СОДЕРЖАНИЕ

Летучести компонентов насыщенных паров растворов UCl ₄ в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl	
А. Б. Салюлев, В. Я. Кудяков, Н. И. Москаленко	223
Расчет линий ликвидус в солевых смесях LiF—NaF, LiF—KF, NaF—KF, NaF—CsF и KF—CsF эвтектического типа на основе термодинамической теории возмущений	
А. Г. Давыдов, Н. К. Ткачев	233
Термодинамическая оценка фазовых превращений в системе Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C	
Ф. Р. Капсаламова, С. А. Красиков	243
Анализ химических превращений в системе BaO-B2O3-C	
А. А. Акбердин, А. С. Ким, Р. Б. Султангазиев	253
Теоретическое и экспериментальное исследование начальных стадий электрокристаллизации методом циклической вольтамперометрии	
О. В. Гришенкова, А. В. Косов, О. Л. Семерикова, В. А. Исаев, Ю. П. Зайков	262
Взаимодействие сплава хастеллой C-4 с эквимольным расплавом хлоридов лития и калия	
Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, Н. Г. Молчанова, Л. М. Бабушкина, Е. А. Никоненко	273
Образование фосфатов бария и стронция в хлоридных расплавах	
А. Б. Иванов, Е. Д. Бызова, В. А. Волкович, А. В. Чукин	284
Расчет диаграммы плавкости бинарной солевой смеси методом двухфазного молекулярно-динамического моделирования	
А. С. Татаринов, М. А. Кобелев, Д. О. Закирьянов, Н. К. Ткачёв	294
Электрохимический синтез нанопорошков оксидов титана в расплавленной смеси хлоридов и нитратов щелочных металлов	
Л. А. Елшина, А. Г. Квашничев, Д. В. Пелегов	303
Модифицирующая способность лигатуры Al–Zr	
А. А. Филатов, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков	315
Взаимодействие кислорода с трихлоридом урана в расплавах хлоридов щелочных металлов	
В. А. Волкович, А. Б. Иванов, А. А. Рыжов, Д. С. Мальцев, А. В. Щетинский	323
Селиванов Евгений Николаевич (07.11.1950–12.01.2021)	329

Volatility of the components of saturated vapors of UCl ₄ solutions in a molten equimolar NaCl–KCl mixture	
A. B. Salyulev, V. Ya. Kudyakov, N. I. Moskalenko	223
Calculation of liquidus in the mixtures of LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF and KF–CsF salts of the eutectic type based on the thermodynamic perturbation theory <i>A. G. Davydov, N. K. Tkachev</i>	233
Computational study of the phase composition of the Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C system <i>F. R. Kapsalamova, S. A. Krasikov</i>	243
Analysis of chemical transformations in the BaO–B ₂ O ₃ –C system <i>A. A. Akberdin, A. S. Kim, R. B. Sultangaziev</i>	253
Theoretical and experimental study of the initial stages of electrocrystallization using cyclic voltammetry	
O. V. Grishenkova, A. V. Kosov, O. L. Semerikova, V. A. Isaev, Yu. P. Zaikov	262
Interaction of the hastelloy C-4 alloy with the equimole melt of lithium and potassium chloride	
E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, N. A. Kazakovtseva, N. G. Molchanova, L. M. Babushkina, E. A. Nikonenko	273
Formation of strontium and barium phosphates in chloride melts	
A. B. Ivanov, E. D. Byzova, V. A. Volkovich, A. V. Chukin	284
Calculation of phase diagram of the binary salt mixture by two-phase method of molecular dynamics simulation	
A. S. Tatarinov, M. A. Kobelev, D. O. Zakiryanov, N. K. Tkachev	294
Electrochemical synthesis of titanium oxide nanopowders in a molten mixture alkali chlorides and nitrates	
L. A. Elshina, A. G. Kvashnichev, D. V. Pelegov	303
Modifying ability of the Al–Zr master alloy	215
A. A. Filalov, A. V. Suzaalisev, 10. P. Zalkov	515
Reaction of oxygen with uranium trichloride in fused alkali chlorides	222
v. A. voikovicn, A. B. Ivanov, A. A. Kyznov, D. S. Malisev, A. v. Snchetinskiy	323
Selivanov Evgeny Nikolaevich (0/.11.1950–12.01.2021)	329

УДК [546.791.4'131:546.311'131]:66.048

ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ РАСТВОРОВ UCl₄ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl

© 2021 г. А. Б. Салюлев^{а, *}, В. Я. Кудяков^а, Н. И. Москаленко^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: salyulev@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 02.09.2020 г. После доработки 19.09.2020 г. Принята к публикации 02.10.2020 г.

Измерены методом потока летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄–NaCl–KCl, содержащих 2.0, 5.0, 12.2, 25.1, 32.9 и 49.7 мол. % UCl₄ в интервале температур 880–1200 К. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в паровой фазе двойных соединений наиболее вероятного состава NaUCl₅ и KUCl₅, вносящих заметный вклад в общее давление паров над расплавленными смесями. Найдено, что исследованные расплавленные смеси проявляют отрицательные отклонения от идеального поведения.

Ключевые слова: испарение, летучесть, состав паров, расплавленные смеси, NaCl– KCl, UCl₄

DOI: 10.31857/S0235010621030117

ВВЕДЕНИЕ

При организации процессов получения металлического урана высокотемпературными методами и регенерации отработанного ядерного топлива на его основе необходимо знать летучести компонентов насыщенных паров расплавленных солевых смесей, содержащих соединения урана, в частности, его тетрахлорид. Летучесть является одним из важных параметров, определяющих течение различных высокотемпературных процессов. С ней, в частности, связаны возможные потери ценных компонентов солевых расплавов в результате испарения. Однако сведений по летучести тетрахлорида урана из его бинарных, тройных или многокомпонентных высокотемпературных смесей с хлоридами щелочных металлов в доступной литературе практически нет, за исключением наших данных для расплавов UCl₄–CsCl и UCl₄–LiCl [1].

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментальных исследований летучести компонентов и химического состава паров растворов UCl₄ в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl – одной из наиболее интересных солевых систем с практической точки зрения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлориды натрия и калия марки "х. ч.". Их сушили при пониженном давлении (~1 Па) в течение 60–80 ч, постепенно повышая температуру до температуры плавления. Безводный тетрахлорид урана синтезировали хлорированием двуокиси урана тетрахлоридом углерода марки "ос. ч." [2–5]. Полученный продукт многократно дистиллировали в вакууме и в токе инертного газа для отделения легколетучих (UCl₅) и возможных труднолетучих примесей. По данным химического анализа атомное отношение Cl/U в полученном продукте составляло 3.95. Приготовленные таким образом соли брали в требуемых соотношениях и сплавляли в кварцевых пробирках в инертной атмосфере. Расплавы быстро охлаждали во избежание ликвации. Взвешивание и загрузку солей и их плавов в кварцевые приборы проводили в сухом боксе с P₂O₅ в атмосфере азота.

Для измерения летучестей компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄—NaCl—KCl нами был использован, как и ранее [1, 6, 7], надежный динамический тензиметрический метод — метод переноса [9]. Его сущность заключается в отборе определенного объема инертного газа-носителя, насыщенного при заданной температуре парами солей, с последующей их конденсацией в условиях практической неизменности состава жидкой солевой фазы.

Методика эксперимента и конструкция измерительного прибора, изготовленного из кварцевого стекла, были подробно описаны ранее [6–8]. Для опытов брали достаточно большие навески плавов солей (по 20-40 г), чтобы свести к минимуму (не более 0.15-0.20%) изменение их состава в результате частичного испарения компонентов. В качестве газа-носителя использовали гелий марки "ос. ч.". Его очищали от примесей кислорода и влаги медленным пропусканием через две колонки с активированным углем, поддерживаемым при температуре кипения жидкого азота, через две емкости с расплавленным металлическим литием и через кварцевую пробирку, заполненную стружкой циркония, нагретой до температуры 1150 К. Скорость газового потока ($2.5 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3$ /с) подбирали таким образом, чтобы обеспечить равновесие между расплавленной солевой и паровой фазами и свести к минимуму (не более 0.3-0.5%) вклад диффузионной составляющей в общий перенос паров из испарителя в конденсатор прибора [1, 6–8]. Для этого испаритель и конденсатор были соединены друг с другом кварцевым капилляром диаметром 1 мм и длиной около 20 мм. Количество пропушенного газа-носителя определяли по объему вытесненной воды из газосборника. Ячейки с солями нагревали в электропечи сопротивления, снабженной массивным металлическим блоком. Температуру расплава, фиксируемую Pt/Pt-Rh термопарой, поддерживали постоянной при заданных значениях в пределах ±1 К.

Пары солей конденсировались за капилляром в съемных кварцевых конденсаторах. Их взвешивали до и после опыта на аналитических весах типа АДВ-200М и определяли вес конденсата паров с точностью 0.2 мг. Собранный конденсат смывали бидистиллированной водой и анализировали на содержание урана, натрия и калия. Уран находили весовым или фотоколориметрическим методом с арсеназо III, щелочной металл – по атомно-абсорбционным спектрам на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, США. Ошибки определения урана и щелочных металлов, в зависимости от их содержания в конденсатах паров и применявшегося метода анализа, составляли от 2 до 10%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Найдено, что концентрация тетрахлорида урана в насыщенных парах его растворов в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl возрастает с температурой для всех составов жидкой фазы за исключением расплава с 50 мол. % UCl₄. Для последнего концентрация UCl₄ в парах, в пределах погрешности аналитических определений, остается постоянной (рис. 1).

При неизменной температуре концентрация UCl₄ в газовой фазе возрастает при увеличении его концентрации в расплаве (рис. 1, 2). На рис. 2 приведена также изотерма 4 (1073 K), построенная на основании литературных данных по давлению насыщенных паров над чистыми жидкими NaCl, KCl [10, 11] и UCl₄ [4, 12] в предположении идеального смешения компонентов расплавов UCl₄–NaCl–KCl. Можно видеть,



Рис. 1. Температурная зависимость концентрации UCl₄ в насыщенных парах над его растворами в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl, содержащей: 1 - 2.0; 2 - 5.0; 3 - 12.2; 4 - 25.1; 5 - 32.9; 6 - 49.7 мол. % UCl₄.

что реальные расплавленные смеси UCl_4 –NaCl–KCl значительно отклоняются от идеального поведения в сторону меньших летучестей UCl_4 , причем тем в большей степени, чем ниже температура. Это свидетельствует о достаточно сильном взаимодействии компонентов в расплаве.

Рассматриваемые расплавленные смеси, содержащие менее 17-27 мол. % UCl₄, в интервале температур 973-1173 К при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться тетрахлоридом урана (рис. 2) несмотря на то, что последний является самым легколетучим индивидуальным компонентом. Напротив, более высококонценрированные растворы UCl₄ будут при указанных условиях обедняться тетрахлоридом. Отмеченный факт очень важен с практической точки зрения.

Химический анализ конденсатов не позволяет однозначно судить о молекулярном составе насыщенных паров над расплавленными смесями. В парах реальных солевых систем могут присутствовать кроме мономерных и димерных (полимерных) молекул (NaCl, KCl, Na₂Cl₂, K₂Cl₂ [9–11, 13–15], UCl₄ [4, 5, 12, 15, 16]) также смешанные соединения (NaKCl₂ [9, 11, 13, 15, 17], NaUCl₅, KUCl₅ [14] и др.). Поэтому определение парциальных давлений различных молекулярных форм (которых может быть много) в парах над многокомпонентными расплавленными смесями представляет собой очень сложную задачу [9, 11, 14, 15, 18]. Однако, зная количества возгонов и их элементный состав, по известным соотношениям [6–9] легко можно рассчитать летуче-



Рис. 2. Изменение концентрации UCl₄ в насыщенных парах в зависимости от состава его растворов в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl при 973 (*I*), 1073 (*2*) и 1173 К (*3*); для идеального поведения смесей при 1073 К (*4*).

сти компонентов в предположении, что в паровую фазу из солевых расплавов UCl_4 , NaCl и KCl переходят только в виде мономерных молекул:

$$f_i = n_i \cdot P / (\sum n_i + N), \tag{1}$$

где f_i – летучесть, n_i – число молей *i*-го компонента, перенесенного в конденсатор; N – число молей пропущенного газа-носителя; P – общее давление в камере насыщения.

Летучести UCl₄, NaCl, KCl меняются с температурой согласно эмпирическим уравнениям вида $\lg f = A - B/T$. Значения постоянных *A* и *B*, определенных из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1. Здесь же дан среднеквадратичный разброс экспериментальных точек, Δ .

Рассчитанные таким образом летучести компонентов характеризуют суммарную способность каждого компонента раствора (расплавленных смесей) — хлоридов урана, натрия или калия, переходить в паровую фазу независимо от того, в каких молекулярных формах он испаряется и находится в газовой фазе. Такая характеристика особено полезна на практике, где весьма часто важно количественно оценивать переход вещества из конденсированной фазы в газообразную и относительную улетучиваемость различных компонентов в случае сложных смесей.

Летучесть всех компонентов расплавленных смесей UCl₄–NaCl–KCl увеличивается с ростом температуры (рис. 3). У тетрахлорида урана она возрастает с повышением его содержания в жидкой фазе и при концентрациях свыше 25–31 мол. % начинает превышать летучесть хлоридов щелочных металлов. Летучесть же хлоридов натрия и калия сначала почти не меняется (или слабо уменьшается) с понижением их содержания в расплавах, а затем начинает возрастать. Наибольшая летучесть NaCl и KCl наблюдается из расплавленных смесей с минимальной концентрацией хлоридов щелочных

	<i>Т</i> , К		$\lg f = A - B/T \pm \Delta, \Pi a$								
[UCl ₄], мол. %		n*		UCl ₄			NaCl			KC1	
			Α	В	Δ	Α	В	Δ	A	В	Δ
2.0	1015-1200	12	9.9	10900	0.02	10.5	9500	0.01	10.5	9500	0.01
5.0	970-1170	14	10.3	10900	0.02	10.3	9200	0.02	10.2	9200	0.02
12.2	945-1160	12	10.6	10900	0.02	10.1	9000	0.02	10.0	9000	0.02
25.1	915-1165	10	11.2	10 600	0.01	8.5	7500	0.04	8.5	7500	0.04
32.9	900-1160	10	11.1	9600	0.01	8.8	7500	0.01	8.7	7500	0.01
49.7	880-1150	9	10.4	7400	0.02	9.6	7400	0.02	9.4	7400	0.02

Таблица 1. Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов растворов UCl₄ разных концентраций в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl

* Количество экспериментальных точек.

металлов (рис. 3). Это однозначно свидетельствует о том, что из расплавленных смесей UCl₄—NaCl—KCl хлориды щелочных металлов испаряются не только в виде мономеров, димеров MCl и M₂Cl₂ и смешанных димеров NaKCl₂ [9–11, 13–15, 17], но и в виде их двойных соединений с более летучим компонентом — тетрахлоридом урана: M_nUCl_{4+n} (M — щелочной металл), из которых, согласно литературным сведениям [14] и результатам наших исследований [1], преобладают комплексы типа MUCl₅. Их вклад в летучесть хлоридов натрия и калия — наибольший у расплавленных смесей с максимальной концентрацией тетрахлорида урана.

Действительно, для реакций равновесия в паровой фазе

$$MUCl_5 = MCl + UCl_4$$
(2)

можно записать уравнения

$$K = P_{\rm MCl} \cdot P_{\rm UCl_4} / P_{\rm MUCl_5}$$
или $P_{\rm MUCl_5} / P_{\rm MCl} = P_{\rm UCl_4} / K,$ (3)

где K – константа равновесия реакции (2), P – парциальные давления MCl, UCl₄ или MUCl₅, M = Na, K.

При повышении концентрации UCl₄ в расплавленных смесях (и соответствующем понижении концентрации MCl) P_{MCl} должно уменьшаться, а P_{MUCl_5} , согласно уравнению (3) — возрастать симбатно с P_{UCl_4} , внося все больший вклад в суммарный переход в пар, т.е. в летучесть ($P_{MCl} + P_{MUCl_5}$) хлорида каждого щелочного металла, что и наблюдается экспериментально (рис. 3).

Приведенная упрощенная схема (в которой не учтено присутствие в парах частиц Na_2Cl_2 , K_2Cl_2 и $NaKCl_2$) тем не менее позволяет качественно объяснить основные причины "аномального" хода летучести хлорида щелочного металла с его концентрацией в расплавах. Отметим, что аналогичный тип концентрационного изменения летучести хлорида щелочного металла в результате его частичного соиспарения с летучими комплексами $MUCl_5$ и $MThCl_5$ был зафиксирован нами для расплавленных смесей UCl_4 –MCl (M = Cs, Li) [1] и $ThCl_4$ –MCl (M = Cs, Rb, K, Na, Li) [19].

У расплавленных смесей UCl₄—NaCl—KCl менее летучий в индивидуальном состоянии (по сравнению с KCl) хлорид натрия [10, 11] становится более летучим (рис. 3). Различие в летучестях становится наибольшим у расплава с максимальной концентрацией тетрахлорида. Это также может быть следствием совместного испарения хлоридов натрия и калия с UCl₄ в составе газообразных комплексов.



Рис. 3. Изотермы летучестей компонентов из растворов UCl₄ в расплавленной эквимольной смеси NaCl– KCl: *1, 2, 5* – UCl₄, *3, 6, 8* – NaCl, *4, 7, 9* – KCl; *1, 3, 4* – 1173 K, *2, 6, 7* – 1073 K, *5, 8, 9* – 973 K.

Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные данные для расплавленных смесей UCl₄–NaCl–KCl, UCl₄–CsCl и UCl₄–LiCl [1] позволяют проследить тенденции в изменении летучести тетрахлорида урана в зависимости от температуры, концентрации и природы соли-растворителя (табл. 2).

Летучесть UCl₄ возрастает на 1–2 порядка при увеличении температуры от 973 до 1173 К. При понижении концентрации тетрахлорида в расплавленных смесях с 50 до 2 мол. % $f_{\rm UCl_4}$ уменьшается на несколько порядков своей величины: на 4–5 порядков – для смесей с CsCl, на 3–4 порядка – для смесей с NaCl–KCl и приблизительно на 2 порядка – для смесей с LiCl. При одинаковых температурах летучесть UCl₄ понижается на 1–3 порядка при переходе от смесей UCl₄–LiCl к смесям UCl₄–CsCl (для расплавленных смесей UCl₄–NaCl–KCl $f_{\rm UCl_4}$ имеет промежуточные значения). Наибольшие изменения в летучести тетрахлорида урана для рассматриваемых переходов фиксируются при минимальных температурах и концентрациях UCl₄ в расплавах, а также в случае расплавленных смесей UCl₄–CsCl.

<i>T</i> , K	Концентрация UCl ₄ в расплаве, мол. %							
	2.0	50.0	2.0	50.0	2.0	50.0		
	UCl ₄ -	-LiCl	UCl ₄ -N	aCl–KCl	UCl ₄ –CsCl			
973	$1.28 \cdot 10^1$	$4.22 \cdot 10^{3}$	$4.98 \cdot 10^{-2}$	$6.48 \cdot 10^2$	$3.50 \cdot 10^{-3}$	$6.23 \cdot 10^2$		
1073	$7.17 \cdot 10^1$	$2.06 \cdot 10^{4}$	$5.52 \cdot 10^{-1}$	$3.35 \cdot 10^{3}$	$7.19 \cdot 10^{-2}$	$3.89 \cdot 10^{3}$		
1173	$2.99 \cdot 10^2$	$7.70 \cdot 10^4$	4.05	$1.31 \cdot 10^4$	$8.82 \cdot 10^{-1}$	$1.77 \cdot 10^4$		

Таблица 2. Летучесть тетрахлорида урана (в Па) в насыщенных парах над растворами UCl₄ в расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl

Резкое понижение летучести тетрахлорида урана при замене соли-растворителя в ряду LiCl, NaCl–KCl, CsCl и при понижении концентрации UCl₄ с максимальной до минимальной в расплавах происходит, очевидно, в результате комплексообразования при взаимодействии тетрахлорида урана с хлоридами щелочных металлов в исследованных расплавленных смесях. При невысоких концентрациях UCl₄ образуются комплексные хлоридные анионы UCl₇^{3–}, UCl₆^{2–}, а в концентрированных растворах, кроме того, – полимерные $U_2Cl_{10}^{2–}$, $U_3Cl_{14}^{2–}$, в которых атомы металла связаны между собой мостиковыми атомами хлора [20]. В расплавленных смесях родственных систем ThCl₄–MCl (M = Cs, Rb, K, Na, Li) с помощью спектроскопии KPC зафиксированы комплексные ионы тех же стехиометрических составов [21].

Прочность комплексных анионов четырехвалентного урана возрастает по мере понижения контрполяризующего воздействия щелочных катионов в ряду от Li⁺ к Cs⁺ на анионы хлора, входящие в состав хлорокомплексных группировок. Это приводит к понижению летучести UCl₄ в том же направлении. Наиболее отчетливо рассматриваемая тенденция должна проявляться в области с наиболее сильным комплексообразованием UCl₄ – в его разбавленных растворах (с 2–5 мол. %) в расплавленных смесях, где коэффициенты активности тетрахлорида урана, как и многих других поливалентных хлоридов, близки к постоянной минимальной величине [22].

На рис. 4 представлена летучесть тетрахлорида урана для таких разбавленных растворов при температурах 1173 и 1073К в зависимости от обратных величин эффектив-



Рис. 4. Изотермы летучести UCl₄ из его разбавленных растворов в расплавленных CsCl, LiCl или эквимольной смеси NaCl–KCl, содержащих 2.0 мол. % UCl₄.

ных ионных радиусов щелочных металлов по Шеннону [23]. В случае эквимольной смеси NaCl–KCl в качестве эффективного радиуса катиона соли-растворителя взято среднеарифметическое значение радиусов Na⁺ и K⁺. Наблюдается практически линейное изменение $f_{\rm UCl_4}$ в зависимости от обратного радиуса (ионного момента) щелочных катионов. Подобную зависимость уже наблюдали для различных термодинамических функций галогенидов других поливалентных элементов [19, 22, 24, 25]. Это дает возможность оценивать летучесть тетрахлорида урана из экспериментально еще не исследованных его расплавленных смесей с хлоридами щелочных металлов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены впервые летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4 –NaCl–KCl, содержащих от 2 до ~50 мол. % UCl_4 , в широком интервале температур. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в них летучих комплексных соединений наиболее вероятного состава NaUCl₅ и KUCl₅.

Экспериментальные факты, установленные ранее и в настоящей работе, свидетельствуют о том, что в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов ионы U^{4+} входят в состав комплексных анионных группировок, прочность которых возрастает при понижении концентрации ионов урана в растворах и уменьшении контрполяризующего воздействия на них со стороны щелочных катионов при переходе от LiCl к NaCl– KCl и к CsCl.

Работа (частично) выполнена с использованием оборудования центра коллективного пользования "Состав вещества" ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б., Комаров В.Е., Посохин Ю.В., Афоничкин В.К. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl₄-CsCl и UCl₄-LiCl // Радиохимия. 1979. **21**. № 1. С. 18-21.
- 2. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // J. Nucl. Sci. and Technol. 1971. 8. № 9. P. 498–502.
- 3. Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R. Chemistry of the actinide elements. London, N.Y.: Chapman and Hall. 1987. 1.
- 4. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
- 5. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
- 6. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Худоложкин В.Н., Шерстобитова И.А. Летучести компонентов расплавленных смесей KCl–ThCl₄ // Труды Ин-та электрохим. УНЦ АН СССР. 1972. № 18. С. 33–40.
- 7. Смирнов М.В., Худоложкин В.Н., Кудяков В.Я., Шерстобитова И.А. Летучесть и активность ThCl₄ и CsCl в их расплавленных смесях // Труды Ин-та электрохим. УНЦ АН СССР. 1973. № 20. С. 27–32.
- 8. Салюлев А.Б. Давление насыщенных паров и термодинамика растворов тетрахлорида гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их бинарных смесях. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1981.
- 9. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970.
- 10. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
- Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // Успехи термодинамики расплавов: материалы Всесоюзного семинара. Краснодар. 1976. С. 25–84.
- Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. 10. P. 129–124.
- Wang L.L., Wallace T.C. Vacuum evaporation of KCl-NaCl salts: Part I. Thermodinamic modeling of vapor pressures of solid and liquid solutions // Metallurg. and Mater. Trans. 1996. 27B. P. 141-146.

- 14. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе. Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
- 15. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. 407. № 3. P. 327–344.
- 16. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCI₄ and UCI₄ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 23. P. 819–826.
- 17. Zhang Ya., Shibata E., Kasai E., Nakamura T. Vapor pressure measurements for metal chloride systems by the Knudsen effusion method // Materials Trans. 2005. 46. № 6. P. 1348–1353.
- Салюлев А.Б., Москаленко Н.И., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Селективное испарение компонентов расплавленных смесей (LiCl–KCl)_{эвт}–BaCl₂–SrCl₂–NdCl₃ при пониженных давлениях // Расплавы. 2020. № 4. С. 363–374.
- 19. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of ThCl₄ solutions in molten alkali chlorides // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
- 20. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n−NaCl (n = 3, 4) molten salts // ACS Appl. Energy Mater. 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
- Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 20. P. 3541–3548.
- 22. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751–767.
- 24. Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of GaCl₃ and alkali metal chlorides // Radiochemistry. 2004. 46. № 4. P. 343–347.
- 25. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984.
 29. № 8. P. 1087–1100.

VOLATILITY OF THE COMPONENTS OF SATURATED VAPORS OF UCl₄ SOLUTIONS IN A MOLTEN EQUIMOLAR NaCl-KCI MIXTURE

A. B. Salyulev¹, V. Ya. Kudyakov¹, N. I. Moskalenko¹

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

The volatility of saturated vapor components of molten UCl_4 –NaCl–KCl mixtures containing 2.0, 5.0, 12.2, 25.1, 32.9, and 49.7 mol % UCl_4 in the temperature range 880–1200 K was measured using a transpiration technique. The chemical composition of saturated vapors was determined. It is concluded that double compounds of the most probable composition NaUCl₅ and KUCl₅ are present in the vapor phase, making a significant contribution to the total vapor pressure over molten mixtures. It was found that the investigated molten mixtures exhibit negative deviations from the ideal behavior.

Keywords: evaporation, volatility, vapor composition, molten mixtures, NaCl-KCl, UCl₄

REFERENCES

- Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey UCl₄-CsCl i UCl₄-LiCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures UCl₄-CsCl and UCl₄-LiCl] // Radiokhimiya. 1979. 21. № 1. P. 18-21. [In Russian].
- 2. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // J. Nucl. Sci. and Technol. 1971. **8**. № 9. P. 498–502.
- 3. Katz J.J., Seaborg G.T., Morss L.R. Chemistry of the actinide elements. London, N.Y.: Chapman and Hall. 1987. 1.
- 4. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
- 5. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
- 6. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Khudolozhkin V.N., Sherstobitova I.A. Letuchesti komponentov rasplavlennykh smesey KCl–ThCl₄ [Volatility of the components of molten mixtures KCl–ThCl₄] // Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR. 1972. № 18. P. 33–40. [In Russian].

- Smirnov M.V., Khudolozhkin V.N., Kudyakov V.Ya., Sherstobitova I.A. Letuchest' i aktivnost' ThCl₄ i CsCl v ikh rasplavlennykh smesyakh [Volatility and activity of ThCl₄ and CsCl in their molten mixtures] // Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR. 1973. № 20. P. 27–32. [In Russian].
- 8. Salyulev A.B. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamika rastvorov tetrakhlorida gafniya v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov i ikh binarnykh smesyakh [Saturated vapor pressure and thermodynamics of hafnium tetrachloride solutions in molten alkali metal chlorides and their binary mixtures]. Dis. ... kand. khim. nauk. Sverdlovsk, 1981. [In Russian].
- Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. [In Russian].
- 10. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
- Mironov V.L., Burylev B.P. Davleniye nasyshchennogo para individualnykh khloridov i ikh binarnykh smesey [Saturated vapor pressure of individual chlorides and their binary mixtures] // Uspekhi termodinamiki rasplavov: materialy Vsesoyuznogo seminara. Krasnodar. 1976. P. 25–84. [In Russian].
- Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // J. Chem. Thermodynamics. 1978. 10. P. 129–124.
- Wang L.L., Wallace T.C. Vacuum evaporation of KCl–NaCl salts: Part I. Thermodinamic modeling of vapor pressures of solid and liquid solutions // Metallurg. and Mater. Trans. 1996. 27B. P. 141–146.
- 14. Shugurov S.M. Termicheskaya ustoychivost' neorganicheskikh assotsiatov v gazovoy faze [Thermal stability of inorganic associates in the gas phase]. Dis. ... dokt. khim. nauk. St. Petersburg, 2018. [In Russian].
- Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // Z. Anorg. Allg. Chem. 1974. 407. № 3. P. 327–344.
- 16. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCI₄ and UCI₄ // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1984. № 23. P. 819–826.
- 17. Zhang Ya., Shibata E., Kasai E., Nakamura T. Vapor pressure measurements for metal chloride systems by the Knudsen effusion method // Materials Trans. 2005. 46. № 6. P. 1348–1353.
- 18. Salyulev A.B., Moskalenko N.I., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Selektivnoye ispareniye komponentov rasplavlennykh smesey (LiCl-KCl)_{evt}-BaCl₂-SrCl₂-NdCl₃ pri ponizhennykh davleniyakh [Selective evaporation of the (LiCl-KCl)_{eut}-BaCl₂-SrCl₂-NdCl₃ molten mixtures components at reduced pressures] // Rasplavy. 2020. № 4. P. 363–374. [In Russian].
- 19. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of ThCl₄ solutions in molten alkali chlorides // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
- 20. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n -NaCl (n = 3, 4) molten salts // ACS Appl. Energy Mater. 2019. **2**. No 3. P. 2122–2128.
- Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1999. № 20. P. 3541–3548.
- 22. Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
- Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Crystallogr. 1976. A32. P. 751–767.
- 24. Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of GaCl₃ and alkali metal chlorides // Radiochemistry. 2004. 46. № 4. P. 343–347.
- 25. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984.
 29. № 8. P. 1087–1100.

УДК 544.3.01

РАСЧЕТ ЛИНИЙ ЛИКВИДУС В СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ LIF–NaF, LIF–KF, NaF–KF, NaF–CsF И KF–CsF ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2021 г. А. Г. Давыдов^{а, *}, Н. К. Ткачев^а

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 25.08.2020 г. После доработки 29.12.2020 г. Принята к публикации 04.01.2021 г.

Представленная модель термодинамической теории возмущений для учета дополнительного заряд-дипольного вклада в свободную энергию расплавленных щелочно-галоидных систем применена при описании равновесий между расплавом и кристаллом в бинарных солевых смесях с общими анионами. Проведены расчеты линий ликвидус на диаграммах состояния бинарных систем LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF эвтектического типа. Погрешность в описании линий ликвидус на фазовых диаграммах рассмотренных фторидных смесей при использовании табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей составила не более 15% относительно имеющихся в литературе данных FactSage. Расхождения между расчетными и литературными данными становятся более заметными при переходе к системам, содержащим более крупные и поляризуемые катионы. Также наблюдается смещение положения точки эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на величину до 5–10% и небольшое завышение температуры эвтектической точки по сравнению с экспериментом и данными FactSage.

Ключевые слова: заряд-дипольное взаимодействие, заряженные твердые сферы, термодинамическая теория возмущений, среднесферическое приближение, фторид щелочных металлов, температура плавления, линия ликвидус, фазовая диаграмма, эвтектическое равновесие

DOI: 10.31857/S0235010621030038

введение

Практический интерес к расплавленным галогенидам щелочных металлов (ГЩМ) обусловлен их широким применением в различных областях технологии получения легких металлов, электрорафинирования, переработки и т.д. [1–4]. Все большее внимание сосредоточено на использовании фторидных расплавов для проектирования жидкосолевых ядерных реакторов [3–5]. Активно разрабатываются и новые схемы переработки отработавшего ядерного топлива с помощью галогенидных расплавов [4, 6]. В последние десятилетия также достигнуты определенные успехи в развитии технологий солнечной энергетики [3, 4]. Вследствие значительной востребованности расплавов ГЩМ наблюдается закономерное развитие теоретических подходов к моделированию фазовых диаграмм многокомпонентных солевых смесей [4, 7].

Наиболее распространенным в этом направлении исследований является метод термодинамического моделирования, основанный на использовании феноменологической модели субрегулярных растворов и поиске параметров с помощью баз данных по термодинамическим свойствам и фазовым равновесиям простых систем для расче-

та фазовых равновесий в многокомпонентных смесях [8, 9]. Наиболее уязвимым местом данного метода является возрастание числа подгоночных параметров с увеличением сложности системы, в результате чего достоверность оценки фазовых равновесий снижается при описании более сложных систем.

Вследствие бурного роста вычислительных ресурсов стало возможным численное описание фазовых равновесий в солевых системах, основанное на определенном сочетании методов *ab initio* и молекулярной динамики [10, 11]. Была разработана модель поляризуемых ионов (PIM), в рамках которой распределение электронной плотности и поляризуемости ионов в расплаве вычисляются в зависимости от их окружения [11, 12].

В рамках статистической теории задачу описания фазовых равновесий в смесях ГЩМ при учете дополнительных межионных эффектов можно переадресовать термодинамической теории возмущений [13], которая позволяет учесть заряд-дипольную поправку второго порядка во взаимодействие ионов по квантово-механической теории как возмущение к парному потенциалу системы заряженных твердых сфер, определяющему структуру расплавов. Сложность рассмотрения заряд-дипольных взаимодействий в достаточно плотных ионных жидкостях связана с их многочастичным характером [14]. Однако данная проблема может быть сведена к рассмотрению парных взаимодействий путем введения кооперативного параметра – диэлектрической проницаемости [15]. Целями настоящей работы было: 1) применить модель термодинамической теории возмущений, предложенную в [16], для учета заряд-дипольной добавки в свободную энергию бинарных щелочно-галоидных расплавов с общими анионами; 2) провести сопоставление результатов расчетов с экспериментальными и FactSage данными при описании ликвидуса в системах LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF.

Отметим, что в рамках данной работы рассматривается только наиболее существенный для галогенидов щелочных металлов тип эффектов второго порядка, связанный с взаимодействиями между зарядом первого иона и дипольным моментом второго. При этом пренебрегается еще более слабыми диполь-дипольными и заряд-квадрупольными межионными взаимодействиями, которые интересны для рассмотрения, например, в галогенидных расплавах *d*- и *f*-металлов.

ТЕОРИЯ

Рассмотрим систему из $N = N_1 + N_2 + N_3$ свободных частиц, которая содержит N_1 катионов M_1^+ и N_2 катионов M_2^+ с электровалентностью $z_1 = z_2 = +1$, а также N_3 анионов X⁻ с $z_3 = -1$ (где $M^+ = Li^+$, Na⁺, K⁺ или Cs⁺, а X⁻ = F⁻). Долю ионов того или иного сорта в такой смеси определим как $x_i = N_i/N$, а диаметры как d_i , соответственно. Поскольку структура солевых расплавов практически полностью определяется кулоновским взаимодействием [14], основной вклад в свободную энергию рассматриваемой системы описывается в рамках модели многосортной смеси заряженных твердых сфер (CHS). Тогда полную свободную энергию солевого расплава можно записать в виде:

$$F_{\rm lig} = F_{\rm id} + F_{\rm hs} + F_{\rm c} + F_{\rm pol}.$$
 (1)

-> 7

Вклад смеси идеальных газов в свободную энергию имеет стандартную форму [17]:

$$F_{\rm id} = Nk_{\rm B}T \cdot \sum_{i} \left[x_i \ln x_i - x_i \ln \left(\frac{1}{\rho} \cdot \left(\frac{2\pi m_i k_{\rm B}T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right) \right] - 1, \qquad (2)$$

где m_i – атомная масса *i*-го иона, $\rho = N/V$ – численная плотность, V – объем системы, T – температура, h – постоянная Планка, $k_{\rm B}$ – постоянная Больцмана.

Вклад твердосферных взаимодействий в свободную энергию учитывается в работе на основе интерполяционной схемы Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда (MCSL) для многосортной смеси твердых сфер [18]:

$$F_{\rm hs} = Nk_{\rm B}T \cdot \left[\frac{3y_2 + 2y_3}{\Delta} + \frac{3 - 3y_1 - 3y_2 - y_3}{2\Delta^2} - \frac{3}{2}(1 - y_1 + y_2 + y_3) + (y_3 - 1) \cdot \ln \Delta\right].$$
 (3)

Здесь $\Delta = 1 - \eta$, $\eta - коэффициент упаковки, <math>y_i$ – вспомогательные величины в теории MCSL.

Кулоновский вклад в свободную энергию найден в работе Блюма и Розенфельда в рамках среднесферического приближения (MSA) для смеси заряженных твердых сфер произвольных диаметров и электровалентностей [19]:

$$F_{\rm c} = -\frac{Ne^2}{\varepsilon} \cdot \left(\sum_i \frac{x_i z_i^2 \Gamma}{1 + \Gamma d_i} + \frac{\pi P_n^2}{2\Delta} \cdot \frac{\Omega}{\rho} \right) + \frac{Nk_{\rm B}T\Gamma^3}{3\pi\rho},\tag{4}$$

где e – элементарный заряд, ε – диэлектрическая постоянная среды. Выражения для Γ – аналога обратной длины экранирования, а также вспомогательных функций Ω и P_n , введенных Блюмом и Розенфельдом для точного решения MSA, могут быть найдены, например, в [16].

Удобно теперь рассмотреть заряд-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей с помощью термодинамической теории возмущений (ТРТ) [13], учитывая более слабые, но сложные взаимодействия на основе среднесферической модели, которая может быть решена аналитически в общем виде [20]. Отметим, что с математической точки зрения удобнее проводить расчеты возмущающей добавки в свободную энергию расплавов в пространстве Фурье-образов, оперируя парциальными структурными факторами. Аналитические выражения для радиальных функций распределения в [21] могут быть выражены только в виде Лаплас-образов, тогда как для прямых корреляционных функций Орнштейна–Цернике получаются значительно более простые выражения [22]. Поэтому дополнительный вклад заряд-дипольных взаимодействий в свободную энергию можно представить как:

$$F_{\text{pol}} = \frac{1}{4\pi^2} \cdot \sum_{i,j} \sqrt{x_i x_j} \int_0^{\infty} \phi_{ij}^{\text{pol}}(k) \cdot \left(S_{ij}^{\text{chs}}(k) - \delta_{ij} \right) \cdot k^2 dk + \frac{\rho}{2} \cdot \sum_{i,j} x_i x_j \phi_{ij}^{\text{pol}}(0) , \qquad (5)$$

где $S_{ij}^{chs}(k)$ — парциальные структурные факторы системы сравнения CHS [23], $\phi_{ij}^{pol}(k)$ — возмущающая добавка в парный потенциал за счет заряд-дипольных взаимодействий в Фурье-пространстве.

Выражение интересующей нас добавки в парный потенциал взаимодействия в прямом пространстве $\phi_{ij}^{\text{pol}}(R) = \frac{E_{ij}}{2R^4}$ [14] путем Фурье-преобразования можно привести к следующему виду:

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

где Si $(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin kR}{R} dR$ – интегральный синус, $d_{ij} = (d_i + d_j)/2$, а параметр E_{ij} описывает интенсивность заряд-дипольного взаимодействия и определяется выражением [14]:

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

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

Свободная энергия ионных кристаллов вычислялась в работе в соответствие с уравнением Борна-Майера [24] при учете колебательного вклада по модели Дебая:

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

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

 $D\left(\frac{\theta_d}{T}\right)$ — функция Дебая. Отметим, что характеристические температуры Дебая хорошо известны для кристаллов галогенидов щелочных металлов [24], и вблизи температуры плавления это пропорциональное температуре слагаемое мало по сравнению с энергией Маделунга.

Вычисление равновесий "расплав—кристалл" осуществлялось стандартно посредством приравнивания химических потенциалов компонентов в обеих фазах при заданном составе и давлении [25].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модель учета заряд-дипольных взаимодействий в бинарных жидкосолевых смесях с общими анионами применена к расчетам линий ликвидус на диаграммах плавкости эвтектических систем LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF. В данном разделе приводятся результаты расчетов кривых ликвидус в указанных системах при сопоставлении с зависимостями, представленными в базе данных FactSage [26], а также имеющимися в литературе экспериментальными данными о положениях точек эвтектического равновесия [27, 28]. При вычислениях свободной энергии расплавленных фторидов щелочных металлов использованы экспериментальные значения плотностей [29]. В качестве ионных радиусов для описания системы сравнения заряженных твердых сфер были выбраны общеизвестные радиусы Фуми–Тоси [30]. Значения диэлектрических постоянных были рассчитаны с помощью формулы Клаузиуса-Моссотти из справочных данных по ионным поляризуемостям Полинга [30]. Свободные энергии кристаллов вычислялись с использованием характеристических температур Дебая и параметров отталкивания Борна, взятых из [24]. Представленные на рисунках результаты расчетов кривых ликвидус обозначены сплошными линиями, пунктирными линиями изображены данные FactSage. Кроме того, на диаграммах нанесены расчетные значения температур плавления чистых солей, а также температура плавления и состав в эвтектической точке. В обсуждениях к рисункам проведено общее сопоставление положения точек эвтектического равновесия и с экспериментальными значениями различных авторов, и с данными FactSage Database.

На рис. 1 представлены данные по кривым ликвидус на фазовой диаграмме бинарной системы LiF—NaF простого эвтектического типа. По данным различных авторов [27] положение эвтектической точки для смеси LiF—NaF находится в диапазоне температур 898—932 К и 39—40 мол. % NaF. Рассчитанное в нашей работе значение составляет 997.6 К и 33.7% содержания NaF. Из сопоставления расчетных и литературных данных видно, что вычисленное положение эвтектической точки смещено на 5—6 мол. % в сторону менее тугоплавкого компонента, а температура плавления завышена на 65— 100 К.

На рис. 2 изображены расчетные линии ликвидус для смеси LiF–KF от состава в сопоставлении с данными FactSage. Положение точки эвтектического равновесия в системе LiF–KF по литературным данным [27] соответствует области температур 749–



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



Рис. 2. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси LiF–KF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

766 К и 49.5—53 мол. % содержания КF. Вычисленное нами положение эвтектического равновесия достигается в точке, соответствующей 853.1 К и 45.2% KF. Заметно слабое смещение эвтектической точки в сторону более легкоплавкого компонента примерно на 5 мол. %, а температура плавления смеси завышена не более чем на 100 К.

Рисунок 3 иллюстрирует кривые ликвидус на фазовой диаграмме смеси NaF–KF. Результаты различных авторов для системы NaF–KF [27] свидетельствуют о положении точки эвтектического равновесия в диапазоне температур 983–994 К при содержании NaF 40 мол. %. Полученное в данной работе положение эвтектического равновесия соответствует 1080.9 К и 34.5% содержания NaF. Рассчитанное значение состава в эвтектической точке также сдвинуто в сторону менее тугоплавкого компонента на 5.5% с аналогичным смещением вверх по температуре.



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



Рис. 4. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси NaF–CsF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

На рис. 4 показаны результаты расчетов линий ликвидус в системе NaF–CsF. В соответствие литературным данным для смеси NaF–CsF [28] положение точки эвтектического равновесия находится в диапазоне температур 883-888 К при содержании NaF 20–24 мол. %. Рассчитанное по модели положение эвтектического равновесия соответствует 986.2 К и 15.1% содержания NaF. Аналогично, рассчитанное значение состава в эвтектической точке смещено в сторону менее тугоплавкого компонента менее чем на 10%, а температура плавления смеси завышена примерно на 100 К.

Наконец, на рис. 5 представлены рассчитанные кривые ликвидус для бинарной эвтектической смеси KF–CsF в зависимости от содержания KF. По данным авторов из [28] смесь KF–CsF в точке эвтектического состава 43 мол. % имеет температуру плавления 898–900 К. Вычисленное нами положение эвтектической точки составляет



Рис. 5. Линии ликвидус на фазовой диаграмме эвтектической смеси KF–CsF (сплошные линии – рассчитанные данные, пунктирные линии – данные FactSage database).

37.1% при температуре 1012.4 К. Закономерно рассчитанное положение эвтектической точки смещение в сторону легкоплавкого компонента на 6% по оси состава и вверх по температуре на величину до 120 К.

Сопоставление результатов расчетов кривых ликвидус с данными различных авторов [26–28] показывает разумной согласие для всех рассмотренных бинарных фторидных смесей даже при использовании табличных значений ионных радиусов и поляризуемостей. Погрешности в описании ликвидуса на фазовых диаграммах указанных фторидных систем не превышают 15%. Во всех рассмотренных случаях наблюдается некоторое завышение расчетных температур плавления вследствие недооцененной свободной энергии жидкосолевой фазы. Также заметна общая тенденция смещения положения эвтектического равновесия в сторону легкоплавкого компонента и некоторое завышение температуры эвтектической точки по сравнению с температурами плавления чистых солей. В целом же рассчитанные кривые ликвидус по своему характеру точно повторяют зависимости, представленные в FactSage Database.

Завышение температуры плавления проявляется более заметно с увеличением ионного радиуса катионов, то есть при переходе от систем, содержащих фторид лития, к смесям с фторидом цезия. Последнее связано с более значительной недооценкой свободной энергии в системах с большими поляризуемостями катионов вследствие повышения диэлектрической постоянной, поскольку зависимость Клаузиуса–Моссоти жестко привязывает эту величину к номинальным поляризуемостям ионов. В результате для солей с наиболее поляризуемыми катионами, такими как CsF, дополнительный вклад в свободную энергию даже немного понижается. Отметим, что в отсутствие вклада заряд-дипольных взаимодействий свободные энергии расплавов недооценены еще более существенно, что приводит и к более резкому завышению температур плавления [16].

Дальнейшее развитие предлагаемого подхода мы видим в направлении уточнения локальных диэлектрических свойств ионных расплавов. В частности, предполагается использовать вариационный принцип для нахождения диэлектрической постоянной посредством минимизации свободной энергии. Кроме того, планируется провести расчеты поверхности ликвидус на фазовых диаграммах тройных систем Li, Na, K || F и Na, K, Cs || F.

выводы

1. Предложенная ранее модель термодинамической теории возмущений, учитывающая дополнительный заряд-дипольный вклад в свободную энергию расплавленных солей на базе системы сравнения заряженных твердых сфер, обобщена на случай бинарных жидкосолевых расплавов типа $M_1X - M_2X$ с общими аниономи.

2. На этой основе проведены расчеты линий ликвидус на бинарных пограничных диаграммах плавкости, входящих в тройные системы Li, Na, K || F и Na, K, Cs || F.

3. Учет заряд-дипольных взаимодействий приводит к понижению свободной энергии жидкосолевой фазы и, как следствие, температур плавления фторидных солей щелочных металлов. Погрешности при расчетах линий равновесия "расплав—кристалл" в указанных бинарных системах не превышают 15%.

4. При описании ликвидуса на диаграммах плавкости бинарных солевых смесей LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF и KF–CsF наблюдается смещение положения точки эвтектического равновесия в сторону менее тугоплавкого компонента на величину порядка 5-10% по оси состава и вверх по температуре на величину до 120 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 19-33-90180 и № 18-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
- 2. Janz G.J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc., 1967.
- 3. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons, 2014.
- 4. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013.
- 5. Блинкин В., Новиков В. Жидкосолевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978.
- 6. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science & Business Media, 2002.
- 7. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry: Volume 3. Plenum Press, 1975.
- Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. // Progress in Materials Science. 2004. 49. P. 313–345. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2
- Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // J. Alloys and Compounds. 2008. 451. P. 679–681. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085
- 10. Song J., Shi S., Li X., Yan L. // J. Molecular Liquids. 2017. **234**. P. 279–286. https://doi.org/10.1016/j.mollig.2017.03.099
- Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // J. Chem. Phys. 2009. 130. P. 134716. https://doi.org/10.1063/1.3097550
- Salanne M., Madden P.A. // Molecular Physics. 2011. 109. P. 2299–2315. https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523
- 13. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
- 14. Stillinger F.H. Equilibrium Theory of Pure Fused Salts // Molten Salt Chemistry, 1964.
- Kirkwood J.G. // Chemical Review. 1936. 19. P. 275–307. https://doi.org/10.1021/cr60064a007
- 16. Давыдов А.Г., Смолярчук Е.В., Ткачев Н.К. // Расплавы. 2019. № 6. С. 513–530. https://doi.org/10.1134/S0235010619060021
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть 1. М.: Наука, 1976.
- Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chemical Physics, 1971. 54. P. 1523–1525. https://doi.org/10.1063/1.1675048
- Blum L., Rosenfeld Y. // J. Statistical Physics. 1991. 63. P. 1177–1190. https://doi.org/10.1007/BF01030005
- 20. Hiroike K. // Molecular Physics. 1977. **33**. P. 1195–1198. https://doi.org/10.1080/0026897770010101136

- Blum L. // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. 1980. 5. P. 1–66. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4
- Юхновский И.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. Киев: Наукова думка, 1980.
- 23. Давыдов А.Г., Ткачев Н.К. // Расплавы. 2020. № 5. С. 508-520. https://doi.org/10.31857/S0235010620050035
- 24. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- 25. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co, 1954.
- 26. FTsalt FACT Salt Phase Diagrams. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm
- Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Часть 2. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977.
- Посыпайко В.И. и др. Диаграммы плавкости солевых систем. Часть 1. Двойные системы с общим анионом. М.: Металлургия, 1977.
- Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
- Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to Structural Chemistry. Springer Science + Business Media, Dordrecht, 2012.

CALCULATION OF LIQUIDUS IN THE MIXTURES OF LIF-NaF, LIF-KF, NaF-KF, NaF-CsF AND KF-CsF SALTS OF THE EUTECTIC TYPE BASED ON THE THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY

A. G. Davydov¹, N. K. Tkachev¹

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

The developed model of thermodynamic perturbation theory to take into account the extra charge-induced dipole contribution to the free energy of molten alkali-halide systems was applied to describe equilibria between a liquid and solid in binary mixtures of salts that have the same anions. Calculations of the liquidus in the binary phase diagrams of the LiF–NaF, LiF–KF, NaF–KF, NaF–CsF and KF–CsF eutectic systems have been carried out. The errors in determining the liquidus positions of the considered fluoride mixtures did not exceed 15% in relation to the available FactSage data when using tabular ionic radii and polarizabilities. The deviations between calculated and literature data become more noticeable when considering systems that contain larger and more polarizable cations. Moreover, a shift in the position of eutectic equilibria towards less infusible components by up to 5-10% and a slight overestimation in the eutectic temperatures as compared to the experiment and FactSage data are observed.

Keywords: charge-dipole interaction, charged hard spheres, thermodynamic perturbation theory, mean spherical approximation, alkali fluoride, melting point, liquidus, phase diagram, eutectic equilibrium

REFERENCES

- 1. Greenwood N.N., Earnshaw A. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann, 1997.
- 2. Janz G.J. Molten Salts Handbook. Academic Press Inc., 1967.
- 3. Gaune-Escard M., Haarberg G.M. Molten Salts Chemistry and Technology. John Wiley & Sons, 2014.
- 4. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier Inc., 2013.
- 5. Blinkin V., Novikov V. Zhidkosolevyye yadernyye reaktory. [Molten Salt Nuclear Reactors]. M.: Atomizdat, 1978. [In Russian].
- 6. Gaune-Escard M. Molten Salts: From Fundamentals to Applications. Springer Science & Business Media, 2002.
- 7. Braunstein J., Mamantov G., Smith G. Advances in Molten Salt Chemistry: Volume 3. Plenum Press, 1975.

- Chang Y.A., Chen S., Zhang F., Yan X., Xie F., Schmid-Fetzer R., Oates W.A. // Progress in Materials Science. 2004. 49. P. 313–345. https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2
- 9. Kapała J., Bochyńska M., Broczkowska K., Rutkowska I. // J. Alloys and Compounds. 2008. 451. P. 679–681. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.085
- Song J., Shi S., Li X., Yan L. // J. Molecular Liquids. 2017. 234. P. 279–286. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.03.099
- Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // J. Chem. Phys. 2009. 130. P. 134716. https://doi.org/10.1063/1.3097550
- Salanne M., Madden P.A. // Molecular Physics. 2011. 109. P. 2299–2315. https://doi.org/ 10.1080/00268976.2011.617523
- 13. Solana J.R. Perturbation Theories for the Thermodynamic Properties of Fluids and Solids. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2013.
- 14. Stillinger F.H. Equilibrium Theory of Pure Fused Salts // Molten Salt Chemistry, 1964.
- Kirkwood J.G. // Chemical Review. 1936. 19. P. 275–307. https://doi.org/10.1021/cr60064a007
- 16. Davydov A.G., Smolyarchuk E.V., Tkachev N.K. // Rasplavy. 2019. № 6. P. 513–530. [In Russian]. https://doi.org/10.1134/S0235010619060021
- 17. Landau L.D., Lifshitz E.M. Teoreticheskaya fizika. Statisticheskaya fizika. Chast' 1. [Theoretical physics. Statistical physics. Part 1]. M.: Nauka, 1976. [In Russian].
- Mansoori G.A., Carnahan N.F., Starling K.E., Leland T.W. // J. Chemical Physics, 1971. 54. P. 1523–1525. https://doi.org/10.1063/1.1675048
- Blum L., Rosenfeld Y. // J. Statistical Physics. 1991. 63. P. 1177–1190. https://doi.org/ 10.1007/BF01030005
- Hiroike K. // Molecular Physics. 1977. 33. P. 1195–1198. https://doi.org/10.1080/0026897770010101136
- Blum L. // Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives. 1980. 5. P. 1–66. https://doi.org/ 10.1016/b978-0-12-681905-2.50007-4
- 22. Iukhnovskii I.R., Golovko M.F. Statisticheskaya teoriya klassicheskikh ravnovesnykh sistem. [Statistical Theory of Classical Equilibrium Systems]. Kiev: Naukova Dumka, 1980. [In Russian].
- 23. Davydov A.G., Tkachev N.K. // Rasplavy. 2020. № 5. P. 508–520. [In Russian]. https://doi.org/10.31857/S0235010620050035
- 24. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali Halides: A Handbook of Physical Properties. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001.
- 25. Prigogine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co, 1954.
- FTsalt FACT Salt Phase Diagrams. Available at: http://www.crct.polymtl.ca/fact/documentation/FTsalt/FTsalt_Figs.htm.
- Posypayko V.I. et al. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Chast' 2. Dvoynyye sistemy s obshchim anionom. [Fusibility Diagrams of salt systems. Part 2. Binary systems with a common anion]. M.: Metallurgy, 1977. [In Russian].
- Posypayko V.I. et al. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Chast' 1. Dvoynyye sistemy s obshchim anionom. [Fusibility Diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. M.: Metallurgy, 1977. [In Russian].
- 29. Haynes W.M. CRC Handbook of Chemistry and Physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
- Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to Structural Chemistry. Springer Science + Business Media, Dordrecht, 2012.

УДК 620.22

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C

© 2021 г. Ф. Р. Капсаламова^{*a*, *}, С. А. Красиков^{*b*, **}

^аНациональный центр по комплексной переработке минерального сырья Республики Казахстан, Алматы, Казахстан ^bИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: faridakapsalamova@gmail.com **e-mail: sankr@mail.ru

> Поступила в редакцию 11.12.2020 г. После доработки 06.01.2021 г. Принята к публикации 09.01.2021 г.

Выполнен термодинамический анализ фазовых превращений в многокомпонентной системе Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C, что представляет интерес для перспективной металлотермической технологии получения износостойкого сплава. Для оценки фазового состава и структуры сплава использован компьютерный расчет характерных политермических разрезов фазовой диаграммы системы с помощью программного комплекса Thermo-Calc (версия TCW5), основанный на численном моделировании равновесия фаз методом CALPHAD с использованием базы данных TTFe - Thermotech Fe-based Alloys Database, которая содержит сведения о химических элементах, и предназначена для расчета стабильных и метастабильных фаз в многокомпонентных сплавах. Фазовые превращения рассматривались при температурах от 300 до 1400°C и переменных содержаниях легирующих элементов Ni, Cr, Cu, Si, C с шагом 100°C. Рассчитаны политермические разрезы фазовой диаграммы системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C и определены критические температуры фазовых превращений в сплаве и химические составы образующихся в них фаз (α , β , β_2 , γ , γ_2 , L). Результаты термодинамического моделирования показали, что по мере легирования сплава на основе железа усложняется его микроструктура и изменяется фазовый состав, что имеет место при газопламенной наплавке. Для изучения процесса затвердевания с целью получения количественной информации об этапах кристаллизации сплава, разделяющих их критических температурах, составе и количестве выделяющихся фаз выявлено влияние температуры. Характер температурной зависимости кристаллизации расплава показал переход при 950°С неравновесной кристаллизации расплава в стадию равновесной, что предполагает мелкозернистую структуру покрытия. Термодинамический анализ позволил прогнозировать феррито-мартенситную с включениями ледебурита структуру покрытия при металлотермической технологии получения износостойкого сплава. Построенные политермические разрезы показали, что полное растворение всех компонентов в жидкой фазе происходит при температуре ~1400°С.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, Thermo-Calc, превращения, механохимическое легирование, наплавочный порошок

DOI: 10.31857/S0235010621030087

ВВЕДЕНИЕ

Одним из условий успешного развития промышленности является создание новых материалов, обладающих уникальным комплексом свойств. Благодаря особенностям фазового и структурного состояния износостойкие сплавы, получаемые из самофлюсующихся наплавочных материалов, характеризуются высокой жаропрочностью, жаростойкостью, коррозионной стойкостью, многие имеют высокую твердость и износостойкость, что связано с наличием в структуре твердых упрочняющих фаз в виде карбидов, боридов, силицидов и т.д. [1–3]. К весьма перспективному самофлюсующемуся наплавочному материалу следует отнести сплав на основе железа, состав которого включает значительное количество никеля, хрома, меди, кремния, бора, углерода [4]. Введение данных элементов способствует хорошему раскислению основы сплава и контактирующей с ним поверхности изделия, что гарантирует формирование плотного однородного слоя с высокой адгезией. Материал отличается относительно невысокой температурой плавления, значение которой для железных сплавов в большинстве случаев не превышает 1100°С, что обусловлено образованием относительно легкоплавких эвтектических соединений [5].

Известный опыт получения наплавочных материалов, упрочняющих и восстанавливающих изношенные детали техники показал перспективность метода механохимического легирования (МХЛ), имеющего существенные технико-экономические преимущества, а также возможность регулирования состава, что позволяет повысить физико-механические свойства защитных покрытий [6, 7]. При этом в локальных микрообъемах твердого тела возникают внутренние напряжения, основными характеристиками релаксации которых являются выделение тепла, образование промежуточных жидких фаз с формированием новой поверхности, сопровождающееся возбуждением и ускорением химической реакции [8].

Возможность управления фазовым состоянием и структурой сплавов при металлотермических технологиях с использованием базы фазовых диаграмм металлических систем способствует развитию научных основ создания высококачественных металлических материалов [9]. В настоящее время для расчетного определения фазового состава большое распространение получил, так называемый, CALPHAD-метод. Он основан на том, что диаграмма состояния является отображением термодинамических свойств системы. Таким образом, если известны термодинамические свойства, то можно рассчитать диаграммы состояния многокомпонентных систем [10, 11]. К сожалению, сведения по диаграммам состояния многокомпонентных систем в литературе весьма ограничены.

Целью настоящей работы являлось термодинамическое моделирование фазовых превращений, протекающих при механическом легировании системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для анализа фазовых превращений проводили термодинамическое моделирование равновесного состояния системы (мас. %) 40Fe-31Ni-18Cr-5Cu-5Si-1C с применением программного комплекса Thermo-Calc, основанного на численном моделировании равновесия фаз CALPHAD-методом (база данных TTFe) при температурах от 300 до 1400°C и переменных содержаниях легирующих элементов с шагом 100°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1–5 представлены фрагменты политермических разрезов диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при температурах от 300 до 1400°C.

Из политермического разреза диаграммы состояния при переменном содержании Ni (рис. 1), вытекает, что начало плавления порошковой композиции начинается при температуре ~950°C и находится в пятифазной области ($L + \beta + \gamma + \alpha + \beta_2$). Данные по изменению относительных количеств и химических составов фаз в исследуемом сплаве в зависимости от температуры приведены в табл. 1. По результатам термодинамиче-



Рис. 1. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Ni.

ских расчетов Ni находится в α - и γ -фазах, которая существует до температуры примерно 970°C с последующим переходом в жидкую фазу.

Выше температуры 950°С (т.е., выше температуры эвтектоидного превращения) в зависимости от количественного соотношения компонентов имеются четырех- и пятифазные области с участием фаз α , β , β_2 , γ , γ_2 , L. Рассматриваемый сплав при температуре ~940–950°С попадает в пятифазную область, однако при увеличении содержания никеля можно увидеть исчезновение γ_2 -фазы (рис. 1).

Политермический разрез при переменном содержании Cr, представленный на рис. 2, показывает температуру полного растворения всех компонентов в жидкой фазе, которая составляет ~1300°C. При 1000°C существует точка эвтектики, являющаяся шестифазной (L + γ + β + α + γ_2 + β_2). Также из рис. 2 видно, что примерно до температуры 800°C хром находится в α -фазе с последующим переходом в γ_2 -фазу при температуре близкой к 1000°C, вследствие высокой температуры плавления, которая составляет 1856.9°C [12].

На рис. 3 показан политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni– Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Cu. Как известно из литературных данных, медь способствует повышению жидкотекучести расплава при формировании наплавки [13]. Из диаграммы можно заметить, что жидкая фаза появляется ближе к температуре 970°C, и как видно, Cu выделяется в жидкую фазу первым из-за низкой температуры плавления среди легирующих элементов [13]. Фаза β_2 образуется при относительно низких температурах и она устойчива почти до температуры 1300°C.

Данные политермического разреза диаграммы состояния при переменном содержании Si (рис. 4) показывают появление фазы $M_x C_y$, что указывает на возможность формирования структуры износостойкого покрытия вследствие присутствия карбидообразующих легирующих элементов [14].

T°C	Фаза	<i>Q</i> _м ,	, Содержание элементов, мас. %								
	% масс	Fe	Ni	Cr	Cu	С	Si				
1400	Liquid	100	43.32	32.82	16.88	5.73	0.002	1.01			
1300	Liquid	54.51	41.23	30.84	19.14	6.48	0.003	1.89			
	γ	45.49	45.73	35.11	14.27	4.85	0.0001	—			
1200	Liquid	27.42	39.81	27.32	21.64	6.54	0.007	3.89			
	γ	72.57	44.56	34.75	15.21	5.44	0.0002	—			
1000	Liquid	4.33	35.15	24.49	18.79	8.0	0.002	13.43			
	α	7.37	35.18	24.69	21.54	18.57	0.0000003	_			
	β_2	1.95	_	-	-	-	29.95	70.04			
	γ	86.33	44.73	34.15	16.53	4.57	0.00001	—			
900	β	1.0	_	-	-	-	0.0003	99.96			
	α	19.42	36.33	25.47	22.14	16.03	0.0000001	_			
	β_2	1.99	—	—	—	—	29.95	70.04			
	γ	77.57	45.76	35.18	15.82	3.22	0.000005	_			
800	β	1.0	_	_	_	_	0.015	99.98			
	α	30.62	37.68	26.33	22.32	13.65	0.0000001	_			
	β_2	1.99	_	-	_	_	29.95	70.04			
	γ	66.37	46.72	36.42	14.67	2.16	0.00002	—			
700	β	1.0	_	_	_	_	0.00005	99.99			
	α	42.79	39.21	27.29	22.08	11.42	0.00005	_			
	β_2	1.99	_	_	_	_	29.95	70.05			
	γ	54.21	47.54	37.92	13.16	1.37	0.00007	—			
600	β	1.0	_	_	_	_	0.00002	99.99			
	α	56.35	40.85	28.44	21.29	9.4	0.00002	_			
	β_2	1.99	_	_	_	_	29.95	70.05			
	γ	40.64	48.04	39.85	11.29	0.82	0.00002	—			
500	β	1.0	_	_	_	_	0.006	99.99			
	α	71.46	42.41	29.92	19.95	7.72	0.0005	_			
	β_2	2.0	_	_	_	_	29.95	70.05			
	γ	25.53	47.92	42.45	9.16	0.46	0.002	—			
400	β	1.0	_	_	_	_	0.06	99.99			
	α	87.75	43.56	31.87	18.17	6.39	0.0007	—			
	β_2	2.0	_	—	_	_	29.95	70.05			
	γ	9.24	46.69	46.04	7.0	0.25	0.0009	_			
300	β	1.0	_	_	_	_	0.1	—			
	α	97.0	43.86	33.23	17.09	5.8	0.2	—			
	β_2	2.0	—	—	—	—	29.95	70.05			

Таблица 1. Количественные параметры фазового состава сплава системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при температурах 300–1400°C



Рис. 2. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Cr.



Рис. 3. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Cu.

Из политермического разреза на рис. 5 можно увидеть, что углерод присутствует в β -фазе в интервале температур примерно от 200 до 980°C. Также в этом интервале температур видим образование карбидов других элементов.

Таким образом, при рассмотрении политермических разрезов удалось изучить фазовый состав разрабатываемого наплавочного материала Fe–Ni–Cr–Cu–Si–Cu и по-



Рис. 4. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании Si.



Рис. 5. Политермический разрез диаграммы состояния системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C при переменном содержании C.

казать, что система достаточно полно расплавляется при температуре >1400°C, что может иметь место при газопламенной наплавке самофлюсующего порошка, полученного механохимическим легированием, в котором происходит локальное выделение тепла.



Рис. 6. Кривая кристаллизации сплава системы Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C, построенная в программе Thermo-Calc.

Это способствует ускорению диффузии реагентов и образованию вязко-пластичного состояния с появлением промежуточных жидких продуктов [15, 16].

Предположения о фазовых превращений из политермических разрезов подтвердились в результатах расчета при помощи программного комплекса Thermo-Calc количественной информации по фазовому составу при темепературах от 300 до 1400°C, приведенной в табл. 1.

Кроме массовых количеств фаз ($Q_{\rm M}$) расчеты позволяют определить и их состав. Представленный фазовый массив системы позволяет планировать эксперимент для получения износостойкого покрытия с регламентируемыми свойствами [11].

Для изучения процесса затвердевания сплава с целью получения количественной информации об этапах кристаллизации сплава, разделяющих их критических температурах, составе и количестве выделяющихся фаз была построена кривая формирования твердой фазы с помощью програмного продукта Thermo-Calc, которая представлена на рис. 6. Эта информация позволяет установить температуры ликвидуса и солидуса сплава, выявить характер распределения фаз на разных этапах кристаллизации, рассчитать количество выделеляющейся твердой фазы, что необходимо для изучения тепловых процессов и анализа формирования усадочных дефектов.

Анализ построенной кривой кристаллизации для сплава на базе системы Fe–Ni– Cr–Cu–Si–C показывает, что в температурном интервале 2 образуется двухвазная область ($L + \beta_2$) с избытком жидкой фазы. При кристаллизации из жидкой фазы в интервале температур для областей 3–6, предполагается, что образуются кристаллы феррита с последующим протеканием перитектической реакции. Т.е., кристаллы феррита взаимодействуют с жидкой фазой, и формируются кристаллы аустенита, которые существуют до температуры 738°C и при дальнейшем охлаждении с переходом в феррито-мартенситную структуру.

Также из рис. 6 видно, что до темепературы примерно 950°С осуществляется неравновесная кристаллизация расплава, а после кристаллизация переходит в стадию равновесной — область 8, что предполагает мелкозернистую структуру покрытия. Таким образом, термодинамическое моделирование фазовых превращений системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C позволяет прогнозировать, что структура получаемого покрытия при использовании метода газопламенной наплавки, может быть ферритомартенситной с частичными включениями ледебурита.

Следует отметить, что при термодинамическом моделировании не учитываются кинетические факторы, учитывающие взаимодействие межфазных границ, конечные скорости реакций и диффузионный транспорт реагирующих атомов, а также теплоперенос между частицами реагентов и теплопотери в окружающую среду. В связи с этим, результаты термодинамического моделирования нужно рассматривать лишь как некоторое приближение к реальному состоянию многокомпонентной системы при реакционном механическом легировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием программного продукта Thermo-Calc рассчитаны фазовые диаграммы системы Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C в интервале температур 300–1400°C, выявлены возможные фазовые превращения при механохимическом легировании в данной композиции. Представленный фазовый комплекс системы позволяет планирование эксперимента для получения износостойкого покрытия с регламентируемыми свойствами в зависимости от цели исследования. Выявленные стабильные и метастабильные композиции могут являться объектом исследования для получения перспективного наплавочного материала с заданными свойствами на основе многокомпонентной системы, что является основой современного материаловедения.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Xu L., Ma S., Fu H. // Front. Mater. 2020. 7. P. 1–2. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00059
- Marques F.P., Bozzi A.C., Scandian C., Tschiptschin A.P. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms // Wear. 2017. 390–391. P. 176–183.
- Криворогова А.С., Ильиных Н.И., Ильиных С.А., Гельчинский Б.Р. // Расплавы. 2020. № 1. С. 87–97. https://doi.org/10.31857/S0235010620010053
- Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of austenitic stainless steel powder alloys by mechanical alloying // J. Materials Science. 2017. 52. P. 11919–11932.
- Easo P. George, Dierk Raabe, Robert O. Ritchie. High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. 2019. 4. P. 515–534.
- Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск: Издательство СО РАН, 2009.
- 7. Jogindra N.S., Sasikumar C. // J. Mater. Process. Tech. 2019. 263. P. 285–295. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.027
- Suryanarayana C. // Research. 2019. https://doi.org/10.34133/2019/4219812
- 9. Gorsse S., Senkov O.N. // Entropy. 2018. **20**. № 12. P. 899. https://doi.org/10.3390/e20120899
- Shah M.S., Ullah N., Ullah B., Shehzad Khan M., Usman T. Thermodynamic analysis and calculations of Fe–Co alloy by modeling and simulation using thermo-calc software // J. Heterocyclics. 2018. 1. P. 35–38.
- Mao H., Chen H.-L., Chen Q. TCHEA1: A Thermodynamic Database Not Limited for "High Entropy" Alloys // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2017. 38. P. 353–368.
- 12. Самойлова О.В., Трофимов Е.А., Гераскин В.И. Изучение процесса образования карбидов хрома из компонентов расплава системы Cu-Cr-C // Вестник ЮУрГУ. Сер. "Металлургия". 2017. **17.** № 3. С. 13–20.
- 13. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. **47.** № 3872. P. 3860–3872. https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5

- 14. Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. **78**. P. 288–295.
 - https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014
- Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Materials Science. 2017. 52. P. 11789–11809.
- Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technology. 2012. 224. P. 338–344.

COMPUTATIONAL STUDY OF THE PHASE COMPOSITION OF THE Fe–Ni–Cr–Cu–Si–C SYSTEM

F. R. Kapsalamova¹, S. A. Krasikov²

¹National Center on Complex Processing of Mineral Raw Materials of the Republic of Kazakhstan, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

A thermodynamic analysis of phase transformations in the multicomponent system Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C has been carried out, which is of interest for a promising metallothermal technology for producing a wear-resistant alloy. To assess the phase composition and structure of the alloy, we used a computer calculation of characteristic polythermal sections of the phase diagram of the system using the Thermo-Calc software package (version TCW5), based on numerical modeling of phase equilibrium by the CALPHAD method and using the TTFe - Thermotech Fe-based Alloys Database, which contains information about chemical elements and is intended for calculating stable and metastable phases in multicomponent alloys. Phase transformations were considered at temperatures from 300 to 1400°C and variable contents of alloying elements Ni, Cr, Cu, Si, C with a step of 100°C. The polythermal sections of the phase diagram of the Fe-Ni-Cr-Cu-Si-C system are calculated and the critical temperatures of phase transformations in the alloy and the chemical compositions of the phases formed in them (α , β , β_2 , γ , γ_2 , L) are determined. The results of thermodynamic modeling showed that as the alloy based on iron is alloyed, its microstructure becomes more complex and the phase composition changes, which take place during gas-flame surfacing. To study the process of solidification in order to obtain quantitative information about the stages of crystallization of the alloy, the critical temperatures separating them, the composition and amount of precipitated phases, the effect of temperature was revealed. The nature of the temperature dependence of the crystallization of the melt showed a transition at 950°C nonequilibrium crystallization of the melt to the stage of equilibrium, which suggests a fine-grained structure of the coating. Thermodynamic analysis made it possible to predict the ferrite-martensitic structure of the coating with inclusions of ledeburite in the case of metallothermal technology for obtaining a wear-resistant alloy. The constructed polythermal sections showed that the complete dissolution of all components in the liquid phase occurs at a temperature of ~1400°C.

Keywords: thermodynamic modeling, transformations, Thermo-Calc, mechanochemical alloying, surfacing material

REFERENCES

- 1. Xu L., Ma S., Fu H. // Front. Mater. 2020. 7. P. 1–2. https://doi.org/10.3389/fmats.2020.00059
- Marques F.P., Bozzi A.C., Scandian C., Tschiptschin A.P. Microabrasion of three experimental cobalt-chromium alloys: Wear rates and wear mechanisms // Wear. 2017. 390–391. P. 176–183.
- 3. Krivorogova A.S., Il'inykh N.I., Il'inykh S.A., Gel'chinskiy B.R. // Rasplavy. 2020. № 1. P. 87–97. [In Russian].

https://doi.org/10.31857/S0235010620010053

 Al-Joubori A.A., Suryanarayana C. Synthesis of austenitic stainless steel powder alloys by mechanical alloying // J. Materials Science. 2017. 52. P. 11919–11932.

- Easo P. George, Dierk Raabe, Robert O. Ritchie. High-entropy alloys // Nature Reviews Materials. 2019. 4. P. 515–534.
- 6. Boldyrev V.V. Fundamental'nyye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologiy [Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies]. Novosibirsk: Izdatel'stvo SO RAN, 2009. [In Russian].
- 7. Jogindra N.S., Sasikumar C. // J. Mater. Process. Tech. 2019. 263. P. 285–295.
- https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.027 8. Suryanarayana C. // Research. 2019.
- https://doi.org/10.34133/2019/4219812
- 9. Gorsse S., Senkov O.N. // Entropy. 2018. **20**. № 12. P. 899. https://doi.org/10.3390/e20120899
- Shah M.S., Ullah N., Ullah B., Shehzad Khan M., Usman T. Thermodynamic analysis and calculations of Fe–Co alloy by modeling and simulation using thermo-calc software // J. Heterocyclics. 2018. 1. P. 35–38.
- Mao H., Chen H-L., Chen Q. TCHEA1: A Thermodynamic Database Not Limited for "High Entropy" Alloys // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2017. 38. P. 353–368.
- 12. Samoylova O.V., Trofimov Ye.A., Geraskin V.I. Izucheniye protsessa obrazovaniya karbidov khroma iz komponentov rasplava sistemy Cu–Cr–C [Study of the process of formation of chromium carbides from the melt components of the Cu–Cr–C system] // Vestnik YuUrGU. Ser. "Metallurgiya". 2017. 17. № 3. P. 13–20. [In Russian].
- 13. Jain D., Isheim D., Hunter A.H., Seidman D.N. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2016. 47. № 3872. P. 3860–3872.
 - https://doi.org/10.1007/s11661-016-3569-5
- Pawar S., Jha A.K., Mukhopadhyay G. // International J. Refractory Metals and Hard Materials. 2019. 78. P. 288–295.
 - https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.10.014
- Dreizin E.L., Schoenitz M. Mechanochemically prepared reactive and energetic materials: a review // J. Materials Science. 2017. 52. P. 11789–11809.
- Azabou M., Ibn Gharsallah H., Escoda L., Suñol J.J., Kolsi A.W., Khitouni M. Mechanochemical reactions in nanocrystalline Cu–Fe system induced by mechanical alloying in air atmosphere // Powder Technology. 2012. 224. P. 338–344.

УДК 669.168:541.12

АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ ВаО-В₂О₃-С

© 2021 г. А. А. Акбердин^{*a*}, А. С. Ким^{*a*}, Р. Б. Султангазиев^{*b*}, *

^аХимико-металлургический институт им. Ж. Абишева, Караганда, Казахстан ^bКарагандинский государственный технический университет, Караганда, Казахстан *e-mail: sulrus83@mail.ru

> Поступила в редакцию 16.04.2020 г. После доработки 21.01.2021 г. Принята к публикации 25.01.2021 г.

Выполнен полный термодинамический анализ химических превращений в системе ВаО-В₂О₃-С в диапазоне температур 1400-3000 К с использованием программного комплекса "Терра". Установлено, что еще до начала процессов восстановления продуктами взаимодействия оксидов бора и бария являются орто- $Ba_3B_2O_6$ и метаборат бария ВаВ₂О₄ с температурами кристаллизации 1656 и 1378 К соответственно. Изучено восстановление углеродом смеси оксидов с высоким (90 ВаО + 10В₂О₃) и низким ($35BaO + 65B_2O_3$) содержанием оксида бария. Найдено, что во всех случаях продуктами взаимодействия могут быть карбид BaC_2 и гексаборид бария BaB_6 , а также карбид бора B₄C. При переработке богатой оксидом бария смеси в продуктах плавки превалирует карбид бария BaC₂, а богатой оксидом бора – гексаборид бария. Образование боратов бария затрудняет восстановительный процесс из-за пониженной активности BaO и B_2O_3 в них. Как сильные основные (BaO) и кислотные (B_2O_3) оксиды они образуют прочные соединения. Температура начала восстановления бария до BaC_2 из BaO составляет 1500 K, а из $Ba_3B_2O_6 - 2200$ K. Совместное восстановление бария и бора происходит из боратов бария с образованием BaB_{6.} На обеих смесях появление в продуктах плавки гексаборида бария фиксируется при 2300 К. Наличие в конденсированной фазе BaB₆ свидетельствует о возможности производства комплексного ферросплава, одновременно содержащего бор и барий, известных как эффективные легирующие и модифицирующие элементы. При численном моделировании технологии применен метод математического планирования эксперимента. Получены уравнения зависимости количества образующихся фаз от расхода ВаО, В₂О₃ и температуры. Изучен весь диапазон составов оксидов в соответствии с диаграммой состояния системы ВаО-В₂О₃. Уравнения позволяют выбрать температурно-шихтовые условия плавки для получения требуемых составов конденсированных фаз. Полученные в работе результаты численных экспериментов могут быть применимы для производства борбариевых сплавов и синтеза высокотемпературных материалов на основе BaB_6 , BaC_2 и B_4C .

Ключевые слова: бор, барий, сплав, моделирование, фаза, карбид бария, гексаборид бария, аппроксимирующие уравнения, коэффициент детерминации **DOI:** 10.31857/S0235010621030026

ВВЕДЕНИЕ

Научное обоснование технологического процесса является залогом успешной его реализации на практике. Распространенный способ его изучения по отдельным химическим реакциям представляется недостаточно корректным. В исследовательской практике для таких целей рекомендуется применять полный термодинамический анализ, который позволяет учесть взаимодействие всех компонентов процесса, находящихся в твердом, жидком и газообразном состояниях в широком диапазоне температур и давлений [1–3]. Усилия научного сообщества в этом направлении привели к созданию численных методов анализа сложных технологических процессов, реализованных в виде пакета прикладных компьютерных программ. В настоящее время стало очевидным, что такой подход позволяет многократно снижать материальные и временные затраты на совершенствование существующих и создание новых технологических процессов и изделий. Осознание этого привело к объединению усилий научных коллективов разных стран в создании мощных расчетных термодинамических комплексов. Например, консоршиум SGTE (Scientific Group Thermodata Europe), который состоит из 16 организаций разных стран Европы и Северной Америки [4]. В России разработаны программные продукты "АСТРА" "СЕЛЕКТОР", "ИВТАНТЕРМО-Win" [4]. В отличие от разработок консорциума "SGTE" в них используются более строгие с точки зрения классической термодинамики принципы. В основу алгоритма многоцелевого программного комплекса "АСТРА" положен универсальный термодинамический метод определения характеристик равновесия произвольных гетерогенных систем, основанный на фундаментальном принципе максимума энтропии [5]. Этот метод предоставляет уникальную возможность обобщенного описания любого высокотемпературного состояния с помощью одних только фундаментальных законов термодинамики, независимо от условий и способов достижения равновесия [4].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем получило широкое распространение в исследовательской практике [6–10]. Например, в Институте металлургии УрО РАН с использованием программного комплекса "ACTPA" были разработаны научные основы технологии производства сплава Fe–Si–Al [11], а также силикобария, внедренной на Ермаковском (ныне Аксуском) заводе ферросплавов [12, 13]. В последнем случае это было получено изучением процессов фазообразования в тройной системе BaO–SiO₂–C. Было определено, что для увеличения растворимости бария в железе необходимо образование в этой системе силицида бария, являющегося продуктом взаимодействия оксида бария с карбидом кремния по реакции:

$$BaO + SiC = BaSi + CO.$$
(1)

Таким образом, благодаря сугубо теоретическим исследованиям был создан новый ферросплав и организовано его промышленное производство. Необходимо отметить, что на начальном этапе [12] участие железа при анализе не рассматривалось.

Кремний является аналогом бора. Поэтому в настоящей работе показана возможность образования из бария и бора соединения, растворимого в железе, и получения бор-бариевого сплава. Для изучения этого процесса был применен программный комплекс "Терра" [14], являющийся модернизированной версией программы "ACTPA", и проведен анализ химических превращений в системе BaO–B₂O₃–С. Используемый комплекс обнаруживает фазы в количестве от 1 до 10⁻³⁰ массовых долей. Для облегчения анализа при моделировании учитывали фазы, количество которых составляет 10⁻³ и более массовых долей. Вопросам термодинамического моделирования процессов восстановления бария и бора посвящен ряд исследований [15–17]. В настоящей работе было принято решение расширить их за счет применения метода математического планирования эксперимента при численных расчетах.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ АНАЛИЗ

На рис. 1 и 2 приведены результаты оценки фазообразования при карботермическом восстановлении смеси оксидов с высоким (90%) и пониженным (35%) содержа-



Рис. 1. Результаты термодинамического моделирования фазообразования для системы с высоким содержанием оксида бария (90% BaO).

нием оксида бария. Рисунки показывают общий ход фазообразования в системе. Для детального анализа привлечены также получаемые в ходе расчетов цифровые значения количества образующихся фаз, поскольку на диаграмме сложно отобразить низкие концентрации последних. Расход углерода рассчитан по стехиометрии для реакций:

$$BaO + 3C = BaC_2 + CO, (2)$$

$$2B_2O_3 + 7C = B_4C + 6CO.$$
 (3)

Определено, что при взаимодействии имеющегося в системе свободного оксида бария с углеродом происходит образование при 1500 К дикарбида бария по реакции (2). Увеличению количества BaC₂ в процессе восстановления способствует вступление в реакцию с углеродом ортобората бария:

$$Ba_{3}B_{2}O_{6} + 6C = 2BaC_{2} + BaB_{2}O_{4} + 2CO.$$
 (4)

Эта реакция протекает при повышенных температурах (2200 K) из-за низкой активности оксидов BaO и B_2O_3 в $Ba_3B_2O_6$ [18]. Образовавшийся по реакции (4) метаборат бария BaB_2O_4 является источником нового в этой системе соединения — гексаборида бария BaB_6 :

$$3BaB_2O_4 + BaC_2 + 10C = BaB_6 + 12CO + 3Ba_{ras}.$$
 (5)

Фазообразование в системе с низким содержанием оксида бария (35% BaO) и высоким – оксида бора (65% B_2O_3) имеет свои особенности (рис. 2). Наличие свободного B_2O_3 приводит к появлению карбида бора по реакции (3). По достижению температуры 2200 К в системе образуется BaB_6 при одновременном снижении концентраций карбида бора B_4C и углерода, что может быть результатом протекания реакции

$$BaB_2O_4 + B_4C + 3C = BaB_6 + 4CO.$$
 (6)



Рис. 2. Результаты термодинамического моделирования фазообразования для системы с низким содержанием оксида бария (35% BaO).

Таким образом, при взаимодействии в системе оксидов BaO и B_2O_3 с углеродом возможно образование следующих фаз: BaB_6 , BaC_2 и B_4C , сочетание и количество которых можно менять, изменяя отношение исходных оксидов в системе.

Для уточнения результатов термодинамических расчетов применили метод математического планирования эксперимента [19–21], поскольку моделирование является также экспериментом, но только численным [22]. Как и в предыдущих расчетах, расход углерода на восстановление бария и бора из оксидов определили по стехиометрии реакций (2) и (3). В табл. 1 показан перечень факторов и их уровней, а в табл. 2 – матрица планирования эксперимента. В качестве факторов выбраны расходы ВаО и B_2O_3 , а также температура, которые меняли на пяти уровнях. Адекватность модели оценивали по коэффициенту детерминации (R^2).

При использовании обычного метода отбора факторов требуется проведение $N = 5^3 = 125$ расчетов. Применение метода планирования эксперимента на латинских квадратах позволяет провести 25 расчетов (табл. 2).

Факторы		Уровни факторов						
		1	2	3	4	5		
<i>x</i> ₁	Температура, К	2073	2193	2313	2433	2553		
<i>x</i> ₂	Расход В ₂ О ₃ , г	10	25	40	55	70		
<i>x</i> ₃	Расход ВаО, г	90	75	60	45	30		
x_4	Вакантный фактор	1	2	3	4	5		

Таблица 1. Факторы и их уровни
N⁰	Т, К	В ₂ О ₃ , г	BaO, г	Y _{Ba}	Y _B
1	2	3	4	5	6
1	2073	10	90	0.1686	0
2	2073	40	60	0.0889	0.0420
3	2073	25	75	0	0
4	2073	70	30	0.1800	0.0992
5	2073	55	45	0.2316	0.1094
6	2313	10	60	0.5765	0.0344
7	2313	40	75	0.4099	0.0791
8	2313	25	30	0.3303	0.1006
9	2313	70	45	0.2401	0.1134
10	2313	55	90	0.3859	0.0856
11	2193	10	75	0.4353	0
12	2193	40	30	0.2571	0.1214
13	2193	25	45	0.0471	0.0222
14	2193	70	90	0.1286	0.0607
15	2193	55	60	0.1687	0.0796
16	2553	10	30	0.4618	0.0584
17	2553	40	45	0.2825	0.1037
18	2553	25	90	0.4901	0.0512
19	2553	70	60	0.2468	0.1166
20	2553	55	75	0.3194	0.0943
21	2433	10	45	0.5352	0.0433
22	2433	40	90	0.4305	0.0708
23	2433	25	60	0.4415	0.0679
24	2433	70	75	0.2962	0.1060
25	2433	55	30	0.2146	0.1098

Таблица 2. Матрица планирования эксперимента

Результатом этих расчетов является фазовый состав образующихся продуктов. С использованием молекулярных весов участников процесса фазовый состав пересчитали на элементный.

На рис. 3 показано влияние выбранных факторов на содержание Ва и В в конденсированной фазе. Повышение температуры процесса способствует увеличению количества Ва и В, восстановленных из оксидной системы (рис. 3a). Но существует по этому параметру предел, за которым начинается снижение содержания этих элементов. Найденная решением аппроксимирующего уравнения (табл. 3) температурная граница, например, для Ва оценивается в 2450 К. При последующем повышении температуры наблюдается интенсивное снижение количества BaC₂ из-за образования в газовой фазе Ва и накоплением в системе свободного углерода (рис. 1).

Гексаборид бария термодинамически устойчив ($\Delta G_{298.15} = -310.4 \text{ кДж/моль}$) и некоторое снижение его количества имеет место лишь при температурах более 2800 К.

Повышение в системе количества B_2O_3 с 10 до 70 г приводит к увеличению содержания бора с 0.02 до 0.1 и уменьшению бария с 0.43 до 0.21 (рис. 36). Для системы с повышенным количеством BaO имеет место обратная картина (рис. 36). Наблюдаемое



Рис. 3. Зависимость содержание бария и бора в конденсированной фазе от температуры (*a*), количества $B_2O_3(\delta)$ и BaO (*e*) в системе.

можно объяснить трудностью восстановления бора и бария из образующихся боратов бария. Для системы, состоящей из 100% BaO, карбид бария образуется уже при 1550 K, в то время как температура начала восстановления его из BaB_2O_4 равна 2200 K (рис. 1). Приведенные в табл. З аппроксимирующие уравнения позволяют определить содержание исходных компонентов системы для получения сплава с необходимым содержанием бария и бора.

Фактор	Уравнения	R^2
$T(\mathbf{x})$	$Ba = -6 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + 4 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 0.0881 \cdot T + 63.611$	0.9443
$I(x_1)$	$\mathbf{B} = -2 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 + 0.0008 \cdot T - 0.9463$	0.8893
$B_2O_3(x_2)$	$Ba = 6 \cdot 10^{-5} \cdot B_2 O_3^2 - 0.0078 \cdot B_2 O_3 + 0.4808$	0.772
	$\mathbf{B} = -2 \cdot 10^{-5} \cdot \mathbf{B}_2 \mathbf{O}_3^2 + 0.0028 \cdot \mathbf{B}_2 \mathbf{O}_3 - 0.0014$	0.9781
$P_{2}O(r_{1})$	$Ba = -4 \cdot 10^{-7} \cdot BaO^3 + 1 \cdot 10^{-4} \cdot BaO^2 - 0.0058 \cdot BaO + 0.3849$	0.6401
$BaO(x_3)$	$\mathbf{B} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot \mathbf{BaO^2} - 0.002 \cdot \mathbf{BaO} + 0.1479$	0.9942

Таблица 3. Аппроксимирующие уравнения

выводы

Выполнен полный термодинамический анализ химических превращений в системе $BaO-B_2O_3-C$ в диапазоне температур 1400–3000 К. Определено, что в системе продуктами взаимодействия оксидов бария и бора с углеродом могут быть карбид и гексаборид бария, а также карбид бора. При термодинамическом моделировании применен метод математического планирования эксперимента. Получены аппроксимирующие уравнения зависимости количества образующихся фаз от содержания BaO и B_2O_3 и температуры. Изучен весь диапазон составов в соответствии с диаграммой состояния системы $BaO-B_2O_3$. Уравнения позволяют выбрать температурные параметры и оксидные составляющие системы для получения необходимых составов конденсированных фаз. Полученные данные можно использовать для получения бор-бариевых ферросплавов и синтеза высокотемпературных материалов на основе BaB_6 , BaC_2 и B_4C .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Белов Г.В. Термодинамическое моделирование: методы, алгоритмы, программы. М.: Научный мир, 2002.
- 2. Ватолин Н.А. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994.
- Цымбал В.П. Математическое моделирование сложных систем в металлургии: Учебник для вузов. Объед. "Российские университеты": Кузбассвузиздат – АСТШ, 2006.
- Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012.
- 5. Трусов Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (ACTPA.4). Версия 1.06. М.: МВТУ им. Баумана, 1991.
- 6. Тюшняков С.Н. Термодинамическое моделирование восстановления цинка медеплавильного шлака // Бутлеровские сообщения. 2015. **43**. № 9. С. 108–115.
- Моисеев Г.К., Вяткин Н.А., Барбин Н.М. Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Из-во ЮУрГУ, 2002.
- Дайнеко Е.Б. Прогнозные термодинамические расчеты вероятности твердофазовых реакций при термообработке масс электрофарфора // Вісник НТУ "ХПІ". Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. 2013. № 47(1020). С. 38–44.
- 9. Гончаров О.Ю. Термодинамическое моделирование высокотемпературного окисления сплавов системы Fe−Cr на воздухе // Неорганические материалы. 2004. **40**. № 12. С. 1–7.
- 10. Тюшняков С.Н. Термодинамическое моделирование фазообразования при охлаждении цинксодержащего медеплавильного шлака // Бутлеровские сообщения. 2015. **43**. № 9. С. 102–107.
- 11. Маршук Л.А., Жучков В.И., Шуняев К.Ю., Лисин В.Л., Мальцев Ю.Б. Термодинамическое моделирование процесса выплавки сплава Fe–Si–Al // Расплавы. 2003. № 6. С. 63–68.
- Жучков В.И., Лукин С.В. Технология ферросплавов со щелочноземельными металлами. М: Металлургия, 1990.
- 13. Рябчиков И.В., Григорьев Ю.В. Термодинамический анализ процессов взаимодействия сульфатов магния и щелочноземельных металлов с углеродом // Тр. XIII межд. науч. конф. "Современные проблемы электрометаллургии стали". 2007. 1. С. 61–65.
- 14. Трусов Б.Г. Программная система ТЕРРА для моделирования фазовых и химических равновесий при высоких температурах // В кн.: III межд. симпозиум "Горение и плазмохимия". Казак. университеті. 2005. С. 52–57.
- 15. Рыбенко И.А., Нохрина О.И., Рожихина И.Д., Голодова М.А., Цымбал В.П. Разработка ресурсосберегающих технологий прямого легирования стали на основе методов термодинамического моделирования процессов восстановления металлов в элементарных системах // Изв. вузов. Ч.М. 2017. 60. № 2. С. 91–98.
- 16. Акбердин А.А., Карбаев М.М. Химические превращения при карботермическом восстановлении бора и бария из оксидов // Изв. вузов. Ч.М. 2019. 62. № 11. С. 846–851.
- 17. Невар Н.Ф., Фасевич Ю.Н. Термодинамическое моделирование равновесного фазового состава литого борсодержащего сплава // Литье и металлургия. 2005. **33**. № 1. С. 96–99.
- Лопатин С.И., Столярова В.Л., Тюрина Н.Г., Тюрина З.Г. Термодинамические свойства расплавов систем SrO-B₂O₃ и BaO-B₂ // ЖО. 2006. 76. № 11. С. 1761–1767.

259

- Протодьяконов М.М., Тедер Р.И. Методика рационального планирования эксперимента. М.: "Наука", 1970.
- Малых А.Е., Данилова В.И. Об историческом процессе развития теории латинских квадратов и некоторых их приложениях // Вестник Пермского университета. 2010. № 4. С. 95–104.
- Беляев С.В., Малышев В.П. Пути развития вероятностно-детерминированного планирования эксперимента // В сб. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана: Алматы. 2008. 9. С. 599–633.
- Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes // Steel in Translation. 2018. 48. № 9. P. 573–577.

ANALYSIS OF CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN THE BaO-B2O3-C SYSTEM

A. A. Akberdin¹, A. S. Kim¹, R. B. Sultangaziev²

¹Chemical and Metallurgical Institute named after J. Abishev, Karaganda, Kazakhstan ²Karaganda state technical University, Karaganda, Kazakhstan

A complete thermodynamic analysis of chemical transformations in the $BaO-B_2O_3-C$ system in the temperature range 1400-3000 K was performed using the "Terra" software package. It has been established that even before the reduction process begins, the products of interaction between boron and barium oxides are barium ortho- $Ba_3B_2O_6$ and barium metaborate BaB_2O_4 with crystallization temperatures of 1656 and 1378 K, respectively. Carbon reduction of a mixture of oxides with a high $(90BaO + 10B_2O_3)$ and low $(35BaO + 65B_2O_3)$ content of barium oxide was studied. It was found that in all cases the interaction products can be carbide BaC_2 and barium hexaboride BaB_6 , as well as boron carbide B_4C . When processing a mixture rich in barium oxide, barium carbide BaC2 prevails in the smelting products, while barium hexaboride prevails in the boron oxide-rich mixture. The formation of barium borates complicates the recovery process due to the reduced activity of BaO and B_2O_3 in them. As strong basic (BaO) and acidic (B_2O_3) oxides, they form strong compounds. The temperature of the beginning of barium reduction to BaC₂ from BaO is 1500 K, and from $Ba_3B_2O_6$ -2200 K. Joint recovery of barium and of boron is derived from the borate of barium with the formation of BaB₆. In both mixtures, the appearance of barium hexaboride in the melting products is recorded at 2300 K. The presence of BaB₆ in the condensed phase indicates the possibility of producing a complex Ferroalloy that simultaneously contains boron and barium, known as effective alloying and modifying elements. Numerical simulation of the technology uses the method of mathematical planning of the experiment. The equations of dependence of the number of formed phases on the flow rate of BaO, B_2O_3 and temperature are obtained. The entire range of oxide compositions was studied in accordance with the state diagram of the $BaO-B_2O_3$ system. The equations allow you to select the temperature and charge conditions of melting to obtain the required compositions of condensed phases. The results of numerical experiments obtained in this work can be applied to the production of borbarium alloys and the synthesis of high-temperature materials based on BaB₆, BaC₂ and B₄C.

Keywords: boron, barium, alloy, modeling, phase, barium carbide, barium hexaboride, approximating equations, coefficient of determination

REFERENCES

- 1. Belov G.V. Termodinamicheskoe modelirovanie: metody, algoritmy, programmy [Thermodynamic modeling: methods, algorithms, programs]. M.: Nauchnyj mir, 2002. [In Russian].
- Vatolin N.A. Termodinamicheskoe modelirovanie v vysokotemperaturnyh neorganicheskih sistemah [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgiya. 1994. [In Russian].
- Cymbal V.P. Matematicheskoe modelirovanie slozhnyh sistem v metallurgii: Uchebnik dlya vuzov [Mathematical modeling of complex systems in metallurgy]. M.: Izd. Ob"ed. "Rossijskie universitety": Kuzbassvuzizdat – ASTSH. 2006. [In Russian].
- Udalov Yu.P. Primenenie programmyh kompleksov vychislitel'noj i geometricheskoj termodinamiki v proektirovanii tekhnologicheskih processov neorganicheskih veshchestv [Application of

software systems for computational and geometric thermodynamics in the design of technological processes of inorganic substances]. SPb.: SPbGTI(TU). 2012. [In Russian].

- 5. Trusov B.G. Modelirovanie himicheskih i fazovyh ravnovesij pri vysokih temperaturah (ASTRA.4). Versiya 1.06 [Modeling of chemical and phase equilibria at high temperatures (ASTRA.4). version 1.06]. M.: MVTU after Bauman, 1991. [In Russian].
- 6. Tyushnyakov S.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye vosstanovleniya tsinka medeplavil'nogo shlaka [Thermodynamic modeling of zinc reduction in copper-smelting slag] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2015. **43**. № 9. P. 108–115. [In Russian].
- Moiseev G.K., Vyatkin N.A., Barbin N.M. Primenenie termodinamicheskogo modelirovaniya dlya izucheniya vzaimodejstvij s uchastiem ionnyh rasplavov [Application of thermodynamic modeling to study interactions involving ionic melts]. CHelyabinsk: Iz-vo YUUrGU. 2002. [In Russian].
- 8. Dayneko Ye.B. Prognoznye termodinamicheskie raschety veroyatnosti tverdofazovyh reakcij pri termoobrabotke mass elektrofarfora [Predictive thermodynamic calculations of the probability of solid-phase reactions during heat treatment of electro-porcelain masses] // Visnik NTU "HPI". Seriya: Himiya, himichna tekhnologiya ta ekologiya. 2013. № 47(1020). P. 38–44. [In Ukr.].
- 9. Goncharov O. Yu. Termodinamicheskoe modelirovanie vysokotemperaturnogo okisleniya splavov sistemy Fe–Cr na vozduhe [Thermodynamic modeling of high-temperature oxidation of alloys of the Fe–Cr system in air] // Neorganicheskiye materialy. 2004. **40**. № 12. P. 1–7. [In Russian].
- 10. Tyushnyakov S.N. Termodinamicheskoe modelirovanie fazoobrazovaniya pri ohlazhdenii cinksoderzhashchego medeplavil'nogo shlaka [Thermodynamic modeling of phase formation during cooling of zinc-containing copper smelting slag] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2015. **43**. № 9. P. 102–107. [In Russian].
- 11. Marshuk L.A., Zhuchkov V.I., Shunyaev K.Yu., Lisin V.L., Maltsev Yu.B. Termodinamicheskoe modelirovanie processa vyplavki splava Fe–Si–Al [Thermodynamic modeling of the smelting process of the Fe–Si–Al alloy] // Rasplavy. 2003. № 6. P. 63–68. [In Russian].
- 12. Zhuchkov V.I., Lukin S.V. Tekhnologiya ferrosplavov so shchelochnozemel'nymi metallami [Ferroalloy technology with alkaline earth metals]. M.: Metallurgiya, 1990. [In Russian].
- 13. Ryabchikov I.V., Grigor'ev Yu.V. Termodinamicheskij analiz processov vzaimodejstviya sul'fatov magniya i shchelochnozemel'nyh metallov s uglerodom [Thermodynamic analysis of the processes of interaction of magnesium sulfates and alkaline earth metals with carbon] // Tr. XIII mezhd. nauch. konf. "Sovremennye problemy elektrometallurgii stali": 2007. P. 61–65. [In Russian].
- 14. Trusov B.G. Programmnaya sistema TERRA dlya modelirovaniya fazovyh i himicheskih ravnovesij pri vysokih temperaturah [TERRA software system for modeling phase and chemical equilibria at high temperatures.] // III mezhd. simpozium "Gorenie i plazmohimiya". Almaty: Kazak. universiteti, 2005. P. 52–57. [In Russian].
- Rybenko I.A., Nokhrina O.I., Rozhikhina I.D., Golodova M.A., Tsymbal V.P. Razrabotka resursosberegayushchikh tekhnologiy pryamogo legirovaniya stali na osnove metodov termodinamicheskogo modelirovaniya protsessov vosstanovleniya metallov v elementarnykh sistemakh [Development of resource-saving technologies for direct alloying of steel based on the methods of thermodynamic modeling of metal reduction processes in elementary systems] // Izv. vuzov. Ch.M.: 2017.
 N№ 2. P. 91–98. [In Russian].
- 16. Akberdin A.A., Karbayev M.M. Khimicheskiye prevrashcheniya pri karbotermicheskom vosstanovlenii bora i bariya iz oksidov [Chemical transformations during carbothermal reduction of boron and barium from oxides] // Izv. vuzov. Ch.M.: 2019. 62. № 11. P. 846–851. [In Russian].
- 17. Nevar N.F., Fasevich Yu.N. Termodinamicheskoye modelirovaniye ravnovesnogo fazovogo sostava litogo borsoderzhashchego splava. [Thermodynamic modeling of the equilibrium phase composition of a cast boron-containing alloy] // Lit'yo i metallurgiya. 2005. 1. № 33. P. 96–99. [In Russian].
- Lopatin S.I., Stolyarova V.L., Tyurina N.G., Tyurina Z.G. Termodinamicheskie svojstva rasplavov sistem SrO-B₂O₃ i BaO-B₂O₃. [Thermodynamic properties of melts of the SrO-B₂O₃ and BaO-B₂O₃ systems] // ZHO. 2006. 76. P. 1761–1767. [In Russian].
- 19. Protod'yakonov M.M., Teder R.I. Metodika racional'nogo planirovaniya eksperimenta [Rational experiment planning technique]. M.: "Nauka", 1970. [In Russian].
- 20. Malyh A.E., Danilova V.I. Ob istoricheskom processe razvitiya teorii latinskih kvadratov i nekotoryh ih prilozheniyah [On the historical development of the theory of Latin squares and some of their applications] // Vestnik Permskogo universiteta. 2010. P. 95–104. [In Russian].
- Belyaev S.V., Malyshev V.P. Puti razvitiya veroyatnostno-determinirovannogo planirovaniya eksperimenta [Ways of development of probabilistic-deterministic planning of the experiment] // V sb. Kompleksnaya pererabotka mineral'nogo syr'ya Kazakhstana: Almaty. 2008. 9. P. 599–633. [In Russian].
- Akberdin A.A., Kim A.S., Sultangaziev R.B. Experiment Planning in the Simulation of Industrial Processes // Steel in Translation. 2018. 48. № 9. P. 573–577.

УДК 544.654.2

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТОДОМ ЦИКЛИЧЕСКОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ

© 2021 г. О. В. Гришенкова^{*a*}, *, А. В. Косов^{*a*}, О. Л. Семерикова^{*a*}, В. А. Исаев^{*a*}, Ю. П. Зайков^{*a*}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: o.grishenkova@ihte.uran.ru. olagris@mail.ru

> Поступила в редакцию 04.01.2021 г. После доработки 16.01.2021 г. Принята к публикации 29.01.2021 г.

Рассмотрена проблема изучения начальных стадий электрохимического фазообразования методом циклической вольтамперометрии. Выведены аналитические выражения для шиклических вольтамперограмм и размеров независимых зародышей новой фазы, образующихся на индифферентном электроде в условиях линейной развертки потенциала, для случаев мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Установлено, что полученные функции тока от перенапряжения для указанных предельных случаев нуклеации имеют разную зависимость от скорости развертки. Приведены результаты численного моделирования. Продемонстрировано, что логарифмические зависимости максимального и минимального токов от скорости развертки имеют наклон -1/2, если зародыши появляются в узком временном интервале задолго до реверса, их количество не меняется при изменении скорости развертки и рост происходит в условиях диффузионного контроля. При образовании зародышей до и после реверса и уменьшении их количества с увеличением скорости развертки наклон подобных зависимостей равен –3/2. Возможность использования предложенных критериев для интерпретации экспериментальных циклических вольтамперограмм проанализирована и подтверждена на примере модельной системы расплав KNO₃-NaNO₃-AgNO₃/ иридиевая подложка/серебро. Показано, что в этой системе при низких концентрациях осаждаемых ионов, обеспечивающих диффузионный контроль процесса, в зависимости от других условий эксперимента может реализоваться как мгновенная, так и прогрессирующая нуклеация.

Ключевые слова: циклическая вольтамперограмма, скорость развертки, нуклеация, рост, диффузия, серебро, нитратный расплав

DOI: 10.31857/S0235010621030063

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследований механизма и кинетики процессов электрохимической нуклеации и роста связана как с развитием фундаментальных представлений о закономерностях фазообразования, так и с разработкой новых технологий получения наноматериалов [1–5].

Следует отметить, что в большинстве экспериментальных работ выводы о механизмах начальных стадий электрокристаллизации основаны на анализе потенциостатических транзиентов плотности тока в рамках общепринятых моделей [6, 7] и данных электронной микроскопии. Вследствие допущений, связанных с учетом взаимного влияния растущих зародышей новой фазы, зачастую обнаруживаются значительные расхождения результатов, полученных при интерпретации транзиентов, с прямыми наблюдениями роста зародышей или кластеров на поверхности электрода [2, 8]. Поэтому остается потребность в развитии других методов исследования процессов нуклеации/роста [1, 2].

Метод циклической вольтамперометрии обычно используется только качественно, для подтверждения гипотезы о наличии стадии нуклеации/роста, т.к. теория этого метода для начальных стадий электрокристаллизации пока недостаточно разработана. В работе [9] впервые была описана и математически обоснована типичная форма циклической вольтамперограммы (ЦВА) для случая образования и роста на электроде невзаимодействующих трехмерных зародышей новой фазы: петля тока (нуклеационная петля) в катодной области и пик, связанный с растворением осажденного вещества, в анодной. Подобные результаты были получены в работах [10–16] с использованием других численных и аналитических методов. Адекватность наших моделей для нуклеации и диффузионно-контролируемого роста единичных зародышей [12, 15] была подтверждена сравнением теоретических зависимостей с экспериментальными ЦВА, полученными при использовании нано- и микроэлектродов [15, 17].

В настоящей работе исследованы зависимости ЦВА от скорости развертки при мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом, проанализированы экспериментальные ЦВА в модельной системе, оценена возможность использования предложенных критериев для определения механизма нуклеации.

ТЕОРИЯ

В методе циклической вольтамперометрии временная зависимость перенапряжения η(*t*) различна для развертки в прямом и обратном направлении и имеет вид:

$$\eta = vt, \quad 0 \le t < t_{\lambda},\tag{1}$$

$$\eta = \nu(2t_{\lambda} - t), \quad t \ge t_{\lambda} \tag{2}$$

(катодные перенапряжения и токи в этой работе считаем положительными). Здесь v -скорость развертки, $\mathbf{B} \cdot \mathbf{c}^{-1}$; t_{λ} – время реверса, с.

Предположим, что в ходе развертки потенциала на поверхности индифферентного электрода при $t = t_0$ ($\eta = \eta_0$) одновременно образовались N независимых полусферических зародышей. Если рост зародышей происходит в условиях диффузионного контроля, то пренебрегая начальным радиусом зародышей ($r(t_0) = 0$), можем записать для их размера [12]

$$r = (2c_0 \upsilon D / f \upsilon)^{1/2} (A - A_0)^{1/2}$$
(3)

с учетом (1) и

$$r = (2c_0 \upsilon D / f \upsilon)^{1/2} (2A_{\lambda} - A_0 - A)^{1/2}$$
(4)

с учетом (2), где D – коэффициент диффузии, см² · с⁻¹; c_0 – концентрация осаждаемых ионов в объеме электролита, см⁻³; v – объем одного атома новой фазы, см³; f = ze/kT; z – валентность осаждаемых ионов; e – элементарный электрический заряд, Кл; k – постоянная Больцмана, Дж · K⁻¹; T – температура, К; $A = f\eta + \exp(-f\eta)$; $A_0 = f\eta_0 + \exp(-f\eta_0)$; $A_{\lambda} = f\eta_{\lambda} + \exp(-f\eta_{\lambda})$.

Зная размеры зародышей и плотность тока роста [18, 19]

$$i_{\rm g} = zec_0 D[1 - \exp(-f\eta)]/r, \tag{5}$$

Текущее время	Время образования зародышей	Уравнение	
$t < t_{\lambda}$	$t_0 < t_\lambda$	$I(\eta) = Lv^{-3/2} \int_{0}^{\eta} [A(\eta) - A_0(\xi)]^{1/2} \exp(-K_2/\xi^2) d\xi$	(11)
$t \ge t_{\lambda}$	$t_0 < t_\lambda$	$I(\eta) = Lv^{-3/2} \int_{0}^{\eta} [2A_{\lambda} - A_{0}(\xi) - A(\eta)]^{1/2} \exp(-K_{2}/\xi^{2}) d\xi$	(12)
$t < t_{\lambda}$	$t_0 \ge t_\lambda$	$I(\eta) = 0$	(13)
$t \geq t_{\lambda}$	$t_0 \ge t_\lambda$	$I(\eta) = Lv^{-3/2} \int_{0}^{\eta} \left[A_0(\xi) - A(\eta) \right]^{1/2} \exp(-K_2/\xi^2) d\xi$	(14)
Любое	Любое	$L = \pi z e (2Dc_0)^{3/2} (v/f)^{1/2} s K_1 [1 - \exp(-f\eta)]$	(15)

Таблица 1. Уравнения для расчета результирующей зависимости тока от перенапряжения в случае прогрессирующей нуклеации и диффузионно-контролируемого роста

можно рассчитать суммарный ток

$$I = 2\pi r^2 i_{\rm s} N. \tag{6}$$

Из (3)–(6) легко получить уравнения, описывающие зависимости тока от перенапряжения при прямой и обратной развертке, соответственно:

$$I = \pi z e N (2c_0 D)^{3/2} (\nu / f \nu)^{1/2} (A - A_0)^{1/2} [1 - \exp(-f \eta)],$$
(7)

$$I = \pi z e N (2c_0 D)^{3/2} (\nu/f\nu)^{1/2} (2A_\lambda - A_0 - A)^{1/2} [1 - \exp(-f\eta)].$$
(8)

Из уравнений (7) и (8) следует, что при одновременном образовании зародышей и диффузионном контроле роста ток обратно пропорционален корню квадратному из скорости развертки.

Теперь допустим, что зародыши образуются постепенно и скорость их появления описывается уравнением Фольмера:

$$J(t) = sK_1 \exp(-K_2/\eta^2),$$
 (9)

где *s* – площадь электрода, см²; K_1 (см⁻² · с⁻¹) и K_2 (В²) – константы нуклеации. Поскольку при прогрессирующей нуклеации зародыши также могут образовываться как до, так и после реверса, то вклад каждого из них в общий ток [19]

$$I(t) = \int_{0}^{t} J(\tau) I_{g}(\tau, t) d\tau$$
(10)

будет зависеть от времен его появления и растворения. Здесь τ – время появления зародыша, с; $I_g(\tau, t)$ – ток роста, A, в момент времени t для зародыша, образовавшегося в момент времени τ . В зависимости от сочетания текущего времени и времени образования зародышей возможны несколько вариантов, которые перечислены в табл. 1. При выводе этих уравнений были использованы формулы (7)–(10), замена переменных (переход от $\tau \kappa \xi$) была осуществлена с учетом (1) и (2).

Размеры зародышей, образовавшихся до реверса, можно рассчитать по уравнениям (3) и (4), но с учетом разных значений A_0 для появившихся при разных η_0 . Если же зародыши сформировались после реверса и $t \ge t_{\lambda}$, то

$$r = (2c_0 \upsilon D / f \upsilon)^{1/2} (A_0 - A)^{1/2}.$$
 (16)

Уравнения (11)–(14) демонстрируют, что в случае прогрессирующей нуклеации и диффузионно-контролируемого роста ток обратно пропорционален скорости развертки в степени 3/2.

ЭКСПЕРИМЕНТ

В качестве объекта для исследования процессов нуклеации/роста в условиях циклической развертки потенциала была выбрана система нитратный расплав/иридиевая подложка/Ag, т.к. это обычный модельный объект для изучения начальных стадий электрохимического фазообразования с минимумом побочных процессов [20]. Электролит KNO₃–NaNO₃ (1:1) – AgNO₃ был приготовлен из химически чистых индивидуальных солей (Вектон, Россия). Контейнером для расплава служила кварцевая пробирка. В качестве рабочего электрода использовали торцевой микроэлектрод, представляющий собой иридиевую проволоку диаметром 0.1 мм, заплавленную в тугоплавкое стекло. Поверхность рабочего электрода полировали алмазными пастами и промывали этанолом. Для первой серии экспериментов электрод полировали до зеркального блеска (с алмазными пастами до зернистости 1/0), для второй – менее тщательно (с пастами до зернистости 3/2). Серебряная проволока диаметром 1 мм служила анодом и электродом сравнения. Эксперименты были выполнены при 523 К на воздухе.

Электрохимические измерения проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGStat 302N (Metrohm, Netherlands) с программным обеспечением Nova 1.9. Для растворения осадка и поддержания стабильного состояния рабочего электрода перед записью каждой ЦВА применяли процедуру анодной обработки в течение 3 мин при анодном потенциале [5] мВ. При одной и той же скорости развертки регистрировали несколько (до десяти) ЦВА. При записи одной из этих кривых развертку потенциала останавливали при $t = 2t_{\lambda}$, электрод вынимали из расплава, отмывали дистиллированной водой и анализировали количество зародышей, образовавшихся в катодном полуцикле, с помощью оптического микроскопа Altami Met 1C (Altami, Poccuя) или электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, CR).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Серии рассчитанных ЦВА приведены на рис. 1*a*, 1*b*. При моделировании использовали уравнения (1), (2), а также (7), (8) для мгновенной нуклеации и (11)–(15) – для прогрессирующей. Расчеты выполняли при следующих значениях параметров: $T = 523 \text{ K}, z = 1, \upsilon = 1.7 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3, D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{c}^{-1}, c_0 = 6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}, s = 7.85 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2, \Delta t = 2 \cdot 10^{-3} \text{ с}, \eta_{\lambda} = 50 \text{ мВ. Кривые, приведенные на рис. 1$ *a* $, получены при <math>\eta_0 = 5 \text{ мВ } \text{и}$ N = 1, а на рис. 1*b* – при $K_1 = 10^7 \text{ см}^{-2} \cdot \text{c}^{-1}$ и $K_2 = 10^{-2} \text{ B}^2$. Скорость развертки варьировали от 5 до 20 мВ · c^{-1}.

Можно видеть, что форма ЦВА существенно отличается для разных типов нуклеации (рис. 1a, 1a). Тем не менее, во всех случаях в катодной области можно наблюдать нуклеационную петлю, а в анодной — пик, связанный с растворением образовавшихся в катодном полуцикле зародышей. Как показывает анализ полученных результатов, формирование нуклеационной петли, характеризующейся более высоким значением тока после реверса по сравнению с током до реверса при одном и том же перенапряжении, связано с увеличением поверхности осадка. Факторы, способствующие росту площади осадка, приводят к расширению петли и увеличению максимального значения тока. В частности, снижение скорости развертки при одном и том же потенциале реверса приводит к удлинению периодов нуклеации и роста и, как следствие, к увеличению электроактивной площади невзаимодействующих зародышей и тока. Если это



Рис. 1. Рассчитанные серии ЦВА для мгновенной (*a*) и прогрессирующей (*в*) нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Зависимости максимального и минимального токов от скорости развертки в степени -1/2 при мгновенной нуклеации (*б*) и -3/2 при прогрессирующей (*г*). Скорость развертки v, мВ · c⁻¹: I - 5, 2 - 10, 3 - 15, 4 - 20. Количество зародышей, образовавшихся в катодном процессе при прогрессирующей нуклеации: I - 26, 2 - 13, 3 - 8, 4 - 6. Катодные токи и перенапряжения считали положительными в этой работе.

условие перестанет выполняться, например, в результате перекрытия зародышей, то петля исчезнет.

На рис. 16, 1г приведены зависимости пиков катодного и анодного тока (I_p) от $v^{-1/2}$ при мгновенной нуклеации и $v^{-3/2}$ при прогрессирующей. На рис. 2 эти зависимости представлены в логарифмической форме. Эти рисунки наглядно демонстрируют результаты, полученные при теоретическом анализе процессов нуклеации и роста: наклон прямых в координатах $\ln I_p$ — $\ln v$ может служить диагностическим критерием для определения типа нуклеации и подтверждением гипотезы о диффузионном контроле роста.

Несмотря на то, что осуществление на практике рассмотренных здесь предельных случаев нуклеации (одновременное образование всех зародышей или их появление по какому-либо заданному закону) маловероятно, предложенные критерии, безусловно, будут полезны для получения информации о механизме начальных стадий электро-кристаллизации, наряду с данными других методов [6–8, 21–23]. Например, если в ис-



Рис. 2. Логарифмические зависимости максимального и минимального токов от скорости развертки с наклонами -1/2 (\bigcirc , \triangle) и -3/2 (\blacklozenge , \blacktriangle) (для данных рис. 1).

следуемом интервале скоростей развертки все зародыши появляются в короткий промежуток времени задолго до реверса и их количество практически не меняется при варьировании v, а рост контролируется диффузией, то наклон $\ln I_p$ — $\ln v$ будет близок к -1/2. Этот случай может реализоваться при нуклеации на фиксированном числе активных центров (дефектов) подложки в электролите с низкой концентрацией осаждаемых ионов. Если зародыши появляются постепенно, как до, так и после реверса и их количество зависит от скорости развертки, то при диффузионном контроле роста наклон вышеупомянутых зависимостей будет близок к -3/2.

Возможность использования предложенных критериев для анализа экспериментальных ЦВА была исследована нами при электроосаждении/электрорастворении зародышей серебра на иридиевых электродах с разной подготовкой поверхности из нитратного расплава на основе KNO₃—NaNO₃ (1 : 1) с добавками AgNO₃.

На рис. За приведена типичная серия экспериментальных ЦВА, полученных в расплаве с концентрацией осаждаемых ионов $c_0 = 2.45 \cdot 10^{20}$ см⁻³ в интервале скоростей развертки от 0.8 до 8.4 мВ \cdot с⁻¹ на тщательно отполированном иридиевом электроде. Общий вид этих кривых подобен представленному на рис. 1а. Прямолинейность зависимостей $I_p - v^{-1/2}$ (рис. 36) и наклон прямых в координатах $\ln I_p - \ln v$ (рис. 36), равный 0.518 для катодных пиков и 0.438 для анодных, свидетельствуют в пользу механизма мгновенной нуклеации и диффузионно-контролируемого роста. Микроскопические исследования поверхности электрода с зародышами, образовавшимися в катодном полуцикле при тех же V, показали, что в этих условиях формируются 3 или 4 близких по размеру кристалла серебра неправильной формы, расположение которых мало меняется в разных опытах. На рис. Зг приведено сравнение экспериментальной кривой с рассчитанной по уравнениям (1), (2), (7) и (8) при T = 523 K, z = 1, $v = 1.7 \cdot 10^{-23}$ см³, $v = 2.3 \text{ MB} \cdot \text{c}^{-1}, \eta_0 = 5 \text{ MB}, \eta_\lambda = 30 \text{ MB}, c_0 = 2.45 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}, D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{c}^{-1}, N = 3.$ Катодные части ЦВА практически совпадают, расхождения в анодной области могут быть связаны с явлениями пассивации, не полусферической формой зародышей, некоторым различием в их размерах и другими неучтенными в модели факторами [24, 25].



Рис. 3. Серия экспериментальных ЦВА (*a*), полученных в расплаве KNO_3 —Na NO_3 —Ag NO_3 ($c_0 = 2.45 \cdot 10^{20}$ см⁻³) на тщательно отполированном иридиевом электроде при скорости развертки v, м $B \cdot c^{-1}$: I - 0.8, 2 - 1.6, 3 - 2.3, 4 - 8.4. Зависимости пиков тока от скорости развертки в степени -1/2 (*b*) и в логарифмической форме (*b*). Сравнение экспериментальной и расчетной ЦВА при v = $2.3 \text{ мB} \cdot c^{-1}$ (*c*). Параметры расчета указаны в тексте.

На рис. 4*а* представлена типичная серия экспериментальных ЦВА, зарегистрированных в расплаве с концентрацией осаждаемых ионов $c_0 = 1.1 \cdot 10^{19}$ см⁻³ в интервале скоростей развертки от 2.4 до 3.7 мВ · с⁻¹ на слабо отполированном иридиевом электроде. Увеличение катодного тока после реверса в данном случае более выражено, что может объясняться появлением зародышей как до, так и после реверса. Прямолинейность зависимостей $I_p - v^{-3/2}$ (рис. 4*6*) и наклон прямых в координатах $\ln I_p - \ln v$ (рис. 4*6*), равный 1.5 для катодных пиков и 1.4 для анодных (средние значения, полученные с учетом шести ЦВА, записанных при каждой скорости развертки), также указывают на прогрессирующую нуклеацию с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Микроскопические наблюдения подтвердили существенную разницу в размерах кластеров серебра и уменьшение количества зародышей при увеличении скорости развертки. Общее количество зародышей увеличилось по сравнению с тщательно отполированным электродом. На рис. 4*г* одна из экспериментальных ЦВА с рис. 4*a* сопоставлена с рассчитанной по уравнениям (1), (2), (11)–(15) при *T* = 523 K, *z* = 1, v =



Рис. 4. Серия экспериментальных ЦВА (*a*), полученных в расплаве KNO_3 – NaNO_3 – AgNO_3 ($c_0 = 1.1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) на слабо отполированном иридиевом электроде при скорости развертки v, мВ · c⁻¹: I - 2.4, 2 - 2.8, 3 - 3.7. Зависимости пиков тока от скорости развертки в степени -3/2 (*b*) и в логарифмической форме (*e*). Сравнение экспериментальной и расчетной кривой при v = $3.8 \text{ MB} \cdot \text{c}^{-1}$ (*e*). Параметры расчета указаны в тексте.

= $1.7 \cdot 10^{-23}$ см³, v = 3.7 мВ · с⁻¹, η_{λ} = 20 мВ, c_0 = $1.1 \cdot 10^{19}$ см⁻³, D = $2 \cdot 10^{-5}$ см² · с⁻¹. При расчетах зародыши вводили небольшими группами в точках, отмеченных на кривой, ориентируясь на количество и размеры наиболее крупных кластеров серебра по данным электронной микроскопии. Стоит отметить хорошее совпадение экспериментальной и рассчитанной ЦВА. Приведенные примеры подтверждают возможность использования предложенных критериев для определения механизма процесса.

выводы

Рассмотрена задача об образовании и диффузионно-контролируемом росте невзаимодействующих зародышей новой фазы на поверхности индифферентного электрода при циклической развертке потенциала. Получены аналитические выражения для циклических вольтамперограмм и размеров зародышей при мгновенной и прогрессирующей нуклеации с последующим диффузионно-контролируемым ростом. Проведено численное моделирование зависимостей тока от перенапряжения с использованием выведенных уравнений. Показано, что в случае мгновенной нуклеации токи пропорциональны скорости развертки в степени –1/2, а при прогрессирующей – в степени –3/2. Соответствующие наклоны логарифмических зависимостей максимального и минимального токов от скорости развертки могут служить диагностическими критериями для вышеуказанных механизмов нуклеации/роста. Обсуждены причины формирования нуклеационных петель. Возможности применения предложенных критериев на практике продемонстрированы на примере анализа экспериментальных серий циклических вольтамперограмм, зарегистрированных в ходе электроосаждения/электрорастворения серебра на иридиевом электроде в расплаве KNO₃–NaNO₃–AgNO₃.

Исследование выполнено (частично) с использованием оборудования ЦКП "Состав вещества" (ИВТЭ УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Milchev A. Electrochemical formation and growth of a new phase: what to do next? // J. Solid State Electrochem. 2020. 24. P. 2143–2144.
- Tsakova V. Theory of electrochemical nucleation and growth revisited? // J. Solid State Electrochem. 2020. 24. P. 2183–2185.
- Milchev A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces // Russ. J. Electrochem. 2008. 44. P. 619–645.
- 4. Staikov G., Milchev A. The Impact of Electrocrystallization on Nanotechnology. In: Staikov G. (Ed.), Electrocrystallization in Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 1–29.
- Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. 3. P. 356–408.
- Scharifker B.R., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // Electrochim. Acta. 1983. 28. P. 879–889.
- Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // J. Electroanal. Chem. 1984. 177. P. 13–23.
- Ustarroz J., Ke X., Hubin A., Bals S., Terryn H. New insights into the early new insights into the early stages of nanoparticle electrodeposition // J Phys. Chem. C. 2012. 116. P. 2322–2329.
- Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // J. Electroanal. Chem. 1983. 159. P. 267–285.
- Pritzker M.D. Voltammetric response for the diffusion controlled electrodeposition onto growing hemispherical nuclei // J. Electroanal. Chem. 1988. 243. P. 57–80.
- Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // J. Electroanal. Chem. 1990. 283. P. 35–51.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster // J. Solid State Electrochem. 2017. 21. P. 787–791.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theoretical modeling of electrochemical nucleation and growth of a single metal nanocluster on a nanoelectrode // RSC Adv. 2020. 10. P. 6979–6984.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // J. Solid State Electrochem. 2018. 22. P. 2775–2778.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts // Russian Metallurgy (Metally). 2017. 2017. P. 146–151.
- Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Isaev V.A. Computer simulation of the initial stages of electrocrystallization during cyclic potential sweep // Russian Metallurgy (Metally). 2020. 2020. P. 107– 111.
- Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes // Chem. Sci. 2012. 3. P. 3307–3314.
- Hills G.J., Schiffrin D.J., Thompson J. Electrochemical nucleation from molten salts I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates // Electrochim. Acta. 1974. 19. P. 657–670.
- 19. Исаев В.А. Электрохимическое фазообразование. Екатеринбург: УрО РАН, 2007.
- 20. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
- Milchev A., Montenegro M.I. A galvanostatic study of electrochemical nucleation // J. Electroanal. Chem. 1992. 333. P. 93–102.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control // J. Solid State Electrochem. 2013. 17. P. 1505–1508.

- Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic phase formation // J. Solid State Electrochem. 2014. 18. P. 2383–2386.
- Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Kiryuhina T.Yu., Galperin A.L., Stozhko N.Yu., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R. Silver nanoparticles electrooxidation: theory and experiment // J. Solid State Electrochem. 2012. 16. P. 2365–2372.
- Saltykova N.A., Kosikhin L.T., Chebykin V.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Semerikova O.L. Electrolytic nucleation and growth of silver crystals in silver nitrate melts containing oxidants // Russ. J. Electrochem. 2010. 46. P. 263–271.

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL STUDY OF THE INITIAL STAGES OF ELECTROCRYSTALLIZATION USING CYCLIC VOLTAMMETRY

O. V. Grishenkova¹, A. V. Kosov¹, O. L. Semerikova¹, V. A. Isaev¹, Yu. P. Zaikov¹

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

The problem of studying the initial stages of electrochemical phase formation by means of cyclic voltammetry was considered. Analytical expressions were derived for cyclic voltammograms and sizes of independent new-phase nuclei formed on an indifferent electrode under linear potential sweep conditions for cases of instantaneous and progressive nucleation with diffusion-controlled growth. It was found that the functions of the current on the overpotential depend differently on the scan rate in the considered limiting cases of nucleation. The results of the numerical simulation were presented. It was demonstrated that if nuclei appear in a narrow time interval long before the reversal point, their number does not change with a change in the scan rate and growth occurs under diffusion control, then the logarithmic dependences of the maximum and minimum currents on the scan rate have the slope of -1/2. The slope of such dependences is -3/2 if nuclei are formed before and after the reversal point and their number decreases with an increase in the scan rate. The results obtained in the model system KNO₃-NaNO₃-AgNO₃ melt/iridium substrate/silver confirmed the possibility of using the proposed criteria for interpreting experimental cyclic voltammograms. It was detected that at low concentrations of depositing ions, which provide diffusion control of the process, both instantaneous and progressive nucleation can be realized in this system, depending on other experimental conditions.

Keywords: cyclic voltammogram, scan rate, nucleation, growth, diffusion, silver, nitrate melt

REFERENCES

- 1. Milchev A. Electrochemical formation and growth of a new phase: what to do next? // J. Solid State Electrochem. 2020. 24. P. 2143–2144.
- Tsakova V. Theory of electrochemical nucleation and growth revisited? // J. Solid State Electrochem. 2020. 24. P. 2183–2185.
- Milchev A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces // Russ. J. Electrochem. 2008. 44. P. 619–645.
- 4. Staikov G., Milchev A. The Impact of Electrocrystallization on Nanotechnology. In: Staikov G. (Ed.), Electrocrystallization in Nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH, 2007. P. 1–29.
- Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C., D'Urzo L. A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition // Int. J. Electrochem. Sci. 2008. 3. P. 356–408.
- Scharifker B.R., Hills G.J. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation // Electrochim. Acta. 1983. 28. P. 879–889.
- Scharifker B.R., Mostany J. Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site // J. Electroanal. Chem. 1984. 177. P. 13–23.
- Ustarroz J., Ke X., Hubin A., Bals S., Terryn H. New insights into the early new insights into the early stages of nanoparticle electrodeposition // J Phys. Chem. C. 2012. 116. P. 2322–2329.
- Fletcher S., Halliday C.S., Gates D., Westcott M., Lwin T., Nelson G. The response of some nucleation/growth processes to triangular scans of potential // J. Electroanal. Chem. 1983. 159. P. 267–285.
- Pritzker M.D. Voltammetric response for the diffusion controlled electrodeposition onto growing hemispherical nuclei // J. Electroanal. Chem. 1988. 243. P. 57–80.

- Mirkin M.V., Nilov A.P. Three-dimensional nucleation and growth under controlled potential // J. Electroanal. Chem. 1990. 283. P. 35–51.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. On the theory of cyclic voltammetry for formation and growth of single metal cluster // J. Solid State Electrochem. 2017. 21. P. 787–791.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theoretical modeling of electrochemical nucleation and growth of a single metal nanocluster on a nanoelectrode // RSC Adv. 2020. 10. P. 6979–6984.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P. Theory of cyclic voltammetry for electrochemical nucleation and growth // J. Solid State Electrochem. 2018. 22. P. 2775–2778.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V., Kosov A.V., Semerikova O.L., Zaykov Yu.P. Simulation of the potentiodynamic and galvanostatic phase formation in the melts // Russian Metallurgy (Metally). 2017. 2017. P. 146–151.
- Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Isaev V.A. Computer simulation of the initial stages of electrocrystallization during cyclic potential sweep // Russian Metallurgy (Metally). 2020. 2020. P. 107– 111.
- Velmurugan J., Noël J.-M., Nogala W., Mirkin M.V. Nucleation and growth of metal on nanoelectrodes // Chem. Sci. 2012. 3. P. 3307–3314.
- Hills G.J., Schiffrin D.J., Thompson J. Electrochemical nucleation from molten salts I. Diffusion controlled electrodeposition of silver from alkali molten nitrates // Electrochim. Acta. 1974. 19. P. 657–670.
- Isaev V.A. Elektrokhimicheskoye fazoobrazovaniye [Electrochemical phase formation]. Ekaterinburg: UB RAS, 2007. [In Russian].
- Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. (in Russian).
- Milchev A., Montenegro M.I. A galvanostatic study of electrochemical nucleation // J. Electroanal. Chem. 1992. 333. P. 93–102.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic nucleation and growth under diffusion control // J. Solid State Electrochem. 2013. 17. P. 1505–1508.
- Isaev V.A., Grishenkova O.V. Galvanostatic phase formation // J. Solid State Electrochem. 2014. 18. P. 2383–2386.
- Brainina Kh.Z., Galperin L.G., Kiryuhina T.Yu., Galperin A.L., Stozhko N.Yu., Murzakaev A.M., Timoshenkova O.R. Silver nanoparticles electrooxidation: theory and experiment // J. Solid State Electrochem. 2012. 16. P. 2365–2372.
- Saltykova N.A., Kosikhin L.T., Chebykin V.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Semerikova O.L. Electrolytic nucleation and growth of silver crystals in silver nitrate melts containing oxidants // Russ. J. Electrochem. 2010. 46. P. 263–271.

УДК 630.143

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СПЛАВА ХАСТЕЛЛОЙ С-4 С ЭКВИМОЛЬНЫМ РАСПЛАВОМ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

© 2021 г. Э. А. Карфидов^{а, b}, Е. В. Никитина^{а, b, *}, Н. А. Казаковцева^a, Н. Г. Молчанова^a, Л. М. Бабушкина^b, Е. А. Никоненко^b

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: neekeetina@mail.ru

> Поступила в редакцию 12.01.2020 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 30.01.2021 г.

Для конструкционного оформления высокотемпературных устройств для разрабатываемой технологии высокотемпературной переработки и последующей регенерации отработавшего ядерного топлива необходимы подбор коррозионностойких материалов и комплекс мер по снижению скорости коррозии в расплавленных солях. Никель-хромовые сплавы, легированные тугоплавкими металлами, обладают большой устойчивостью как к коррозии в низкотемпературных электролитах, так и к газовой коррозии при высоких температурах [1–7]. Именно поэтому сплавы типа хастеллой традиционно рассматриваются как перспективные для создания деталей атомных, химических реакторов, контейнеров с токсическими отходами, а также клапанов, труб для химического производства. Целью работы является изучение процесса коррозии металлических материалов, характеристик процесса коррозионного электрохимического взаимодействия в системе сплав-расплав солей щелочных металлов, содержащий добавки трихлоридов *f*-элементов. Объект исследования – система, образованная расплавом эвтектической смеси хлоридов лития, калия с добавлением 0.5-2 мас. % LaCl₃, CeCl₃, NdCl₃, имитирующих соединения урана и плутония, в температурном интервале 500-650°С. В качестве исследуемого материала использовали сплав хастеллой С-4. Атмосфера над расплавом: Ar + 10% О₂. Методы исследования: гравиметрический, химико-аналитический (атомно-абсорбционный). Для анализа продуктов использовался микрорентгеноспектральный метод исследования. Показано, что на поверхности исследуемого сплава образуются кислородсодержащие соединения сложного состава на основе оксида никеля(II) и оксихлоридов лантаноидов, замедляющие коррозию материала как ингибиторы экранирующего типа.

Ключевые слова: коррозия, хастеллой, никелевый сплав, хлориды лития и калия **DOI:** 10.31857/S0235010621030099

ВВЕДЕНИЕ

Конструкционное оформление многих высокотемпературных технологических процессов с использованием расплавленных солей, в том числе вновь разрабатываемых, сопряжено со значительными материаловедческими трудностями.

Существует два перспективных направления для использования расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов: переработка отработавшего ядерного топлива и в качестве среды-теплоносителя внешнего контура жидкосолевого реактора (ЖСР). Значительная агрессивность расплавов хлоридов щелочных металлов требует подбора устойчивых материалов, разработки способов защиты от коррозии в расплавленных солях, детального изучения механизма разрушения материалов и их коррозионноэлектрохимического поведения.

Чрезвычайно важные направление развития современной атомной энергетики – создание замкнутого ядерного топливного цикла с использованием реакторов на быстрых нейтронах [1]. В настоящее время отработавшее ядерное топливо (OЯT) перерабатывают с использованием водных технологий, предполагающих длительную выдержку ОЯТ до начала переработки, существенное количество жидких отходов и др. Разрабатываемая технология высокотемпературной переработки и последующей регенерации ОЯТ включает несколько основных операций, физико-химические основы которых и механизмы протекания химических реакций до сих пор полностью не изучены. Для реализации технологии необходимы материалы, устойчивые в этих условиях как с химической точки зрения, так и по механическим характеристикам.

Солевые расплавы как среды для пирохимических и пирометаллургических методов переработки ОЯТ обладают рядом достоинств. Это радиационная стойкость, позволяющая перерабатывать топливо с выгоранием 100 МВт · сут/кг и более; высокая термическая устойчивость, делающая возможным переработку топлива с удельным тепловыделением более 1 МВт/кг и временем выдержки менее года; возможные высокие концентрации делящихся материалов, так как соли, применяемые для переработки топлива, не являются замедлителями нейтронов; отсутствие кинетических затруднений химических процессов, лежащих в основе технологических операций, за счет высоких скоростей. Благодаря перечисленным свойствам солевых расплавов пирометаллургические и пироэлектрохимические технологии обладают преимуществами: простота технологических схем, компактность установок, минимизация и компактность радиоактивных отходов, пожаро- и взрывобезопасность [2].

Высокотемпературная электрохимическая технология переработка ОЯТ лишена ряда недостатков существующих ныне технологий. Расплавленные соли практически не подвергаются радиолизу и поэтому выдержка ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года.

Ядерные реакторы работают на принципе деления тяжелых ядер: в них используется топливо из радиоактивных элементов, таких как уран и плутоний, ядра которых делятся с выделением энергии, а получающиеся в результате нейтроны вызывают дальнейшие распады. Функция реактора заключается в поддержании такой цепной реакции в контролируемом режиме, отводе тепловой энергии и ее превращение в другие виды, например, в электричество. Высокотехнологичный вариант – реактор на расплавленных солях (ЖСР). Теплоноситель (как и топливо) – смесь расплавленных солей при высокой температуре. Конструкция такого реактора обладает рядом преимуществ по сравнению с наиболее распространенным вариантом водяного охлаждения. В частности, в таком случае удается работать при намного меньшем давлении в активной зоне и более высокой температуре, что позволяет увеличить надежность работы.

Расплавленные хлориды и фториды щелочных металлов являются перспективными теплоносителями, позволяющими на сотни градусов расширить рабочий температурный интервал энергетических установок, включая ядерные реакторы, обеспечивать эффективный теплоперенос из горячих зон высокотемпературных устройств. Благодаря термической и радиационной стойкости в диапазоне температур от точки плавления до точки кипения они выгодно отличаются от водно-солевых и органических теплоносителей. В аварийных ситуациях, например, при повреждении или разрушении трубопровода или корпуса теплопередающего устройства, они не образуют взрывоопасных газовых смесей при взаимодействии с водой или влажной атмосферой. Эти свойства, а также базовые теплофизические характеристики делают расплавленные фториды и хлориды щелочных металлов, весьма привлекательными и конкурентоспо-



Рис. 1. Образец сплава хастеллой марки С-4.

собными теплоносителями, компонентами топливных смесей и регенеративными средами ядерных реакторов нового поколения.

Целью настоящей исследовательской работы является изучение коррозионных процессов в расплавленных хлоридах щелочных металлов с участием промышленно производимых металлических материалов. Никель-хромовые сплавы, легированные тугоплавкими металлами, обладают большой устойчивостью как к коррозии в низкотемпературных электролитах, так и к газовой коррозии при высоких температурах [3–9]. Именно поэтому сплавы типа хастеллой традиционно рассматриваются как перспективные для создания деталей атомных, химических реакторов, контейнеров с токсическими отходами, а также клапанов, труб для химического производства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Коррозионные испытания образцов сплава хастеллой C-4 выполняли в герметичной высокотемпературной кварцевой ячейке при температуре 500°C в эвтектическом солевом расплаве 60LiCl-40KCl, мол. %, а также с добавлением в расплав от 0.5 до 2 мол. % LaCl₃, CeCl₃ и NdCl₃.

Исследуемые образцы представляли собой пластины 0.3 × 0.5 × 0.6 мм (рис. 1). Образцы предварительно обрабатывали мелкодисперсной шлифовальной бумагой, обезжиривали и сушили спиртово-ацетоновой смесью. Массу исследуемых образцов измеряли на аналитических весах до и после эксперимента. Состав исследуемого сплава приведен в табл. 1.

Поверхность образцов до эксперимента была аттестована при помощи MPCA сканирующего электронного микроскопа "JSM-5900 LV" (Jeol, Япония) (рис. 2). Элементарный состав на поверхности сплава (табл. 2) соответствует заявленному.

Смеси солей готовили сплавлением расчетных количеств солей марки х. ч, предварительно переплавленных на воздухе, а затем подвергнутых трехкратной зонной плавке в токе сухого очищенного аргона. Затем проводили сушку солей при температуре

Сплав	Co	Cr	Mo	W	Fe	Si	Mn	С	Ni	Другое
C-4	<2	16	16		<3	< 0.08	<1	< 0.01	Основа	Ti < 0.7

Таблица 1. Состав сплава хастеллой С-4



Рис. 2. Морфология поверхности исходного образца сплава хастеллой С-4.

200°С в атмосфере аргона (чистотой 99.9%), на протяжении 4-х часов, для удаления возможной адсорбированной влаги. Просушенные смеси солей хранили в герметичном эксикаторе.

В алундовый тигель загружали хлоридную эвтектику, рассчитанное количество трихлоридов редкоземельных металлов (P3M) и исследуемый образец сплава. Ячейку с погруженным тиглем нагревали до заданной температуры в течение 1 ч, непрерывно продувая аргоном (скорость 100 мл/мин). Затем коррозионное испытание проводили на протяжении 24 ч в атмосфере Ar + 10% O₂. Рассчитывали весовой и глубинный показатели коррозии, основываясь на результатах гравиметрических измерений.

После эксперимента образцы отмывали от остатка хлоридных солей раствором 0.05 М соляной кислоты. Поверхность образцов после эксперимента также исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа "JSM-5900 LV" (Jeol, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 3 представлены значения скорости коррозии для образцов сплава хастеллой C-4, рассчитанные по данным гравиметрического анализа.

В высокотемпературных хлоридных расплавах реализуется механизм коррозии, принципиально отличный от общепринятого низкотемпературного за счет высокой агрессивности среды и высокой температуры [10–13].

Наличие в расплаве ионов редкоземельных металлов привело к снижению массовых потерь сплава и, как следствие, к снижению скоростей коррозии. Это связано с протеканием второстепенных процессов на поверхности сплавов [14–22] или в объеме электролитов, таких как образование новых фаз (оксихлоридов P3M, двойных оксидов компонентов сплава и редкоземельных металлов), которые в свою очередь могут

Элемент	0	Cr	Fe	Ni	Мо	Mn
Mac. %	0.96	16.39	0.73	65.30	16.11	0.51

Таблица 2. Состав (МРСА) сплава хастеллой С-4

$T, ^{\circ}\mathrm{C}$ (LiCl–KCl) _{эвт}		С добавлением LaCl ₃		С добавлением $CeCl_3$		С добавлением NdCl ₃	
		0.5 мол. %	2 мол. %	0.5 мол. %	2 мол. %	0.5 мол. %	2 мол. %
500	18.4 ± 0.5	6.6 ± 0.4	4.4 ± 0.4	3.9 ± 0.4	2.7 ± 0.3	3.6 ± 0.3	0.9 ± 0.3
600	27.6 ± 0.5	14.3 ± 0.6	12.5 ± 0.6	7.8 ± 0.5	8.2 ± 0.5	7.4 ± 0.4	2.3 ± 0.5
650	33.1 ± 0.4	22.1 ± 0.5	24.7 ± 0.4	18.3 ± 0.7	20.3 ± 0.4	25.1 ± 0.4	29.7 ± 0.5

Таблица 3. Скорость коррозии сплава хастеллой C-4, $r/(cm^2 \cdot y) \cdot 10^5$

Таблица 4. Химический состав (МРСА) поверхности сплава хастеллой С-4, выдержанного в эвтектике KCl-LiCl

Элемент	0	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	Мо
Mac. %	3.01	0.34	0.27	16.9	0.63	64.69	14.16

препятствовать протеканию дальнейшей коррозии за счет ограничения доступа электролита к исходной поверхности образца. Подобное явление так же можно обозначить как ингибирование экранирующего типа.

На рис. 3–6 представлена морфология поверхности исследуемых образцов сплава хастеллой С-4, проанализированная с помощью микрорентгеноспектрального метода. Элементный состав на поверхности образцов представлен в табл. 4–7.

Из результатов анализа, представленных на рис. 3, следует, что поверхность сплава значительно обедняется по молибдену в хлоридном расплаве без добавок (рис. 2).

Из данных микрорентгеноспектрального анализа поверхности прокорродировавших образцов (рис. 3–6) следует, что введение в расплав трихлоридов РЗМ приводит к формированию/осаждению на поверхности образцов фаз оксихлоридов РЗМ. Это ведет к торможению реакции окисления молибдена и хрома, из-за ограничения (экранирования) доступа электролита к исходной поверхности сплава. Особенно четко это наблюдается при добавлении трихлорида неодима, когда на образцах образуются равномерно распределенные по поверхности достаточно крупные структуры ксеноморфной формы. Подобные закономерности также согласуются с результатами гравиметрического анализа.



Рис. 3. Морфология поверхности сплава хастеллой С-4, выдержанного в эвтектике KCl-LiCl.



Рис. 4. Морфология поверхности сплава хастеллой С-4, выдержанного в хлоридном расплаве с добавлением *a*) 0.5; *б*) 2 мол. % LaCl₃.



Рис. 5. Морфология поверхности сплава хастеллой С-4, выдержанного в хлоридном расплаве с добавлением *a*) 0.5; *б*) 2 мол. % CeCl₃.



Рис. 6. Морфология поверхности сплава хастеллой С-4, выдержанного в хлоридном расплаве с добавлением *a*) 0.5; *б*) 2 мол. % NdCl₃.

0.5 мол. % LaCl ₃		2 мол.	% LaCl ₃
элемент	мас. %	элемент	мас. %
0	4.10	0	18.57
Cr	14.11	Mg	0.55
Fe	0.61	Al	0.66
Ni	65.56	Si	0.56
Mo	11.42	Cl	0.69
La	4.20	Cr	30.73
		Fe	0.31
		Ni	30.34
		Мо	12.56
		La	5.03

Таблица 5. Химический состав (MPCA) сплава хастеллой С-4, выдержанного в эвтектике KCl–LiCl с добавлением LaCl₃

Таблица 6. Состав сплава хастеллой С-4, выдержанного в эвтектике KCl-LiCl с добавлением CeCl₃

0.5 мол. % CeCl ₃		2 мол. % CeCl ₃		
элемент	мас. %	элемент	мас. %	
0	5.32	0	6.48	
Cl	0.47	Cl	0.52	
Cr	11.64	Cr	13.50	
Ce	2.49	Ce	5.43	
Ni	73.53	Ni	68.17	
Мо	6.56	Мо	5.90	

Селективность по никелю крайне низка при всех изучаемых условиях, судя по результатам МРСА и данным химического анализа расплава (<5%). Избирательность деградации сплава по хрому значительно выше, чем по никелю. По совокупным результатам анализов можно сделать вывод, что основной вклад в коррозионные потери сплава вносит молибден.

Таблица 7. Химический состав (MPCA) поверхности образца сплава хастеллой C-4, выдержанного в эвтектике KCl–LiCl с добавлением NdCl₃

0.5 мол.	% NdCl ₃	2 мол. % NdCl ₃		
элемент	мас. %	элемент	мас. %	
O K	7.17	ОК	6.97	
Al K	0.33	Cl K	12.45	
Si K	0.91	Cr K	8.47	
Cl K	1.55	Ni K	7.14	
Cr K	19.44	Nd L	64.98	
Fe K	0.43			
Ni K	47.75			
Nd L	15.10			

Добавление хлоридов редкоземельных металлов приводит к образованию на поверхности сплава оксихлоридной фазы [23–26], оказывающей ингибирующее действие на коррозию сплава хастеллой С-4:

$$XCl_3 \rightarrow XOCl$$
,

где $X - La^{3+}$, Ce^{3+} и Nd^{3+} .

Следует отметить, что подобное поведение сплава обусловлено содержанием кислорода в системе.

Установлено, что характер разрушения поверхности аустенитного материала хастеллой С-4 в ходе выдержки в смеси LiCl–KCl, содержащей добавки трихлоридов лантана, церия, неодима, при 500–650°С межкристаллитный. Движущей силой коррозии в данных условиях являются процессы растворения анодных зон и взаимодействия компонентов сплава с катионами редкоземельных металлов с образованием малорастворимых продуктов.

выводы

1. Исследовано коррозионное поведение сплава хастеллой C-4 в расплаве LiCl–KCl с добавлением 0.5–2 мас. % LaCl₃, CeCl₃, NdCl₃ в температурном интервале 500–650°C.

2. Показано, что на поверхности исследуемого сплава образуются кислородсодержащие соединения сложного состава на основе оксида никеля(II) и оксихлоридов лантаноидов, замедляющие коррозию материала как ингибиторы экранирующего типа.

3. Увеличение концентрации трихлоридов в расплаве не влияет на механизм процесса, т.к. лимитирующими стадиями протекающих процессов является диффузия компонентов сплава из объема зерен к их границе и отвод продуктов в объем расплава.

4. Коррозия материала в лантаноидсодержащих расплавах закономерно возрастает с ростом температуры. С увеличением концентрации соли лантаноида в расплаве защитное действие ингибитора наблюдается только при 500°С.

5. Определены скорости коррозионного разрушения исследуемого конструкционного материала в расплавленной смеси хлоридов лития и калия. Скорость коррозии, определенная химико-аналитическим и гравиметрическим методом, удовлетворительно совпадает.

6. Основными корродирующими компонентами материала независимо от состава расплава являются преимущественно молибден, а также в меньшей степени хром, что свидетельствует об электрохимической природе процесса коррозии.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Hore Lacy I. Nuclear Energy in the 21st Century: theWorld Nuclear University Primer. London: World Nuclear University Press, 2006.
- 2. Наумов В.С. Концептуальные возможности пироэлектрохимической технологии вовлечения тория в топливный цикл реакторов на быстрых нейтронах // Известия вузов. Ядерная энергетика. 2018. № 4. С. 43–51.
- 3. Edeleanu C., Gibson J.G., Meredith J.E. Effects of diffusion on corrosion of metals by fused salts // J. iron- and steel institute. 1960. 196. № 1. P. 59–61.
- Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов: монография. Екатеринбург: УрГУ, 1991.
- Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНИТИ. 1987. 1. С. 142–143.
- Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989.

- 7. Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солях при термической обработке // Металловедение и термическая обработка металлов. 1985. № 3. С. 14–17.
- 8. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // Chemistry for Sustainable Development. 2004. № 12. P. 105–111.
- 9. Пенягина О.П. Коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в хлоридных и карбонатных расплавах в условиях термоциклирования // Расплавы. 1994. № 3. С. 71–76.
- 10. Смирнов М.В., Володин В.П., Озеряная И.Н. Стационарный потенциал и коррозия металлов в расплавленных солях // Докл. АН СССР. Сер. 155. 1964. № 2. С. 418–421.
- Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах: монография. М.: Наука, 1973.
- 12. Абрамов А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И., Лисиенко Д.Г. Коррозия аустенитных сталей и их компонентов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах // Расплавы. 2014. № 2. С. 44–55.
- 13. Озеряная И.Н. Поведение хромникелевых сплавов в карбонатных расплавах // Защита металлов. 1966. № 6. С. 700–704.
- 14. Лебедев В.А. Стандартные и условные стандартные потенциалы лантаноидов и их сплавов в расплавленных хлоридах // Электрохимия. 1995. № 1. С. 41–50.
- Васин Б.Д., Иванов В.А., Распопин С.П., Савченко С.В. Условные стандартные потенциалы церия в эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия // Расплавы. 1989. № 3. С. 100– 101.
- 16. Марочник сталей и сплавов: справочник. 3-е изд., доп. Донецк: Юго-восток, 2002.
- 17. Марочник стали и сплавов: Электронный ресурс. 2003. URL: http://www.splav.kharkov.com (дата обращения 5.11.2020).
- 18. Кочергин В.П. Растворение железа в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов // Журн. прикладной химии. 1956. № 4. С. 566–569.
- Génération IV nuclear energy systems: Road rap and concepts // Transactions of the American Nuclear Society. 2001. 84. P. 115–118.
- 20. Mohanty B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe−Cr−Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies // Corrosion Science. 2004. 46. № 12. P. 2909–2924.
- Devine T.M. Mechanism of Intergranular Corrosion and Pitting Corrosion of Austenitic and Duplex 308 Stainless Steel // J. Electrochem. Soc. 1979. 126. № 3. P. 374–385.
- 22. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.
- 23. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимические и термодинамические свойства лантанидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Радиохимия. 2013. № 3. С. 193–204.
- 24. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимическое исследование свойств ионов Nd(III) и Nd(II) в расплавленных эвтектике LiCl-KCl-CsCl и индивидуальном CsCl // Электрохимия. 2013. № 10. С. 1041-1047.
- 25. Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Electrochemistry and Electrorefining of Rare Earth Metals in Chloride Melts // Proc. of VII Int. Symp. on Molten Salts and Technology. 2005. 2. P. 855–859.
- 26. Абрамов А.В., Половов И.Б., Ребрин О.И., Волкович В.А., Лисиенко Д.Г. Коррозионное поведение аустенитных сталей и их компонентов в ниобийсодержащих хлоридных расплавах // Расплавы. 2014. № 1. С. 44–53.

INTERACTION OF THE HASTELLOY C-4 ALLOY WITH THE EQUIMOLE MELT OF LITHIUM AND POTASSIUM CHLORIDE

E. A. Karfidov^{1, 2}, E. V. Nikitina^{1, 2}, N. A. Kazakovtseva¹, N. G. Molchanova¹, L. M. Babushkina², E. A. Nikonenko²

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

For the design of high-temperature devices for the developed technology for high-temperature reprocessing and subsequent regeneration of spent nuclear fuel, it is necessary to select corrosion-resistant materials and a set of measures to reduce the corrosion rate in molten salts. Nickel-chromium alloys alloyed with refractory metals are highly resistant to both corrosion in low-temperature electrolytes and gas corrosion at high temperatures [1-7]. That is why Hastelloy-type alloys are traditionally considered promising for the creation of parts for nuclear and chemical reactors, containers with toxic waste, as well as valves and pipes for chemical production. The aim of this work is to study the process of corrosion of metallic materials, the characteristics of the process of corrosive electrochemical interaction in the system alloy – melt of alkali metal salts, containing additives of trichlorides of *f*-elements. The object of investigation is a system formed by a melt of a eutectic mixture of lithium and potassium chlorides with the addition of 0.5-2 wt % LaCl₃, CeCl₃, NdCl₃, imitating uranium and plutonium compounds, in the temperature range of $500-650^{\circ}$ C. Hastelloy C-4 alloy was used as the test material. Atmosphere above the melt: Ar + 10% O₂. Research methods: gravimetric, chemical-analytical (atomic absorption). To analyze the products, an X-ray microspectral research method was used. It is shown that oxygen-containing compounds of complex composition based on nickel(II) oxide and lanthanide oxychlorides are formed on the surface of the alloy under study, which retard the corrosion of the material as shielding inhibitors.

Keywords: corrosion, hastelloy, nickel alloy, lithium and potassium chlorides

REFERENCES

- 1. Hore Lacy I. Nuclear Energy in the 21st Century: theWorld Nuclear University Primer. London: World Nuclear University Press, 2006.
- Naumov V.S. Kontseptual'nyye vozmozhnosti piroelektrokhimicheskoy tekhnologii vovlecheniya toriya v toplivnyy tsikl reaktorov na bystrykh neytronakh [Conceptual possibilities of pyroelectrochemical technology for involving thorium in the fuel cycle of fast reactors] // Izvestiya vuzov. Yadernaya energetika. 2018. № 4. P. 43–51. [In Russian].
- 3. Edeleanu C., Gibson J.G., Meredith J.E. Effects of diffusion on corrosion of metals by fused salts // J. iron- and steel institute. 1960. **196**. № 1. P. 59–61.
- 4. Kochergin V.P. Zashchita metallov ot korrozii v ionnykh rasplavakh i rastvorakh elektrolitov: monografiya [Protection of metals from corrosion in ionic melts and electrolyte solutions: mono-graph]. Yekaterinburg: UrGU, 1991. [In Russian].
- Smirnov M.V., Ozeryanaya I.N. Korroziya metallov v rasplavlennykh solevykh sredakh i zashchita ot korrozii [Corrosion of metals in molten salt environments and protection against corrosion] // Itogi nauki i tekhniki. Korroziya i zashchita ot korrozii. M.: VINITI. 1987. 1. P. 142–143. [In Russian].
- Ulig G.G., Revi R.U. Korroziya i bor'ba s ney. Vvedeniye v korrozionnuyu nauku i tekhniku [Corrosion and fight against it. Introduction to Corrosion Science and Engineering]. L.: Khimiya, 1989. [In Russian].
- 7. Ozeryanaya I.H. Korroziya metallov v rasplavlennykh solyakh pri termicheskoy obrabotke [Corrosion of metals in molten salts during heat treatment] // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. 1985. № 3. P. 14–17. [In Russian].
- 8. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // Chemistry for Sustainable Development. 2004. № 12. P. 105–111.
- 9. Penyagina O.P. Korrozionnoye povedeniye stali 12Kh18N10T v khloridnykh i karbonatnykh rasplavakh v usloviyakh termotsiklirovaniya [Corrosion behavior of 12Kh18N10T steel in chloride and carbonate melts under thermal cycling conditions] // Rasplavy. 1994. № 3. P. 71–76. [In Russian].
- 10. Smirnov M.V., Volodin V.P., Ozeryanaya I.N. Statsionarnyy potentsial i korroziya metallov v rasplavlennykh solyakh [Stationary potential and corrosion of metals in molten salts] // Dokl. AN SSSR. Ser. 155. 1964. № 2. P. 418–421. [In Russian].
- 11. Smirnov M.V. Elektrodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh: monografiya [Electrode potentials in molten chlorides: monograph]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
- Abramov A.V., Polovov I.B., Rebrin O.I., Lisiyenko D.G. Korroziya austenitnykh staley i ikh komponentov v vanadiysoderzhashchikh khloridnykh rasplavakh [Corrosion of austenitic steels and their components in vanadium-containing chloride melts] // Rasplavy. 2014. № 2. P. 44–55. [In Russian].
- 13. Ozeryanaya I.N. Povedeniye khromnikelevykh splavov v karbonatnykh rasplavakh [Behavior of chromium–nickel alloys in carbonate melts] // Zashchita metallov. 1966. № 6. P. 700–704. [In Russian].
- 14. Lebedev V.A. Standartnyye i uslovnyye standartnyye potentsialy lantanoidov i ikh splavov v rasplavlennykh khloridakh [Standard and conditional standard potentials of lanthanides and their alloys in molten chlorides] // Elektrokhimiya. 1995. № 1. P. 41–50. [In Russian].
- 15. Vasin B.D., Ivanov V.A., Raspopin S.P., Savchenko S.V. Uslovnyye standartnyye potentsialy tseriya v evtekticheskoy smesi khloridov natriya i tseziya [Conditional standard potentials of cerium in a eutectic mixture of sodium and cesium chlorides] // Rasplavy. 1989. № 3. P. 100–101. [In Russian].

- Marochnik staley i splavov: spravochnik [Grade of steels and alloys: a reference book. 3rd ed.]. Donetsk: Yugo-vostok, 2002. [In Russian].
- 17. Marochnik stali i splavov [The brand of steel and alloys]: Electronic resource. 2003. http://www.splav.kharkov.com (date of access 5.11.2020). [In Russian].
- Kochergin V.P. Rastvoreniye zheleza v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov [Dissolution of iron in molten chlorides of alkali and alkaline earth metals] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1956. № 4. P. 566–569. [In Russian].
- Génération IV nuclear energy systems: Road rap and concepts // Transactions of the American Nuclear Society. 2001. 84. P. 115–118.
- 20. Mohanty B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies // Corrosion Science. 2004. 46. № 12. P. 2909–2924.
- Devine T.M. Mechanism of Intergranular Corrosion and Pitting Corrosion of Austenitic and Duplex 308 Stainless Steel // J. Electrochem. Soc. 1979. 126. № 3. P. 374–385.
- Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. Vzaimodeystviye metallov v ionnykh rasplavakh [Interaction of metals in ionic melts]. M.: Nauka, 1991. [In Russian].
- 23. Novoselova A.V., Smolenskiy V.V. Elektrokhimicheskiye i termodinamicheskiye svoystva lantanidov (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in molten alkali metal chlorides] // Radiokhimiya. 2013. № 3. P. 193–204. [In Russian].
- 24. Novoselova A.V., Smolenskiy V.V. Elektrokhimicheskoye issledovaniye svoystv ionov Nd(III) i Nd(II) v rasplavlennykh evtektike LiCl-KCl-CsCl i individual'nom CsCl [Electrochemical study of the properties of Nd(III) and Nd(II) ions in molten LiCl-KCl-CsCl eutectic and individual CsCl] // Elektrokhimiya. 2013. № 10. P. 1041–1047. [In Russian].
- Kuznetsov S.A., Gaune-Escard M. Electrochemistry and Electrorefining of Rare Earth Metals in Chloride Melts // Proc. of VII Int. Symp. on Molten Salts and Technology. 2005. 2. P. 855–859.
- 26. Abramov A.V., Polovov I.B., Rebrin O.I., Volkovich V.A., Lisiyenko D.G. Korrozionnoye povedeniye austenitnykh staley i ikh komponentov v niobiysoderzhashchikh khloridnykh rasplavakh [Corrosion behavior of austenitic steels and their components in niobium-containing chloride melts] // Rasplavy. 2014. № 1. C. 44–53. [In Russian].

УДК (546.42+546.43):546.185

ОБРАЗОВАНИЕ ФОСФАТОВ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2021 г. А. Б. Иванов^{а, *}, Е. Д. Бызова^а, В. А. Волкович^а, А. В. Чукин^а

^аУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: chuvasch@vandex.ru

> Поступила в редакцию 04.12.2020 г. После доработки 15.12.2020 г. Принята к публикации 21.12.2020 г.

Исследованы процессы, проходящие при взаимодействии растворов хлоридов бария и стронция с ортофосфатом натрия в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl (550°C), NaCl–KCl–CsCl (650°C), эквимольной смеси NaCl–KCl (750°C), а также NaCl–KCl–CsCl–LaCl₃ (650°C) в инертной атмосфере. Методами химического и рентгенофазового анализа определены составы образующихся малорастворимых фосфатов. Изучено влияние мольного отношения фосфат-ионов к Sr²⁺/Ba²⁺ на фазовый состав осаждаемых фосфатов. Определены условия для количественного осаждения из расплава стронция и бария в виде фосфатов.

Ключевые слова: барий, стронций, лантан, хлоридные расплавы, фосфаты, осаждение, отработавшее ядерное топливо

DOI: 10.31857/S0235010621030075

ВВЕДЕНИЕ

Пирохимическая переработка отработавшего ядерного топлива (OЯT) в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов является альтернативой применяемой в настоящее время экстракционной технологии. После выделения из расплава делящихся материалов (урана, плутония) необходимо провести очистку электролита от остающихся электроотрицательных продуктов деления, к которым относятся редкоземельные, щелочноземельные и щелочные элементы. Одним из возможных методов очистки является фосфатное осаждение.

В работах [1–8] было рассмотрено образование фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе смесей хлоридов щелочных металлов, представляющих интерес для пирохимической технологии переработки ОЯТ (NaCl–KCl, LiCl–KCl, NaCl–CsCl). В качестве реагента-осадителя были опробованы фосфаты лития, натрия, калия и аммония. Было показано, что на состав образующихся продуктов оказывают влияние катионный состав соли-растворителя, природа фосфата-осадителя и его избыток. При увеличении концентрации фосфата шелочного металла происходил переход от простых к двойным фосфатам: LnPO₄ \rightarrow Me₃Ln₂(PO₄)₃ \rightarrow Me₃Ln(PO₄)₂.

В ОЯТ реакторов на тепловых нейтронах содержится несколько изотопов стронция и бария (87 Sr $^{-92}$ Sr и 136 Ba $^{-140}$ Ba) и 1 т топлива, поступающего на переработку, содержит около 1.8 кг стронция и 4.3 кг бария с активностью 5100 и 7600 ТБк соответственно. Щелочноземельные металлы образуют малорастворимые фосфаты, однако в литературе практически отсутствуют сведения об образовании фосфатов этих элементов в хлоридных расплавах. Целью настоящей работы являлось исследование процессов

осаждения фосфатов стронция и бария в расплавах на основе NaCl–KCl, LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl, в том числе в присутствии редкоземельных элементов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполняли в расплавах на основе эвтектических смесей LiCl–KCl и NaCl–KCl–CsCl при 550°C, эквимольной смеси NaCl–KCl при 750°C. Также была проведена серия экспериментов в расплаве NaCl–KCl–CsCl с добавлением LaCl₃ при температуре 650°C.

Осаждение фосфатов Sr/Ba проводили в тиглях из оксида алюминия. Расплавы, содержащие хлориды стронция и бария готовили растворением безводных SrCl₂ или BaCl₂ в расплаве соли-растворителя. Для перемешивания и удаления следов влаги и кислородсодержащих примесей расплавы при этом продували газообразным хлористым водородом. Для получения солевой смеси, содержащей хлориды лантана и стронция, в расплав NaCl–KCl–CsCl добавляли хлорид стронция и оксид лантана и проводили обработку газообразным хлористым водородом до полного перевода оксида лантана в хлорид и получения прозрачного расплава. Приготовленные таким образом солевые смеси хранили в перчаточном боксе в атмосфере аргона.

При проведении экспериментов по фосфатному осаждению в тигель к смеси предварительно приготовленных хлоридов добавляли необходимое количество безводного ортофосфата натрия (Na₃PO₄). Далее тигель помещали в стальную реторту и герметично закрывали крышкой. Реторту помещали в вертикальную печь, разогретую до требуемой температуры, вакуумировали и выдерживали под вакуумом в течение 30 мин до полного расплавления реакционной смеси. После этого реторту заполняли аргоном и выдерживали при заданной температуре 2 ч. По окончании выдержки реторту извлекали из печи и охлаждали. Из охлажденной реторты извлекали тигель. Замороженный плав в тигле обрабатывали 50 мл дистиллированной воды, подкисленной соляной кислотой. Полученные осадки фосфатов отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, а затем снова размывали 20–30 мл дистиллированной воды до создания эмульсии для последующего гранулометрического анализа. Фильтрат и промывные воды объединяли для определения остаточного содержания бария или стронция. После проведения гранулометрического анализа, эмульсию, содержащую фосфаты бария либо стронция, фильтровали, осадок сушили при 180°С. Полученные осадки анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометр PANalytical X'Pert PRO MPD, излучение Cu $K\alpha$, Ni фильтр). Размер частиц полученных фосфатов определяли при помощи лазерного гранулометрического анализатора ANALYSETTE 22 NanoTec plus с использованием приставки Wet Dispersion Unit с применением ультразвукового воздействия на образцы, для предотвращения возможной агломерации частиц во время измерений. Расчет размера частиц проводили по теории Фраунгофера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В присутствии фосфат-ионов происходит осаждение стронция и бария из хлоридных расплавов. На рис. 1 в качестве примера показано влияние количества вводимого осадителя на степень осаждения бария из расплава LiCl–KCl. Видно, что увеличение исходного мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} приводит к увеличению степени осаждения, но для полного осаждения бария из расплава в статических условиях (без перемешивания расплава) необходим существенный избыток фосфата-осадителя.

Результаты рентгенофазового анализа образующихся осадков (табл. 1) показали, что барий из расплавов на основе эвтектической смеси хлоридов лития и калия осаждается преимущественно в виде нормального ортофосфата Ba₃(PO₄)₂. Только в од-



Рис. 1. Влияние количества, введенного Na₃PO₄ на полноту осаждения фосфата бария из расплава LiCl– KCl–BaCl₂.

ном случае было обнаружено присутствие двойного фосфата состава NaBaPO₄. Основной фазой в осадках являлся фосфат лития. Фосфат лития имеет ограниченную растворимость в хлоридных расплавах, и его образование было ранее отмечено при исследовании процессов осаждения фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе LiCl–KCl [2]. Таким образом, как и в случае осаждения фосфатов редкоземельных элементов, в присутствии в расплаве хлорида лития часть вводимого фосфата связывается в малорастворимый фосфат лития.

На рис. 2 представлены примеры результатов измерения размера частиц фосфатных осадков, полученных в расплаве LiCl–KCl–BaCl₂. Измерения проводили с использованием ультразвуковой обработки. Осадки состояли из частиц микронных размеров. Основная масса частиц имела размер менее 30 мкм. На кривых распределения частиц по крупности присутствовали два максимума, около 2 и 20 мкм. Полученные результаты показали, что увеличение исходного мольного отношения фосфат-ионов к барию приводит к образованию частиц больших размеров, о чем свидетельствовало изменение профиля кривой распределения частиц по крупности и образование пика в области более высоких значений для большего избытка осадителя.

Для осаждения стронция и бария из расплавов на основе эквимольной смеси NaCl– KCl требовался существенно меньший избыток фосфат-ионов, по сравнению с расплавами LiCl–KCl (табл. 2). Одной из причин может быть отсутствие ионов лития в расплаве, которые связывали часть вводимого фосфата в малорастворимый Li₃PO₄.

Мольное отношение PO_4^{3-} : Ba^{2+}	Степень осаждения, %	Фазовый состав осадка
0.50	50.17	Li_3PO_4 , $Ba_3(PO_4)_2$
2.02	69.97	Li_3PO_4 , $Ba_3(PO_4)_2$
4.02	88.44	Li ₃ PO ₄ , Ba ₃ (PO ₄) ₂ , NaBaPO ₄
6.04	99.89	Li_3PO_4 , $Ba_3(PO_4)_2$

Таблица 1. Влияние исходного мольного отношения PO_4^{3-} : Ba^{2+} в расплаве LiCl-KCl (550°C) на полноту осаждения бария и состав осадков



Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов бария, полученных осаждением из расплавов LiCl–KCl–BaCl₂ при 550°C. Мольное отношение PO_4^{3-} : Ba²⁺: 1 - 0.50; 2 - 1.00; 3 - 2.02; 4 - 4.02; 5 - 6.04.

Осадки, полученные в расплавах NaCl–KCl–SrCl₂, состояли из двойного фосфата натрия и стронция NaSrPO₄ и оксофосфата стронция Sr₁₀O(PO₄)₆. Только в одном случае было отмечено образование хлорофосфата стронция Sr₅(PO₄)₃Cl. Признаков образования нормального ортофосфата стронция обнаружено не было. В случае расплавов NaCl–KCl–BaCl₂ основными фазами в осадках были нормальный и двойной фосфаты

 $Ba_3(PO_4)_2$ и NaBaPO_4 при исходных мольных отношениях PO_4^{3-} : Ba^{2+} от 2 до 5.

Результаты определения размера частиц фосфатов бария и стронция, полученных в расплавах NaCl–KCl при различных мольных отношениях $PO_4^{3-}: Sr^{2+}(Ba^{2+})$ представ-

Мольное отношение $PO_4^{3-}: Sr^{2+}(Ba^{2+})$	Степень осаждения, %	Фазовый состав осадка				
Стронций						
1.12	97.33	Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl				
4.46	98.56	Sr ₁₀ O(PO ₄) ₆ , NaSrPO ₄				
6.66	99.24	Sr ₁₀ O(PO ₄) ₆ , NaSrPO ₄				
8.81	99.94	Sr ₁₀ O(PO ₄) ₆ , NaSrPO ₄				
	Барий	•				
1.88	99.68	NaBaPO ₄ , Ba ₃ (PO ₄) ₂ , Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl				
3.29	99.10	$NaBaPO_4, Ba_3(PO_4)_2$				
4.38	98.82	$NaBaPO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$				
5.25	99.14	$NaBaPO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$				

Таблица 2. Влияние исходного мольного отношения PO_4^{3-} : $Sr^{2+}(Ba^{2+})$ в расплаве NaCl–KCl (750°C) на полноту осаждения стронция и бария и состав осадков



Рис. 3. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов стронция, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–SrCl₂ при 750°C. Мольное отношение PO_4^{3-} : Sr²⁺: I - 0.68; 2 - 1.12; 3 - 2.23; 4 - 4.46; 5 - 6.66; 6 - 8.81.



Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов бария, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–BaCl₂ при 750°С. Мольное отношение PO_4^{3-} : Ba²⁺: 1 - 0.53; 2 - 1.02; 3 - 1.88; 4 - 3.29; 5 - 4.38; 6 - 5.25.

лены на рис. 3 и 4. Осадки состояли из более крупных частиц, чем в расплавах LiCl– KCl. Максимумы кривых распределения частиц по размеру находились около 30– 60 мкм. Однозначного влияния исходного мольного отношения введенного фосфата к присутствующим щелочноземельным металлам на размер частиц образующихся фосфатов обнаружено не было.

Мольное отношение $PO_4^{3-}: Sr^{2+}(Ba^{2+})$	Степень осаждения, %	Фазовый состав осадка	
Стронций			
0.87	77.64	Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl	
1.75	94.14	Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl, NaSrPO ₄	
3.48	98.61	NaSrPO ₄	
6.99	97.83	NaSrPO ₄	
10.40	97.79	Sr ₃ (PO ₄) ₂ , NaSrPO ₄	
13.93	97.82	Sr ₃ (PO ₄) ₂ , NaSrPO ₄	
Барий			
0.58	91.97	Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl	
1.07	95.71	Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl, NaBaPO ₄	
2.16	98.38	$NaBaPO_4$, $Ba_3(PO_4)_2$	
4.35	99.48	NaBaPO ₄ , Ba ₃ (PO ₄) ₂ , Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl	
6.52	99.20	NaBaPO ₄ , Ba ₃ (PO ₄) ₂ , Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl	
8.71	99.77	Ba ₅ (PO ₄) ₃ Cl	

Таблица 3. Влияние исходного мольного отношения PO_4^{3-} : $Sr^{2+}(Ba^{2+})$ в расплаве NaCl–KCl– CsCl (650°C) на полноту осаждения стронция и бария и состав осадков

Как и в случае расплавов NaCl–KCl для осаждения стронция и бария из расплавов NaCl–KCl–CsCl требовался незначительный избыток фосфата натрия (табл. 3). В случае осаждения стронция фазовый состав осадка изменялся по мере увеличения исходного мольного отношения PO_4^{3-} : Sr²⁺. При низких мольных отношениях осадок состоял преимущественно из хлорофосфата Sr₅(PO₄)₃Cl. Увеличение количества введенного фосфата натрия привело к появлению двойного фосфата NaSrPO₄, а при мольных отношениях PO_4^{3-} : Sr²⁺ более 10 в осадках также был обнаружен нормальный ортофосфат Sr₃(PO₄)₂. В случае барийсодержащих систем состав осадков был в целом аналогичен, но хлорофосфат бария Ba₅(PO₄)₃Cl присутствовал практически во всех образцах наравне с двойным фосфатом NaBaPO₄.

Осадки были образованы из частиц несколько меньшего размера, чем в случае расплавов NaCl–KCl (рис. 5 и 6). Таким образом, наименьший размер частиц имели осадки, образованные в расплавах LiCl–KCl при 550°C. Более крупные частицы образовались в расплавах NaCl–KCl–CsCl при 650°C и самые крупные – в расплавах NaCl– KCl при 750°C. Вероятно, что одним из факторов, оказывающих влияние на размер частиц осадков фосфатов щелочноземельных металлов, является температура и повышение температуры приводит к образованию более крупных частиц фосфатов.

При реализации метода фосфатного осаждения для очистки технологических расплавов от электроотрицательных продуктов деления в электролитах наряду с ионами щелочноземельных металлов будут присутствовать и ионы редкоземельных элементов. Поэтому представляло интерес рассмотреть возможное влияние ионов РЗЭ на осаждение фосфатов щелочноземельных металлов. Эксперименты выполняли при 650°C в расплавах на основе эвтектической смеси NaCl–KCl–CsCl, содержащих 7.8 мас. % SrCl₂ и 10.7 мас. % LaCl₃. Соотношение молярных концентраций стронция и лантана в расплаве составляло 1.1. Результаты экспериментов представлены в табл. 4.



Рис. 5. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов стронция, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–CsCl–SrCl₂ при 650°C. Мольное отношение PO_4^{3-} : Sr²⁺: 1 - 0.87; 2 - 1.75; 3 - 3.48; 4 - 6.99; 5 - 10.40.



Рис. 6. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов бария, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–CsCl–BaCl₂ при 650°C. Мольное отношение PO_4^{3-} : Ba²⁺: I = 0.58; 2 = 1.07; 3 = 2.16; 4 = 4.35; 5 = 6.52; 6 = 8.71.

Из сопоставления данных, представленных в табл. 3 и 4 видно, что присутствие в расплаве ионов лантана оказывает существенное влияние на полноту осаждения стронция. При введении фосфата натрия в расплав первым начинает осаждаться лантан. При мольном отношении PO_4^{3-} : Sr²⁺ около 0.6 в рентгенофазовый анализ не обнаружил присутствия в осадке фосфата стронция, хотя по данным химического ана-

Мольное отношение $PO_4^{3-}: Sr^{2+}$	Степень осаждения Sr, %	Фазовый состав осадка
0.57	29.6	LaPO ₄
1.01	42.5	LaPO ₄ , Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl
1.90	99.3	LaPO ₄ , NaSrPO ₄ , Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl
3.18	99.7	Na ₆ La(PO ₄) ₃ , NaSrPO ₄
4.16	98.8	LaPO ₄ , NaSrPO ₄ , Sr ₅ (PO ₄) ₃ Cl

Таблица 4. Влияние исходного мольного отношения PO_4^{3-} : Sr^{2+} в расплаве NaCl-KCl-CsCl-LaCl₃ (650°C) на полноту осаждения стронция и состав осадков

лиза концентрация стронция в расплаве уменьшилась примерно на 30%. При мольных отношениях PO_4^{3-} : Sr^{2+} более 1 осадок представлял смесь фосфата лантана и различных фосфатов стронция. Лантан преимущественно осаждался в виде нормального моноклинного ортофосфата LaPO₄. Только в одном образце был обнаружен двойной фосфат лантана и натрия. Стронций, как и в случае осаждения из расплавов NaCl-KCl-CsCl-SrCl₂ при мольных отношениях PO_4^{3-} : Sr^{2+} менее 7 был представлен хлорофосфатом $Sr_5(PO_4)_3$ Cl и двойным фосфатом NaSrPO₄. Хотя редкоземельные и щёлочноземельные металлы способны образовывать двойные фосфаты, никаких признаков, указывающих на их присутствие в полученных образцах, обнаружено не было.

Результаты определения размера частиц осадков фосфатов стронция и лантана представлены на рис. 7. На зависимостях присутствуют два выраженных максимума, около 3 и 30 мкм. Видно, что в отличие от осадков, полученных в расплавах, не содержавших хлорид РЗЭ, размер частиц был существенно меньше. При этом минималь-



Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения частиц по размеру для фосфатов стронция, полученных осаждением из расплавов NaCl–KCl–CsCl–LaCl₃–SrCl₂ при 650°C. Мольное отношение PO_4^{3-} : Sr²⁺: 1 - 0.57; 2 - 1.01; 3 - 1.90; 4 - 3.18; 5 - 4.16; 6 - 4.94.

ный размер частиц был у осадка, полученного при минимальном количестве введенного фосфата (кривая *I* на рис. 4). Данный осадок в основном состоял из фосфата лантана (табл. 4). Таким образом, первый максимум на кривых распределения частиц по размеру отвечает фосфату лантана, а второй — фосфатам стронция. Отсутствие пика выше 10 мкм на кривой *I* на рис. 4 указывает на отсутствие в осадке заметных количеств фосфата стронция, что хорошо согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

выводы

Было исследовано взаимодействие фосфата натрия с хлоридными расплавами различного катионного состава, содержащими ионы стронция и бария. В результате определены условия (исходные мольные отношения фосфата к щелочноземельному металлу), при которых достигается полное осаждение стронция и бария, из расплавов LiCl–KCl–MCl₂; NaCl–KCl–MCl₂; NaCl–KCl–CsCl–MCl₂; NaCl–KCl–CsCl–LaCl₃– SrCl₂ (M = Ba, Sr).

Установлен фазовый состав образующихся фосфатов. В зависимости от условий проведения процесса возможно осаждение простых фосфатов $M_3(PO_4)_2$, двойных фосфатов NaMPO₄, хлорофосфатов $M_5(PO_4)_3Cl$ (M = Sr, Ba), а также Sr₁₀O(PO₄)₆. В присутствии в расплаве ионов лития имеет место осаждение малорастворимого фосфата лития и для выведения из расплава стронция и бария требуется значительный избыток фосфат-ионов.

Показано, что в присутствии ионов редкоземельных элементов (лантана) фосфат ионы вначале преимущественно взаимодействуют с РЗЭ. Доказательств образования двойных фосфатов РЗЭ и щелочноземельных металлов получено не было. Фосфатные осадки состоят из частиц преимущественно имеющих размер от 1 до 100 мкм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Hudry D., Bardez I., Rakhmatullin A., Bessada C., Bart F., Jobic S., Deniard P. // J. Nucl. Mater. 2008. 381. P. 284–289. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.005
- Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. 5. P. 3053–3060. https://doi.org/10.1039/b302280n
- 3. Волкович В.А., Гриффитс Т.Р., Васин Б.Д., Якимов С.М., Медведев Е.О. Исследование процессов образования фосфатов лантаноидов в расплавах эвтектической смеси 3LiCl-2KCl // Расплавы. 2007. № 3. С. 24–31.
- 4. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // J. Nucl. Mater. 2003. **323**. P. 49–56. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.024
- 5. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Griffiths T.R., Chukin A.V., Shtolts A.K. // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 517–527. https://doi.org/10.1149/05011.0517ecst
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Chukin A.V., Shtolts A.K., Griffiths T.R. Formation of rare earth phosphates in NaCl-2CsCl-based melts // Molten Salts Chemistry and Technology, M. Gaune-Escard and G.M. Haarberg, Editors, John Wiley & Sons Inc., Hoboken. 2014. P. 481–488.
- 7. Волкович В.А., Иванов А.Б., Якимов С.М., Васин Б.Д., Чукин А.В., Штольц А.К. Осаждение фосфатов редкоземельных элементов из расплавов на основе эвтектической смеси NaCl-2CsCl // Расплавы. 2014. № 6. С. 58–69.
- Ivanov A.B., Volkovich V.A., Malltsev D.S., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. // ECS Transactions, 2016. 75. № 15. P. 313–321. https://doi.org/10.1149/07515.0313ecst
FORMATION OF STRONTIUM AND BARIUM PHOSPHATES IN CHLORIDE MELTS

A. B. Ivanov¹, E. D. Byzova¹, V. A. Volkovich¹, A. V. Chukin¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Processes taking place during the reaction of solutions of barium and strontium phosphates with sodium orthophosphate were studied in melts based on LiCl–KCl eutectic (550°C), NaCl–KCl–CsCl eutectic (650°C), NaCl–KCl equimolar mixture (750°C), as well as in NaCl–KCl–CsCl–LaCl₃ melt (650°C) in an inert atmosphere. Chemical and X-ray diffraction analyses were used to determine composition of the sparingly soluble phosphates formed. The effect of the molar ratio of phosphate-ions to Sr²⁺/Ba²⁺ on the phase composition of the precipitated phosphates was studied. The conditions required for quantitative precipitation of strontium and barium from the melt in the form of phosphates were determined.

Keywords: barium, strontium, lanthanum, chloride melts, phosphates, precipitation, spent nuclear fuel

REFERENCES

- 1. Hudry D., Bardez I., Rakhmatullin A., Bessada C., Bart F., Jobic S., Deniard P. // J. Nucl. Mater. 2008. **381**. P. 284–289.
- https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2008.09.005
- Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. 5. P. 3053–3060. https://doi.org/10.1039/b302280n
- 3. Volkovich V.A., Griffiths T.R., Vasin B.D., Yakimov S.M., Medvedev E.O. Issledovaniye protsessov obrazovaniya fosfatov lantanoidov v rasplavakh evtekticheskikh smesey 3LiCl–2KCl [Study of the processes of formation of lanthanide phosphates in 3LiCl–2KCl eutectic mixture melts] // Rasplavy. 2007. № 3. P. 24–31. [In Russian].
- Volkovich V.A., Griffiths T.R., Thied R.C. // J. Nucl. Mater. 2003. 323. P. 49–56. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2003.08.024
- 5. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Griffiths T.R., Chukin A.V., Shtolts A.K. // ECS Transactions. 2012. 50. № 11. P. 517–527. https://doi.org/10.1149/05011.0517ecst
- 6. Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Polovov I.B., Vasin B.D., Chukin A.V., Shtolts A.K., Griffiths T.R. Formation of rare earth phosphates in NaCl–2CsCl-based melts // Molten Salts Chemistry and Technology, M. Gaune-Escard and G.M. Haarberg, Editors, John Wiley & Sons Inc., Hoboken. 2014. P. 481–488.
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Vasin B.D., Chukin A.V., Schtolts A.K. Osazhdeniye fosfatov redkozemel'nykh elementov iz rasplavov na osnove evtekticheskoy smesi NaCl-2CsCl [Precipitation of phosphates of rare earth elements from the melts based on NaCl-2CsCl eutectic mixture] // Rasplavy. 2014. № 6. P. 58–69. [In Russian].
- Ivanov A.B., Volkovich V.A., Malltsev D.S., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. // ECS Transactions, 2016. 75. № 15. P. 313–321. https://doi.org/10.1149/07515.0313ecst

УДК 544.344.015.32;544.272

РАСЧЕТ ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ БИНАРНОЙ СОЛЕВОЙ СМЕСИ МЕТОДОМ ДВУХФАЗНОГО МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. А. С. Татаринов^а, *, М. А. Кобелев^а, Д. О. Закирьянов^а, Н. К. Ткачёв^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: tolja170497@gmail.com

> Поступила в редакцию 24.12.2020 г. После доработки 23.01.2021 г. Принята к публикации 25.01.2021 г.

Предложена методика двухфазного молекулярно-динамического моделирования для бинарных солевых смесей. На примере фазовой диаграммы KF–KCl показано: нагревание двухфазной ячейки жидкость–кристалл со скоростью 2 К/нс позволяет наблюдать изменение концентрации расплава и уменьшение объема кристаллической фазы; и при дальнейшем повышении температуры, увидеть излом мольного объема на линии ликвидус. Скорость нагрева в 2 К/нс оказывается достаточной для количественного описания диаграммы плавкости. Важно, что методика расчета фазовой диаграммы опирается на модельные парные потенциалы Борн-Майеровского типа, параметры которых могут быть найдены с помощью методов квантовой химии.

Ключевые слова: диаграммы плавкости, галогениды щелочных металлов, молекулярная динамика, парный потенциал Борна—Майера

DOI: 10.31857/S0235010621030129

введение

Развитие теоретических подходов к описанию фазовых равновесий в многокомпонентных системах является актуальной задачей в силу того, что далеко не всегда имеются экспериментальные данные или они доступны только в ограниченной области концентраций и температур [1, 2]. В последние десятилетия широкое распространение получили программы на основе пакета CALPHAD, опирающиеся на термодинамические базы данных по ионным системам. Однако, достоверность данного эмпирического метода напрямую зависит от количества и качества имеющихся в базе экспериментальных данных, а также от зачастую неконтролируемых отклонений от модели субрегулярного раствора, лежащего в основе вычислений [3]. Немаловажно, что такое термодинамическое моделирование фазовых равновесий основывается на неявном предположении о существовании решения уравнений, описывающих условия равновесия.

В последние годы, благодаря существенному прогрессу методов компьютерного моделирования, где моделируются статистические ансамбли, возникает значительный интерес к прямому наблюдению и расчету фазовых равновесий посредством молекулярной динамики. Важно, что для построения фазовых диаграмм такими методами необходимы только парные или более сложные, многочастичные потенциалы, характеризующие микроскопические силы взаимодействия между атомами [4]. Однако, даже для пострых моделей, взаимодействия между частицами в которых описываются парными потенциалами типа Леннард-Джонса, твердые сферы, прямоугольная яма

[5–7], задача расчета фазовой диаграммы является весьма непростой. Это в полной мере касается и фазовых равновесий "жидкость–твердое".

В методологическом отношении особенно интересны системы с кулоновским дальнодействием, для растворов и смесей которых, в общем случае не всегда удается свести задачу к субрегулярным растворам (или параметры модели неизбежно приобретают зависимость от плотности и концентрации) [8]. Если же говорить о полностью микроскопических подходах, то в этой области известны всего несколько работ [9, 10], где был проведен молекулярно-динамический расчет диаграмм плавкости для галогенидных смесей. Однако, свободная энергия в твердом состоянии рассчитывалась при этом отдельно, с использованием методов *ab initio*. Отдавая должное указанным работам, отметим, что в данном случае прямого моделирования равновесий "жидкость твердое" не проводилось, и сами термодинамические модели жидкости и твердого тела были разные.

Таким образом, в настоящее время созрела необходимость в разработке прямых методов моделирования для расчета фазовых диаграмм плавкости в сложных по составу смесях галогенидов различных металлов, в которых скачкообразные изменения, например, объема или плотности свидетельствуют о границе сосуществования одно-, двух- или многофазных областей. При этом, особую роль, с нашей точки зрения, должны сыграть методы прямого наблюдения за процессами плавления или кристаллизации, при использовании единообразной модели взаимодействий между ионами и для твердой, и для жидкой фазы. Тогда сама точка фазового перехода определяется нюансами короткодействующего отталкивания и дальнодействия, как обычно, и ставится задача в статистической теории.

Ранее нами было показано, что, нагревая полностью кристаллический образец, можно рассчитать линию фазовых равновесий "твердое тело—жидкость" для бинарной смеси LiCl–KCl [11]. Однако, в области умеренных концентраций и особенно эвтектического состава точность такого моделирования невелика при типичных скоростях нагрева. Отметим, что в этом случае получается описать основные особенности линии ликвидуса, а именно, смещение эвтектической точки в сторону компонента с меньшей температурой плавления. Для дальнейшего улучшения количественного согласия предлагаемой методики расчета линий фазовых равновесий "твердое тело—расплав" с экспериментальными данными можно предложить следующие шаги. Первое, значительно увеличить размеры молекулярно-динамических ячеек. При этом среднеквадратичное отклонение энергии от среднего значения уменьшилось бы кратно, так как среднеквадратичные флуктуации пропорциональны корню квадратному из числа частиц. Второе, уменьшить скорость изменения температуры для более точной идентификации возникающих равновесий.

В качестве объекта исследования, в данной работе выбрана бинарная смесь KF–KCl, фазовая диаграмма которой хорошо изучена и относится к простому эвтектическому типу [12]. В последние годы большой практический интерес вызывает расплавленная смесь KF–KCl эвтектического состава в качестве реакционной среды для получения кремния [13] и титана [14]. В связи с этим актуализировались работы по изучению диаграмм плавкости и физико-химических свойств многокомпонентных смесей в которых, в качестве основы выступает бинарный расплав KF–KCl. К таким работам относится экспериментальное исследование фазовой диаграммы тройной смеси KF– KCl–KI методом кривых охлаждения [15], измерения электрической проводимости методом импедансной спектроскопии в смеси KF–KCl–K₂SiF₆ [16] при добавлении 4 мол. % SiO₂ и ряд других работ данной группы исследователей.

Целью данной работы является разработка улучшенной методики построения фазовой диаграммы посредством моделирования двухфазной ячейки "жидкость—твердое", в которой гомогенная фаза жидкого раствора моделируется предварительно, и

	K–K		K-	–F	F–F	
	А, эВ	ρ,Å	А, эВ	ρ,Å	А, эВ	ρ,Å
ab initio	6546	0.26151	3295	0.25948	1062	0.27645
ΦT (KF)	1516	0.338	524	0.338	169	0.338
	K–K		K–Cl		Cl–Cl	
	А, эВ	ρ,Å	А, эВ	ρ,Å	А, эВ	ρ,Å
ab initio	6546	0.26151	3533	0.3091	1380	0.33897
ΦT (KCl)	1556	0.337	1788	0.337	1925	0.337

Таблица 1. Параметры парного потенциала (1) полученные методом *ab initio* в сравнении с параметрами Фуми–Тоси (ФТ) [22] для солей КF и KCl

затем приводится в контакт с твердым кристаллом. Для иллюстрации и проверки точности метода выбрана система эвтектического типа KF–KCl.

ДЕТАЛИ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ МОДЕЛЬ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

На данном этапе разработки проблемы описания температур фазовых равновесий в ионных системах, мы ограничимся моделью парных межионных взаимодействий Борна—Майера. Функция потенциальной энергии в зависимости от расстояния в этом случае $U_{ii}(r)$ содержит лишь два слагаемых:

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\varepsilon \cdot r} + A \cdot \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right],\tag{1}$$

где Z_i – валентность иона, находящегося на расстоянии r от второй частицы, ε – диэлектрическая проницаемость среды (равная 1 при дальнейших вычислениях), *е* – величина элементарного заряда. Параметры отгалкивательной части парного потенциала (1) А и р для всех пар, за исключением F-Cl, были рассчитаны ранее [17] в рамках теории возмущений Меллера-Плессе второго порядка (МП2). В рамках настоящей работы, недостающие параметры для пары F–Cl были рассчитаны по такой же методике. Использованные параметры парных потенциалов представлены в табл. 1. Там же приведены значения для параметров отталкивательной части потенциала Борна-Хаггинса-Майера в приближении Фуми-Тоси (ФТ), которые можно записать в виде уравнения (1). При этом параметр *A* зависит от суммы радиусов ионов: $A^{\Phi T} =$ $= a_{ij}b \cdot \exp[(\sigma_i + \sigma_j)/\rho]$, где b – постоянная для всех солей, равная 0.21 эВ, σ_i – радиус иона *i*, $a_{ii} = 1 + Z_{ii}/n_i + Z_{ii}/n_i$ показатель Поллинга, $n_i -$ число электронов на внешней оболочке. Сравнительный анализ параметров отталкивательной части потенциала (1), приведенных в табл. 1, показывает, что для фторида калия параметры А, рассчитанные методом ab initio, значительно больше параметров, полученных в работе [18] при использовании данных по сжимаемости ионных кристаллов.

В то же время для хлорида калия, обсуждаемые параметры имеют значения в пределах одного порядка. В случае фторидов лития, натрия и калия, параметры отталкивания Фуми—Тоси [19, 20] могут приводить к нефизическим наблюдениям при моделировании расплава. А именно, недостаточная величина отталкивательной части приводит к "слипанию" разноименных ионов в процессе моделирования и невозможности дальнейших вычислений. В работе [21] был проведен расчет характеристик плавления галогенидов щелочных металлов при использовании парных потенциалов Фуми-Тоси. Для фторидов натрия и калия наблюдались существенные расхождения, рассчитанных и экспериментальных температур плавления в сторону их уменьшения: для КF различие составляло 270 градусов, для NaF – более 650 градусов. В то же время, расчет характеристик плавления с помощью параметров, определяемых по методу *ab initio* показал [17], что для фторида калия разность между расчетной и экспериментальной величиной температуры плавления составляет 40 градусов.

По нашему мнению, для теоретических задач больше подходит квантово-химическое вычисление параметров, которые устраняют указанные расхождения. Нами показано ранее при расчетах температур плавления индивидуальных галогенидов лития, натрия и калия [17], что результаты молекулярно-динамического вычисления температуры плавления ближе всего к экспериментальным данным. Это позволяет ожидать и достаточной точности оценки температур ликвидуса для многокомпонентых систем.

МЕТОДИКА ДВУХФАЗНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Чтобы минимизировать эффект переоценки температуры ликвидуса, с которым мы столкнулись в [11], были предложены следующие методологические улучшения двухфазного способа моделирования. Было найдено, что на начальном этапе моделирования лучше стартовать с двухфазной ячейки "расплав—кристалл". При этом возможны два варианта формирования исходной двухфазной ячейки. В первом случае (метод 1) расплав представляет собой гомогенный раствор компонентов примерно эквимолярного состава. Твердая фаза состоит из кристаллов одного компонента, например,

 $N_1 (\text{KF} + \text{KCl}) + N_2 \text{KCl}$, где N_i – число ионов в *i* фазе. Изменяя число частиц твердой фазы N_2 , при фиксированной жидкофазной части ячейки ($N_1 = \text{const}$), можно получить образец с требуемой концентрацией. Во втором случае (метод 2) расплав и твердая фаза состоят из различных чистых компонентов бинарной смеси (рис. 1), например, $N_1 \text{KF} + N_2 \text{KCl}$. Температура ликвидуса определяется по скачку объема моделируемой ячейки, и подтверждается анализом ее мгновенных конфигураций.

Все ячейки представляют собой прямоугольный параллелепипед, содержащий от 5856 до 13664 ионов в зависимости от концентрации компонентов смеси. На ячейки налагаются периодические граничные условия. Кулоновское взаимодействие рассчитывается по методу Эвальда. Параметр обрезания межионного взаимодействия выбирается как половина длины наименьшего ребра МД-ячейки. Геометрические размеры моделируемых ячеек составляют 40 Å \times 40 Å \times L_z , где параметр решетки вдоль координаты z принимает значения $L_z = 85 - 220$ Å, в зависимости от концентрации компонентов бинарной смеси. Нагревание образца состоит из последовательных этапов: моделирование NPT – ансамбля при постоянном внешнем давлении равном 1 бар и начальной температуре, равной экспериментальной эвтектической температуре $T_0 = 880$ K. В том случае, когда образец полностью плавился при температуре T₀, а это наблюдалось для бинарных смесей при концентрациях фторида калия x(KF) = 0.3 - 0.4 мольных долей, начальную температуру понижали на 100 градусов. На следующем этапе моделируется NPT – ансамбль с температурой T_1 увеличенной на 20 градусов при аналогичных значениях временных параметров и так, вплоть до полного плавления ячейки. Максимальная температура нагрева соответствовала температуре, при которой происходило полное плавление моделируемой ячейки.

Временно́й шаг моделирования для всех смесей выбирался равным $\Delta t = 0.001$ пс, а общее время моделирования при каждой температуре составляло 10 нс. Значение скорости 2 К/нс было подобрано в результате серии предварительных, молекулярно-



Рис. 1. Мгновенные конфигурации ячеек: *a*) стартовая конфигурация: сосуществование кристалла одного компонента и расплава другого компонента, *б*) постепенное плавление кристалла в процессе нагрева, *в*) полный переход системы в расплав.

динамических моделирований со скоростями нагрева 10, 5, 2 К/нс и, было показано, что значение скорости 2 К/нс оказалось удачным и, с точки зрения, времени моделирования, которое даже в этом случае составляло 150–200 ч. Контроль температуры и давления задается с помощью термостата и баростата Нозе–Гувера [23]. Параметр релаксации температуры равен 0.1 пс, аналогичный параметр для давления — 0.5 пс. Все расчеты проведены в пакете LAMMPS с использованием вычислительных ресурсов суперкомпьютера "Уран" СКЦ ИММ УрО РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет температур ликвидуса с помощью двух способов формирования исходных двухфазных ячеек показал, что результаты моделирования различаются на 10–20 градусов и находятся в пределах оцениваемой погрешности метода, которая составляет $\Delta T = \pm 30$ К. Такой результат вполне объясним, учитывая, что наблюдаемый процесс плавления происходит по границе двух сосуществующих фаз "твердое тело—расплав". Для сравнения, было проведено моделирование плавления полностью кристаллической исходной ячейки, содержащей x(KF) = 0.4 мольных долей. В результате для указанной концентрации расчетная температура ликвидуса составила $T_{ликвидус} = 940$ К, что на 130 градусов выше результата, полученного с помощью двухфазной методики.

Было изучено влияние скорости нагрева на величину температуры ликвидуса. В табл. 2 приведены результаты моделирования по двухфазной методике при различных скоростях нагрева ячеек. Как видно из данных табл. 2, этот параметр оказывает существенное влияние на результаты моделирования. А именно, снижение темпа нагрева ячеек с 5 до 2 К/нс приводит к уменьшению рассчитанных температур ликвидуса в среднем на 55 градусов. Полагаем, что необходимый баланс между временем моделирования и получаемыми величинами температур ликвидуса соблюдается при значении скорости нагрева в 2 К/нс. Поэтому, приводимые далее результаты моделирования плавления двухфазных ячеек бинарной смеси KF–KCl, получены для этой скорости нагрева.

, 1 1		1		1	-	1	1	
<i>x</i> (KF)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	0.9
<i>Т</i> ^{ликв} , °С; 2 К/нс	657	627	567	537	697	722	787	817
<i>Т</i> ^{ликв} , °С; 5 К/нс	687	660	633	612	770	797	827	875

Таблица 2. Рассчитанные температуры ликвидуса в зависимости от концентрации (*x*(KF) – мольная доля фторида калия) бинарной смеси KF–KCl при разной скорости нагрева

На рис. 2 представлены результаты расчета температур ликвидуса для бинарной смеси KF–KCl в сопоставлении с экспериментальными данными. Результаты моде-

лирования для исходных ячеек, созданных по схеме ${N_1 \atop pacinia}^{N_1}$ (KF + KCl) + ${N_2 \atop KPUCTaIJJ}$ KCl приведены с помощью черных квадратных маркеров (•). Погрешность метода определения температуры ликвидуса оцениваемая в $\Delta T = \pm 30$ K, отмечена на рис. 2 через соответствующие метки погрешностей. Общее наблюдение из рис. 2 состоит в том, что с помощью предлагаемой методики удается с достаточной точностью воспроизвести основные ключевые особенности фазовой диаграммы эвтектического типа. А именно, понижение температуры плавления с уменьшением концентрации одного из компонентов, выпуклость кривой ликвидуса в области умеренных концентраций и смещение эвтектической точки в сторону компонента с меньшей температурой плавления.

Открытым остается вопрос о расчете линии солидуса в рамках предлагаемой методологии. Так как моделировании начинается уже с двухфазной ячейки, это исключает изучение эвтектического равновесия с помощью нагревания. Определенные сложности возникают при моделировании исходных ячеек с понижением температуры. Как показали предварительные данные по охлаждению жидкофазных ячеек, состоящих из двух компонентов, кристаллизация наблюдается только в области концентраций близких к чистому соединению. Более того, получаемые температуры затвердевания существенно, на сотни градусов, ниже экспериментальных значений температуры солидуса. А в области концентраций x(KF) = 0.3-0.7 происходит стеклование ячеек, даже при скоростях охлаждения порядка 1 К/нс, что делает процесс моделирования чрезвычайно длительным.



Рис. 2. (■) Рассчитанные температуры ликвидуса методом двухфазного моделирования в сопоставлении с экспериментальными данными (пунктирная линия).

Переходя к количественному сопоставлению рассчитанной линии ликвидуса (•) и экспериментальных данных, отметим хорошее согласие на ветви, описывающей равновесие "расплав— KF_{TB} " (рис. 2). Результаты, полученные по этой же методике для второй ветви ликвидуса, а именно "расплав— KCl_{TB} ", демонстрируют заниженные по сравнению с экспериментом значения температур ликвидуса. В предыдущей работе [11], где изучалась линия ликвидуса для бинарной смеси LiCl–KCl, также наблюдалось несколько худшее согласие рассчитанных значений температур ликвидуса по сравнению с экспериментом на ветви фазовых равновесий "расплав— KCl_{TB} ". Можно предположить, что учет эффектов поляризации при описании парного взаимодействия, окажет определенное влияние на результаты моделирования, так как поляризуемость ионных пар увеличивается в ряду KF < LiCl < KCl. Рассмотрение этих эффектов выходит за рамки данной работы, но является перспективной задачей для дальнейших исследований.

выводы

В заключении подчеркнем, что предлагаемая методика расчета линий фазовых равновесий "жидкость—твердое тело" не требует анализа термодинамических функций и опирается на прямое наблюдение эволюции двухфазной ячейки с температурой. При этом такой подход оказался достаточно продуктивным и является полностью неэмпирическим, что позволяет использовать его для изучения фазовых равновесий в ионных смесях, для которых отсутствуют необходимые термодинамические данные.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер гранта 18-03-00606).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Jayaraman S., Thompson A.P., von Lilienfeld O.A. // Phys. Rev. E. 2011. 84. 030201. https://doi.org/10.1103/physreve.84.030201
- 2. Peng Q., Ding J., Wei X., Jiang G. // Thermochimica Acta. 2017. **654**. P. 28–34. https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.04.015
- 3. Jung I.H., van Ende M.A. // Metal Mater Trans B. 2020. **51B**. P. 1851–1874. https://doi.org/10.1007/s11663-020-01908-7
- 4. Dorrell J., Partay L.B. // J. Phys. Chem. B. 2020. **124**. P. 6015–6023. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c03882
- 5. Miller M.A. // J. Chem. Phys. 2004. **121**. P. 535–545. https://doi.org/10.1063/1.1758693
- 6. Lamm M.H., Hall C.K. // AIChE. 2001. **47**. № 7. P. 1664–1675. https://doi.org/10.1002/aic.690470718
- 7. Рыжов В.Н., Тареева Е.Е., Фомин Ю.Д., Циок Е.Н. // УФН. 2020. **190**. С. 449–473. https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038417
- Margheritis C., Flor G., Sinistri C.Z. // Z. Naturforsch. 1973. 28a. P. 1329–1334. https://doi.org/10.1515/zna-1973-0813
- Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // J. Chem. Phys. 2009. 120. 134716. https://doi.org/10.1063/1.3097550
- Seo W.G., Matsuura H., Tsukihashi F. Calculation of phase diagrams for the FeCl₂, PbCl₂, and FeCl₂ binary systems by using molecular dynamics simulations // Metall. Mater. Trans. B. 2006. 37. P. 239– 251.
- Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // Phase Transitions. 2020. 93. P. 504–508. https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318
- 12. Wang K., Robelin C., Jin L., Zeng X., Chartrand P. // J. Mol. Liquids. 2019. 292. P. 111384. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111384
- Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // J. Electr. Soc. 2015. 162. P. 444–448. https://doi.org/10.1149/2.0441509jes
- Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. // Electrochemistry. 2018. 86. P. 99–103. https://doi.org/10.5796/electrochemistry.17-00082

- Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. // Russ. Metal. 2019. № 8. P. 830– 834. https://doi.org/10.1134/s0036029519080081
- Apisarov A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P, Chemezov O.V., Isakov A.V. // J. Chem. Eng. Data. 2011. 56. P. 4733–4735. https://doi.org/10.1021/je200717n
- Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. 506. P. 112369. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369
- Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides I. The Huggins-Mayer and Pauling forms // J. Phys. Chem. Solids. 1964. № 25. P. 31–43.
- Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. // Phys. Rev. B. 2000. 61. P. 11928–11935. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11928
- 20. Ribeiro M.C.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 4392–4402. https://doi.org/10.1021/jp027261a
- Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // J. Chem. Phys. 2012. 137. P. 104507. https://doi.org/10.1063/1.4745205
- 22. Sangster M.J.L., Dixon M. // Adv. Phys. 1976. **25**. P. 247–342. https://doi.org/10.1080/00018737600101392
- Nosé S. // Prog Theor Phys Supp. 1991. 103. P. 1–46. https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1

CALCULATION OF PHASE DIAGRAM OF THE BINARY SALT MIXTURE BY TWO-PHASE METHOD OF MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION

A. S. Tatarinov¹, M. A. Kobelev¹, D. O. Zakiryanov¹, N. K. Tkachev¹

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

A two-phase method of molecular dynamics (MD) for binary salt mixtures is proposed. The example of the KF–KCl phase diagram shows: heating of a two-phase liquid-crystal MD cell at the velocity of 2 K/ns makes it possible to observe a change in the concentration of the melt and a decrease in the volume of the crystalline phase; and with a further increase in temperature, one can see a break in the molar volume on the liquidus curve. A velocity of heating at 2 K/ns turns out to be sufficient for a quantitative description of the phase diagram. It is important that the method for calculating the phase diagram is based on model pair potentials of the Born-Mayer type, the parameters of which can be calculated using the methods of quantum chemistry.

Keywords: phase diagrams, alkali halides, molecular dynamics, Born-Mayer pair potential

REFERENCES

- Jayaraman S., Thompson A.P., von Lilienfeld O.A. // Phys. Rev. E. 2011. 84. 030201. https://doi.org/10.1103/physreve.84.030201
- Peng Q., Ding J., Wei X., Jiang G. // Thermochimica Acta. 2017. 654. P. 28–34. https://doi.org/ 10.1016/j.tca.2017.04.015
- Jung I.H., van Ende M.A. // Metal Mater Trans B. 2020. 51B. P. 1851–1874. https://doi.org/ 10.1007/s11663-020-01908-7
- 4. Dorrell J., Partay L.B. // J. Phys. Chem. B. 2020. **124**. P. 6015–6023. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.0c03882
- 5. Miller M.A. // J. Chem. Phys. 2004. **121**. P. 535–545. https://doi.org/10.1063/1.1758693
- 6. Lamm M.H., Hall C.K. // AIChE. 2001. **47**. № 7. P. 1664–1675. https://doi.org/10.1002/ aic.690470718
- 7. Ryzhov V.N., Tareeva E.E., Fomin Yu.D., Tsiok E.N. // UFN. 2020. **190**. P. 449–473. [In Russian].
- https://doi.org/10.3367/UFNr.2018.04.038417
- Margheritis C., Flor G., Sinistri C.Z. // Z. Naturforsch. 1973. 28a. P. 1329–1334. https://doi.org/10.1515/zna-1973-0813
- Beneš O., Zeller Ph., Salanne M., Konings R.J.M. // J. Chem. Phys. 2009. 120. 134716. https://doi.org/10.1063/1.3097550

301

- Seo W.G., Matsuura H., Tsukihashi F. Calculation of phase diagrams for the FeCl₂, PbCl₂, and FeCl₂ binary systems by using molecular dynamics simulations // Metall. Mater. Trans. B. 2006. 37. P. 239–251.
- 11. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryanov D.O., Tkachev N.K. // Phase Transitions. 2020. 93. P. 504–508.
 - https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318
- 12. Wang K., Robelin C., Jin L., Zeng X., Chartrand P. // J. Mol. Liquids. 2019. 292. P. 111384. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111384
- Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // J. Electr. Soc. 2015. 162. P. 444–448. https://doi.org/10.1149/2.0441509jes
- Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. // Electrochemistry. 2018. 86. P. 99–103. https://doi.org/10.5796/electrochemistry.17-00082
- Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. // Russ. Metal. 2019. № 8. P. 830– 834. https://doi.org/10.1134/s0036029519080081
- Apisarov A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P, Chemezov O.V., Isakov A.V. // J. Chem. Eng. Data. 2011. 56. P. 4733–4735. https://doi.org/10.1021/je200717n
- 17. Zakiryanov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. **506**. P. 112369. https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369
- Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides I. The Huggins-Mayer and Pauling forms // J. Phys. Chem. Solids. 1964. № 25. P. 31–43.
- Belonoshko A.B., Ahuja R., Johansson B. // Phys. Rev. B. 2000. 61. P. 11928–11935. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.11928
- 20. Ribeiro M.C.Č. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107.** P. 4392–4402. https://doi.org/10.1021/jp027261a
- Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // J. Chem. Phys. 2012. 137. P. 104507. https://doi.org/10.1063/1.4745205
- 22. Sangster M.J.L., Dixon M. // Adv. Phys. 1976. 25. P. 247–342. https://doi.org/10.1080/ 00018737600101392
- 23. Nosé S. // Prog Theor Phys Supp. 1991. **103**. P. 1–46. https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1

УДК 620.193.43

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ ОКСИДОВ ТИТАНА В РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ И НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. Л. А. Елшина^{*a*, *}, А. Г. Квашничев^{*a*}, Д. В. Пелегов^{*b*}

^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^b Уральский Федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: yolshina@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 12.01.2021 г. После доработки 29.01.2021 г. Принята к публикации 01.02.2021 г.

Проведен синтез наноразмерных частиц оксидов титана в расплавленной смеси хлоридов и нитратов щелочных металлов. Образованные порошки оксида аттестовали методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и сканирующей электронной микроскопии. Синтез оксидов титана различной модификации и состава проходит при анодной поляризации высокочистого титана в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия, содержащей 5 мас. % нитрата натрия, в гальваностатическом режиме плотностью тока 3.5 мA \cdot см⁻² в температурном интервале 540-700°С под атмосферой аргона. Фазовый состав продуктов оксидирования зависит от температуры синтеза, а размер частиц контролируется при помощи задаваемой плотности и температуры. Методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния было установлено, что образец, полученный при температуре синтеза 540°С однофазен и состоит из Cs_{1.36}Ti_{6.64}O₁₆, а образцы, которые были синтезированы при температурах 600 и 650°С, образуют фазу TiO_2 в смешанных модификациях анатаза и рутила. Образец, который был получен при температуре 700°С состоит из диоксида титана TiO₂ (модификация рутила и брукита) и NaTi₈O₁₃. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что с ростом температуры синтеза размер частиц уменьшался. В образце, синтезированном при температуре 540° C и отожженном при температуре 200° C, содержится смесь наноразмерных и микроразмерных частиц трититаната цезия (более 50 нм). Образец диоксида титана, синтезированный при температуре 600°C, имеет размер частиц 20 нм, а образцы, синтезированные при температурах 650 и 700°С, имеют размер частиц 10-20 нм.

Ключевые слова: нанокристаллический оксид титана, расплавленные соли, анодная поляризация, титан

DOI: 10.31857/S023501062103004X

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид титана в настоящее время находит многочисленные применения в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности (титановые белила), в производстве бумаги, синтетических волокон, пластмасс, резиновых изделий, в производстве керамических диэлектриков, термостойкого и оптического стекла (в т.ч. для волоконной оптики), как компонент обмазки электродов для электросварки и покрытий литейных форм. Однако в последнее время самый пристальный интерес исследователей привлекают фотокаталитические свойства диоксида титана, и, в частности, возможность его применения в работе солнечных батарей [1-3]. Известно, что в наибольшей степени фотокаталитические свойства диоксида титана проявляется у нанокристаллических частиц [4], поэтому проводятся многочисленные исследования влияния способа получения наночастиц диоксида титана на его каталитические свойства. Использование нанопорошков диоксида титана снижает стоимость 1 кВт · ч в 5 раз по сравнению с аналогами на основе кремниевых полупроводниковых материалов. Кроме того, нанодиоксид титана применяют в космической отрасли и производстве специальных пластмасс для защиты от ультрафиолетового излучения, при изготовлении самоочищающихся стекол [5–7], фотокатализаторов очистки сточных вод [8, 9], электрохромных дисплеев, в производстве водорода при расщеплении воды [10–12].

Основным методом получения нанооксида титана в настоящее время являются традиционный золь-гель [13–15], гидротермальный или сольвотермический синтез [16–18]. В зависимости от условий процесса получают рентгеноаморфный, либо кристаллический TiO₂ в форме рутила, анатаза или их смесей.

Синтез в расплавленных солях (MS synthesis) — простой метод синтеза простых и сложных оксидов желаемого состава. Расплавленные соли, такие как хлориды, нитраты и сульфаты щелочных металлов, часто используются как реакционная среда или растворитель для химической реакции, т.к. скорости диффузии компонентов в расплавленных солях много выше, чем в твердом состоянии. Следовательно, температура отжига не должна оказывать существенного влияния на MSS.

Оксиды многих металлов могут быть осаждены из расплавленных солей [19–21]. Существует несколько причин, делающих расплавленные соли привлекательной средой для синтеза оксидов. Это расширение возможностей формирования оксидов нужной морфологии, которую нельзя или слишком сложно получить упомянутыми выше способами, использования более широкого интервала температур оксидирования и большего разнообразия возможных химических реакций. Кроме того, при взаимодействии металлов с расплавленными солями реакции обычно протекают намного быстрее, чем в твердом теле. Более низкие температуры плавления расплавленных нитратов по сравнению с другими ионными расплавами, а также их термическая нестабильность делают их неподходящими для выращивания идеальных кристаллов, а вот порошки с высокоразвитой поверхностью в этих средах получены (ZrO_2 , Al_2O_3 , PbO, TiO_2 и др.) [22–26].

В настоящее время большую практическую значимость представляет синтез нанопорошков диоксида титана, который может быть осуществлен при оксидировании титана в хлоридно-нитратных расплавах в различных условиях [27]. Исследование коррозионно-электрохимического поведения титана в расплавленном хлоридно-нитратном электролите было опубликовано в [28].

Как было показано нашими предыдущими исследованиями, в расплаве CsCl–NaCl, содержащем нитрат натрия до ~5 мас. %, на поверхности титана при его бестоковой выдержке, так же как и его при анодной поляризации образуются рыхлые дефектные пленки оксида титана нестехиометрического состава с пониженным содержанием в них кислорода (52 и 48 ат. % титана и кислорода соответственно), а в объеме солевого электролита образуются значительные количества оксида титана (более 0.5 г на 50 г расплава в ходе единичного опыта) как в виде нано-, так и микроразмерных порошков. Образованные при бестоковом оксидировании титана порошки имеют разную дисперсность – от 1 нм (приблизительно 2%) до 2-3 мкм.

Известно, что особую ценность для практических применений представляют монодисперсные оксидные порошки. Очевидно, что для такого синтеза необходимо осуществлять оксидирование в режиме анодной поляризации. Для того, чтобы выбрать плотность тока, при которой будет образовываться монодисперсный порошок были записаны анодные поляризационные кривые титана в расплаве CsCl–NaCl, содержащем от 1 до 10 мас. % нитрата натрия, при 540–700°С. Плотность анодного тока, при которой образуются нанопорошки оксида титана, равна 3.5 мA \cdot см⁻². Исходя из анализа литературных данных, можно предположить, что синтез оксида титана в расплавленных солях электрохимическим методом способен решить вопрос, связанный с контролем размерности частиц и морфологии получаемого нанооксида.

Целью данного исследования было изучение морфологии и фазового состава образующихся при контролируемом электрохимическом синтезе нанопорошков диоксида титана и сложных оксидов на его основе в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия, содержащей 5 мас. % нитрата натрия, в широком температурном интервале в атмосфере аргона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов TiO₂ при анодной поляризации высокочистого титана проводили в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия, содержащей 5 мас. % нитрата натрия, в гальваностатическом режиме плотностью тока $3.5 \text{ мA} \cdot \text{сm}^{-2}$ в температурном интервале $540-700^{\circ}$ С под атмосферой аргона при помощи потенциостатагальваностата Autolab 302N. Порошок, синтезированный при 540° С, подвергался дополнительному отжигу при 200° С в течение 2 ч.

Титановые аноды помещали в расплав только после достижения заданной температуры эксперимента под током для предотвращения образования крупных кристаллов оксида титана при бестоковой выдержки.

Время синтеза подбирали экспериментально по виду гальваностатических кривых. Из-за образования на поверхности титана нанопорошков оксида титана на гальваностатической кривой наблюдались небольшие колебания потенциала. После того, как на кривой наблюдался резкий скачок потенциала, синтез прекращали.

Солевой плав после эксперимента охлаждали до комнатной температуры, измельчали и растворяли в дистиллированной воде.

Мелкодисперсный осадок фильтровали, либо центрифугировали, многократно промывали дистиллированной водой, высушивали либо на воздухе, либо в печи при температуре 200°С.

Полученные порошки были исследованы методами рентгеноструктурного анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и электронной микроскопии. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре BRUKER D8 Discover в интервале углов $5 \le 20 \le 80$, проведение идентификации фаз проводилось с помощью картотеки PDF-2 ICDD 2010. Съемку образцов методом спектроскопии комбинационного рассеивания осуществляли на спектроскопе INTEGRA Spectra в интервале Рамановской частоты от 100 до 1000 см⁻¹. Микрофотографии синтезированных пороков были сделаны на электронном микроскопе Carl Zeiss Workstation AURIGA GrossBeam (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены типичные поляризационные кривые на титановом аноде в расплаве CsCl-NaCl-5% NaNO₃ при температурах 600 и 650°C.

Анодные поляризационные кривые, снятые в гальваностатическом режиме, были использованы для определения времени синтеза. В начале поляризации наблюдается сдвиг потенциала в отрицательную сторону, связанный с образованием плохо сцепленных с металлической основой порошков диоксида титана. "Дребезг" на кривой соответствует процессу образования плохо сцепленного оксида титана и его осыпанию в расплавленную соль. Резкий скачок потенциала в положительную сторону свидетельствует об образовании на поверхности титана защитного слоя оксида и, как следствие,



Puc. 1. Поляризационные кривые образов, синтезированных при температуре 600 (I) и 650°C (2) в расплаве CsCl–NaCl–5% NaNO₃.

окончании синтеза. При повышении температуры синтеза время сокращалось с 5 ч при 540°С до 1.5 ч при 700°С.

Значения потенциалов, устанавливающихся на титановом аноде в ходе поляризации, закономерно сдвигаются в сторону положительных значений с увеличением температуры синтеза, что может свидетельствовать об изменении фазового состава продукта синтеза.

Микрофотографии нанопорошков, синтезированных при анодной поляризации титана в хлоридно-нитратном расплаве, приведены на рис. 2.

На микрофотографиях видно, что порошок, синтезированный при температуре 540°С, представляет из себя смесь наноразмерных (до 50 нм) и микроразмерных частиц. Подобная размерность может быть вызвана агломерацией частиц в процессе отжига, который проводился для удаления воды из порошка. Порошки, полученные при температурах 600 и 650°С, имеют размерность частиц близкую к 20 нм. Это намного меньше, чем у предыдущего образца, т.к. данные порошки не подвергались отжигу. При увеличении температуры до 650°C отмечено появление нанотрубок в порошке. При растворении нанопорошков оксида титана, полученного при 700°С, в дистиллированной воде были получены устойчивые взвеси нанопорошка, которые не удалось осадить в высокоскоростной центрифуге при скорости вращения 6000 об./мин в течение 6 ч. Верхняя часть растворов с нанопорошком была слита, она оставалась в виде опалесцирующего раствора в течение нескольких месяцев. Нижняя часть была пипеткой помещена в чашки Петри и оставлена там для высушивания. На микрофотографии видны самые крупные частицы диоксида титана, которые были получены в данном эксперименте, размер которых достигает 10 нм. Все частицы выглядят в виде кристаллитов, с четкими углами. Таким образом, можно заключить, что повышение температуры синтеза приводит к значительному уменьшению размера оксидных порошков.

Идентификацию оксидной фазы проводили при помощи рентгеноструктурного анализа. Как видно из представленных на рис. 3 рентгенограмм, все пики хорошо вы-



Рис. 2. SEM-изображения порошков, синтезированных при 540 (*a*), 600 (*b*), 650 (*b*) и 700°С (*c*) в расплаве CsCl–NaCl–5% NaNO₃.

ражены, не имеют уширений, что может быть связано с высокой степенью кристалличности образуемых при синтезе нанопорошков оксида титана.

Порошок, синтезированный при температуре 540°С и отожженный при 200°С, представляет собой трититанат цезия с характеристическими пиками на $2\theta = 20.8^{\circ}$, $2\theta = 27.9^{\circ}$, $2\theta = 31.7^{\circ}$, $2\theta = 40^{\circ}$ (рис. 3*a*). В литературе нам не удалось найти ссылки на синтез этого соединения, можно предположить, что он изоструктурен трититанату натрия, который является очень перспективным материалом для химических источников тока.

При электрохимическом синтезе при температуре 600°С нанопорошок представляет фазу TiO₂ с преобладающей модификацией рутила в $2\theta = 27.45^{\circ}$, $2\theta = 37.9^{\circ}$, $2\theta = 41.2^{\circ}$, $2\theta = 54.34^{\circ}$, с примесью минорных пиков анатаза на $2\theta = 25.23^{\circ}$ и $2\theta = 47.57^{\circ}$ (рис. 36).

Рентгенограмма образца, синтезированного при 650°С, свидетельствует о возрастании интенсивности пиков и, как следствие, фазы рутила на $2\theta = 27.45^{\circ}$, $2\theta = 37.9^{\circ}$ и $2\theta = 54.34^{\circ}$, модификация анатаза также присутствует, но несколько в меньшем количестве и представлена на $2\theta = 25.23^{\circ}$ и $2\theta = 47.57^{\circ}$.

Оксидный порошок, синтезированный при 700°С, является многофазным и впервые на рентгенограмме преобладающей фазой с очень высокими интенсивностями является модификация брукита, которая представлена на $2\theta = 30.814^{\circ}$, $2\theta = 37.819^{\circ}$, $2\theta = 63.629^{\circ}$. Анатаз полностью отсутствует, а примесными фазами являются ругил с пиком, находящимся на $2\theta = 27.390^{\circ}$ и NaTi₈O₁₃, характерные пики данной фазы находятся на $2\theta = 29.760^{\circ}$ и $2\theta = 43.929^{\circ}$. Фаза NaTi₈O₁₃, представляющая собой титанат натрия со смешанной валентностью титана Ti³⁺/Ti⁴⁺, была впервые получена в 1991 г.



Рис. 3. Рентгенограмма образцов, синтезированных при температуре 540 (*a*), 600 (*b*), 650 (*b*) и 700°С (*c*) в расплаве CsCl–NaCl–5% NaNO₃. Неотмеченные пики принадлежат подложке.

Акимото [29]. Основной фазой в порошке является диоксид титана в модификации брукита.

Таким образом, можно заключить, что повышение температуры электрохимического синтеза с 540 до 700°С приводит к изменению не только размерности и морфологии оксидного нанопорошка, но и его фазового состава.

Кроме того, идентификацию состава оксидных порошков осуществляли при помощи Рамановской спектроскопии (рис. 5 и 6).

На Рамановском спектре порошка, полученного при 540°С, пики расположены на полосах комбинационного рассеяния 272, 444 и 697 см⁻¹, аналогичных имеющимся в литературе данным для трититаната натрия. По результатам спектроскопии комбинационного рассеяния образца, полученного при 600°С, определяются характеристические для модификации анатаза TiO_2 пики на полосах комбинационного рассеяния: 147, 398, 515 и 640 см⁻¹. Известно, что преобладание анатаза свидетельствует о мелкодисперсности частиц вследствие более высокой стабильности нанооксида титана в модификации анатаза по сравнению с рутилом.

У образца нанопорошка, синтезированного при 650°С, по результатам спектроскопии комбинационного рассеяния выявляются две модификации TiO_2 – анатаз и рутил. Доля рутила минимальная и его характеристический пик расположен на 448 см⁻¹.



Рис. 4. Сравнительная рентгенограмма образцов оксида титана, полученных при разных температурах.



Рис. 5. Сравнительные Рамановские спектры порошков, синтезированных при температуре 540, 600, 650 и 700°C в расплаве CsCl–NaCl–5% NaNO₃.

А основные пики анатаза находится на тех же самых полосах комбинационного рассеяния, что и у образца, полученного при температуре 600°С.

Съемку спектроскопии комбинационного рассеяния для образца, полученного при 700°С проводили в разных точках, т.к. рентгеноструктурный анализ показал многофазность образца. На рис. 6 измерен спектр однофазного TiO_2 с модификацией рути-



Рис. 6. Рамановский спектр однофазного ТіО₂ с модификацией рутила.

ла. Комбинационные полосы расположены на 144, 448 и 612 см⁻¹. А на рис. 5 представлены пики сразу всех трех основных модификаций: рутила, анатаза и брукита. Комбинационные полосы рутила расположены аналогично синтезированному при 600°С, а анатаз был определен на 620 см⁻¹. Брукит представлен относительно сложным колебательным спектром, основные полосы расположены на 398, 440 и 512 см⁻¹.

Очевидно, что дополнительный отжиг нанопорошков оксида титана приводит к агломерированию частиц, а в следствии, к увеличению их размерности.

Синтез нанопорошков оксидов металлов, в том числе оксида титана, при анодной поляризации металлов в расплавленном хлоридно-нитратном электролите следует отнести к достаточно редким в химии диспергационным методам ("сверху вниз"): при анодной активации происходит ионизация металла, затем образовавшийся ион Me^{n+} , вступает в быструю химическую реакцию с кислородсодержащими ионами, находящимися в жидкой солевой фазе. Изменяя плотность тока, можно задавать концентрацию ионов металла в расплаве, которая, наряду с концентрацией кислородсодержащих ионов и определяет скорость образования новой фазы. Это позволяет управлять скоростью химической реакции, процессом зародышеобразования и, как следствие, дисперсностью образующихся порошков. Фазовый состав продуктов оксидирования титана в хлоридно-нитратном расплаве определяется температурой синтеза, повышение температуры синтеза также приводит к уменьшению размерности нанопорошков.

Синтезированный электрохимическим методом в расплаве солей при 600° С диоксид титана в модификации рутила был затем использован в синтезе нанокомпозитов состава Al—Al₂O₃ [30].

выводы

При анодной поляризации титана в гальваностатическом режиме в расплавленной эвтектической смеси хлоридов цезия и натрия с 5 мас. % при температурах 540–700°С в объеме солевого электролита образуются нанопрошки оксида титана, а на поверхности титанового анода плотный защитный слой оксида титана, после образования которого синтез нанопорошка в объеме электролита прекращается.

Показано, что температура синтеза определяет фазовый состав нанопорошков оксида титана. Так, полученный при температуре синтеза 540°С нанопорошок однофазен и состоит из $Cs_{1.36}Ti_{6.64}O_{16}$, а нанооксиды, полученные при температурах 600 и 650°С, образуют фазу TiO_2 в смешанных модификациях анатаза и рутила. Образец, который был получен при температуре 700°С состоит из диоксида титана TiO_2 (модификация рутила и брукита) и примесного титаната натрия $NaTi_8O_{13}$. Все образованные нанопорошки обладают высокой степенью кристалличности.

Морфологию нанопорошка можно успешно контролировать при помощи задаваемой плотности тока, а также температуры: размер кристаллов уменьшается при повышении температуры от 540 до 700°C с 50 до менее 20 нм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ma C., Wang L., Guo Z., Lv Y., Chen W., Ming H., Ma P., Wang J. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2018. 538. P. 94–99. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.089
- Liu X., Zhang C., Liu S., Xiong Y. // Optik (Stuttg).2018. 160. P. 277–282. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.02.008
- Umale S.V., Tambat S.N., Sudhakar V., Sontakke S.M., Krishnamoorthy K. // Adv. Powder Technol. 2017. 28. P. 2859–2864. https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.08.012
- 4. Ilaiyaraja P., Kumar Das T., Mocherla P.S.V., Sudakar C. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. 169. P. 86–97. https://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.001
- 5. Adak D., Ghosh S., Chakrabarty P., Mondal A., Saha H., Mukherjee R., Bhattacharyya R. // Sol. Energy. 2017. 155. P. 410–418. https://doi.org/10.1016/j.solener.2017.06.014
- Isaifan R.J., Samara A., Suwaileh W., Johnson D., Yiming W., Abdallah A.A., Aïssa B. // Sci. Rep. 2017. 7. P. 9466. https://doi.org/10.1038/s41598-017-07826-0
- Cedillo-González E.I., Riccò R., Montorsi M., Montorsi M., Falcaro P., Siligardi C. // Build. Environ. 2014. 71. P. 7–14. https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2013.09.007
- Lofrano G., Libralato G., Casaburi A., Siciliano A., Iannece P., Guida M., Pucci L., Dentice E.F., Carotenuto M. // Sci. Total Environ. 2018. 624. P. 461–469. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.145
- Carbajo J., Bahamonde A., Faraldos M. // Mol. Catal. 2017. 434. P. 167–174. https://doi.org/10.1016/j. mcat.2017.03.018
- Pérez-Larios A., Hernández-Gordillo A., Morales-Mendoza G., Lartundo-Rojas L., Mantilla Á., Gómez R. // Catal. Today. 2016. 266. P. 9–16. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.029
- 11. Singh R., Dutta S. // Fuel. 2018. **220**. P. 607–620. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.068
- Velázquez J.J., Fernández-González R., Díaz L., Pulido Melián E., Rodríguez V.D., Núñez P. // J. Alloys Compd. 2017. 721. P. 405–410. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.314
- Epifani M., Comini E., Diaz R., Arbiol J. et al. Oxide nanopowders from the low-temperature processing of metal oxide sols and their application as gas-sensing materials // Sensors and Actuators B. 2006. 118. P. 105–109.
- de Farias R.F., Arnold U., Martinez L. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of sol-gel derived mixed oxides // J. Physics and Chemistry of Solids. 2003. 64. P. 2385–2389.
- 15. Lee D.-S., Liu T.-K. Preparation of TiO₂ sol using TiCl₄ as a precursor // J. Sol-Gel Science and Technology. 2002. **25**. № 2. P. 121–136.
- 16. Velázquez-Martínez S., Silva-Martínez S., Pineda-Arellano C.A., Jiménez-González A., Salgado-Tránsito I., Morales-Pérez A.A., Peña-Cruz M.I. Modified sol-gel/hydrothermal method for the synthesis of microsized TiO₂ and iron-doped TiO₂, its characterization and solar photocatalytic activity for an azo dye degradation // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. **359**. P. 93–101.
- Dong P., Cheng X., Huang Zh., Chen Y., Zhang Y., Nie X., Zhang X. In-situ and phase controllable synthesis of nanocrystalline TiO₂ on flexible cellulose fabrics via a simple hydrothermal method // Materials Research Bulletin. 2018. 97. P. 89–95.
- Santhi K., Navaneethan M., Harish S., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. // Applied Surface Science. 2020. 500. P. 144058. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144058

- Zheng Y.-Zh., Zhang M.-L. Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten salt synthesis // Materials Letters. 2007. 61. P. 3967–3968.
- Li Z., Zhang Sh., Lee W.E. Molten salt synthesis of LaAlO₃ powder at low temperatures // J. European Ceramic Society. 2007. 27. P. 3201–3205.
- Li-hui Z., Qing-wei H. Morphology control of a α-Al₂O₃ platelets by molten salt synthesis // Ceramics International. 2011. 37. P. 249–255.
- Yolshina L.A. Mechanism of Formation of Oxide Nanopowders by Anodic Oxidation of Metals in Molten Salts, Nanomaterials: Properties, Preparation and Processes, ISBN: 978-1-60876-627-7, NOVA Publishers, New York, USA, 2011. P. 255–293.
- Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G. Creation of thin oxide films and oxide nanopowders by anodic oxidation of metals in molten salts // Russian J. Inorganic Chemistry. 2008. 53. P. 539–544.
- Yolshina L.A., Malkov V.B., A.N. Yolshin. The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid solution // J. Power Sources. 2009. 191. P. 36–41.
- Yolshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G. Corrosion and electrochemical behavior of aluminium treated with high-temperature pulsed plasma in CsCl–NaCl–NaNO₃ melt // Corrosion science. 2011. 53. P. 2015–2026.
- 26. Elshina L.A., Elshina V.A. // Russian Metallurgy. 2020. № 2. P. 138–141. https://doi.org/10.1134/S0036029520020044
- 27. Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Elshin A.N. // Glass Physics and Chemistry. 2008. 34. № 5. P. 617–622.
- https://doi.org/10.1134/S1087659608050131
- Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Plaksin S.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. 46. № 5. P. 587–592. https://doi.org/10.1134/S2070205110050151
- 29. Akimoto J., Takei H., Synthesis and crystal structure of NaTi₈O₁₃ // J. Solid State Chemistry. 1991.
 90. № 1. P. 147–154.
- Yolshina L.A., Kvashnichev A.G. Chemical interaction of liquid aluminum with metal oxides in molten salts // Materials and Design. 2016. 105. P. 124–132.

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF TITANIUM OXIDE NANOPOWDERS IN A MOLTEN MIXTURE ALKALI CHLORIDES AND NITRATES

L. A. Elshina¹, A. G. Kvashnichev¹, D. V. Pelegov²

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

The synthesis of nanosized particles of titanium oxides in a molten mixture of chlorides and nitrates of alkali metals has been carried out. The formed oxide powders were certified by X-ray structural analysis, Raman spectroscopy, and scanning electron microscopy. The synthesis of titanium oxides of various modifications and compositions was performed at anodic polarization of high-purity titanium in a molten eutectic mixture of cesium and sodium chlorides containing 5 wt % sodium nitrate in a galvanostatic mode with a current density of 3.5 mA/cm^2 in a temperature range of $540-700^{\circ}$ C under an argon atmosphere. The phase composition of the oxidation products depends on the synthesis temperature, and the particle size is controlled by the specified density and temperature. It was found by X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy that the sample obtained at a synthesis temperature of 540°C is single-phase and consists of Cs_{1.36}Ti_{6.64}O₁₆, and the samples that were synthesized at temperatures of 600 and 650°C form a TiO₂ phase in mixed modifications anatase and rutile. The sample, which was obtained at a temperature of 700°C, consists of titanium dioxide TiO₂ (in modification of rutile and brookite) and NaTi₈O₁₃. It was shown by scanning electron microscopy that with an increase of the synthesis temperature the particle size were decreased. The sample synthesized at a temperature of 540°C and annealed at a temperature of 200°C contains a mixture of nanosized and micro-sized particles of cesium trititanate (over 50 nm). A titanium dioxide sample synthesized at a temperature of 600° C has a particle size of 20 nm, and the samples synthesized at a temperature of 650 and 700° C have a particle size of 10-20 nm.

Keywords: nanocrystalline titanium oxide, molten salts, anodic polarization, titanium

REFERENCES

- Ma C., Wang L., Guo Z., Lv Y., Chen W., Ming H., Ma P., Wang J. // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 2018. 538. P. 94–99. http://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.089
- Liu X., Zhang C., Liu S., Xiong Y. // Optik (Stuttg).2018. 160. P. 277–282. http://doi.org/ 10.1016/j.ijleo.2018.02.008
- Umale S.V., Tambat S.N., Sudhakar V., Sontakke S.M., Krishnamoorthy K. // Adv. Powder Technol. 2017. 28. P. 2859–2864. http://doi.org/10.1016/j.apt.2017.08.012
- 4. Ilaiyaraja P., Kumar Das T., Mocherla P.S.V., Sudakar C. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2017. **169**. P. 86–97.
 - http://doi.org/10.1016/j.solmat.2017.05.001
- Adak D., Ghosh S., Chakrabarty P., Mondal A., Saha H., Mukherjee R., Bhattacharyya R. // Sol. Energy. 2017. 155. P. 410–418. http://doi.org/10.1016/j.solener.2017.06.014
- Isaifan R.J., Samara A., Suwaileh W., Johnson D., Yiming W., Abdallah A.A., Aïssa B. // Sci. Rep. 2017. 7. P. 9466. http://doi.org/10.1038/s41598-017-07826-0
- Cedillo-González E.I., Riccò R., Montorsi M., Montorsi M., Falcaro P., Siligardi C. // Build. Environ. 2014. 71. P. 7–14. http://doi.org/10.1016/j. buildenv.2013.09.007
- Lofrano G., Libralato G., Casaburi A., Siciliano A., Iannece P., Guida M., Pucci L., Dentice E.F., Carotenuto M. // Sci. Total Environ. 2018. 624. P. 461–469. http://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.145
- Carbajo J., Bahamonde A., Faraldos M. // Mol. Catal. 2017. 434. P. 167–174. http://doi.org/10.1016/j. mcat.2017.03.018
- Pérez-Larios A., Hernández-Gordillo A., Morales-Mendoza G., Lartundo-Rojas L., Mantilla Á., Gómez R. // Catal. Today. 2016. 266. P. 9–16. http://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.029
- 11. Singh R., Dutta S. // Fuel. 2018. **220**. P. 607–620. http://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.068
- Velázquez J.J., Fernández-González R., Díaz L., Pulido Melián E., Rodríguez V.D., Núñez P. // J. Alloys Compd. 2017. 721. P. 405–410. http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.05.314
- Epifani M., Comini E., Diaz R., Arbiol J. et al. Oxide nanopowders from the low-temperature processing of metal oxide sols and their application as gas-sensing materials // Sensors and Actuators B. 2006. 118. P. 105–109.
- de Farias R.F., Arnold U., Martinez L. et al. Synthesis, characterization and catalytic properties of sol-gel derived mixed oxides // J. Physics and Chemistry of Solids. 2003. 64. P. 2385–2389.
- Lee D.-S., Liu T.-K. Preparation of TiO₂ sol using TiCl₄ as a precursor // J. Sol-Gel Science and Technology. 2002. 25. № 2. P. 121–136.
- 16. Velázquez-Martínez S., Silva-Martínez S., Pineda-Arellano C.A., Jiménez-González A., Salgado-Tránsito I., Morales-Pérez A.A., Peña-Cruz M.I. Modified sol-gel/hydrothermal method for the synthesis of microsized TiO₂ and iron-doped TiO₂, its characterization and solar photocatalytic activity for an azo dye degradation // J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2018. **359**. P. 93–101.
- Dong P., Cheng X., Huang Zh., Chen Y., Zhang Y., Nie X., Zhang X. In-situ and phase controllable synthesis of nanocrystalline TiO₂ on flexible cellulose fabrics via a simple hydrothermal method // Materials Research Bulletin. 2018. 97. P. 89–95.
- Santhi K., Navaneethan M., Harish S., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. // Applied Surface Science. 2020. 500. P. 144058.
- https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144058
- Zheng Y.-Zh., Zhang M.-L. Preparation and electrochemical properties of nickel oxide by molten salt synthesis // Materials Letters. 2007. 61. P. 3967–3968.
- Li Z., Zhang Sh., Lee W.E. Molten salt synthesis of LaAlO₃ powder at low temperatures // J. European Ceramic Society. 2007. 27. P. 3201–3205.
- Li-hui Z., Qing-wei H. Morphology control of a α-Al₂O₃ platelets by molten salt synthesis // Ceramics International. 2011. 37. P. 249–255.
- 22. Yolshina L.A. Mechanism of Formation of Oxide Nanopowders by Anodic Oxidation of Metals in Molten Salts, Nanomaterials: Properties, Preparation and Processes, ISBN: 978-1-60876-627-7, NOVA Publishers, New York, USA, 2011. P. 255–293.
- Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G. Creation of thin oxide films and oxide nanopowders by anodic oxidation of metals in molten salts // Russian J. Inorganic Chemistry. 2008. 53. P. 539–544.

- Yolshina L.A., Malkov V.B., A.N. Yolshin. The influence of formation conditions on the electrochemical behavior of lead oxide in sulfuric acid solution // J. Power Sources. 2009. 191. P. 36–41.
- Yolshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Molchanova N.G. Corrosion and electrochemical behavior of aluminium treated with high-temperature pulsed plasma in CsCl–NaCl–NaNO₃ melt // Corrosion science. 2011. 53. P. 2015–2026.
- 26. Elshina L.A., Elshina V.A. // Russian Metallurgy. 2020. № 2. P. 138–141. https://doi.org/ 10.1134/S0036029520020044
- 27. Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Elshin A.N. // Glass Physics and Chemistry. 2008. 34. № 5. P. 617–622.
 - https://doi.org/10.1134/S1087659608050131
- Elshina L.A., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Plaksin S.V. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. 46. № 5. P. 587–592. https://doi.org/10.1134/S2070205110050151
- 29. Akimoto J., Takei H., Synthesis and crystal structure of NaTi₈O₁₃ // J. Solid State Chemistry. 1991.
 90. № 1. P. 147–154.
- Yolshina L.A., Kvashnichev A.G. Chemical interaction of liquid aluminum with metal oxides in molten salts // Materials and Design. 2016. 105. P. 124–132.

УДК 544.653.3

МОДИФИЦИРУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ЛИГАТУРЫ Al-Zr

© 2021 г. А. А. Филатов^{а, b, *}, А. В. Суздальцев^{а, b}, Ю. П. Зайков^{а, b}

^а Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^b Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: fill.romantic@vandex.ru

> Поступила в редакцию 17.01.2021 г. После доработки 25.01.2021 г. Принята к публикации 02.02.2021 г.

В настоящей работе исследована возможность применения электролитически полученной лигатуры для измельчения зерна и улучшения свойств сплавов алюминия. Испытания проводили на примере промышленного сплава Al-Si-Fe, в который добавляли разное количество лигатуры Al-Zr с содержанием 10 мас. % циркония при температуре 900°С. Изучено влияние содержания циркония в алюминиевом сплаве и скорости охлаждения на его структуру и свойства. На основании результатов структурного анализа установлено, что добавка циркония в количестве 0.1 мас. % уменьшает средний размер зерна сплава в 4-5 раз, без изменения формы и структуры. Измерение твердости полученных сплавов показывает, что при добавлении циркония в высокочистый алюминий, твердость увеличивается в 1.5 раза при содержании циркония 0.4 мас. % и увеличивается с ростом содержания циркония. В то же время, добавление циркония в сплав АК6 не влияет на твердость по Бринеллю, что предположительно связано с более выраженным действием других легирующих элементов. Отсутствие интерметаллидных соединений в полученных образцах сплава, модифицированного лигатурой Al-Zr, содержащей интерметаллидные включения размером до 50 мкм, указывает на то, что исходную лигатуру Al-Zr можно разливать в слитки и охлаждать при любых условиях, исключая при этом операцию переплавки в миксере и прочие виды обработки.

Ключевые слова: алюминий, цирконий, лигатура, электроосаждение, оксиднофторидный расплав

DOI: 10.31857/S0235010621030051

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенно возрастает спрос на алюминиевые лигатуры, как наиболее подходящее сырье для производства многокомпонентных сплавов и композитов на основе алюминия [1, 2]. Наиболее востребованными в аэрокосмической отрасли и электротехнике являются алюминиевые сплавы с добавками циркония, поскольку его содержание в алюминии в пределах 0.2 мас. % существенно измельчает зерно [3], повышает прочность и термоустойчивость свойств при нагреве до 300°С [4]. Существующие технологии получения алюмо-циркониевых лигатур (лигатур Al–Zr) основаны на механическом смешении алюминия с цирконием или алюминотермическом восстановлении его соединений [5–7]. Производство лигатур обоими способами осложнено многостадийностью, высокой температурой процесса и расходом чистых исходных компонентов, а также отсутствием возможности контроля структуры и свойств целевого продукта.

Наиболее перспективным способом получения лигатур Al—Zr представляется совместное электролитическое разложение оксидов алюминия и циркония, растворенных в криолит-глиноземном расплаве. Данный способ позволяет организовать непрерывное производство лигатур в одну стадию, с использованием более дешевого исходного сырья, на базе действующих крупнотоннажных электролизеров, без существенных технологических изменений и соответствующих экономических издержек. Однако, несмотря на все попытки опытно-промышленных реализаций, способ не был внедрен в связи с высокой агрессивностью расплава при относительно высокой рабочей температуре — 960–1000°C. Устранить данный недостаток можно путем использования фторидного расплава с пониженной температурой плавления при сохранении высокой растворимости используемых оксидов [8]. Таким образом, для повышения технико-экономических показателей производства важными являются данные о растворимости и кинетике электровосстановления используемых оксидов, а также о влиянии параметров синтеза на структуру и свойства производимых сплавов.

Ранее нами был разработан метод получения лигатуры Al–Zr с содержанием циркония до 15 мас. % при извлечении циркония из оксида вплоть до 100% [4]. Интерес представляет дальнейшее практическое применение получаемых данным способом лигатур.

В данной работе по ранее отработанной методике была синтезирована партия лигаутры Al—Zr с содержанием циркония до 15 мас. %, и изучена модифицирующая способность лигатуры на примере алюминиевого сплава.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление расплавов

Для получения лигатур использовали расплав KF–NaF–AlF₃; исходные компоненты расплавов (соли KF·HF, NaF, AlF₃ и NH₄F квалификации х. ч., производство OAO "Вектон") были максимально очищены от примесных элементов и влаги по ранее описанной методике [9]. Чистый KF получали путем термического разложения KF·HF нагреванием соли в течение 12 ч до температуры 900°С, что позволило попутно удалить оксидные примеси взаимодействием с образующимся HF. Удаление оксидных примесей из AlF₃ производили путем его выдержки в смеси с избыточным количеством NH₄F в течение 6–8 ч при 450–500°С. Смесь NaF–AlF₃ и KF–AlF₃ получали простым сплавлением компонентов в присутствии NH₄F для более полной очистки. Для этого получали эквимольные смеси KF–AlF₃ и NaF–AlF₃, которые затем корректировали до расплава с заданным мольным соотношением CR = ([NaF] + [KF])/[AlF₃] добавками KF и NaF.

Для удаления электроположительных (по отношению к алюминию) примесей расплавы подвергали потенциостатическому электролизу в течение 2-х часов при потенциале графитового катода 0.2 В относительно потенциала алюминиевого электрода [10].

Синтез лигатур

Исходную лигатуру Al–Zr получали электролизом расплава KF–NaF–AlF₃ с периодической подгрузкой ZrO₂ при температуре 800°С в электролизерах на силу тока от 10 до 100 A [11]. Подгрузку ZrO₂ осуществляли в соответствии с растворимостью оксида в исследуемом расплаве [12]. Синтез лигатуры проводили в графитовом контейнере на воздухе при постоянном перемешивании алюминия со скоростью 100 об./мин [13]. Перемешивание алюминия осуществляли при помощи графитовой мешалки, которая дополнительно являлась токоподводом к алюминиевому катоду, расположенному на дне контейнера. Анодом служил графитовый цилиндр. Катодную плотность тока в процессе электролиза поддерживали равной 0.5 А/см² на основании результатов поляризационных измерений в используемом расплаве [14, 15]. Электролиз периодически приостанавливали для извлечения лигатуры Al–Zr из электролизера. Часть (примерно половину) лигатуры извлекали металлическим тиглем и сливали в стальную изложницу. Параллельно в электролит загружали аналогичную массу чистого алюминия и продолжали электролиз.

Модификация сплава АКб

Модификацию сплава лигатурой осуществляли в высокотемпературной камерной электропечи ПВК-1.4 25 по известным методикам [16, 17]. Слиток сплава АК6 загружали в печь в графитовом тигле. Печь нагревали до 900°С, после чего убирали шлак с поверхности сплава, и добавляли расчетное количество лигатуры Al—Zr. Тигель со сплавом выдерживали в печи 10 минут при температуре 900°С, после чего сплав перемешивали графитовой мешалкой, извлекали тигель из печи, и выливали сплав в графитовую изложницу.

Анализ результатов

Для определения структуры полученных лигатур и сплавов изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Дания). Для изучения микроструктуры и оценки размера зерна, полученные образцы были протравлены в 10% водном растворе плавиковой кислоты, с продолжительностью травления от 10 с до 1 мин, при необходимости проводили осветление поверхности шлифа в концентрированной азотной кислоте. Структурные исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе Quanta-200 с приставкой EDAX и оптическом микроскопе Neophot-21. Объемную долю фаз и размер структурных составляющих определяли по стандартным методикам количественного анализа с помощью компьютерных программ в металловедческом комплексе Siams-700. Макроструктуру изучали на бинокулярном микроскопе Микромед MC2 Zoom 2CR. Твердость образцов определяли по Бринеллю в соответствии с ГОСТ 9012-59 на твердомере ТШ-2м при нагрузке 2500 Н с диаметром шарика 5 мм. Элементный и фазовый состав полученных лигатур и сплавов определяли атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой, а также рентгенофазовым анализом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Всего в процессе электролизных испытаний было получено более 50 образцов высоколегированных сплавов с содержанием циркония до 15 мас. %, а также проведена серия экспериментов на укрупненном полупромышленном электролизере при варьировании параметров синтеза. Чтобы исключить влияние прочих примесных элементов, для данного эксперимента была изготовлена лигатура Al–Zr с использованием высокочистого алюминия марки ABЧ в качестве основы. Согласно результатам химического анализа, полученная лигатура содержит 10 мас % Zr. Типичная микрофотография полученной лигатуры с содержанием циркония 10 мас. % представлена на рис. 1.

Основная часть циркония в полученных лигатурах представлена фазами интерметаллидных соединений переменного состава, что согласуется с диаграммой плавкости [18]. В связи с наличием фаз интерметаллидных соединений, размер которых достигает 50 мкм, и неоднородным распределением циркония в объеме сплава, возникает во-



Рис. 1. Микрофотография лигатуры Al-Zr.

прос о модифицирующей способности полученных лигатур для модификации промышленных сплавов на основе алюминия.

Для более детального изучения модифицирующей способности лигатуры, а также поведения интерметаллидных соединений в процессе модификации, была проведена серия экспериментов по модифицированию алюминиевого сплава AK6. Химический состав исходного сплава AK6 представлен в табл. 1.

При изучении макроструктуры полученных сплавов было установлено, что добавка циркония уже в количестве 0.1 мас. % существенно измельчает зерно (рис. 2), что согласуется с известными представлениями о влиянии циркония на макроструктуру алюминиевых сплавов [16–20]. Более детальный расчет среднего размера зерна при помощи программы Siams-700 показывает среднее уменьшение размера зерна в 4–5 раз, дальнейшее увеличение содержания циркония уже не оказывает влияния на средний размер зерен.

При изучении микроструктуры и расчете среднего размера зерна в программе Siams-700 было установлено, что добавка циркония снижает средний размер зерен, но не влияет на микроструктуру сплава (рис. 3). Отмечено также отсутствие фаз интерметаллидных соединений в полученном сплаве. Дополнительно было установлено, что добавка циркония в чистый алюминий повышает его твердость по Бринелю на 15–20 ед., но не влияет на твердость при наличии других легирующих элементов.

Отсутствие фаз интерметаллидных соединений циркония в модифицированных образцах сплава AK6, полученных при разной скорости кристаллизации, указывает на то, что электролитически получаемая лигатура Al–Zr не требует дополнительной тер-

Fe	Si	Mn	Ni	Ti	Al	Cu	Mg	Zn	Остальное
0.7	0.7-1.2	0.4-0.8	0.1	0.1	93.3-96.7	1.8-2.6	0.4-0.8	0.3	Всего 0.1

Таблица 1. Состав исследуемого сплава АК6



Рис. 2. Сравнение макроструктуры сплава АК6 без добавки циркония и с содержанием циркония 0.1 мас. %.



Рис. 3. Микрофотографии сплава АК6: слева – 0; справа – 0.1 мас. % Zr.

мической или ультразвуковой обработки с целью уменьшения размеров фаз интерметаллидных соединений.

выводы

В данной работе была изучена модифицирующая способность лигатуры Al–Zr с содержанием 10 мас. % циркония, полученной электролизом расплава KF–NaF–AlF₃ на электролизере с токовой нагрузкой до 100 А. Проверку модифицирующей способности лигатуры выполняли на примере легирования и модифицирования сплава AK6 добавками циркония 0.1, 0.3, и 0.5 мас. %.

На основании результатов микроструктурного анализа установлено, что добавка циркония в количестве 0.1 мас. % уменьшает средний размер зерна сплава в 4–5 раз. Измерение твердости полученных сплавов показывает, что при добавлении циркония в высокочистый алюминий, твердость увеличивается в 1.5 раза при содержании циркония 0.4 мас. % и увеличивается с ростом содержания циркония. В то же время, добавление циркония в сплав АК6 не влияет на твердость по Бринеллю, что предположительно связано с более выраженным действием других легирующих элементов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90144.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Progress in Materials Science. 1998. 43. P. 365–520.
- 2. Меньшикова С.Г., Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Бражкин В.В. Структура сплава Al90Y10 при кристаллизации под давлением // Расплавы. 2019. № 1. С. 18–23.
- 3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. МИСиС: М. 2002. 375 с.
- Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Review—Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A Review // J. Electrochemical Society. 2020. 167. № 10. P. 102503.
- 5. Баранов В.Н., Лопатина Е.С., Дроздова Т.Н., Сидельников С.Б., Гильманшина Т.Р., Трифоненков Л.П. Исследование влияния параметров литья на структуру сплава системы Al-Zr // Литейное производство. 2011. № 11. С. 16-18.
- 6. Першин П.С., Филатов А.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Алюмотермическое получение сплавов Al–Zr в расплаве KF–AlF₃ // Расплавы. 2016. № 5. С. 413–421.
- 7. Красиков С.А., Агафонов С.Н., Ченцов В.П., Жилина Е.М. Влияние фазообразования на характер межфазных взаимодействий при алюмотермическом восстановлении циркония из его диоксида // Расплавы. 2015. № 2. С. 60–64.
- 8. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Растворимость Al₂O₃ в расплавленной системе KF–NaF–AlF₃ // Расплавы. 2009. № 2. С. 23–28.
- 9. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Cathode process at the electrolysis of KF–AlF₃–Al₂O₃ melts and suspensions // J. Electrochemical Society. 2017. **164**. № 8. H5315–H5321.
- Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°С // Электрохимия. 2012. 48. С. 1251–1263.
- Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melts // J. Electrochemical Society. 2018. 165. № 2. E28–E34.
- Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P., Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO₂ aluminum-thermal reduction in KF–AlF₃-based melts // Met. and Mat. Trans. B. 2017. 48. P. 1962–1969.
- Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 5–13.
- 14. Филатов А.А., Першин П.С., Николаев А.Ю., Суздальцев А.В. Получение сплавов и лигатур Al–Zr при электролизе расплавов KF–NaF–AlF₃–ZrO₂// Цветные металлы. 2017. № 11. С. 27–31.
- Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Cathode process in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melts // J. Electrochemical Society. 2019. 166. № 15. D784–D791.
- Brodova I.G., Stolyarov V.V., Manukhin A.B., Yablonskikh T.I., Bashlykov D.V., Soshnikova E.P., Zolotova N.A. Formation of ultrafine structure in a rapidly solidified Al–Zr alloy under the effect of severe plastic deformation // Physics of Metals and Metallography. 2001. 91. P. 494–499.
- 17. Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al–Sc-сплавов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. № 6. С. 55–64.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 1996.
- Birbilis N., Buchheit R.G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys—an experimental survey and discussion // J. Electrochemical Society. 2005. 152. № 4. B140– B151.

 Brodova I.G., Bashlykov D.V., Manukhin A.B., Stolyarov V.V., Soshnikova E.P. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al–Zr alloy by severe plastic deformation // Scripta Materialia. 2001. 44. P. 1761–1764.

MODIFYING ABILITY OF THE AI-Zr MASTER ALLOY

A. A. Filatov^{1, 2}, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

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

In the present study, the possibility of applying an electrolytic master alloy was studied in order to reduce the grain size and improve the properties of aluminum alloys. The experiments were carried with Al–Si–Fe alloy, by the way of illustration, to which a different amount of Al-Zr master alloy with a content of 10 wt % zirconium was added at 900°C. The effect of the zirconium content in aluminum alloy and the rate of its cooling on structure and properties was revealed. It was found that the addition of zirconium to the alloy refines the grain by 4-5 times without changing the shape and structure. The measurement of hardness of the obtained alloys revealed that when zirconium was added to high-purity aluminum the hardness increased by 1.5 times at a zirconium content of 0.4 wt % and rised with an increase in zirconium content. Moreover, the zirconium addition to the AK6 alloy leads to a slight increase in hardness, according to Brinell, which is associated with a more pronounced effect of other alloving elements and the absence of an additive effect of the addition of zirconium on hardness in their presence. The absence of intermetallic compounds in the obtained AK6 alloy samples of the AK6 alloy at different rates of crystallization modified with the Al-Zr master alloy, containing intermetallic inclusions up to 50 µm in size, indicated that the initial Al–Zr master alloy can be poured into ingots and cooled under any conditions, without the operation remelting in a mixer and other types of processing.

Keywords: aluminum, zirconium, master alloy, electrodeposition, oxide-fluoride melt

REFERENCES

- Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Progress in Materials Science. 1998. 43. P. 365–520.
- 2. Menshikova S.G., Shirinkina I.G., Brodova I.G., Brazhkin V.V. Structure of the Al90Y10 alloy formed upon pressure solidification // Russian Metallurgy. 2019. № 2. P. 135–138.
- 3. Napalkov V.I., Makhov S.V. Legirovaniye i modifitsirovaniye alyuminiya i magniya [Alloying and modification of magnesium and aluminium]. Moscow: MISiS. 2002. [In Russian].
- Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Review—Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A Review // J. Electrochemical Society. 2020. 167. № 10. P. 102503.
- Baranov V.N., Lopatina E.S., Drozdova T.N., Sidelnikov S.B., Gilmanshina T.R., Trifonenkov L.P. Issledovaniye vliyaniya parametrov lit'ya na strukturu splava sistemy Al–Zr [Study of the influence of casting parameters on the structure of the alloy of the Al–Zr system] // Liteinoe proizvodstvo. 2011. № 11. P. 16–18. [In Russian].
- Pershin P.S., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Alyumotermicheskoye polucheniye splavov Al–Zr v rasplave KF–AlF₃ [Alumothermal production of Al–Zr alloys in the KF–AlF₃ melt] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 413–421. [In Russian].
- 7. Krasikov S.A., Agafonov S.N., Chentsov V.P., Zhilina E.M. Influence of phase formation on the interphase interactions during the aluminothermic reduction of zirconium from its dioxide // Russian Metallurgy. 2015. № 8. P. 615–618.
- 8. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Rastvorimost' Al₂O₃ v rasplavlennoy sisteme KF–NaF–AlF₃ [Solubility of Al₂O₃ in the molten KF–NaF–AlF₃ system] // Rasplavy. 2009. № 2. P. 23–28. [In Russian].
- Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Cathode process at the electrolysis of KF-AlF₃-Al₂O₃ melts and suspensions // J. Electrochemical Society. 2017. 164. №8. H5315– H5321.
- Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Carbon electrode for electrochemical studies in cryolite-alumina melts at 700–960°C // Rus. J. Electrochemistry. 2012. 48. P. 1153–1159.

- Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melts // J. Electrochemical Society. 2018. 165. № 2. E28–E34.
- Pershin P.S., Kataev A.A., Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr alloys via ZrO₂ aluminum-thermal reduction in KF–AlF₃-based melts // Met. and Mat. Trans. B. 2017. 48. P. 1962–1969.
- Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
- 14. Filatov A.A., Pershin P.S., Nikolaev A.Yu, Suzdaltsev A.V. Polucheniye splavov i ligatur Al–Zr pri elektrolize rasplavov KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ [Obtaining of Al–Zr alloys and ligatures during the electrolysis of KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melts] // Tsvetnye Metally. 2017. № 11. P. 27–31. [In Russian].
- Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Cathode process in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melts // J. Electrochemical Society. 2019. 166. № 15. D784–D791.
- Brodova I.G., Stolyarov V.V., Manukhin A.B., Yablonskikh T.I., Bashlykov D.V., Soshnikova E.P., Zolotova N.A. Formation of ultrafine structure in a rapidly solidified Al-Zr alloy under the effect of severe plastic deformation // Physics of Metals and Metallography. 2001. 91. P. 494–499.
- 17. Tkacheva O.Y., Brodova I.G., Arhipov P.A., Zaikov Yu.P. Influence of crystallization conditions on the structure and modifying ability of A–Sc alloys // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2017. **58**. № 1. P. 67–74.
- Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem [State diagrams of double metallic systems]: a Handbook in 3 Vols: V. 1, Moscow: Mashinostroenie. 1996. [In Russian].
- Birbilis N., Buchheit R.G. Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys—an experimental survey and discussion // J. Electrochemical Society. 2005. 152. № 4. B140– B151.
- Brodova I.G., Bashlykov D.V., Manukhin A.B., Stolyarov V.V., Soshnikova E.P. Formation of nanostructure in rapidly solidified Al–Zr alloy by severe plastic deformation // Scripta Materialia. 2001. 44. P. 1761–1764.

УДК 546.791.3:546.21

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА С ТРИХЛОРИДОМ УРАНА В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2021 г. В. А. Волкович^{*a*, *}, А. Б. Иванов^{*a*}, А. А. Рыжов^{*a*}, Д. С. Мальцев^{*a*, *b*}, А. В. Щетинский^{*a*}

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия ^bУниверситет Теннеси, Ноксвилл, США *e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

> Поступила в редакцию 02.12.2020 г. После доработки 19.12.2020 г. Принята к публикации 21.12.2020 г.

Исследованы процессы взаимодействия кислорода и кислородсодержащих газовых смесей (Ar–O₂, O₂–H₂O, Ar–O₂–H₂O различного состава) с хлоридными расплавами, содержащими ионы урана(III). Эксперименты проводили в расплаве LiCl при 750°С и эвтектической смеси LiCl–KCl при 550 и 750°С. Содержание урана в расплавах варьировали в диапазоне 0.3-3.5 мас. %. Исследовано влияние мольного отношения кислорода к урану и состава газовой смеси на степень осаждения урана из расплава и состав образующихся продуктов.

Ключевые слова: уран, кислород, хлоридные расплавы, окисление, отработавшее ядерное топливо

DOI: 10.31857/S0235010621030130

введение

Одним из актуальных вопросов развития современной атомной энергетики является замыкание ядерного топливного цикла, предусматривающее переработку отработавшего ядерного топлива (OЯТ). На сегодняшний день в промышленных масштабах ОЯТ перерабатывается с использованием экстракционного метода (PUREX-процесса). Этот метод подразумевает использование водных и органических сред, которые имеют существенные недостатки: склонность к радиолизу, высокую концентрацию замедлителей нейтронов, образование жидких радиоактивных отходов (PAO), требующих переработки и захоронения. В качестве альтернативы водным методам переработки ОЯТ рассматриваются пирохимические процессы [1, 2]. Одним из таких процессов является переработка в расплавах на основе хлоридов щелочных металлов. Такие среды, по сравнению с водными, устойчивы к радиолизу, позволяют работать с высоким концентрациями делящихся нуклидов, их использование не приводит к образованию жидких РАО. Солевые расплавы также могут быть использованы для производства ядерного топлива (оксидного и металлического).

Пирохимические процессы в солевых расплавах реализуют в инертной атмосфере. Кислород и влага являются распространенными технологическими примесями, которые могут оказывать влияние на ионно-координационное состояние металлов (делящихся элементов и продуктов деления) в солевых расплавах. С другой стороны, обработка расплава кислородсодержащими газами может быть использована для очистки технологических электролитов от примесных элементов. Взаимодействие кислорода с расплавами, содержащими хлориды редкоземельных элементов, приводит к осаждению соответствующих оксихлоридов [3, 4]. Так, в работах [5–7] было исследовано взаимодействие влажного аргона с расплавами LiCl–CaCl₂, содержащими ионы церия, неодима, урана и плутония. Было показано [6], что ионы урана(III) обладают большим сродством к кислороду, чем ионы неодима(III), а совместное осаждение неодима и урана не приводит к образованию смешанных соединений. Расплавы, содержащие трихлорид урана, используют на стадиях электролитического выделения и рафинирования урана. Целью настоящей работы являлось исследование взаимодействия кислорода и кислородсодержащих газовых смесей с расплавами LiCl–UCl₃ при LiCl–KCl–UCl₃.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили в расплавах на основе хлорида лития при 750°С и эвтектической смеси хлоридов лития и калия при 550 и 750°С. Индивидуальные хлориды щелочных металлов (LiCl, Panreac, PA-ACS; KCl, х. ч.) предварительно подвергали сушке в вакууме при температуре 300°С в течение нескольких часов, после чего нагревали до температуры плавления. Через расплавленную соль барботировали смесь хлора и хлороводорода, после чего проводили дегазацию путем вакуумирования в течение часа. Эвтектическую смесь LiCl–KCl готовили сплавлением индивидуальных хлоридов лития и калия, подготовленных вышеописанным методом. Солевые смеси, содержащие трихлорид урана, были получены сплавлением необходимого количества UCl₃ с солями-растворителями (LiCl и LiCl–KCl). Концентрация урана в приготовленных расплавах составляла 0.25–3.5 мас. %.

Для определения влияния кислорода на поведение урана(III) через расплавы барботировали кислород и смеси аргон-кислород (с содержанием кислорода 0.966 и 9.62 мол. %, ООО "ПГС-сервис"). Количество пропущенного через расплав кислорода варьировали от 5 до 50 моль на 1 моль UCl₃. Скорость пропускания газа через расплав составляла 15–30 мл/мин. С целью установления возможного влияния влаги кроме сухих газов использовали также влажные – смеси O_2 – H_2O и Ar– O_2 – H_2O . Относительная влажность газов составляла 12 и 78%, что при 25°С соответствовало содержанию воды 0.38 и 2.45 об. % соответственно. В расплавленные соли газовые смеси подавали через кварцевый капилляр с внутренним диаметром 3 мм.

По окончании каждого эксперимента из отстоявшегося расплава отбирали пробу для химического анализа. Для определения фазового состава образующихся осадков, замороженные солевые плавы, содержащие продукты взаимодействия расплавов с кислородом и кислородсодержащими газовыми смесями, размывали водой, осадок отмывали от растворимых солей. Полученные осадки анализировали методом порошковой рентгеновской дифракции (дифрактометер PANalytical X'Pert PRO MPD, излучение Си *К*α, Ni фильтр).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пропускание кислорода или кислородсодержащих газовых смесей через расплавы, содержащие трихлорид урана, приводило к окислению урана. Об этом свидетельствовало изменение окраски расплава с темной красно-фиолетовой, характерной для расплавов, содержащих уран(III), до желто-оранжевой или желтой, указывающей на присутствие ионов уранила. Замороженные солевые плавы обычно также имели желтый цвет. Только после экспериментов с минимальным количеством кислорода цвет замороженных плавов был зеленым.

В табл. 1 представлены результаты проведенных экспериментов по взаимодействию кислорода и кислородсодержащих газовых смесей с расплавами LiCl–UCl₃ и LiCl– KCl–UCl₃.

Кроме увеличения степени окисления пропускание кислорода через исследованные расплавы приводило к изменению концентрации урана в расплаве и образованию

Расплав (<i>T</i> , °C)	Состав газа	Кол-во кислорода, моль О ₂ / моль UCl ₃	Скорость подачи газа, см ³ /мин	Исх. конц. U в расплаве, мас. %	Степень осаждения урана, %
LiCl-UCl3	O ₂	5	19	2.88	30.2
(750)		15	28	2.88	6.8
		30	17	2.88	65.4
		50	24	2.88	83.1
	$O_2 + H_2O(0.38\%)$	15	28	2.88	12.3
	$O_2 + H_2O(2.45\%)$	15	28	2.88	2.1
	$Ar + O_2 (0.966\%)$	5	20	0.26	76.6
	$Ar + O_2 (9.62\%)$	5	13	1.21	17.3
	$\begin{array}{l} \operatorname{Ar} + \operatorname{O}_2(0.966\%) + \\ + \operatorname{H}_2 O(0.38\%) \end{array}$	5	20	0.24	54.8
LiCl-KCl-	O ₂	5	28	3.49	31.2
$UCl_{3}(550)$		15	28	3.49	12.9
		30	33	3.49	1.4
		50	47	3.49	25.5
	$O_2 + H_2O(0.38\%)$	15	38	3.49	3.4
	$O_2 + H_2O(2.45\%)$	15	13	2.61	0
	$Ar + O_2 (0.966\%)$	5	30	0.26	8.0
	$Ar + O_2 (9.62\%)$	5	26	1.31	18.3
	$\begin{array}{l} \operatorname{Ar} + \operatorname{O}_2(0.966\%) + \\ + \operatorname{H}_2 O(0.38\%) \end{array}$	5	29	0.26	57.9
LiCl-KCl-	O ₂	5	25	3.49	9.5
UCl_3 (750)		15	20	3.49	12.0
		30	23	3.49	3.4
		50	17	3.49	45.0
	$O_2 + H_2O(0.38\%)$	15	37	3.49	10.9
	$O_2 + H_2O(2.45\%)$	15	33	2.61	0
	$Ar + O_2 (0.966\%)$	5	19	0.26	12.0
	$Ar + O_2 (9.62\%)$	5	23	1.31	14.5
	$\begin{array}{l} \operatorname{Ar} + \operatorname{O}_2(0.966\%) + \\ + \operatorname{H}_2 O(0.38\%) \end{array}$	5	32	0.26	25.0

Таблица 1. Степень осаждения урана из расплавов LiCl–UCl₃ и LiCl–KCl–UCl₃ при обработке кислородсодержащими газовыми смесями

малорастворимых соединений. Степень осаждения урана, приведенную в табл. 1, рассчитывали по разнице начальной и конечной концентрации урана в солевой фазе. Анализ полученных экспериментальных результатов показывает, что использование сухого кислорода не позволяет количественно осадить уран из расплавов, содержащих уран(III), даже при пропускании 50-кратного молярного избытка кислорода, по отношению к урану. Причиной этого является образование растворимых соединений урана высшей степени окисления (вероятно, хлорида уранила). Следует отметить, что величина мольного отношения пропущенного через расплав кислорода к присутствовавшему урану не оказывала однозначного влияния на степень осаждения урана. При

Расплав (<i>T</i> , °C)	Состав газа-осадителя и мольное отношение (МО) O ₂ : U	Фазовый состав осадка
LiCl-UCl ₃ (750)	O ₂ , MO = 5	U ₃ O ₈ , UO _{2.86} ·1.5H ₂ O
	$O_2, MO = 15$	U ₃ O ₈ , UO ₂ (OH) ₂ , UO _{2.86} ·1.5H ₂ O
	$O_2, MO = 30$	U ₃ O ₈ , Li ₂ U ₃ O ₁₀ , (UO ₂) ₈ O ₂ (OH) ₁₂ ·12H ₂ O
	$O_2, MO = 50$	UO ₃ , Li ₂ U ₂ O ₇ , (UO ₂) ₈ O ₂ (OH) ₁₂ ·12H ₂ O
	$O_2 + H_2O (0.38\%), MO = 15$	U ₃ O ₈ , UO _{2.86} ·1.5H ₂ O
	$O_2 + H_2O$ (2.45%), MO = 15	U ₃ O ₈ , (UO ₂) ₈ O ₂ (OH) ₁₂ ·12H ₂ O
	$Ar + O_2 (0.966\%), MO = 5$	UO_2 , $LiUO_3$
	$Ar + O_2 (9.62\%), MO = 5$	UO ₂
	Ar + $O_2 (0.966\%) + H_2O$ (0.38%), MO = 5	$U_{3}O_{8}$, $(UO_{2})_{8}O_{2}(OH)_{12}$ ·12H ₂ O
LiCl-KCl-UCl ₃ (550)	O ₂ , MO = 5	UO ₂ , LiUO ₃ , K ₂ U _{6.4} O _{20.2}
	$Ar + O_2 (0.966\%), MO = 5$	U_2O_5 , UO_3 , $(UO_2)_8O_2(OH)_{12}$ ·12 H_2O
	$Ar + O_2 (9.62\%), MO = 5$	UO_2 ; Li UO_3
	Ar + $O_2 (0.966\%) + H_2O$ (0.38%), MO = 5	$U_{3}O_{7}; K_{2}(UO_{2})_{6}O_{4}(OH)_{6}\cdot 8H_{2}O$
LiCl-KCl-UCl ₃ (750)	$O_2, MO = 15$	UO ₂ , LiUO ₃ , K ₂ (UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·8H ₂ O
	$O_2, MO = 30$	UO ₃ , K ₂ (UO ₂) ₆ O ₄ (OH) ₆ ·8H ₂ O
	$O_2, MO = 50$	Li ₂ U ₃ O ₁₀ , (UO ₂) ₈ O ₂ (OH) ₁₂ ·12H ₂ O
	$Ar + O_2 (0.966\%), MO = 5$	$LiUO_3, K_2(UO_2)_6O_4(OH)_6.8H_2O$
	Ar + $O_2 (0.966\%) + H_2O$ (0.38%), MO = 5	U ₂ O ₅ , K ₂ U _{6.4} O _{20.2}

Таблица 2. Фазовый состав осадков, полученных при обработке расплавов LiCl–UCl₃ и LiCl– KCl–UCl₃ кислородсом и кислородсодержащими газовыми смесями

использовании влажного кислорода степень осаждения урана в большинстве случаев снижалась.

Очевидно, что степень взаимодействия расплавленной соли с кислородом во многом будет определяться площадью контакта фаз. При барботировании газа через расплав большая часть кислорода покидала систему, не вступив в реакцию. Разбавление кислорода инертным газом могло оказать влияние на полноту протекания реакции – при одном и том же количестве пропускаемого кислорода объем пропускаемого газа и, следовательно, продолжительность контакта фаз будет больше при использовании смесей Ar–O₂. Полученные результаты, однако, показали, что только в расплаве LiCl– UCl₃ использование аргон-кислородной смеси с содержанием кислорода около 1% привело к увеличению степени осаждения урана. В остальных случаях степень осаждения урана смесями Ar–O₂ была аналогичной, либо ниже, чем при использовании чистого кислорода. Обработка расплавов тройными смесями Ar–O₂–H₂O в большинстве случаев не показало какого-либо однозначного увеличения степени осаждения урана по сравнению с сухим кислородом или аргон-кислородными смесями.

Замороженные солевые плавы, полученные после экспериментов, размывали водой, осадок отмывали от растворимых солей, высушивали и анализировали методом рентгеновской дифракции. Полученные результаты представлены в табл. 2. В результате взаимодействия расплавов, содержавших хлорид урана(III), с кислородом и кислородсодержащими газовыми смесями образовывался широкий спектр соединений урана высших степеней окисления. В осадках были обнаружены оксиды урана (UO₂, U₂O₅, U₃O₇, U₃O₈, UO₃) и моно- и полиуранаты(V) и (VI) лития и калия (LiUO₃, Li₂U₂O₇, Li₂U₃O₁₀, K₂U_{6.4}O_{20.2}). Кроме того, в пробах осадков было обнаружено присутствие заметных количеств различных гидратированных фаз (K₂(UO₂)₆O₄(OH)₆·8H₂O, (UO₂)₈O₂(OH)₁₂·12H₂O, UO_{2.86}·1.5H₂O, UO₂(OH)₂), которые могли образоваться только в процессе водной обработки солевых плавов. К соединениям урана, подверженным гидролизу, относятся некоторые уранаты щелочных металлов и вероятно, что образовавшиеся гидраты являются продуктами гидролиза полиуранатов.

выводы

Исследовано взаимодействие растворов трихлорида урана с газообразным кислородом (сухим и влажным) и смесями Ar $-O_2$, Ar $-O_2-H_2O$. В результате происходит окисление урана и частичное его осаждение в виде оксидов и уранатов щелочных металлов. В присутствии в кислороде паров воды степень осаждения урана в большинстве случаев снижалась. В идентичных условиях (температура, состав газовой смеси) степень осаждения урана из расплавов на основе LiCl была выше, чем из расплавов на основе эвтектической смеси LiCl-KCl.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Nawada H.P., Fukuda K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. 66. P. 647–651. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.07.022
- Lacquement J., Boussier H., Laplace A., Conocar O., Grandjean A. // J. Fluorine Chem. 2009. 130. P. 18–21. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.011
- Cho Y.-J., Yang H.-C., Eun H.-C., Kim E.-H., Kim J.-H. Oxidation of lanthanum chloride in a LiCl-KCl eutectic molten salt using oxygen gas sparging method // J. Ind. Eng. Chem. 2005. 11. P. 707-711.
- 4. Eun H.C., Cho Y.Z., Park H.S., Lee T.K., Kim I.T., Park K.I., Lee H.S. // J. Nucl. Mater. 2011. 408. P. 110–115.
- https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.021
- 5. Vigier J.-F., Renard C., Laplace A., Lacquemen J., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2013. **432**. P. 407–413.
- https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.039
- Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2016. 474. P. 19–27. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.005
- Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2018. 499. P. 394–400.
 - https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.028

REACTION OF OXYGEN WITH URANIUM TRICHLORIDE IN FUSED ALKALI CHLORIDES

V. A. Volkovich¹, A. B. Ivanov¹, A. A. Ryzhov¹, D. S. Maltsev^{1, 2}, A. V. Shchetinskiy¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia ²University of Tennessee, Knoxville, USA

Reaction of oxygen and oxygen containing gas mixtures (Ar–O₂, O₂–H₂O, Ar–O₂–H₂O of various compositions) with chloride melts containing uranium(III) ions was studied. The experiments were conducted in molten LiCl at 750°C and LiCl–KCl eutectic mixture at 550 and 750°C. Concentration of uranium in the melt varied from 0.3 to 3.5 wt %. The effect of oxygen to uranium molar composition and gas mixture composition on degree of uranium precipitation from the melt and composition of the reaction products was investigated.

Keywords: uranium, oxygen, chloride melts, oxidation, spent nuclear fuel

REFERENCES

- 1. Nawada H.P., Fukuda K. // J. Phys. Chem. Solids. 2005. 66. P. 647-651. https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2004.07.022
- 2. Lacquement J., Boussier H., Laplace A., Conocar O., Grandjean A. // J. Fluorine Chem. 2009. **130**. P. 18–21.
- https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.011
- 3. Cho Y.-J., Yang H.-C., Eun H.-C., Kim E.-H., Kim J.-H. Oxidation of lanthanum chloride in a LiCl-KCl eutectic molten salt using oxygen gas sparging method // J. Ind. Eng. Chem. 2005. 11. P. 707-711.
- 4. Eun H.C., Cho Y.Z., Park H.S., Lee T.K., Kim I.T., Park K.I., Lee H.S. // J. Nucl. Mater. 2011. **408**. P. 110–115. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2010.11.021
- 5. Vigier J.-F., Renard C., Laplace A., Lacquemen J., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2013. 432. P. 407-413.
- https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.08.039 6. Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2016. 474. P. 19-27. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.03.005
- 7. Vigier J.-F., Laplace A., Renard C., Miguirditchian M., Abraham F. // J. Nucl. Mat. 2018. 499. P. 394-400. https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.11.028
СЕЛИВАНОВ ЕВГЕНИЙ НИКОЛАЕВИЧ (07.11.1950–12.01.2021)

DOI: 10.31857/S0235010621030105



Не стало доктора технических наук, члена редколлегии и активного автора журнала "Расплавы" Евгения Николаевича Селиванова. Вся его научная деятельность по окончании 1973 г. Уральского политехнического института (ныне УрФУ) связана с Институтом металлургии УрО РАН, где он прошел путь от инженера до директора. В последнее время активно работал руководителем Отдела цветной металлургии Института.

Известный ученый-металлург, имел широкую область научных интересов, связанную с решением проблемы переработки минерального, техногенного и вторичного сырья цветных и редких металлов, термодинамическое моделирование и физико-химическое обоснование технологических процессов. Е.Н. Селиванов совместно с сотрудниками осуществлял исследования по структуре и свойствам нестехиометрических сульфидов и оксисульфидов, химизму и кинетике окислительно-восстановительных реакций, межфазному распределению элементов, свойствам расплавов и т.д. Оригинальные научные данные позволили пояснить последовательность реакций и процессов, протекающих в металлургических агрегатах, предложить новые ресурсо- и энергосберегающие способы извлечения цветных металлов из рудного, вторичного сырья и техногенных отходов. Результаты исследований использованы на ряде промышленных предприятий России и Узбекистана.

Достижения Евгения Николаевича получили высокую оценку государства и научного сообщества: награжден грамотами Российской академии наук, Губернатора и

Правительства Свердловской области, был удостоен премий им. И.П. Бардина (РАН), им. Грум-Гржимайло (УрО РАН) и премии Правительства Российской Федерации по науке и технике за работу "Разработка и промышленная реализация комплексной ресурсоэнергосберегающей технологии и аппаратуры для утилизации техногенных отходов черной и цветной металлургии с извлечением цинка, свинца, олова, меди и железа в товарные продукты".

Е.Н. Селиванов постоянно вел педагогическую деятельность в должности профессора кафедры Металлургии тяжелых цветных металлов УрФУ.

Осуществлял большую научно-организационную работу как член Объединенного ученого совета по химическим наукам УрО РАН, зам Председатель Ученого совета Института металлургии УрО РАН, председателя Диссертационного совета при ИМЕТ УрО РАН и член диссертационного совета при УрФУ, член редколлегии журналов "Цветная металлургия" и "Расплавы".

Светлая память о Селиванове Евгении Николаевиче навсегда останется в сердцах его коллег и учеников.