Поступила в редакцию 27.12.2021 г.

После доработки 28.01.2022 г.

Принята к публикации 31.01.2022 г.

Изучена плавкость, и определены температуры ликвидуса 10 составов четверной системы  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$  в интервалах концентраций компонентов (мол. %):  $K_2ZrF_6$  – (1.73–4.03),  $K_2NbF_7$  – (2.33–4.55),  $KF$  – (48.62–65.37),  $KCl$  – (30.57–42.83). Исследования проводили методом дифференциально-термического анализа в режиме охлаждения. Выявлена зависимость температуры от мольных отношений фторидных компонентов расплавленной фазы. Наиболее легкоплавкими являются составы, которые характеризуются низкими значениями мольного отношения фтороцирконата к фторониобату калия и одновременно повышенными значениями мольного отношения фторида калия к сумме молей солей циркония и ниобия. Их значения составляли 0.52–0.56 и 10.5–13.7 соответственно. Температуры ликвидуса этих составов находятся в интервале значений 854–873 К. Высокие температуры плавления имеют расплавы, которые характеризуются наиболее высокими значениями мольного отношения фтороцирконата к фторониобату калия при низких величинах мольного отношения фторида калия к сумме молей солей циркония и ниобия. Они были равны 5.4–7.9 и 0.8–1.1 соответственно. Температура ликвидуса этих составов находится в интервале значений 920–974 К.

*Ключевые слова:* расплав, плавкость, четырехкомпонентная система, гексафтороцирконат калия, гептафторониобат калия, фторид и хлорид калия

DOI: 10.31857/S0235010622030100

## ВВЕДЕНИЕ

В металлургии активных металлов (Ca, Al, Zr, Nb и др.) и их сплавов одним из современных методов является электролиз расплавов многокомпонентных солевых систем, содержащих галогенидные соединения, что позволяет получить металлы высокой степени чистоты и их гомогенные сплавы. Особо жесткие требования к механическим, термofизическим свойствам и коррозионной устойчивости предъявляются к конструкционным материалам атомной промышленности, к числу которых относятся цирконий и его сплавы с ниобием [1–3]. Информация об электролитическом получении их в солевых расплавах, в том числе о физико-химических свойствах электролитов, используемых для получения Zr, Nb и их сплавов, приведена в работах [4–28].

Одним из наиболее важных базовых параметров является температура процесса электролиза, которая определяется температурой кристаллизации используемой солевой расплавленной смеси. Было показано [23], что при электроосаждении ряда редких металлов из фторидно-хлоридных расплавов снижение температуры процесса приводит к увеличению выхода по току. При этом уменьшается содержание фреонов в со-

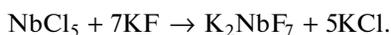
ставе анодных газов [23, 29], наносящих экологический вред окружающей среде (связанный с разрушающим действием последних на озоновый слой атмосферы).

В данной работе излагаются результаты плавкости ряда составов солевой системы  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$ , предлагаемой для получения гомогенных цирконий-ниобиевых сплавов, а также приводятся области составов с минимальными значениями температур кристаллизации и факторы, которые влияют на температуру плавления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плавкость изучали методом дифференциально-термического анализа в режиме охлаждения, используя хромель-алюмелевые термопары в чехлах из кварцевого стекла и установку на базе усилителя Ф116/1 и потенциометра КСП-4. Градуировку термопар проводили по реперным веществам, которыми служили хлориды калия и натрия, бихромат калия, сульфат натрия, эвтектика в системе  $NaCl-Na_2SO_4$ . Все измерения проводили в атмосфере инертного газа.

Солевые смеси системы  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$  готовили с использованием в качестве основы отработанного штатного электролита циркониевого производства [30] состава (мол. %):  $K_2ZrF_6 - 1.86$ ,  $KF - 81.42$ ,  $KCl - 16.72$ . Фторониобат калия синтезировали в системе непосредственно перед измерениями по реакции взаимодействия пентахлорида ниобия с фторидом калия, входящим в состав отработанного электролита циркониевого производства



В результате получали четырехкомпонентную систему, содержащую фторониобат калия, фтороцирконат калия и галогениды калия. Ее состав изменяли за счет количества вводимого пентахлорида ниобия. Проведенный в процессе приготовления сплавов системы гравиметрический анализ показал незначительную убыль массы, которая не превышала 0.1%.

Используемый в работе пентахлорид ниобия двукратной дистилляции, предварительно переплавляли в кварцевых запаянных ампулах, заполненных инертным газом — гелием, при температурах 483–493 К с целью получения более плотного и менее гигроскопичного продукта.

Навески пентахлорида ниобия и отработанного электролита циркониевого производства измельчали и тщательно перемешивали в сухом боксе в атмосфере осушенного инертного газа. Затем переносили в тигель из стеклоуглерода, который помещали в заполненную инертным газом пробирку из кварцевого стекла. Исходные солевые смеси постепенно нагревали до 453–493 К, выдерживали при этой температуре около 0.5 ч и затем постепенно повышали температуру до 1073–1083 К с последующей выдержкой в течение 0.5–1.0 ч.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведено измерение плавкости 10 составов четверной системы  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$  в интервалах концентраций компонентов (мол. %):  $K_2ZrF_6 - (1.73-4.03)$ ,  $K_2NbF_7 - (2.33-4.55)$ ,  $KF - (48.62-65.37)$ ,  $KCl - (30.57-42.83)$ .

Состав исследованных расплавов и температуры ликвидуса представлены в табл. 1. В ней приведены также мольные отношения фторидных компонентов электролита: фторида калия к сумме фтороцирконата и фторониобата калия, а также фтороцирконата калия к фторониобату калия.

Наиболее легкоплавкими являются электролиты, которые характеризуются низкими значениями мольного отношения фтороцирконата к фторониобату калия и повышенными величинами мольного отношения фторида калия к сумме солей циркония и

**Таблица 1.** Состав электролита, температура ликвидуса и мольное отношение его фторидных компонентов

№ п/п	Состав электролита, мол. %				T, К	KF/(K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> + K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub> )	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub> /K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub>
	K <sub>2</sub> ZrF <sub>6</sub>	K <sub>2</sub> NbF <sub>7</sub>	KF	KCl			
1	1.82	3.28	56.28	38.62	854	13.72	0.555
2	1.93	3.71	58.97	35.86	863	10.45	0.520
3	1.92	3.65	58.86	35.97	873	10.56	0.520
4	1.73	2.33	65.37	30.57	876	16.10	0.742
5	1.76	2.38	58.45	37.32	888	14.42	0.739
6	1.74	2.36	61.99	34.10	899	15.10	0.737
7	1.85	4.17	61.26	37.32	904	10.17	0.441
8	3.95	4.45	56.62	34.97	920	6.74	0.808
9	3.84	3.47	55.26	37.43	967	7.87	1.107
10	4.03	4.55	48.62	42.83	974	5.41	0.886

ниобия. Они равны 0.52–0.56 и 10.5–13.7 соответственно. Высокие температуры плавления характерны для образцов исследуемой системы, имеющих высокие значения мольного отношения фтороцирконата к фторониобату калия и наименьшие величины мольного отношения фторида калия к сумме солей циркония и ниобия. Они составляют 0.8–1.1 и 5.4–7.9 соответственно.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены температуры плавления 10 составов четырехкомпонентной системы  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$ , предполагаемой к использованию для электролитического получения гомогенных цирконий-ниобиевых сплавов. Выявлены зависимости температур плавления солевых композиций на основе отработанного штатного электролита циркониевого производства от величины мольных отношений фторидных компонентов расплава.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нехамкин Л.Г. *Металлургия циркония и гафния*. М.: *Металлургия*, 1979.
2. Полякова Л.П., Стангрит П.Т. Исследование гомогенности цирконий-ниобиевых сплавов различного генезиса // *Сб. Химия, химическая технология и металлургия редких элементов*. Апатиты. 1982. С. 135.
3. Константинов В.И. *Электролитическое получение тантала, ниобия и их сплавов*. М.: *Металлургия*, 1977.
4. Mellors G.W., Senderoff S. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals: I. Niobium // *J. Electrochem. Soc.* 1965. **112**. P. 266–272.
5. Ивановский Л.Е., Красильников М.Т. Электродные процессы и влияние кислорода при электролитическом осаждении ниобия из фторниобата калия // *Тр. института электрохимии УФАН СССР*. 1960. № 1. С. 49–54.
6. Ивановский Л.Е., Петенев О.С. Некоторые процессы при катодном осаждении циркония из хлоридно-фторидных расплавов // *Тр. института электрохимии УФАН СССР*. 1961. № 2. С. 71–78.

7. Лебедева К.П., Барабошкин А.Н. Влияние условий электролиза на структуру осадков циркония. I. Электролиз хлоридных расплавов, содержащих четырехвалентный цирконий // Тр. института электрохимии УФАН СССР. 1965. № 6. С. 93–99.
8. Лебедева К.П., Барабошкин А.Н. Влияние условий электролиза на структуру осадков циркония. II. Влияние ионов фтора на структуру осадков циркония // Тр. института электрохимии УФАН СССР. 1965. № 6. С. 101–106.
9. Барабошкин А.Н., Лебедева К.П. Влияние условий электролиза на структуру осадков циркония // Тр. института электрохимии УФАН СССР. 1965. № 7. С. 59–67.
10. Котелевский В.А., Ковалев Ф.В., Ивановский Л.Е., Самсон Ю.У., Козлов Ф.Н., Баранов И.А. Получение ниобиевых покрытий электролизом расплавленных сред // Тр. института электрохимии УФАН СССР. 1974. № 21. С. 56–60.
11. Трифонов К.И., Медведев В.И. Плавкость солевых смесей, содержащих тетрахлориды циркония, гафния и тетрагидроалюминат калия // Расплавы. 2006. № 6. С. 87–89.
12. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. Взаимодействие тетрахлоридов циркония и гафния с хлоридами цезия, рубидия и калия и спектры КРС продуктов реакции // Расплавы. 2008. № 3. С. 45–49.
13. Трифонов К.И., Ларионов А.С., Кротов В.Е., Никифоров А.Ф. Вязкость солевых расплавов системы  $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$  // Расплавы. 2012. № 2. С. 113–117.
14. Barhoun A., Berghoute Y., Lantelme F. Electrodeposition of niobium from fluoroniobate  $K_2NbF_7$  in fused  $NaCl-KCl$  // J. All. Comp. 1992. P. 241–252.
15. Decroly C., Winand R. Électrodéposition en bain de sels fondus de poudres d'alliages zirconium-niobium // J. Less Comm. Metals. 1964. 6. P. 132–151.
16. Sheikh A., Winand R., Fontana A. Production of zirconium metal by electrolysis in molten fluorides baths, the cell being fed by tablets of zirconium oxide and carbon // J. Nucl. Mater. 1971. 39. P. 84–92.
17. Konstantinov V.I., Polyakov E.G., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chloride-fluoride and oxyfluoride melts of niobium // Electrochim. Acta. 1981. 26. P. 445–448.
18. Polyakova L.P., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chlorine and chloride-fluoride melts of zirconium // Electrochim. Acta. 1992. 11. P. 1641–1645.
19. Alimova Z., Polyakov E., Kremenetskiy V. The role of fluoride ions in reduction-oxidation equilibrium in  $CsCl-KCl-NaCl-K_2NbF_7$  melts // J. Fluorine Chem. 1992. 2. P. 203–209.
20. Van V., Silny A., Danek V. Electrochemical study of niobium fluoride and oxyfluoride complexes in molten  $LiF-KF-K_2NbF_7$  bath // Electrochem. Communication. 1999. 1. P. 295–300.
21. Quaranta D., Massot L., Gibilaro M., Mendes E., Serp J., Chamelot P. Zirconium(IV) electrochemical behavior in molten  $LiF-NaF$  // Electrochim. Acta. 2018. 265. P. 586–593.
22. Li Ch., Li Sh., Che Y., et al. Electrochemical behavior of niobium ions in molten  $KCl-NaCl$  // J. Mater. Research and Technology. 2020. 9. P. 9341–9347.
23. Катышев С.Ф., Десятник В.Н., Теслюк Л.М. Физико-химические свойства фторидных расплавов щелочных металлов и циркония // Цветные металлы. 2006. № 8. С. 103–105.
24. Катышев С.Ф., Теслюк Л.М., Курбатов Н.Н., Семейкина Л.В., Щепин А.В. Свойства возможных электролитов для получения металлического циркония // Вестник УГТУ-УПИ. Теория и практика электрохимических процессов. 2004. № 14. С. 98–103.
25. Chrenkova M., Danielik V., Kubikova B., Daněk V. CALPHAD: Phase diagram of the system  $LiF-NaF-K_2NbF_7$  // Calphad. 2003. 27. № 1. P. 19–23.
26. Mlynarikova J., Voča M., Kipsova L. The role of the alkaline cations in the density and volume properties of the melts  $MF-K_2NbF_7$  ( $MF = LiF-NaF, LiF-KF$  and  $NaF-KF$ ) // J. Molecular Liquids. 2008. 140. № 1–3. P. 101–107.
27. Трифонов К.И., Афанасьев С.В. Свойства продуктов хлорирования отходов ферро-ниобиевого производства. // Тр. конгресса “Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований”. Екатеринбург. 2017. С. 348–349.
28. Трифонов К.И., Титов Г.Н. Влияние хлорида натрия на температуру кристаллизации и электропроводность электролита для электролиза циркония // VII Кольский семинар по электрохимии редких и цветных металлов. Апатиты. 1992. С. 116.
29. Титов Г.Н., Редькин А.А., Москаленко П.И. Влияние режима электролиза хлоридно-фторидных расплавов на состав газовой фазы при получении циркония в промышленных гарнисажных электролизерах // VIII Кольский семинар по электрохимии редких металлов. Апатиты. 1995. С. 71–72.
30. Трифонов К.И., Катышев С.Ф., Никифоров А.Ф. Отработанный электролит циркониевого производства как сырье для получения цирконий-ниобиевых сплавов // Тр. конгресса “Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований”. Екатеринбург. 2017. С. 347–348.

FUSIBILITY OF THE  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$  SYSTEMK. I. Trifonov<sup>1</sup>, V. E. Krotov<sup>2</sup>, A. F. Nikiforov<sup>3</sup>, A. M. Kokorin<sup>1</sup><sup>1</sup>*Kovrov State Technological Academy V.A. Degtyareva, Kovrov, Russia*<sup>2</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*<sup>3</sup>*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The fusibility and liquidus temperatures of 10 compositions of the quaternary system  $K_2ZrF_6-K_2NbF_7-KF-KCl$  were studied in the ranges of component concentrations (mol %):  $K_2ZrF_6$  – (1.73–4.03),  $K_2NbF_7$  – (2.33–4.55),  $KF$  – (48.62–65.37),  $KCl$  – (30.57–42.83). The studies were carried out by the method of differential thermal analysis in the cooling mode. The temperature dependence on the molar ratios of the fluoride components of the melted phase is revealed. The most low-melting compositions are characterized by low values of the molar ratio of fluorozirconate to potassium fluoroniobate and, at the same time, increased values of the molar ratio of potassium fluoride to the sum of moles of zirconium and niobium salts. Their values were 0.52–0.56 and 10.5–13.7, respectively. The liquidus temperatures of these compositions are in the range of 854–873 K. High melting temperatures are characteristic of melts that are characterized by the highest values of the molar ratio of potassium fluorozirconate to potassium fluoroniobate at low values of the molar ratio of potassium fluoride to the sum of moles of zirconium and niobium salts. They were 5.4–7.9 and 0.8–1.1, respectively. The liquidus temperature of these compositions is in the range of 920–974 K.

*Keywords:* melt, fusibility, four-component system, potassium hexafluorozirconate, potassium heptafluoroniobate, potassium fluoride and chloride

## REFERENCES

1. Nekhamkin L.G. Metallurgiya tsirkoniya i gafniya [Metallurgy of zirconium and hafnium]. M.: Metallurgy, 1979. [In Russian].
2. Polyakova L.P., Stangrit P.T. Issledovaniye gomogennosti tsirkoniy-niobiyevykh splavov razlichnogo genezisa [Investigation of the homogeneity of zirconium-niobium alloys of various genesis] // Sb. Khimiya, khimicheskaya tekhnologiya i metallurgiya redkikh elementov. Apatity. 1982. P. 135. [In Russian].
3. Konstantinov V.I. Elektroliticheskoye polucheniye tantala, niobiya i ikh splavov [Electrolytic production of tantalum, niobium and their alloys]. M.: Metallurgy, 1977. [In Russian].
4. Mellors G.W., Senderoff S. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals: I. Niobium // J. Electrochem. Soc. 1965. **112**. P. 266–272
5. Ivanovsky L.E., Krasilnikov M.T. Elektroodnyye protsessy i vliyaniye kisloroda pri elektroliticheskom osazhdenii niobiya iz ftorniobata kaliya [Electrode processes and the effect of oxygen during the electrolytic deposition of niobium from potassium fluoroniobate] // Tr. instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1960. № 1. P. 49–54. [In Russian].
6. Ivanovsky L.E., Petenev O.S. Nekotoryye protsessy pri katodnom osazhdenii tsirkoniya iz khloridno-ftoridnykh rasplavov [Some processes during the cathodic deposition of zirconium from chloride-fluoride melts] // Tr. instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1961. № 2. P. 71–78. [In Russian].
7. Lebedeva K.P., Baraboshkin A.N. Vliyaniye usloviy elektroliza na strukturu osadkov tsirkoniya. I. Elektroliz khloridnykh rasplavov, sodержashchikh chetyrekvalentnyy tsirkoniy [Influence of electrolysis conditions on the structure of zirconium deposits. I. Electrolysis of chloride melts containing tetravalent zirconium] // Tr. instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1965. № 6. P. 93–99. [In Russian].
8. Lebedeva K.P., Baraboshkin A.N. Vliyaniye usloviy elektroliza na strukturu osadkov tsirkoniya. II. Vliyaniye ionov ftora na strukturu osadkov tsirkoniya [Influence of electrolysis conditions on the structure of zirconium deposits. II. Influence of fluorine ions on the structure of zirconium deposits] // Tr. instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1965. № 6. P. 101–106. [In Russian].
9. Baraboshkin A.N., Lebedeva K.P. Vliyaniye usloviy elektroliza na strukturu osadkov tsirkoniya [Influence of electrolysis conditions on the structure of zirconium deposits] // Tr. instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1965. № 7. P. 59–67. [In Russian].
10. Kotelevsky V.A., Kovalev F.V., Ivanovsky L.E., Samson Yu.U., Kozlov F.N., Baranov I.A. Polucheniye niobiyevykh pokrytiy elektrolizom rasplavlennykh sred [Obtaining niobium coatings by electrolysis of molten media] // Tr. instituta elektrokhemii UFAN SSSR. 1974. № 21. P. 56–60. [In Russian].

11. Trifonov K.I., Medvedev V.I. Plavkost' soleyvykh smesey, soderzhashchikh tetrakhlорidy tsirkoniya, gafniya i tetrakhlорaluminat kaliya [Fusibility of salt mixtures containing zirconium and hafnium tetrachlorides and potassium tetrachloraluminat] // Rasplavy. 2006. № 6. P. 87–89. [In Russian].
12. Salyulev A.B., Vovkotrub E.G., Strekalovsky V.N. Vzaimodeystviye tetrakhlорidov tsirkoniya i gafniya s khloridami tseziya, rubidiya i kaliya i spektry KRS produktov reaktsii [Interaction of zirconium and hafnium tetrachlorides with cesium, rubidium and potassium chlorides and Raman spectra of reaction products] // Rasplavy. 2008. № 3. P. 45–49. [In Russian].
13. Trifonov K.I., Larionov A.S., Krotov V.E., Nikiforov A.F. Vyazkost' soleyvykh rasplavov sistemy  $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$  [Viscosity of salt melts of the  $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$  system] // Rasplavy. 2012. № 2. P. 113–117. [In Russian].
14. Barhoun A., Berghoute Y., Lantelme F. Electrodeposition of niobium from fluoroniobate  $K_2NbF_7$  in fused  $NaCl-KCl$  // J. All. Comp. 1992. P. 241–252.
15. Decroly C., Winand R. Électrodéposition en bain de sels fondus de poudres d'alliages zirconium-niobium // J. Less Comm. Metals. 1964. 6. P. 132–151.
16. Sheikh A., Winand R., Fontana A. Production of zirconium metal by electrolysis in molten fluorides baths, the cell being fed by tablets of zirconium oxide and carbon // J. Nucl. Mater. 1971. 39. P. 84–92.
17. Konstantinov V.I., Polyakov E.G., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chloride-fluoride and oxyfluoride melts of niobium // Electrochim. Acta. 1981. 26. P. 445–448.
18. Polyakova L.P., Stangrit P.T. Cathodic processes at electrolysis of chlorine and chloride-fluoride melts of zirconium // Electrochim. Acta. 1992. 11. P. 1641–1645.
19. Alimova Z., Polyacov E., Kremenetskiy V. The role of fluoride ions in reduction-oxidation equilibrium in  $CsCl-KCl-NaCl-K_2NbF_7$  melts // J. Fluorine Chem. 1992. 2. P. 203–209.
20. Van V., Silny A., Danek V. Electrochemical study of niobium fluoride and oxyfluoride complexes in molten  $LiF-KF-K_2NbF_7$  bath // Electrochem. Communication. 1999. 1. P. 295–300.
21. Quaranta D., Massot L., Gibilaro M., Mendes E., Serp J., Chamelot P. Zirconium(IV) electrochemical behavior in molten  $LiF-NaF$  // Electrochim. Acta. 2018. 265. P. 586–593.
22. Li Ch., Li Sh., Che Y. et al. Electrochemical behavior of niobium ions in molten  $KCl-NaCl$  // J. Mater. Research and Technology. 2020. 9. P. 9341–9347.
23. Katyshev S.F., Desyatnik V.N., Teslyuk L.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva ftoridnykh rasplavov shchelochnykh metallov i tsirkoniya [Physical and chemical properties of fluoride melts of alkali metals and zirconium] // Tsvetnye metally. 2006. № 8. P. 103–105. [In Russian].
24. Katyshev S.F., Teslyuk L.M., Kurbatov N.N., Semeikina L.V., Shchepin A.V. Svoystva vozmozhnykh elektrolitov dlya polucheniya metallicheskogo tsirkoniya [Properties of possible electrolytes for obtaining metallic zirconium] // Vestnik UGTU-UPI. Teoriya i praktika elektrokhimicheskikh protsessov. 2004. № 14. P. 98–103. [In Russian].
25. Chrenkova M., Danielik V., Kubikova B., Daněk V. CALPHAD: Phase diagram of the system  $LiF-NaF-K_2NbF_7$  // Calphad. 2003. 27. № 1. P. 19–23.
26. Mlynarikova J., Boča M., Kipsova L. The role of the alkaline cations in the density and volume properties of the melts  $MF-K_2NbF_7$  ( $MF = LiF-NaF, LiF-KF$  and  $NaF-KF$ ) // J. Molecular Liquids. 2008. 140. № 1–3. P. 101–107.
27. Trifonov K.I., Afanasiev S.V. Svoystva produktov khlorirovaniya otkhodov ferro-niobiyevogo proizvodstva [Properties of products of chlorination of wastes of ferro-niobium production] // Tr. kongressa "Fundamental'nyye issledovaniya i prikladnyye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy". Yekaterinburg. 2017. P. 348–349. [In Russian].
28. Trifonov K.I., Titov G.N. Vliyaniye khlorida natriya na temperaturu kristallizatsii i elektroprovodnost' elektrolita dlya elektroliza tsirkoniya [Influence of sodium chloride on the crystallization temperature and electrical conductivity of the electrolyte for the electrolysis of zirconium] // VII Kol'skiy seminar po elektrokhimii redkikh i tsvetnykh metallov. Apatity. 1992. P. 116. [In Russian].
29. Titov G.N., Redkin A.A., Moskalenko P.I. Vliyaniye rezhima elektroliza khloridno-ftoridnykh rasplavov na sostav gazovoy fazy pri polucheniі tsirkoniya v promyshlennykh garnisazhnykh elektrolizorakh [Influence of the mode of electrolysis of chloride-fluoride melts on the composition of the gas phase in the production of zirconium in industrial skull electrolyzers] // VIII Kol'skiy seminar po elektrokhimii redkikh metallov. Apatity. 1995. P. 71–72. [In Russian].
30. Trifonov K.I., Katyshev S.F., Nikiforov A.F. Otrabotannyy elektrolit tsirkoniyevogo proizvodstva kak syr'ye dlya polucheniya tsirkoniy-niobiyevykh splavov [Spent electrolyte of zirconium production as a raw material for obtaining zirconium-niobium alloys] // Tr. kongressa "Fundamental'nyye issledovaniya i prikladnyye razrabotki protsessov pererabotki i utilizatsii tekhnogennykh obrazovaniy". Yekaterinburg. 2017. P. 347–348. [In Russian].

---

---

## ГЕЛЬЧИНСКОМУ БОРИСУ РАФАИЛОВИЧУ – 75 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0235010622030124



Гельчинский Борис Рафаилович родился 26 января 1947 г. в г. Свердловске (ныне Екатеринбург). В 1970 г. окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова по специальности “Механическое оборудование заводов цветной металлургии”. После службы в армии в 1972 г. поступил на работу в Институт металлургии, где к 1980 г. прошел путь от инженера до старшего научного сотрудника. Защитил диссертацию и получил ученую степень кандидата химических наук в 1975 г.

В 1980–1993 гг. работал в Институте неорганической и физической химии АН Киргизской ССР в должностях заведующего лабораторией и заместителя директора по научной работе.

В 1989 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. С 1993 г. по 2003 г. – профессор Южно-Уральского госуниверситета (г. Челябинск). С 2003 г. по 2006 г. был директором Южно-Уральского филиала ИМЕТ УрО РАН, будучи главным ученым секретарем Президиума Челябинского научного центра УрО РАН. С января 2006 г. – заместитель генерального директора по научной и инновационной работе Научно-производственного холдинга “ВМП” (г. Екатеринбург), сотрудник, заведующий лабораторией порошковых, композиционных и наноматериалов ИМЕТ УрО РАН.

Научные интересы Бориса Рафаиловича связаны с изучением строения и свойств жидкого металлического состояния, развитием методов получения нанодисперсных металлических порошков из металлических расплавов, изучением их свойств и созданием функциональных наноматериалов на их основе. Им выполнены пионерские ра-

боты по развитию методов псевдопотенциала и компьютерного моделирования для описания структуры и свойств жидких металлов.

По его инициативе и при активном участии были впервые в мире проведены эксперименты по изучению структуры жидких металлов с использованием синхротронного излучения. Полученные им научные результаты признаны научным сообществом не только в нашей стране, но и за рубежом.

Он член оргкомитетов нескольких международных конференций, участвовал в совместных научных проектах с коллегами из США и Европы. Регулярно выполняет научные исследования по грантам РФФИ, руководит проектами Президиума РАН, тематического отделения РАН и Уральского отделения РАН. Руководит и непосредственно участвует в исполнении научных проектов в рамках Федеральных целевых научно-технических программ, а также – проектов по региональным программам Свердловской и Челябинской областей.

Борис Рафаилович является членом двух специализированных диссертационных советов по защите докторских диссертаций (Южно-Уральский госуниверситет, г. Челябинск и ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург). Является экспертом РФФИ, Минобрнауки РФ, а также Фонда содействия развитию малых форм предпринимательства РФ. Член Международного научного общества “American Society for Metals” (ASM), Национального комитета РАН по теплофизическим свойствам веществ, Научного совета РАН по металлургии и металловедению, научно-технического совета по наноматериалам и нанотехнологиям при Правительстве Свердловской области. Награжден грамотами Президиума РАН, Правительства Челябинской и Свердловской областей, ИМЕТ.

С 2019 года является главным редактором журнала “Расплавы”.

Редакционная коллегия журнала “Расплавы”, Институт высокотемпературной электрохимии и Институт металлургии УрО РАН, сотрудники Уральского федерального университета от всего сердца поздравляют Бориса Рафаиловича и желают ему крепкого здоровья и новых научных достижений.

---

---

## НОВОСЕЛОВОЙ АЛЕНЕ ВЛАДИМИРОВНЕ – 50 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0235010622030136



7 июня 2022 года исполнилось 50 лет профессору РАН, доктору химических наук, ведущему научному сотруднику лаборатории радиохимии Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН) Новоселовой Алене Владимировне.

Она родилась 07.06.1972 г. в Свердловске (ныне Екатеринбург). В 1996 г. окончила Уральский государственный университет им. А.М. Горького по специальности “Химия”. В 1996 г. поступила в очную аспирантуру ИВТЭ УрО РАН. В 2002 г. защитила диссертацию и получила ученую степень кандидата химических наук.

Алена Владимировна является лауреатом премий имени академика А.Н. Барабошкина для молодых ученых (2004 г.), Губернатора Свердловской области “За лучшую работу в области электрохимии” (2005 г.), она выполняла исследования по гранту Президента РФ для молодых кандидатов наук (2004–2005 гг.). В 2004 и 2007 г. была ученым секретарем XIII и XIV Российских конференций с международным участием по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (г. Екатеринбург). С 2007 по 2012 г. вела преподавательскую деятельность в Уральском государственном горном университете на кафедре химии. В 2010 г. ей присвоено ученое звание доцента. С 2015 г. работает в научной лаборатории “Пирохимические технологии и материалы ЗЯТЦ” на базе Физико-технологического института Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина. В 2013 г. защитила диссертацию на соискание ученой степени доктора химических на-

ук. В 2016 г. постановлением Президиума РАН присвоено почетное звание “Профессор РАН”. С 2017 г. – профессор Харбинского инженерного университета (Китай). С 2019 г. читает лекции в базовых школах РАН Свердловской области. Является экспертом РФФИ, РАН и УрО РАН, членом двух специализированных диссертационных советов по защите кандидатских и докторских диссертаций при ИВТЭ УрО РАН и УрФУ.

Алена Владимировна – автор фундаментальных работ, получивших международное признание, по электрохимии, термодинамике и избирательности электрохимических процессов в расплавленных средах. Научные интересы связаны с исследованием электрохимических и термодинамических свойств соединений лантаноидов и актиноидов в расплавленных хлоридах, изучением свойств системы “жидкий металл–расплавленная соль”. Вместе с соавторами выполнены пионерские работы в области высокотемпературной электрохимии соединений кюрия в расплавленных хлоридных электролитах. Плодотворно сотрудничает с научно-исследовательским институтом атомных реакторов (г. Димитровград), проводит научные исследования по грантам РФФИ и проектам УрО РАН, участвует в исполнении научных проектов в рамках федеральных целевых программ “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России”. Автор и соавтор 1 монографии, 3 глав в зарубежных монографиях и более 100 печатных работ, в том числе 80 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных РИНЦ, Scopus и Web of Science.

Редколлегия журнала “Расплавы” и коллеги сердечно поздравляют юбиляра и желают крепкого здоровья, покорения новых научных вершин и вдохновения.