

СОДЕРЖАНИЕ

Влияние геометрических условий на параметры массопереноса у поляризованного жидкого металлического электрода. II. Форма и положение электродов в обойме <i>Ю. Г. Михалев, Н. Ю. Жаринова</i>	333
Комбинационное рассеяние в окрестности фазового перехода “кристалл–расплав” в нитратах щелочноземельных металлов <i>А. Р. Алиев, И. Р. Ахмедов, М. Г. Какагасанов, З. А. Алиев</i>	351
Селективное испарение компонентов расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2-\text{NdCl}_3$ при пониженных давлениях <i>А. Б. Салюлев, Н. И. Москаленко, В. Ю. Шишкин, Ю. П. Зайков</i>	363
Расчет вязкости многокомпонентных оксидных растворов на основе SiO_2 с использованием данных по вязкости двухкомпонентных систем $\text{SiO}_2-\text{Me}_x\text{O}_y$ в интервале концентраций SiO_2 от 65 до 75% <i>С. К. Вильданов</i>	375
Вязкость натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды самария, европия, эрбия и тулия <i>А. В. Иванов, В. В. Рябов</i>	393
Импеданс серебряного электрода, обратимого по неосновным носителям, в сульфатном твердом электролите или в ионном расплаве в гальванодинамическом режиме <i>Р. М. Гусейнов, Р. А. Раджабов, У. М. Магомедова</i>	399
Электрохимические процессы в расплавах карбонатов щелочных металлов под избыточным давлением диоксида углерода <i>Х. Б. Кушхов, М. Н. Лигидова, Ж. З. Али, А. А. Хотов, М. Р. Тленкопачев, Р. Х. Карацуклова</i>	406
Зеркальная и инверсионная симметрии нанотонких пространственных диссипативных структур, изоморфизм прямого и обратного пространства и принцип симметрии Кюри <i>В. Б. Малков, И. В. Николаенко, Г. П. Швейкин, В. Г. Пушин, А. В. Малков, Б. В. Шульгин, О. В. Малков, П. Н. Черенький</i>	424
Активность кислорода в расплавах никеля, содержащих бор и гафний, при $P_{\text{Ag}} = 0.1$ МПа <i>В. Т. Бурцев</i>	434

CONTENTS

Effect of geometrical conditions on the mass transfer parameters near a polarized liquid metallic electrode: II. Form and position of electrodes in holder <i>Yu. G. Mikhalev, N. Yu. Zharinova</i>	333
Raman scattering near the phase transition “crystal–melt” in alkaline earth metal nitrates <i>A. R. Aliev, I. R. Akhmedov, M. G. Kakagasanov, Z. A. Aliev</i>	351
Selective evaporation of the $(\text{LiCl} - \text{KCl})_{\text{eut}} - \text{BaCl}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{NdCl}_3$ molten mixtures components at reduced pressures <i>A. B. Salyulev, N. I. Moskalenko, V. Yu. Shishkin, Yu. P. Zaikov</i>	363
Calculation of viscosity of multicomponent oxide solutions based on SiO_2 with using data on viscosity of two-component $\text{SiO}_2 - \text{Me}_x\text{O}_y$ systems in the interval of SiO_2 concentrations from 65 to 75% <i>S. K. Vildanov</i>	375
Viscosity of sodium-breast melts containing mechanoactive oxides samarium, europia, erbia and thulium <i>A. V. Ivanov, V. V. Ryabov</i>	393
The impedance of silver electrode reversible on the nobasic charge carriers in the sulphate solid electrolyte or ionic melt in the galvanodynamic rejime <i>R. M. Guseynov, R. A. Radjabov, U. M. Magomedova</i>	399
Electrochemical processes in alkali metal carbonates melts under excessive pressure of carbon dioxide <i>Kh. B. Kushkhov, M. N. Ligidova, J. Z. Ali, A. A. Khotov, M. R. Tlenkopachev, R. Kh. Karatsukova</i>	406
Mirror and inversion symmetries of nanotone spatial dissipative structures, isomorphism of direct and reverse space and Kyury symmetry principle <i>V. B. Malkov, I. V. Nikolaenko, G. P. Shveykin, V. G. Pushin, A. V. Malkov, B. V. Shulgin, O. V. Malkov, P. N. Chernenkiy</i>	424
The activity of oxygen in melts of nickel containing boron and hafnium, at $P_{\text{Ar}} = 0.1$ MPa <i>V. T. Burtsev</i>	434

УДК 541.124.128:536.75

**ВЛИЯНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ
НА ПАРАМЕТРЫ МАССОПЕРЕНОСА
У ПОЛЯРИЗОВАННОГО ЖИДКОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЭЛЕКТРОДА.
II. ФОРМА И ПОЛОЖЕНИЕ ЭЛЕКТРОДОВ В ОБОЙМЕ**

© 2020 г. Ю. Г. Михалев^{а, *}, Н. Ю. Жаринова^а

^аФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

^{*}e-mail: y.mihalev@bk.ru

Поступила в редакцию 17.03.2019 г.

После доработки 12.05.2019 г.

Принята к публикации 22.06.2019 г.

Представлены результаты исследований поведения систем жидкие металлические электроды—хлоридные расплавы в зависимости от формы, положения в кварцевой обойме и размера электродов. Определена интенсивность массопереноса при выделении и растворении свинца в режимах циркуляционных ячеек, когда поляризационные зависимости (ПЗ) имеют максимум плотности тока, и ламинарного течения, когда максимума нет. Показано, что при поляризации жидких металлических электродов условия массопереноса существенно зависят от геометрических условий, что проявляется в изменении формы ПЗ, величин плотности тока и коэффициента массопереноса (толщины диффузионного слоя) при заданном перенапряжении. Для электродов прямоугольного горизонтального сечения при уменьшении отношения ширины к длине от ≈ 1 до 0.13 наряду с циркуляционными ячейками, которые доминируют при одинаковых горизонтальных размерах, возникают струи, поднимающиеся местами от межфазной границы, а величина максимальной плотности тока и интенсивность массопереноса увеличиваются в 2.7 и 2.5 раза, соответственно. Для электродов с горизонтальным сечением в виде круга поляризационные зависимости и интенсивность массопереноса изменяются при погружении электродов в кварцевую обойму, причем характер изменения зависит от диаметра электрода. В режиме циркуляционных ячеек в случае электродов малого диаметра (до 5 мм) погружение на ≈ 3.5 мм приводит к росту максимальной плотности тока в ≈ 2 раза и скорости массопереноса в ≈ 1.8 раза. Существенно, что потенциал электрода, соответствующий максимуму плотности тока на ПЗ, при погружении смещается в отрицательную сторону примерно на 100 мВ. При погружении электродов большего диаметра (8.4–16 мм) в среднем на 5 мм максимум плотности тока на ПЗ становится более пологим. При этом плотность тока в максимуме ПЗ для электрода диаметром 8.4 мм практически не изменяется, а для электрода, диаметром 16 мм снижается в ≈ 1.3 раза. В режиме ламинарного течения плотность тока и соответственно скорость массопереноса также зависят от уровня электрода относительно края обоймы. Причем, в случае электрода диаметром 4 мм повышение уровня электрода примерно на 1.8 мм приводит к росту плотности тока при перенапряжении 120 мВ примерно в 2 раза, в то время как для электрода диаметром 8.4 мм повышение уровня электрода примерно на 2.6 мм приводит к снижению плотности тока при перенапряжении 55 мВ также примерно в 2 раза. Установлено, что у катодно поляризованных электродов относительно большего диаметра (до 83 мм) возникают циркуляционные ячейки, плотность тока на ПЗ имеет характерный максимум, а величина плотности тока в максимуме превышает плотность тока для твердого электрода примерно в 8 раз.

Ключевые слова: расплавленные соли, жидкие металлические электроды, диссипативные структуры, циркуляционные ячейки, ламинарный слой электролита, поляризационные зависимости, плотность тока, перенапряжение, форма электрода, диаметр электрода

DOI: 10.31857/S0235010620040088

ВВЕДЕНИЕ

В процессе электролиза электрохимические системы значительно отклоняются от состояния равновесия, следовательно, создаются условия для самоорганизации и образования в них нелинейных диссипативных структур [1].

При поляризации твердых электродов в разбавленных по электрохимически активным частицам электролитах в общем случае возникают структуры, обусловленные естественной конвекцией (ЕК). Вид структур определяется ориентацией “рабочей” поверхности электрода в пространстве и конструкцией электрохимической ячейки [2].

Скорость течения жидкости при ЕК по порядку величины равна 10^{-3} м/с [3], а масштаб движения соизмерим с масштабом электрода или электрохимической ячейки. Независимо от вида структур ЕК “обеспечивает” относительно малую скорость массопереноса с константой, имеющей порядок $10^{-6} - 10^{-5}$ м/с [4].

При поляризации жидких металлических электродов в разбавленных расплавах наряду с ЕК в общем случае развивается межфазная конвекция (МК), обусловленная неоднородностью межфазного натяжения (σ) на границе электрода с электролитом (эффект Марангони [5]). Течения, обусловленные эффектом Марангони, неоднократно наблюдались в процессах экстракции [6], при этом имело место существенное увеличение скорости массопереноса [7].

В электрохимических системах с жидкими металлическими электродами стационарный градиент σ возникает вследствие:

1) неравномерного распределения на межфазной границе (МГ) плотности тока (i), поверхностной концентрации электрохимически активных частиц (c_s), потенциала (E) из-за геометрических особенностей системы – и в этом случае имеет место макроэффект Марангони.

2) усиления флуктуаций этих же величин при потере системой устойчивости по отношению к возмущениям i , c_s , E и σ – и в этом случае имеет место микроэффект или нестабильность Марангони [8].

При электролизе смесей расплавленных солей, разбавленных по электрохимически активным частицам с жидкими металлическими электродами поведение систем и ход поляризационных зависимостей (ПЗ) определяются взаимодействием МК и ЕК и зависят от вида структур, возникающих в системе. В большинстве случаев межфазная конвекция доминирует над естественной, и тогда поведение системы определяют структуры, порождаемые межфазной конвекцией, а константы скорости массопереноса на порядок и более превышают таковые для условий “чистой” ЕК [8].

При катодной поляризации жидких электродов из тяжелых металлов, в разбавленных хлоридных расплавах, когда восстанавливаются ионы металла-электрода, классифицированы [8, 9] следующие виды диссипативных структур и соответствующие им режимы массопереноса:

1. Развитие и затухание циркуляционных ячеек. У межфазной границы электрода с электролитом (МГ) доминируют структуры в виде вихрей – циркуляционных ячеек (ЦЯ), обусловленные микроэффектом Марангони.

2. При анодной поляризации жидких электродов из тяжелых металлов при окислении металла-электрода имеет место режим ламинарного течения. Структура в этом случае существует в виде движущегося ламинарно вдоль МГ слоя электролита, устойчивость которого определяется взаимодействием макроэффекта Марангони и естественной конвекции.

Данная работа является продолжением исследований систем жидких металлических электрод-электролит в различных геометрических условиях.

В [10] показано, что условия массопереноса в режимах циркуляционных ячеек (при катодной поляризации) и ламинарного течения (при анодной поляризации) изменяются при изменении диаметра жидкого горизонтального свинцового электрода, поме-

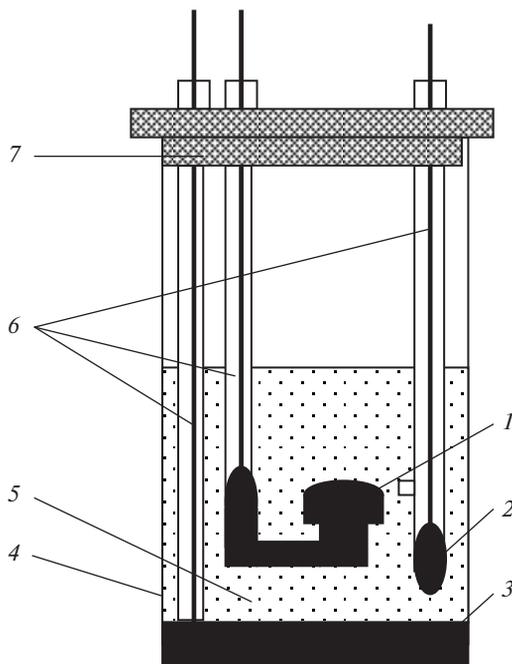


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки для исследования электродов из тяжелых металлов: 1 – рабочий электрод в кварцевой обойме; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – кварцевый сосуд; 5 – электролит; 6 – токоподводы; 7 – пробка резиновая, закрытая снизу пластиной из фторопласта.

щенного в цилиндрическую кварцевую обойму, что отражается на плотности тока i , коэффициенте массопереноса K_s и толщине диффузионного слоя δ и на поляризационных зависимостях.

Целью данной работы является экспериментальное изучение и анализ влияния формы рабочего электрода и положения электродов разных размеров в кварцевой обойме на поведение систем жидкий металлический электрод-электролит, содержащий соль тяжелого металла.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика экспериментов приведена в [8, 9, 11, 13]. Исследования с электродами малых размеров проводили в кварцевой электрохимической ячейке диаметром ≈ 70 мм, в которую вваривались оптические кварцевые стекла для наблюдения за системой в процессе электролиза. Схема ячейки представлена на рис. 1. В данной ячейке рабочий электрод помещался в кварцевой обойме над вспомогательным. Поведение систем при поляризации рабочих электродов относительно большого диаметра (65 или 83 мм), имеющих плоскую поверхность, в условиях, когда вспомогательный электрод расположен над рабочим и распределение тока по межфазной границе квазиравномерное, выполнено с использованием электролитической ячейки, схематично показанной на рис. 2.

В разных экспериментах изменялась форма обоймы, а также положение электрода в цилиндрической обойме. Рабочий электрод поляризовали катодно или анодно в по-

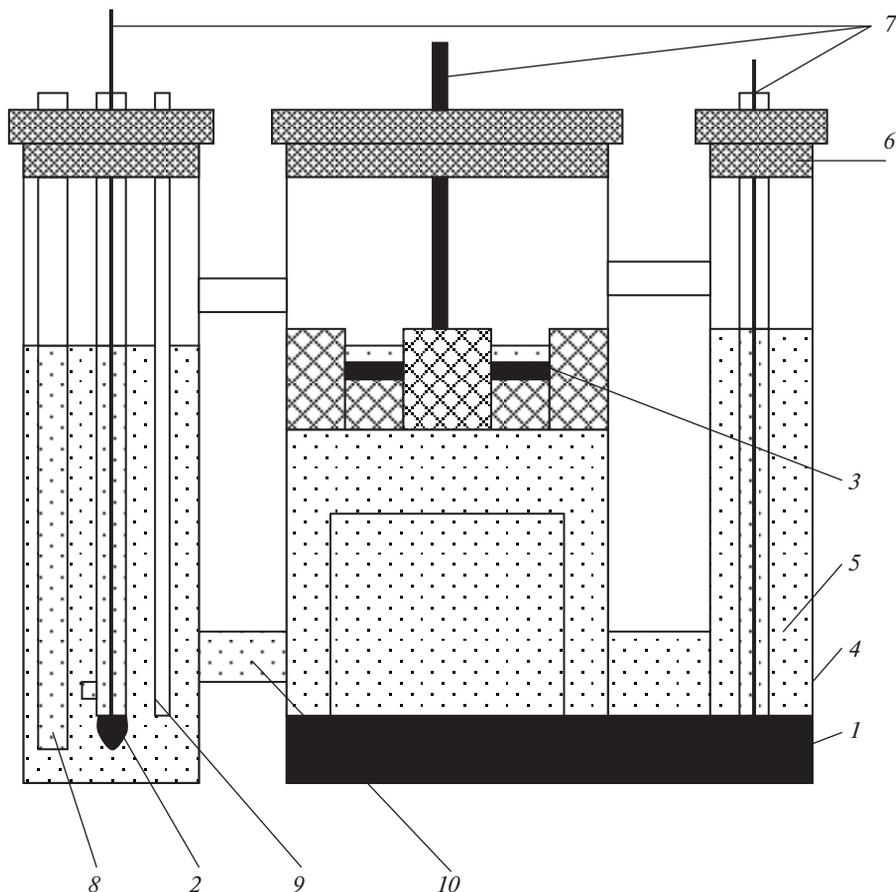


Рис. 2. Схема электролитической ячейки с электродами относительно большого диаметра: 1 – рабочий электрод; 2 – электрод сравнения; 3 – вспомогательный электрод; 4 – кварцевый сосуд; 5 – электролит; 6 – пробка резиновая; 7 – токоподводы; 8 – трубка для перемешивания электролита газом; 9 – чехол для термопары, 10 – соединительный канал.

тензиостатических условиях электролиза с помощью потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 с компенсацией омической составляющей. Проводили также визуальные наблюдения и видеосъемку межфазной границы электрода с электролитом. Эксперименты проводили в атмосфере инертного газа, температуру измеряли термопарой ХА, погруженной в кварцевом чехле (на рис. 1 не показан) в расплав.

Потенциал электрода задавали и измеряли относительно свинцового электрода сравнения $\text{Pb}|\text{NaCl}-\text{KCl} (1 : 1)-\text{PbCl}_2 (10 \text{ мас. } \%)$. После замера силы тока при данном перенапряжении в стационарных условиях в экспериментах с электродами малых размеров, электролит перемешивался с целью выравнивания состава расплава по вертикали, продуванием его инертным газом через трубку, погруженную в расплав (на рис. 1 не показана). Такая операция была необходима, поскольку расплав, обогащенный солью тяжелого металла (здесь хлорида свинца), становится тяжелее остальной массы электролита и собирается у дна на вспомогательном электроде.

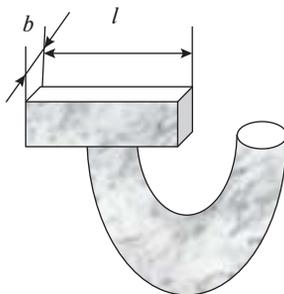


Рис. 3. Схема кварцевой обоймы прямоугольного сечения для жидких электродов.

В результате измерений получены ПЗ в стационарных условиях электролиза, используя которые были рассчитаны величины K_s и δ по уравнениям в предположении обратимости электрода:

$$K_s = \frac{i}{z \cdot F \cdot c_0 \left| 1 - \exp\left(\frac{\eta \cdot z \cdot F}{R \cdot T}\right) \right|}, \quad (1)$$

$$\delta = \frac{D}{K_s}, \quad (2)$$

где z — число электронов, принимающих участие в реакции на электроде, F — число Фарадея, c_0 — концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме электролита за пределами диффузионного слоя, η — перенапряжение, R — универсальная газовая постоянная, T — абсолютная температура, D — коэффициент диффузии потенциалопределяющих ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электроды в обоймах в виде параллелепипеда

Схема типичной кварцевой обоймы в виде прямоугольного параллелепипеда, в которую помещался жидкий электрод, представлена на рис. 3.

Длина обоймы l (а значит и длина электрода) в разных экспериментах сохранялась постоянной, равной 15 мм, а ширина b изменялась от 15 до 2 мм, высота была произвольной (5–10 мм). Поверхность электрода выступала за пределы обоймы.

На рис. 4 показаны поляризационные зависимости для свинцовых электродов, полученные в расплаве NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %) в режиме циркуляционных ячеек при температуре 973 К. Как видно, при уменьшении ширины обоймы плотность тока при данном перенапряжении увеличивается.

Максимальное значение K_s , рассчитанное с использованием ПЗ, возрастает примерно в 2.5 раза при уменьшении ширины электрода от 15 до 2 мм, изменяясь линейно в зависимости от отношения длины электрода (l) к его ширине (b) (рис. 3):

$$K_s = 10^{-5} \cdot \left(10.3 \frac{l}{b} + 29.1 \right), \text{ м/с}. \quad (3)$$

Визуальные наблюдения показывают, что при поляризации цилиндрических электродов диаметром 15 мм и в форме параллелепипеда с горизонтальными размерами 15 × 11 мм на межфазной границе существуют циркуляционные ячейки во всей обычной для них области изменения перенапряжения [14]. При уменьшении ширины

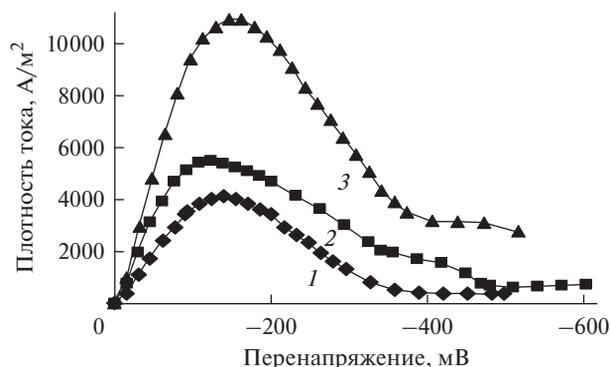


Рис. 4. Поляризационные зависимости в режиме циркуляционных ячеек при различном соотношении сторон электрода, мм: 1 – электрод сечением в виде круга диаметром 15 мм; 2, 3 – электроды сечением в виде прямоугольника 15 × 5 мм и 15 × 2 мм соответственно.

электрода (горизонтальные размеры 15 × 8 и 15 × 5 мм наряду с циркуляционными ячейками, которые доминируют при малых отклонениях от равновесия, существуют струи, поднимающиеся местами от межфазной границы и возникающие при перенапряжениях вблизи максимума тока. В этом случае циркуляционные ячейки перемещаются между струями, а не по всей поверхности, и интенсивность массопереноса определяется взаимодействием ячеек и струйного течения [14]. При уменьшении ширины электрода до 2 мм сразу при замыкании цепи на межфазной границе доминируют структуры в виде струй.

Возрастание интенсивности массопереноса при уменьшении ширины электрода обусловлено, по-видимому, двумя факторами:

1. Все большей доступностью центра электрода для “свежего” электролита. Это, например, проявляется в увеличении скорости массопереноса при уменьшении диаметра электрода, помещенного в цилиндрические обоймы [10].

2. Изменением типа структур на межфазной границе. В [14] показано, что при катодной поляризации электродов малых размеров с большой кривизной поверхности возникает струйный режим в результате “включения” механизма макроэффекта Марангони [10] с помощью естественной конвекции, если величина концентрационного коэффициента плотности относительно велика. Движение межфазной границы и прилегающих к ней слоев электролита, обусловленное макроэффектом и естественной конвекцией, направлено от периферии электрода к его центру, откуда поднимается струя электролита. При этом интенсивность переноса массы так же высока, как и при образовании циркуляционных ячеек.

По-видимому, по мере уменьшения ширины электрода на его длинных сторонах возникают условия для формирования струй, но на коротких по-прежнему существуют условия для формирования циркуляционных ячеек. Так как на электродах, помещенных в цилиндрические обоймы, ячейки представляют собой расходящиеся от центра торы [10], то в случае узких электродов можно предположить, и это показывают визуальные наблюдения, что торы разрываются и трансформируются в валы, перемещающиеся от центра к периферии вдоль длинных сторон. Так, по-видимому, происходит и на электродах размером 15 × 11 мм, когда ячейка отходит от центра на расстояние более 11 мм. В случае, когда у длинных сторон на периферии электрода возникают струи, тангенциальное течение электролита у межфазной границы от пе-

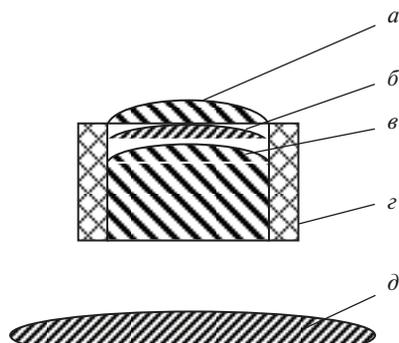


Рис. 5. Схема положения электрода в обойме: *a* — выше края; *б* — на уровне края; *в* — ниже края; *г* — кварцевая обойма; *д* — вспомогательный электрод.

риферии к центру параллельно коротким сторонам разрушает валы, в результате — устойчиво существует структура в виде струй.

Изменение положения мениска металла относительно края кварцевой цилиндрической обоймы

Когда поверхность рабочего электрода расположена выше края обоймы циркуляционные ячейки и ламинарный слой могут свободно перемещаться у межфазной границы, так как их движение не ограничено стенками обоймы. Ясно, что при погружении металла — электрода вглубь обоймы должен измениться характер течений как вызванных межфазной конвекцией, так и естественной конвекцией, что в свою очередь должно привести к изменению условий массопереноса и вида поляризационных зависимостей.

1. Влияние погружения электрода рассмотрим на примере систем:
2. NaCl—CsCl (эвт.)—PbCl₂ (0.34 мас. %)—Pb; при 973 К.
3. NaCl—KCl (1 : 1)—PbCl₂ (1.2 мас. %)—Pb при 973 К.
4. NaCl—KCl (1 : 1)—PbCl₂ (1 мас. %)—Pb при 973 К.

Рабочий свинцовый электрод был помещен в кварцевые цилиндрические обоймы диаметром 4.8 (система 1); 4 (система 2), 8.4 и 16 мм (система 3) и поляризован при различных положениях поверхности электрода относительно края обоймы (рис. 5).

1. Центр электрода (далее — просто электрод) расположен выше края обоймы;
2. На уровне края;
3. Ниже края обоймы.

На рис. 6—9 представлены поляризационные зависимости в режимах циркуляционных ячеек и ламинарного течения при различных положениях электродов в обоймах разных диаметров. Как видно, в положении 1 поведение систем не отличается от рассмотренного в [10] для всех диаметров, в частности, при уменьшении диаметра электрода плотность тока при данном перенапряжении и, следовательно, интенсивность массопереноса возрастают.

Погружение электрода в обойму влияет на форму ПЗ, величины плотностей тока и коэффициентов массопереноса, и степень влияния зависит от диаметра электрода, при уменьшении которого сильно увеличивается кривизна поверхности.

При катодной поляризации электродов диаметром 4.8 и 4 мм параметры массопереноса существенно изменяются только после перенапряжения $\eta_{кр}$, равного ≈ -90 мВ

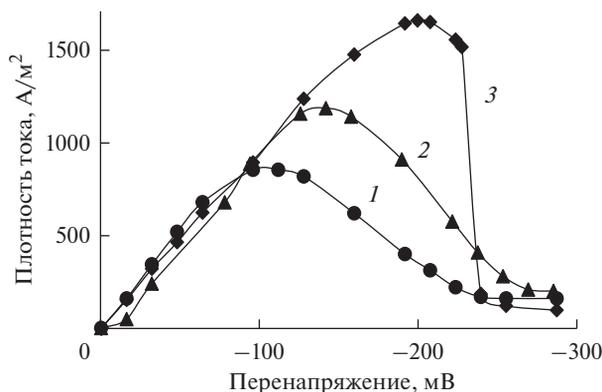


Рис. 6. Поляризационные зависимости в системе CsCl–NaCl (эвт.)–PbCl₂ (0.34 мас. %), диаметр электрода 4.8 мм. Температура 973 К. Положение электрода в обойме: 1 – выше уровня края на 3.3 мм; 2 – на уровне края; 3 – ниже уровня края на 3.5 мм.

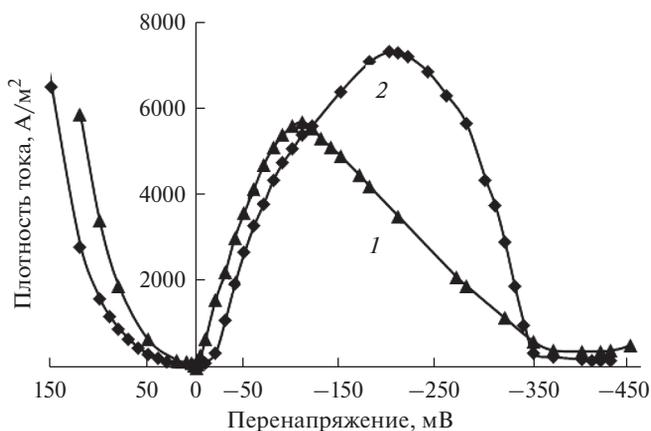


Рис. 7. Поляризационные зависимости. Система NaCl–KCl (1 : 1)–1.2 мас. % PbCl₂. Температура 973 К. Диаметр электрода 4 мм. Положение металла в обойме: 1 – выше уровня края на 1.8 мм; 2 – на уровне края.

и соответствующего примерно максимуму плотности тока (i_{\max}) на ПЗ в положении 1 (рис. 6 и 7).

До i_{\max} при данном перенапряжении плотность тока в положении 1 лишь немного больше, чем в положениях 2 и 3. После i_{\max} , когда плотность тока в положении 1 начинает уменьшаться, в положениях 2 и 3 она продолжает расти с перенапряжением и величина ее тем больше, чем сильнее погружен электрод. При этом потенциалы, соответствующие максимумам плотности тока в положениях 2 и 3, сдвигаются в отрицательную сторону и плотности тока в максимуме поляризационных зависимостей увеличиваются.

Для электрода диаметром 8.4, как и в предыдущем случае, до $\eta_{\text{кр}} \approx -100$ мВ, соответствующего максимуму i на поляризационной зависимости для положения 1, плотность тока в положении 1 лишь немного больше, чем в положениях 2 и 3, а затем при

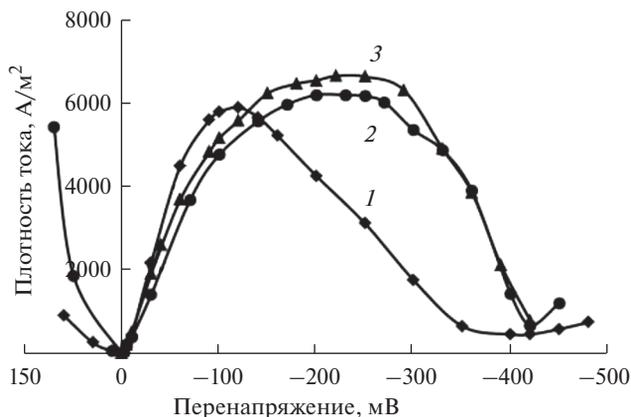


Рис. 8. Поляризационные зависимости в системе Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1.14 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 8.4 мм. Положение электрода в обойме: 1 – выше уровня края на 2.6 мм, 2 – на уровне края, 3 – ниже уровня края на 4.3 мм.

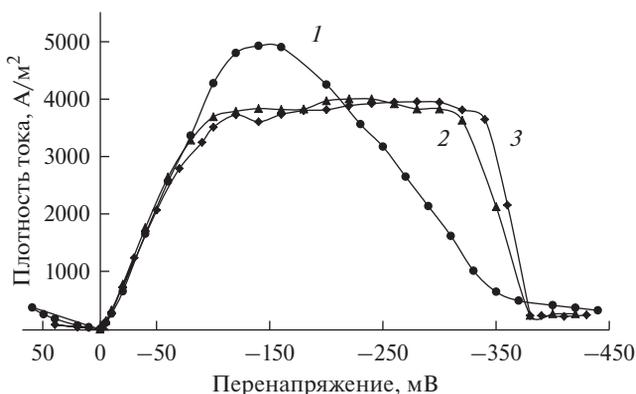


Рис. 9. Поляризационные зависимости в системе Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (1 мас. %). Температура 973 К. Диаметр электрода 16 мм. Положение электрода в обойме: 1 – выше уровня края 2.7 мм, 2 – на уровне края, 3 – ниже уровня края на 6.3 мм.

увеличении перенапряжения в положениях 2 и 3 плотности тока продолжают возрастать, достигая максимума (рис. 8). Однако величины плотностей тока в максимуме при погружении электрода мало отличаются от i_{\max} для положения 1, и сам максимум несколько размывается – величина плотностей тока, равная максимальной, наблюдается в диапазоне потенциалов около 50 мВ.

Для электрода диаметром 16 мм до $\eta_{\text{кр}} \approx -80$ мВ, соответствующего максимуму i на ПЗ для положений 2 и 3 плотности тока примерно одинаковы во всех трех положениях (рис. 9), затем при увеличении перенапряжения в положении 1 плотность тока продолжает расти, достигая максимума, а затем уменьшается. В положениях 2 и 3 максимальная плотность тока на ПЗ меньше, чем i_{\max} в положении 1, а величина $i = i_{\max}$ наблюдается в диапазоне потенциалов ≈ 250 мВ, после чего следует резкий (а не плавный как в положении 1) спад плотности тока.

Таблица 1. Параметры массопереноса при катодной поляризации электродов в различных положениях в обойме

Положение 1			Положение 2		Положение 3	
$-\eta$, мВ	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м	$K_s \cdot 10^5$ м/с	$\delta \cdot 10^4$, м
Диаметр электрода 4.8 мм						
32	11	—	8	—	10	—
48	13	—	10	—	12	—
96	16	—	17	—	17	—
142	13	—	21	—	25	—
200	6	—	13	—	29	—
224	4	—	9	—	27	—
Диаметр электрода 8.4 мм						
30	34	0.09	22	0.14	30	0.10
60	47	0.07	34	0.09	38	0.08
100	50	0.06	41	0.08	45	0.07
150	44	0.07	46	0.07	51	0.06
200	34	0.09	49	0.06	52	0.06
300	14	0.22	42	0.07	48	0.06
Диаметр электрода 16 мм						
30	20	0.16	22	0.14	22	0.14
60	30	0.10	29	0.11	31	0.10
140	46	0.07	33	0.09	36	0.09
200	38	0.08	34	0.09	36	0.09
240	30	0.10	35	0.09	34	0.09
300	17	0.18	35	0.09	36	0.09

Вследствие уширения максимума плотности тока при погружении электродов в обойму, коэффициент массопереноса также не имеет отчетливо выраженного максимума на зависимостях K_s от перенапряжения и, таким образом, относительно высокая интенсивность массообмена наблюдается в широком диапазоне изменения потенциала (табл. 1).

Из рис. 6 и 7 также видно, что основное изменение плотности тока при катодной поляризации электродов диаметром 8.4 и 16 мм происходит при изменении положения электрода от 1 до 2, и дальнейшее погружение на плотности тока практически не сказывается.

Отметим, что типичные анодные ветви поляризационных зависимостей можно было получить только в положениях 1 и 2, в положении 3 стационарное состояние устанавливалось весьма долго, а плотность тока не превышала характерную для твердого электрода [16], и не зависела от перенапряжения.

В режиме ламинарного течения однозначной зависимости i и K_s от диаметра электрода при различных его положениях в обойме не выявлено. При погружении электрода диаметром 8.4 плотность тока сильно возрастает, в то время как при погружении электрода диаметром 16 мм — незначительно уменьшается.

Практически одинаковые значения плотности тока на части ПЗ в диапазоне от 0 до $\eta_{кр}$ во всех трех положениях при катодной поляризации электродов свидетельству-

ют о примерно одинаковых условиях массопереноса. По-видимому, до $\eta_{кр}$ на межфазной границе доминируют циркуляционные ячейки, на которые вследствие их малого размера ~ 0.1 мм [11] не влияют ни стенки обоймы, ни кривизна поверхности, зависящая от диаметра электрода.

Небольшое превышение параметров массопереноса в положении 1 может быть связано со свободным сходом ячеек с поверхности в объем электролита.

Изменение плотности тока и коэффициента массопереноса при погружении электродов в обоймы, когда $\eta < \eta_{кр}$, обусловлено, по-видимому, влиянием стенок обоймы на вид и поведение структур, возникающих в процессе электролиза, и, следовательно, на условия массообмена у межфазной границы, которые также зависят от кривизны поверхности.

При $\eta < \eta_{кр}$, когда циркуляционные ячейки затухают, у поверхности электродов диаметром 4 и 4.8 мм, имеющих большую кривизну, начинают доминировать структуры, обусловленные взаимодействием естественной конвекции и макроэффекта Марангони [14, 15].

Как следует из табл. 1 по мере погружения в обойму электрода диаметром 4.8 мм при $\eta < \eta_{кр}$ интенсивность массопереноса увеличивается.

Это может быть результатом все более неравномерного распределения тока по межфазной границе из-за экранирования в положениях 2 и 3 периферии электрода стенками обоймы, вследствие чего движущая сила макроэффекта Марангони [11] также больше, и происходит это потому, что поверхность электрода не плоская, а имеет большую кривизну. Таким образом, погружение электрода в обойму на глубину не более диаметра электрода приводит к усилению макроэффекта и увеличению интенсивности массопереноса, поскольку потоки, образующиеся у межфазной границы, могут выходить за пределы обоймы и осуществлять массообмен между приповерхностным слоем и остальным объемом электролита. При $\eta < \eta_{кр}$ в положении 1 у межфазной границы видны затухающие циркуляционные ячейки, в положениях 2 и 3 наблюдается струя, которая и обуславливает высокую интенсивность массообмена [14].

Для электрода диаметром 8.4 мм в положении 1 при концентрации электрохимически активных частиц ≈ 1 мас. % типичной структурой являются циркуляционные ячейки, которые сохраняются и при погружении электрода. Вследствие уменьшения кривизны поверхности, несмотря на то, что при погружении электрода движущая сила макроэффекта возрастает, его действие не столь велико, как в случае электрода диаметром 4.8 мм и поэтому глубина погружения не оказывает значительного влияния на массоперенос.

При поляризации электрода диаметром 16 мм, имеющего практически плоскую поверхность, за исключением области мениска вблизи стенок обоймы, действие макроэффекта при исследованных глубинах погружения, по-видимому, очень слабо сказывается, и поэтому поляризационные зависимости в положениях 2 и 3 не отличаются.

Интересным представляется уширение максимума плотности тока на поляризационных зависимостях при погружении электродов диаметром 8.4 и 16 мм. Так как в положениях 2 и 3 доминирующими структурами являются циркуляционные ячейки, то изменение формы поляризационных зависимостей может быть связано с взаимодействием ячеек со стенками обоймы. Циркуляционные ячейки, перемещающиеся по межфазной границе от центра к периферии, могут отражаться от стенки обоймы и взаимодействовать с набегающими циркуляционными ячейками, в результате чего может возникнуть структура в виде вращающихся на месте ячеек, напоминающая стоячую волну [11]. Естественно, что в этом случае условия массообмена несколько ухудшаются, так как в положении 1, когда ячейки беспрепятственно уходят в объем электролита, они создают небольшое разрежение у центра электрода, куда “подсасывается” “свежий” электролит, вследствие чего разность концентраций между поверхностью и

объемом в среднем уменьшается. При ограничении электрода стенками обоймы такого “подсоса” нет.

В [11] показано, что в хлоридных расплавах при поляризации свинцовых электродов выступающих за пределы обоймы и не ограниченных ее стенками, по мере смещения потенциала от равновесного значения в отрицательную сторону число ячеек, на поверхности электрода, сначала непрерывно увеличивается и скорость их перемещения (вращения) растет с последующим уменьшением числа ячеек (затухание) и скорости движения. Это обуславливает сначала увеличение скорости массопереноса, и затем ее снижение и, как следствие, отчетливо выраженный максимум плотности тока на поляризационных зависимостях. Когда электрод ограничен стенками обоймы, число циркуляционных ячеек растет, по-видимому, только до такого значения потенциала, пока ячейки не заполнят всю поверхность с образованием стоячих волн. После этого рост их числа становится невозможным.

Но скорость вращения ячеек может возрастать и при дальнейшем смещении потенциала электрода в отрицательную сторону, пока будет увеличиваться локальная разность межфазных натяжений $\Delta\sigma = |d\sigma/dE|\Delta E$, в пределах циркуляционной ячейки [16], где $|d\sigma/dE|$ – изменение межфазного натяжения с потенциалом, ΔE – разность потенциалов в пределах циркуляционной ячейки, которая увеличивается при увеличении абсолютного значения перенапряжения.

В хлоридных расплавах потенциал свинцового электрода без тока соответствует восходящей ветви электрокапиллярной кривой [17], поэтому $|d\sigma/dE|$ уменьшается при смещении потенциала от равновесного значения в отрицательную сторону.

Совокупность таких факторов, как стенки обоймы и кривизна поверхности, влияют и на условия массопереноса в режиме ламинарного течения, когда приэлектродный слой электролита обогащается хлоридом свинца и становится тяжелее электролита в объеме.

При поляризации электродов, находящихся в положении 1 при данном расположении рабочего и вспомогательного электродов, первичное распределение тока таково, что большая его часть протекает в основном через периферию электрода и поэтому движение межфазной границы, обусловленное макроэффектом Марангони, направлено противоположно естественной конвекции. Естественная конвекция от центра электрода подносит к его периферии расплав, обедненный потенциалопределяющими ионами, и тем самым уменьшает разность потенциалов между периферией и центром и ослабляет межфазную конвекцию.

В положении 2 из-за экранирования периферии электрода стенками обоймы вследствие кривизны поверхности, первичное распределение тока таково, что большая его часть протекает в основном через центральную часть электрода и поэтому движение межфазной границы, обусловленное макроэффектом Марангони, совпадает с естественной конвекцией.

В случае электрода диаметром 4 мм, имеющим большую кривизну поверхности, происходит, по-видимому, затекание электролита, обогащенного $PbCl_2$, в область мениска около стенок обоймы и его задержка, в результате чего обмен между приэлектродным слоем и объемом расплава затруднен, поэтому разность потенциалов между центром электрода и периферией уменьшается, что и приводит к снижению плотности тока (рис. 5).

В случае электрода диаметром 8.4 мм, имеющим относительно меньшую кривизну поверхности, влияние области мениска, по-видимому, меньше и совпадение движения, обусловленного макроэффектом Марангони, и естественной конвекции, вызывает увеличение разности потенциалов между периферией и центром, что приводит к усилению межфазной конвекции, и как следствие, к росту плотности тока на ПЗ.

Для электрода диаметром 16 мм, имеющего практически плоскую поверхность, увеличения движущей силы макроэффекта Марангони, по-видимому, не происходит, а

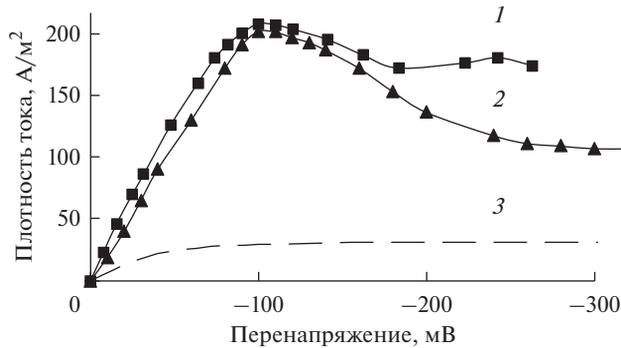


Рис. 10. Поляризационные зависимости в системе Pb–(0.27 мас. %) PbCl₂–(NaCl–KCl (1 : 1)), диаметр электрода 83 мм, температура, К: 1 – 1063, 2 – 973, 3 – зависимость, рассчитанная для твердого электрода при температуре 973 К.

влияние стенок обоймы, как и при поляризации электрода диаметром 4 мм, проявляется лишь в замедлении движения ламинарного слоя из-за задержки электролита в области мениска, вследствие чего и снижаются скорость массопереноса и плотность тока.

*Поляризация электродов большого диаметра
при квазиравномерном распределении тока по межфазной границе*

До сих пор анализировалось поведение систем, в которых конфигурация электродов обеспечивала заведомо неоднородное распределение тока по поверхности электрода, даже если рабочий электрод был погружен в обойму.

В практике электролиза рабочий электрод обычно ограничен стенками шахты электролизера и имеет большие горизонтальные размеры. Вспомогательный электрод, как правило, расположен над рабочим и имеет размер соизмеримый с размером рабочего электрода, что должно в идеале обеспечивать однородное распределение тока по межфазной границе.

На рис. 10 представлены поляризационные зависимости, полученные в системе Pb–NaCl–KCl (1 : 1)–PbCl₂ (0.27 мас. %) (диаметр электрода 83 мм) и рассчитанные в предположении, что электрод является твердым, с использованием уравнения (1) и модели естественной конвекции [18], по выражению:

$$i = K \cdot z \cdot F \cdot c_0^{n+1} \left| 1 - \exp\left(\frac{\eta \cdot z \cdot F}{R \cdot T}\right) \right| \cdot \left(\frac{g \cdot \alpha}{\nu}\right)^n \cdot l^{3n-1} \cdot D^{1-n}, \quad (4)$$

где K и n постоянные, равные для катодного процесса 0.2 и 0.33 соответственно, g – ускорение свободного падения, $\alpha = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial c}$ – концентрационный коэффициент плотности, ρ – плотность электролита, ν – коэффициент кинематической вязкости электролита, l – характерный размер – радиус электрода.

Как видно, экспериментальные плотности тока существенно превышают рассчитанные, а экспериментальные зависимости имеют характерный максимум плотности тока. Эти факты, а также визуальные наблюдения, согласно которым в стационарном состоянии у межфазной границы существует интенсивное движение электролита, свидетельствуют о развитии, а затем о затухании межфазной конвекции. Достоверно вид движения у межфазной границы выявить не удалось, однако поскольку конструкция ячейки обеспечивает квазиравномерное распределение тока по рабочему электро-

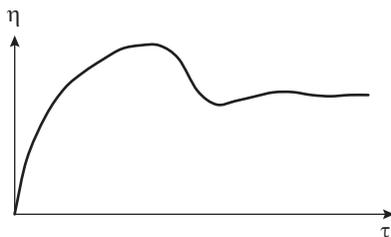


Рис. 11. Типичная кривая включения при возникновении циркуляционных ячеек.

ду, можно полагать, что макроэффект Марангони проявляется слабо и межфазная конвекция существует в виде циркуляционных ячеек, по крайней мере, в диапазоне перенапряжений η от 0 до -180 (рис. 10, кривая 1) или -280 мВ (рис. 10, кривая 2), т.е. в этой области потенциалов имеет место режим циркуляционных ячеек, которые и определяют условия массопереноса.

Существование режима циркуляционных ячеек подтверждают кривые включения в гальваностатических условиях (зависимости перенапряжения от времени τ), подобные приведенной на рис. 11, которые не отличаются от полученных на электродах малых размеров и имеют характерный экстремум перенапряжения, свидетельствующий о возникновении ячеек [10].

О развитии режима циркуляционных ячеек свидетельствуют также величины коэффициентов массопереноса и толщины диффузионного слоя, рассчитанные с использованием поляризационных зависимостей, полученных в разных системах, приведенные в табл. 2 вместе с коэффициентами массопереноса $K_s^{\text{ЕК}}$, рассчитанными с использованием модели естественной конвекции [18] по уравнению:

$$K_s^{\text{ЕК}} = K \cdot \left(\frac{g \cdot \alpha \cdot c_0}{\nu} \right)^n \cdot l^{3n-1} \cdot D^{1-n}. \quad (5)$$

По достижении величин перенапряжений -180 или -280 мВ плотность тока на поляризационных зависимостях при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную сторону более не уменьшается, оставаясь примерно постоянной и в то же время значительно большей, чем в случае твердого электрода.

По-видимому, при перенапряжениях ≈ -180 или ≈ -280 мВ происходит исчезновение циркуляционных ячеек, как это наблюдается при поляризации электродов малого диаметра [11], а высокая скорость массопереноса и относительно большая плотность тока обусловлены вторичным макроэффектом Марангони [14], который спровоцирован естественной конвекцией.

Известно [19], что при поляризации горизонтальных электродов, обращенных рабочей поверхностью вверх, когда плотность электролита у поверхности электрода становится меньше, чем в объеме, естественная конвекция проявляется в виде чередующихся восходящих и нисходящих потоков электролита. Восходящий поток уносит от поверхности электрода электролит, обедненный потенциалопределяющими ионами (Pb^{2+}), нисходящий поток подносит к поверхности электролит, обогащенный потенциалопределяющими ионами. В результате, между соседними областями поверхности возникает разность межфазных натяжений и как следствие – вторичный макроэффект Марангони.

Таблица 2. Параметры массопереноса при катодной поляризации свинцового электрода в различных расплавах

$-\eta$, мВ	$K_s \cdot 10^5$, м/с	$K_s^{EK} \cdot 10^5$, м/с	$\delta \cdot 10^4$, м
Диаметр электрода 65 мм			
Система Pb–NaCl–PbCl ₂ (0.75 мас. %), температура 1093 К			
5	13	1.2	0.48
10	20	1.5	0.31
20	30	1.8	0.21
30	38	2.1	0.16
Система Pb–KCl–PbCl ₂ (0.84 мас. %), температура 1070 К			
5	11	1.3	0.56
10	16	1.6	0.36
20	23	1.8	0.25
30	28	2.1	0.21
Система Pb–KCl–NaCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.88 мас. %), температура 973 К			
10	5	0.9	0.64
20	19	1.0	0.16
30	32	1.1	0.10
Диаметр электрода 83 мм			
Система Pb–KCl–NaCl (1 : 1)–PbCl ₂ (0.27 мас. %), температура 973 К			
10	3.0	0.63	1.02
20	3.6	0.77	0.87
30	4.3	0.85	0.72
100	7.6	1.03	0.41
280	3.7	1.06	0.84

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При поляризации жидких металлических электродов условия массопереноса существенно зависят от геометрических условий, которые сильно изменяют распределение тока по поверхности электрода, что проявляется в изменении формы поляризационных зависимостей и величинах плотности тока и коэффициента массопереноса.

При поляризации электродов относительно большого размера развивается режим циркуляционных ячеек и поведение системы подобно характерному для систем с электродами малого диаметра.

Результаты показывают, что при исследовании систем с жидкими металлическими электродами необходимо учитывать геометрические факторы, которые могут иметь решающее значение.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М. Мир. 1979.
2. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А., Поляков П.В. Массоперенос в магнитном поле у горизонтально ориентированных электродов // Электрохимия. 1985. **21**. № 4. С. 519–523.
3. Awakura Y., Takenaka Y., Kondo, Y. Studies on the velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathodes // Electrochim Acta. 1976. **21**. P. 789–797.

4. Поляков П.В., Исаева Л.А. Массообмен на электродах различной ориентации в расплавленных солях // Электрохимия. 1976. 12. № 10. Деп. ВИНТИ. № 1547-76 Деп.
5. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect // Nature. 1960. 187. № 16. P. 18–20.
6. Савитовский Г. Межфазные явления. Последние достижения в области жидкостной экстракции. М. Химия. 1974.
7. Островский М.В., Калугина С.К., Абрамзон А.А. Влияние принудительной и естественной конвекции на скорость массопереноса в системе жидкость–жидкость // ТОХТ. 1973. 7. № 3. С. 344–349.
8. Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Исаева Л.А., Диссипативные структуры в системе жидкий металлический электрод–солевой расплав // Термодинамика необратимых процессов, ред. Лопушанская А.И. М. Наука. 1987. С. 138–145.
9. Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Блинов В.А., Бузунов В.Ю., Исаева Л.А. Процессы самоорганизации и массоперенос при поляризации жидкого алюминиевого электрода в хлоридном расплаве // Расплавы. 1987. 1. № 6. С. 74–80.
10. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А., Влияние геометрических условий на параметры массопереноса у поляризованного жидкого металлического электрода. 1. Размеры электрода // Расплавы. 2014. № 1. С. 54–61.
11. Михалев Ю.Г., Динамика структур при поляризации жидких металлических электродов в расплавленных солях // Расплавы. 2006. № 4. С. 87–96.
12. Михалев Ю. Г., Блинов В.А., Поляков П.В. Влияние состава электролита на поведение систем жидкий металлический электрод–солевой расплав при электролизе // Перспективные технологии и техника для горно-металлургического комплекса: Сб. науч. статей. КГАЦМиЗ, Красноярск. 1999. Ч. 2. С. 119–127.
13. Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г. и др., Диффузионный слой у жидкого и твердого металлических электродов в расплавленных солях // Электрохимия. 1982. 18. № 12. С. 1697–1699.
14. Михалев Ю.Г., Исаева Л.А. Структура в виде струи, поднимающейся от межфазной границы электрода с электролитом // Расплавы. 2014. № 3. С. 25–31.
15. Михалев Ю.Г. Поляризация и массоперенос при электролизе расплавленных солей с жидкими металлическими электродами // Расплавы. 2014. № 2. С. 17–26 .
16. Михалев Ю.Г., Поляков П.В., Герасимов С.П. Массоперенос у жидких металлических электродов при электролизе расплавленных солей в магнитном поле (сильно разбавленные расплавы) // Расплавы. 1994. № 2. С. 20–26.
17. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург. Наука. 1993.
18. Исаева Л.А. Массообмен при свободной конвекции в электрохимии расплавленных солей и диффузионный слой: Автореф. дис. канд. хим. наук. Свердловск 1975.
19. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1975. 18. № 12. P. 1397–1407.

**EFFECT OF GEOMETRICAL CONDITIONS
ON THE MASS TRANSFER PARAMETERS
NEAR A POLARIZED LIQUID METALLIC ELECTRODE:
II. FORM AND POSITION OF ELECTRODES IN HOLDER**

Yu. G. Mikhalev¹, N. Yu. Zharinova¹

¹*Siberian Federal University, Krasnoyarsk, Russia*

The results of studies of the behavior of liquid metal electrodes–chloride melts depending on the shape, position in the quartz holder and the size of the electrodes are presented. The intensity of mass transfer during the release and dissolution of lead in the modes of circulation cells, when the polarization dependences (PD) have a maximum current density, and laminar flow, when there is no maximum, is determined. It is shown that during the polarization of liquid metal electrodes, the conditions of mass transfer significantly depend on the geometric conditions, which manifests itself in a change in the shape of the polarization dependences (PD) and the values of current density and mass transfer coefficient (diffusion layer thickness) for a given overvoltage. For electrodes of rectangular horizontal cross section, with a decrease in the ratio of width to length from 1 to 0.13, together with circulation cells that dominate at the same horizontal dimensions, jets arise, rising in places from the interface, and the magnitude of the maximum current density and the intensity of mass trans-

fer increase 2.7 and 2.5 times, respectively. For electrodes with a horizontal cross section in the form of a circle, the polarization dependences and the mass transfer intensity change when the electrodes are immersed in a quartz holder, and the pattern of the change depends on the diameter of the electrode. In the mode of circulation cells, in the case of electrodes of small diameter (up to 5 mm), immersion by ≈ 3.5 mm leads to an increase in the maximum current density by ≈ 2 times and the mass transfer rate by ≈ 1.8 times. It is significant that the electrode potential corresponding to the maximum of the current density at the PD, when immersed, shifts to the negative side by about 100 mV. When immersing electrodes of larger diameter (8.4–16 mm) by an average of 5 mm, the maximum current density at the PD becomes flatter. In this case, the current density at the maximum PD for an electrode with a diameter of 8.4 mm is practically unchanged, and for an electrode with a diameter of 16 mm it decreases by ≈ 1.3 times. In the laminar flow regime, the current density and, accordingly, the mass transfer velocity also depend on the level of the electrode relative to the edge of the quartz holder. Moreover, in the case of an electrode with a diameter of 4 mm, an increase in the electrode level by approximately 1.8 mm leads to an increase in the current density by an overvoltage of 120 mV by a factor of about 2, while for an electrode with a diameter of 8.4 mm, an increase in the electrode level by about 2.6 mm leads to a decrease in current density at an overvoltage of 55 mV also about 2 times. It has been established that for cathodically polarized electrodes of relatively large diameter (up to 83 mm) circulating cells appear, the current density on the PD has a characteristic maximum, and the current density at the maximum exceeds the current density for a solid electrode by about 8 times.

Keywords: molten salts, liquid metal electrodes, dissipative structures, circulation cells, laminar electrolyte layer, polarization dependencies, current density, overvoltage, shape of electrode, diameter of electrode

REFERENCES

1. Nikolis G., Prigogine I. Samoorganizatsiya v neravnovesnykh sistemakh [Self-organization in non-equilibrium systems]. M. Mir. 1979. (in Russian).
2. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A., Polyakov P.V. Massoperenos v magnetnom pole u gorizontal'no orientirovannykh elektrodov [Mass transfer in a magnetic field at horizontally oriented electrodes] // *Elektrokhiimiya*. 1985. **21**. № 4. P. 519–523. (in Russian).
3. Awakura Y., Takenaka Y., Kondo Y. Studies on the velocity profile in natural convection during copper deposition at vertical cathodes // *Electrochim Acta*. 1976. **21**. P. 789–797.
4. Polyakov P.V., Isaeva L.A. Massobmen na elektrodakh razlichnoy orientatsii v rasplavlennykh solyakh [Mass transfer on electrodes of various orientations in molten salts] // *Elektrokhiimiya*. 1976. **12**. № 10. Dep. VINITI, № 1547-76 Dep. (in Russian).
5. Scriven L.E., Sternling C.V. The Marangoni effect // *Nature*. 1960. **187**. № 16. P. 18–20.
6. Savistovsky G. Mezhfaznyye yavleniya. Posledniye dostizheniya v oblasti zhidkostnoy ekstraktsii [Interphase phenomena. Recent advances in liquid extraction]. M. Chimija, 1974. P. 204–254. (in Russian).
7. Ostrovsky M.V., Kalugina S.K., Abramzon A.A. Vliyaniye prinuditel'noy i yestestvennoy konveksii na skorost' massoperenosa v sisteme zhidkost'–zhidkost' [The effect of forced and natural convection on the rate of mass transfer in a liquid-liquid system] // *TOHT*. 1973. **7**. № 3. P. 344–349. (in Russian).
8. Mikhalev Yu. G., Polyakov P.V., Isaeva L.A. Dissipativnyye struktury v sisteme zhidkiy metallicheskiy elektrod–solevoy rasplav [Dissipative structures in the liquid metallic electrode–salt melt system] // *Thermodynamics of Irreversible Processes*. M. Nauka Publ. 1987. P. 138–145. (in Russian).
9. Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G., Blinov V.A., Buzunov V.Yu., Isaeva L.A. Protsessy samoorganizatsii i massoperenosa pri polarizatsii zhidkogo alyuminiyevogo elektroda v khloridnom rasplave [Self-organization processes and mass transfer during the polarization of a liquid aluminum electrode in a chloride melt] // *Rasplavy*. 1987. **1**. № 6. P. 74–80. (in Russian).
10. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A. Vliyaniye geometricheskikh usloviy na parametry massoperenosa u polarizovannogo zhidkogo metallicheskogo elektroda. 1. Razmery elektroda [Influence of geometrical conditions on the parameters of mass transfer at a polarized liquid metal electrode. 1. The dimensions of the electrode] // *Rasplavy*. 2014. № 1. P. 54–61. (in Russian).
11. Mikhalev Yu.G. Dinamika struktur pri polarizatsii zhidkikh metallicheskikh elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Dynamics of structures during the polarization of liquid metallic electrodes in molten salts] // *Rasplavy*. 2006. № 4. P. 87–96. (in Russian).

12. Mikhalev Yu.G., Blinov V.A., Polyakov P.V. Vliyaniye sostava elektrolita na povedeniye sistem zhidkiy metallicheskiy elektrod—solevoy rasplav pri elektrolize [Effect of the electrolyte composition on the behavior of liquid metallic electrode—salt melt systems during electrolysis] // Promising Technologies and Equipment for a Mining and Smelting Plant. Krasnoyarsk, KGATsMiZ. 1999. 2. P. 119–127. (in Russian).
13. Isaeva L.A., Polyakov P.V., Mikhalev Yu.G. et al. Diffuzionnyy sloy u zhidkogo i tverdogo metallicheskiy elektrodov v rasplavlennykh solyakh [Diffusion layer near liquid and solid metallic electrodes in molten salts] // Elektrokimiya. 1982. 18. № 12. P. 1697–1699. (in Russian).
14. Mikhalev Yu.G., Isaeva L.A. Struktura v vide strui, podnimayushcheyya ot mezhfaznoy granitsy elektroda s elektrolitom [Structure in the form of a jet rising from the phase boundary of an electrode with electrolyte] // Rasplavy. 2014. № 3. P. 25–31. (in Russian).
15. Mikhalev Yu.G. Polyarizatsiya i massoperenos pri elektrolize rasplavlennykh soley s zhidkimi metallicheskiy elektrodami [Polarization and mass transfer during the electrolysis of molten salts with liquid metal electrodes] // Rasplavy. 2014. № 2. P. 17–26. (in Russian).
16. Mikhalev Yu.G., Polyakov P.V., Gerasimov S.P. Massoperenos u zhidkiy metallicheskiy elektrodov pri elektrolize rasplavlennykh soley v magnitnom pole (sil'no razbavlennoye rasplavy) [Mass transfer in liquid metal electrodes during electrolysis of molten salts in a magnetic field (strongly diluted melts)] // Rasplavy. 1994. № 2. P. 20–26. (in Russian).
17. Stepanov V.P. Mezhfaznyye yavleniya v ionnykh solevykh rasplavakh [Interfacial Phenomena in Ionic Salt Melts]. Yekaterinburg. Nauka Publ. 1993. (in Russian).
18. Isaeva L.A. Massoobmen pri svobodnoy konveksii v elektrokimii rasplavlennykh soley i diffuzionnyy sloy [Mass transfer during free convection in the electrochemistry of molten salts and a diffusion layer] // Extended Abstract of Cand. Sci. (Chem.) Dissertation. Sverdlovsk Institute of Electrochemistry UNTs AN SSSR. 1975. (in Russian).
19. Patrick M.A., Wragg A.A. Optical and electrochemical studies of transient free convection mass transfer at horizontal surface // Int. J. Heat Mass Transfer. 1975. 18. № 12. P. 1397–1407.

УДК 536.42;538.958;544.015.4

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ В ОКРЕСТНОСТИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА “КРИСТАЛЛ–РАСПЛАВ” В НИТРАТАХ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. А. Р. Алиев^{a, b, *}, И. Р. Ахмедов^{a, c}, М. Г. Какагасанов^{a, c}, З. А. Алиев^a

^aФГБУН Институт физики им. Х.И. Амирханова

Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

^bФГБУ ВО Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

^cФГБУН Аналитический центр коллективного пользования

Дагестанского федерального исследовательского центра РАН, Махачкала, Россия

*e-mail: amilaliev@rambler.ru

Поступила в редакцию 19.05.2019 г.

После доработки 25.09.2019 г.

Принята к публикации 03.10.2019 г.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы процессы молекулярной релаксации в нитратах щелочноземельных металлов: кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что в нитратах кальция, стронция и бария фазовый переход первого рода “кристалл–расплав” носит растянутый характер. Обнаружено существование области предплавления в исследованных нитратах щелочноземельных металлов. Показано, что явления предплавления проявляются в температурных зависимостях спектральных величин.

Ключевые слова: ионные расплавы, комбинационное рассеяние, молекулярная спектроскопия, колебательная релаксация, предплавление, нитраты щелочноземельных металлов

DOI: 10.31857/S0235010620040027

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что в области фазового перехода первого рода “кристалл–расплав” имеют место явления предплавления [1–4]. Эти явления могут с успехом изучаться и спектроскопическими методами, чувствительными к локальным взаимодействиям и нарушениям в кристаллической решетке [5–9].

В качестве метода исследования фазовых переходов “кристалл–расплав” удобен метод колебательной спектроскопии, в том числе и метод комбинационного рассеяния (КР) света [10–15]. В отличие от других методов в колебательной спектроскопии измеряются величины, характеризующие непосредственно отдельные молекулы или ионы изучаемой системы. Этими параметрами являются положение максимума (частота ν), ширина w спектральной полосы и интенсивность I в максимуме. Малейшие изменения в микроскопической структуре и строении изучаемой системы, а также в динамике молекул и ионов, отражаются на спектральных параметрах (ν , w , I) этой системы.

Поэтому исследование предпереходных явлений при фазовых переходах первого рода “кристалл–расплав” методом КР может способствовать установлению характера изменения механизма ионной динамики при фазовом превращении. Тем более что при исследовании фазовых переходов типа “порядок–беспорядок” в нитратах щелочных металлов обнаружены предпереходные явления, изучение которых важно для понимания динамики процессов разупорядочения и ориентационного плавления в об-

ласти растянутых фазовых переходов [16, 17]. С точки зрения структуры рассматриваемых фаз, некоторые превращения в твердом состоянии оказываются чрезвычайно важными для исследования и интерпретации процессов плавления.

В наших предыдущих работах мы исследовали область предплавления в кристаллах с многоатомными ионами методом колебательной спектроскопии [18, 19]. При этом было установлено, что область предплавления наиболее четко проявляется в тех кристаллах, где выше симметрия молекулярного иона. В соответствии с этим, в настоящей работе в качестве объекта исследования нами были выбраны нитраты щелочноземельных металлов. Указанные соли содержат симметричные молекулярные нитрат-ионы NO_3^- , имеющие определенный набор нормальных колебаний с хорошо изученным спектром и активных в КР во всех фазовых состояниях. Это позволяет нам надеяться на то, что исследование колебательных спектров вблизи фазовых переходов первого рода “кристалл–расплав” позволит обнаружить область предплавления. Исследование фазового перехода в нитратах щелочноземельных металлов важно для понимания механизма и молекулярной природы структурных перестроек в твердых телах вблизи плавления. В литературе мало данных посвященных исследованиям именно этого класса ионных соединений. Поэтому исследование реориентационной подвижности и процессов разупорядочения анионов в области плавления нитратов щелочноземельных металлов методом КР является актуальной задачей.

Таким образом, в настоящей работе мы исследуем спектры КР нитратов щелочноземельных металлов в окрестности фазового перехода первого рода “кристалл–расплав” с целью выявить область предплавления.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Нитрат кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.762$ нм, $z = 4$, пространственная группа $Pa\bar{3}$); температура плавления $T_m = 834$ К [20].

Нитрат стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.781$ нм, $z = 4$, пространственная группа T_n^6); температура плавления $T_m = 918$ К [21].

Нитрат бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ представляет собой бесцветный кристалл с кубической решеткой ($a = 0.813$ нм, пространственная группа $P2_1/3$); температура плавления $T_m = 868$ К [22].

Образцы приготавливались из химически чистых (ХЧ) препаратов “кальций азотнокислый”, “стронций азотнокислый” и “барий азотнокислый”. Перед измерениями ячейка (запаянная с одного конца кварцевая трубка) 1 час прогревалась при температуре 473 К. Заправка образца в ячейку производилась в сухом закрытом боксе. Здесь же запаивался второй конец кварцевой трубки. Подготовка образцов осуществлялась в Аналитическом центре коллективного пользования Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения информации о динамических межионных взаимодействиях нами использован анализ формы контуров колебаний молекулярных анионов в спектрах КР твердой системы. Непосредственно из фононного спектра получить подобную информацию не представляется возможным. Спектр малых частот высокотемпературных фаз ионных кристаллов, как правило, регистрируется в виде широкой бесструктурной полосы, обусловленной термическим смещением различных типов (трансляционных, либрационных) внешних колебаний структурных единиц.

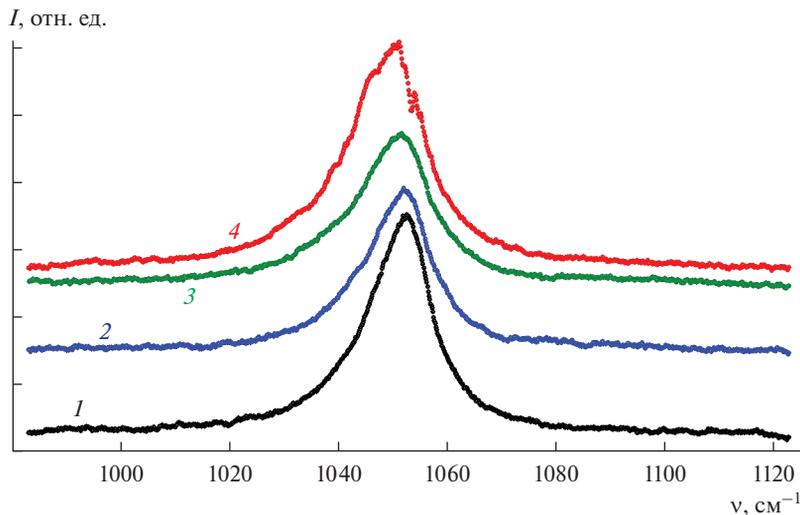


Рис. 1. Спектры КР нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при температурах $T = 763$ (1), 778 (2), 823 (3), 838 К (4) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 200 мкм.

В то же время, изменения структуры и динамики твердой системы оказывают влияние на колебательные состояния ее структурных единиц и отражаются в спектрах инфракрасного поглощения и КР. Поэтому использование колебательных спектров, соответствующих внутренним модам молекулярных ионов, для получения информации о процессах молекулярной релаксации в ионных кристаллах и расплавах представляется вполне обоснованным.

Спектры КР возбуждались излучением аргонового лазера ЛГ-106м-1 с длиной волны $\lambda = 488$ нм и регистрировались спектрометром ДФС-52М от 940 до 1150 см^{-1} в области полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона $\nu_1(\text{NO}_3^-) \approx 1030\text{--}1060 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1–3) в температурном интервале 650–950 К. Ширины входной и выходной щелей монохроматора устанавливались одинаковыми и в зависимости от интенсивности рассеяния выбирались от 100 до 200 мкм. Положения максимумов колебательных полос фиксировались с точностью $\pm 0.5 \text{ см}^{-1}$, а их ширины с точностью $\pm 0.1 \text{ см}^{-1}$. Температура образцов поддерживалась в процессе регистрации спектров с точностью ± 0.5 К. Методика регистрации и обработки спектров КР подробно описана в [23–30].

На рис. 1–3 показаны спектры КР нитратов кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при различных температурах и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150–200 мкм. Контур рассматриваемого колебания резко поляризован (изотропное рассеяние) и потому его формирование всецело можно приписать процессам колебательной релаксации.

На каждом из рис. 1–3 показаны четыре спектра. Два из них относятся к температурному интервалу появления области предплавления, а другие два спектра измерялись вблизи температуры плавления.

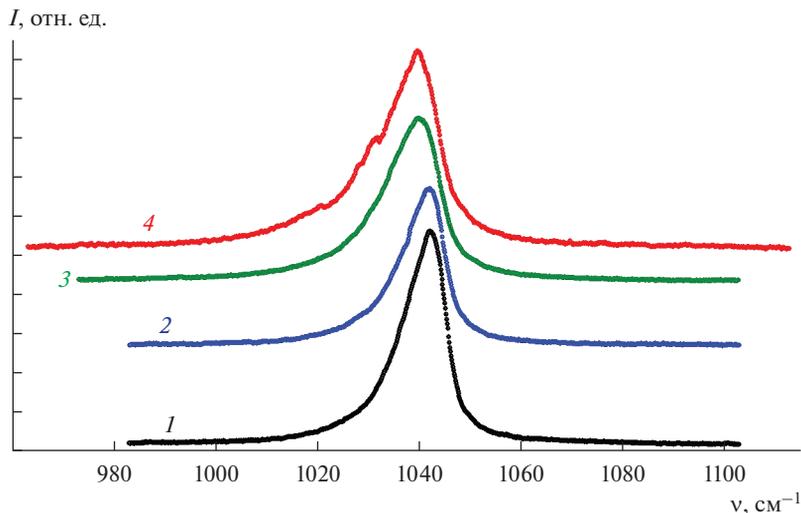


Рис. 2. Спектры КР нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при температурах $T = 803$ (1), 823 (2), 913 (3), 923 К (4) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 мкм.

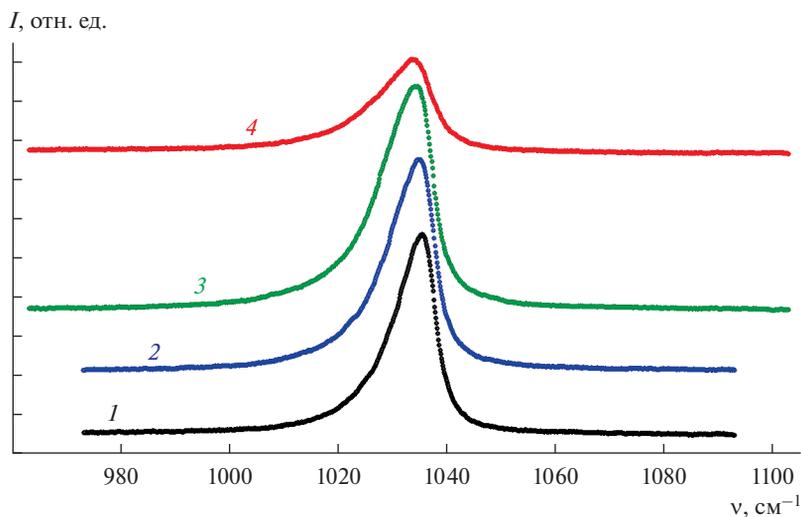


Рис. 3. Спектры КР нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в области валентного полностью симметричного колебания $\nu_1(A)$ нитрат-иона NO_3^- при температурах $T = 763$ (1), 803 (2), 863 (3), 883 К (4) и ширинах входной и выходной щелей монохроматора 150 мкм.

На рис. 4–9 представлены температурные зависимости частоты ν (рис. 4, 6, 8), ширины w и интенсивности I (рис. 5, 7, 9) контура $\nu_1(A)$ колебания NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 4, 5), стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 6, 7) и бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (рис. 8, 9).

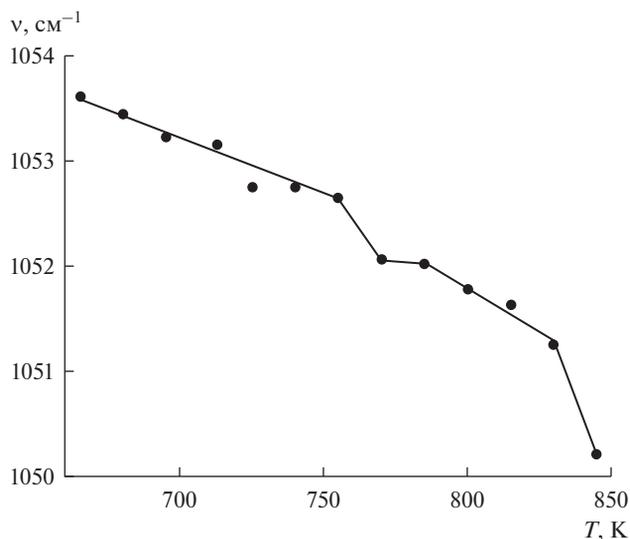


Рис. 4. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

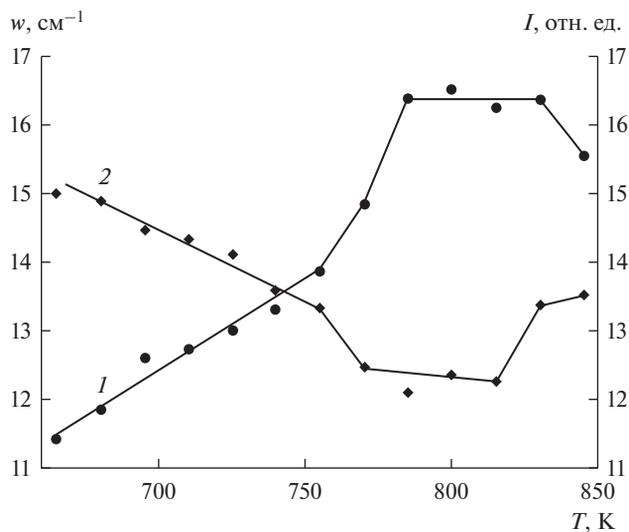


Рис. 5. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Повышение температуры нитратов щелочноземельных металлов от комнатной температуры до температуры плавления приводит к изменению параметров практически всех, наблюдаемых в спектре полос. Общим свойством для всех спектров является смещение максимумов в низкочастотную область, уширение спектральных линий и упрощение их формы по мере повышения температуры и при приближении к фазовому переходу “кристалл–расплав”.

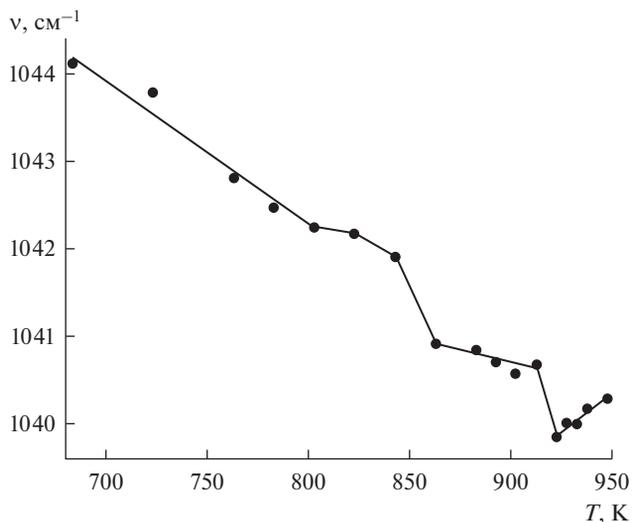


Рис. 6. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

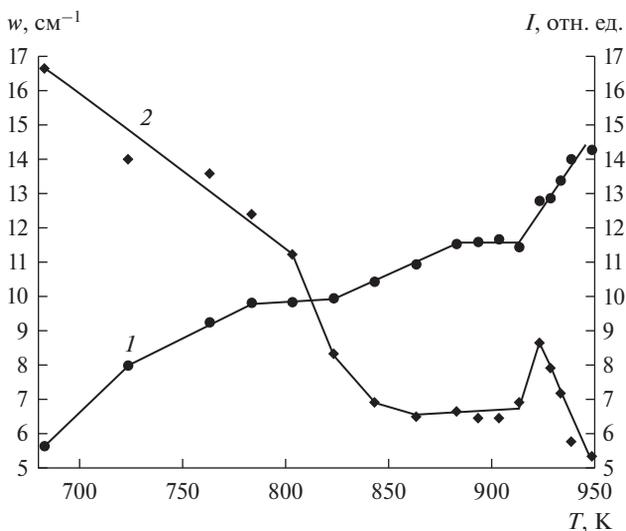


Рис. 7. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при

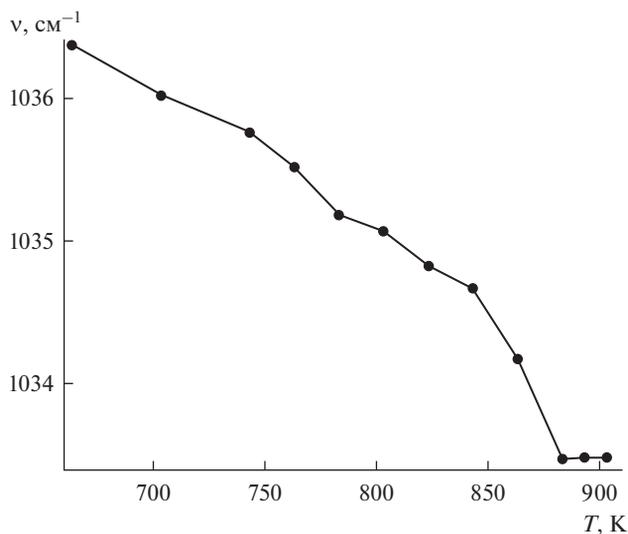


Рис. 8. Температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

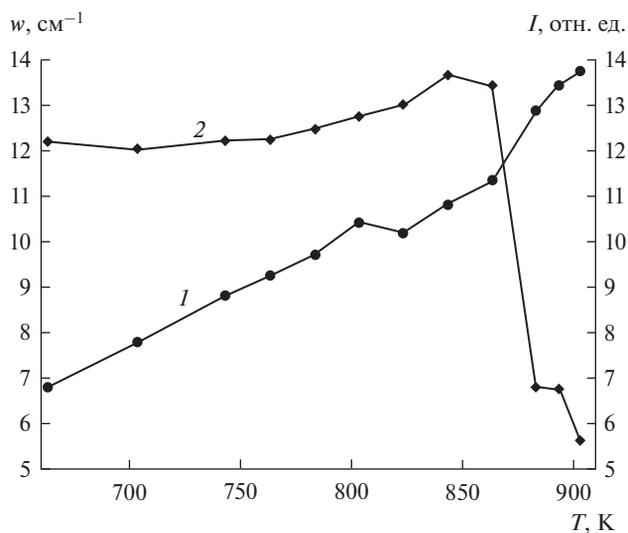


Рис. 9. Температурные зависимости ширины $w(T)$ (1) и интенсивности $I(T)$ (2) спектрального контура $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

$T_p = 750$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке плавления ($T_m = 834$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 5 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем $T_p = 750$ К, ширина $w(T)$ возрастает, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно.

Для нитрата кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 750$ К до $T_m = 834$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 4), ширины и интенсивности (рис. 5) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 750$ К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 834$ К. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 750$ К до $T_m = 834$ К как область предплавления.

На рис. 6 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 800$ К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке плавления ($T_m = 918$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 7 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность уменьшается. При температурах, больших чем $T_p = 800$ К, ширина $w(T)$ возрастает менее интенсивно, а интенсивность $I(T)$ уменьшается более интенсивно. В точке плавления ($T_m = 918$ К) ширина и интенсивность резко возрастают.

Для нитрата стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 800$ К до $T_m = 918$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 6), ширины и интенсивности (рис. 7) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 800$ К и возрастают по мере увеличения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 918$ К. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 800$ К до $T_m = 918$ К как область предплавления.

На рис. 8 представлена температурная зависимость $\nu(T)$ положения максимума спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры частота колебания уменьшается. Примерно при $T_p = 780$ – 790 К имеют место определенные особенности температурной зависимости $\nu(T)$. При дальнейшем увеличении температуры уменьшение частоты происходит более быстро. В точке плавления ($T_m = 868$ К) частота резко уменьшается.

На рис. 9 представлены температурные зависимости $w(T)$ ширины (1) и $I(T)$ интенсивности (2) спектральной полосы, соответствующей колебанию $\nu_1(A)$ аниона NO_3^- в нитрате бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. С ростом температуры ширина возрастает, а интенсивность практически не меняется. При температурах, больших чем $T_p = 790$ – 800 К, ширина $w(T)$ испытывает скачок, а интенсивность $I(T)$ начинает возрастать. В точке плавления ($T_m = 868$ К) ширина возрастает, а интенсивность резко уменьшается.

Для нитрата бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур от $T_p = 780$ К до $T_m = 868$ К мы наблюдаем отклонение температурной зависимости частоты (рис. 8), ширины и интенсивности (рис. 9) от линейных зависимостей, характерных для более низких температур. Эти отклонения появляются при $T_p = 780$ – 800 К и возрастают по мере уве-

личения температуры и приближения к температуре плавления $T_m = 868$ К. Поэтому мы рассматриваем интервал температур от $T_p = 780$ К до $T_m = 868$ К как область предплавления.

Измеряемые нами спектральные величины (частота, ширина и интенсивность спектральной полосы) — это микроскопические параметры. Частота ν (положение максимума спектральной полосы) определяется энергией основного внутримолекулярного колебательного перехода нитрат-иона. Ширина w спектральной полосы обратно пропорциональна времени τ релаксации колебательно возбужденного состояния нитрат-иона: $w = (\pi \cdot c \cdot \tau)^{-1}$, $c = 3 \cdot 10^{10}$ см/с. Время релаксации имеет порядок $\tau \sim 10^{-12}$ с. Эти параметры ν , w характеризуют отдельные нитрат-ионы. Они также зависят от того, в каком окружении находится отдельный анион NO_3^- . Если окружение нитрат-иона меняется, то меняются и частота, ширина и интенсивность спектральной полосы. Эти микроскопические величины более чувствительны, чем тепловые макроскопические параметры. Микроскопичность спектральных параметров заключается в том, что каждый отдельный нитрат-ион имеет частоту внутреннего колебания и время колебательной релаксации. В эксперименте мы наблюдаем их усредненные значения. В отличие от этого тепловые величины являются макроскопическими, так как отдельный нитрат-ион не обладает тепловыми величинами. Только у совокупности большого числа молекул или ионов появляются тепловые параметры и в этом смысле они являются макроскопическими.

Из рис. 4–9 видно, что при температурах, больших чем $T_p = T_m - 100$ К, наблюдаются изменения в температурных зависимостях частоты, ширины и интенсивности спектральной полосы. Эти изменения тем сильнее, чем ближе к температуре T_m плавления (рис. 4–9). Такие спектральные изменения связаны со структурными изменениями в окружении нитрат-иона на микроскопическом уровне. И эти структурные изменения тем сильнее, чем ближе к температуре T_m плавления. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что при температурах, больших чем T_p , наблюдаются предпереходные явления и проявляются они тем сильнее, чем ближе к температуре фазового перехода “кристалл–расплав”. Следовательно, в интервалах температур от T_p до T_m имеют место области предплавления в нитратах щелочноземельных металлов $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

ВЫВОДЫ

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света исследованы процессы молекулярной релаксации в нитратах щелочноземельных металлов: кальция $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, стронция $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, бария $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Установлено, что в нитратах кальция, стронция и бария фазовый переход первого рода “кристалл–расплав” носит растянутый характер. Обнаружено существование области предплавления в исследованных нитратах щелочноземельных металлов. Показано, что явления предплавления проявляются в температурных зависимостях спектральных величин.

Ранее мы отмечали, что подобные предпереходные явления наблюдаются в области структурных фазовых переходов первого рода в перхлоратах и сульфатах щелочных металлов [31, 32]. Возможно существование предпереходной области и у других ионных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уббелоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969.
2. Копосов Г.Д., Бардюг Д.Ю. Анализ предплавления льда во влагосодержащих дисперсных средах // Письма в Журнал технической физики. 2007. 33. № 14. С. 80–86.

3. Маковеева Е.В., Александров Д.В. Математическое моделирование нуклеации и роста кристаллов на промежуточной стадии фазового перехода // *Расплавы*. 2017. № 5. С. 364–381.
4. Маломуж Н.П., Махлайчук В.Н. Особенности самодиффузии и сдвиговой вязкости в переходных и постпереходных металлах // *Расплавы*. 2018. № 5. С. 579–594.
5. Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицын С.И. Электронные спектры оксофторидных комплексов ванадия (V, IV, III) в галогенидных расплавах // *Расплавы*. 2013. № 3. С. 35–41.
6. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры ионов Nd(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2015. № 4. С. 3–11.
7. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Шишкин В.Ю. Электронные спектры растворов трифторида самария в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 175–182.
8. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А., Осипенко А.Г. Электронные спектры ионов Ce(III) и Pr(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 226–235.
9. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Истомин С.А. Электронные спектры расплавленных смесей $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_3$ и $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{V}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu) // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 538–549.
10. Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Афанасьев М.Л., Шебанин А.П. Фазовый переход из кубической в моноклинную фазу в криолите $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ – исследование методом комбинационного рассеяния света // *Физика твердого тела*. 2001. 43. № 12. С. 2209–2212.
11. Камминз Г.З., Леванюк А.П. Рассеяние света вблизи точек фазовых переходов. М.: Наука, 1990.
12. Гафуров М.М., Кириллов С.А., Рабаданов К.Ш., Атаев М.Б., Третьяков Д.О. Динамика структурных единиц в системе ионная жидкость (EMI-TFSI)–LiN(CF₃SO₂)₂–этиленкарбонат // *Расплавы*. 2013. № 3. С. 67–73.
13. Королева О.Н., Иванова Т.Н. Структуры Li₂O–SiO₂ и Li₂O–GeO₂ расплавов по данным спектроскопии комбинационного рассеяния // *Расплавы*. 2013. № 6. С. 76–84.
14. Закирянова И.Д., Архипов П.А. Спектры комбинационного рассеяния света и проводимость расплавов PbO–PbCl₂–CsCl // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 404–412.
15. Закирянова И.Д., Николаева Е.В., Бове А.Л., Антонов Б.Д. Электропроводность и спектры комбинационного рассеяния света дисперсных систем $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –расплавы Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃–NaCl // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 80–87.
16. Карпов С.В., Шултин А.А. Ориентационное плавление и предпереход в упорядоченных фазах нитратов рубидия и цезия // *Физика твердого тела*. 1975. 17. № 10. С. 2868–2872.
17. Аболиныш Я.Я., Карпов С.В., Шултин А.А. Комбинационное рассеяние нитрата аммония в области растянутого фазового перехода IV–V // *Физика твердого тела*. 1978. 20. № 12. С. 3660–3663.
18. Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition // *Spectrochimica Acta. Part A*. 2002. 58. № 12. P. 2683–2692.
19. Gafurov M.M., Aliev A.R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // *Spectrochimica Acta. Part A*. 2004. 60. № 7. P. 1549–1555.
20. Химическая энциклопедия. Т. 2. М.: Советская энциклопедия, 1990. С. 297.
21. Химическая энциклопедия. Т. 4. М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. С. 183–184.
22. Химическая энциклопедия. Т. 1. М.: Советская энциклопедия, 1988. С. 243.
23. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman spectra of lithium sulfate crystals in strong electric fields // *Chemical Physics Letters*. 2002. 353. № 3–4. P. 270–274.
24. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems // *Chemical Physics Letters*. 2002. 359. № 3–4. P. 262–266.
25. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Molecular relaxation in molten nitrate / platinum electrode interfacial region // *Molecular Physics*. 2002. 100. № 21. P. 3385–3388.
26. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. Raman spectra and vibrational relaxation in molten thiocyanates // *J. Molecular Liquids*. 2003. 107. № 1–3. P. 59–67.
27. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I. R. Raman study of aqueous sodium nitrate, activated by the high-voltage pulsed electric discharge // *Chemical Physics Letters*. 2003. 378. № 1–2. P. 155–160.
28. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Неупругий межмолекулярный обмен колебательными квантами и релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах // *Физика твердого тела*. 2017. 59. № 4. С. 736–740.
29. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах “нитрат–нитрит” // *Оптика и спектроскопия*. 2017. 123. № 4. С. 575–578.

30. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А., Гафуров М.М., Рабаданов К.Ш., Амиров А.М. Релаксация колебательно-возбужденных состояний в твердых бинарных системах “карбонат–сульфат” // *Физика твердого тела*. 2018. **60**. № 2. С. 341–345.
31. Алиев А.Р., Гафуров М.М., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Особенности структурных фазовых переходов в ионно-молекулярных кристаллах перхлоратов // *Физика твердого тела*. 2018. **60**. № 6. С. 1191–1201.
32. Алиев А.Р., Ахмедов И.Р., Какагасанов М.Г., Алиев З.А. Спектры комбинационного рассеяния поликристаллических сульфатов лития, натрия и калия в предпереходной температурной области ниже структурного фазового перехода // *Физика твердого тела*. 2019. **61**. № 8. С. 1513–1518.

RAMAN SCATTERING NEAR THE PHASE TRANSITION “CRYSTAL–MELT” IN ALKALINE EARTH METAL NITRATES

A. R. Aliev^{1,2}, I. R. Akhmedov^{1,3}, M. G. Kakaganov^{1,3}, Z. A. Aliev¹

¹*Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

²*Dagestan State University, Makhachkala, Russia*

³*Analytical Centre of Collective Usage, Dagestan Federal Research Center,
Russian Academy of Sciences, Makhachkala, Russia*

The processes of molecular relaxation in nitrates of alkaline-earth metals: calcium $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, strontium $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, barium $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ have been studied by Raman spectroscopy. It has been established that in the nitrates of calcium, strontium and barium, the phase transition of the first kind “crystal–melt” has a stretched character. The existence of a pre-melting region in the studied alkaline earth metal nitrates was found. It is shown that the phenomena of premelting are manifested in the temperature dependences of the spectral values.

Keywords: ionic melts, Raman scattering, molecular spectroscopy, vibrational relaxation, premelting, alkaline earth metal nitrates

REFERENCES

1. Ubbelodhe A. [Melting and Crystal Structure]. London: Oxford Univ. Press, 1965.
2. Kuposov G.D., Barduyg D.Yu. Analysis of ice premelting in water-containing disperse media // *Technical Physics Letters*. 2007. **33**. № 7. P. 622–624.
3. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. Matematicheskoye modelirovaniye nukleatsii i rosta kristallov na promezhutochnoy stadii fazovogo perekhoda [Mathematical modeling of nucleation and crystal growth at the intermediate phase transition stage] // *Rasplavy*. 2017. № 5. P. 364–381. (in Russian).
4. Malomuzh N.P., Makhlaichuk V.N. Osobennosti samodiffuzii i sdvigovoy vyazkosti v perekhodnykh i postperekhodnykh metallakh [Features of self-diffusion and shear viscosity in transition and post-transition metals] // *Rasplavy*. 2018. № 5. P. 579–594. (in Russian).
5. Khokhryakov A.A., Paivin A.S., Nopitsyn S.I. Elektronnyye spektry oksoftoridnykh kompleksov vanadiya (V, IV, III) v galogenidnykh rasplavakh [Electronic spectra of vanadium oxofluoride complexes (V, IV, III) in halide melts] // *Rasplavy*. 2013. № 3. P. 35–41. (in Russian).
6. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry ionov Nd(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Nd(III) ions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2015. № 4. P. 3–11. (in Russian).
7. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Shishkin V.Yu. Elektronnyye spektry rastvorov triflorida samariya v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of samarium trifluoride solutions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2017. № 2. P. 175–182. (in Russian).
8. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Lizin A.A., Osipenko A.G. Elektronnyye spektry ionov Ce(III) i Pr(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Ce(III) and Pr(III) ions in molten alkali metal fluorides] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 226–235. (in Russian).
9. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Istomin S.A. Elektronnyye spektry rasplavlennykh smesey $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ i $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu) [Electronic spectra

- of molten mixtures $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ and $x\text{Na}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3-\text{Re}_2\text{O}_3$ (Re = Sm, Eu) // *Rasplavy*. 2017. № 6. P. 538–549. (in Russian).
10. Vtyurin A.N., Bulou A., Krylov A.S., Afanas'ev M.L., Shebanin A.P. The cubic-to-monoclinic phase transition in $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$ cryolite: A Raman scattering study // *Physics of the Solid State*. 2001. **43**. № 12. P. 2307–2310.
 11. *Light Scattering Near Phase Transitions*, Ed. by H.Z. Cummins and A.P. Levanyuk. Amsterdam: Elsevier, 2012.
 12. Gafurov M.M., Kirillov S.A., Rabadanov K.Sh., Ataev M.B., Tretiyakov D.O. Dinamika strukturnykh yedinit v sisteme ionnaya zhidkost' (EMI-TFSI)–LiN(CF₃SO₂)₂–etilenkarbonat [Dynamics of structural units in the system ionic liquid (EMI-TFSI)–LiN(CF₃SO₂)₂–ethylene carbonate] // *Rasplavy*. 2013. № 3. P. 67–73. (in Russian).
 13. Koroleva O.N., Ivanova T.N. Struktury Li₂O–SiO₂ i Li₂O–GeO₂ rasplavov po dannym spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya [Li₂O–SiO₂ и Li₂O–GeO₂ structures of melts according to Raman spectroscopy data] // *Rasplavy*. 2013. № 6. P. 76–84. (in Russian).
 14. Zakiriyanova I.D., Arkhipov P.A. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya sveta i provo-dimost' rasplavov PbO–PbCl₂–CsCl [Raman spectra and conductivity of PbO–PbCl₂–CsCl melts] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 404–412. (in Russian).
 15. Zakiriyanova I.D., Nikolaeva E.V., Bove A.L., Antonov B.D. Elektroprovodnost' i spektry kombinatsionnogo rasseyaniya sveta dispersnykh sistem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ –rasplav Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃–NaCl [Electrical conductivity and Raman spectra of dispersed systems $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – melt Li₂CO₃–Na₂CO₃–K₂CO₃–NaCl] // *Rasplavy*. 2018. № 1. P. 80–87. (in Russian).
 16. Karpov S.V., Shultin A.A. Oriyentatsionnoye plavleniye i preperekhod v uporyadochen-nykh fazakh nitratov rubidiya i tseziya [Orientational melting and pretransition in ordered phases of rubidium and cesium nitrates] // *Fizika tverdogo tela*. 1975. **17**. P. 1915–1919.
 17. Abolin'sh Ya.Ya., Karpov S.V., Shultin A.A. Raman scattering of ammonium nitrate in the region of the extended phase transition IV–V // *Soviet Physics of the Solid State*. 1978. **20**. P. 2114–2117.
 18. Gafurov M.M., Aliev A.R., Akhmedov I.R. Raman and infrared study of the crystals with molecular anions in the region of the solid – liquid phase transition // *Spectrochimica Acta*. Part A. 2002. **58**. № 12. P. 2683–2692.
 19. Gafurov M.M., Aliev A.R. Molecular relaxation processes in the salt systems containing anions of various configurations // *Spectrochimica Acta*. Part A. 2004. **60**. № 7. P. 1549–1555.
 20. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. V. 2. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1990. P. 297. (in Russian).
 21. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. V. 4. Moscow: Bolshaya Rossiiskaya Entsiklopediya, 1995. P. 183–184. (in Russian).
 22. *Khimicheskaya entsiklopediya* [Chemical Encyclopedia]. V. 1. Moscow: Sovetskaya Entsiklopediya, 1988. P. 243. (in Russian).
 23. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman spectra of lithium sulfate crystals in strong electric fields // *Chemical Physics Letters*. 2002. **353**. № 3–4. P. 270–274.
 24. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Intermolecular phonon decay mechanism of vibrational relaxation in binary salt systems // *Chemical Physics Letters*. 2002. **359**. № 3–4. P. 262–266.
 25. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Molecular relaxation in molten nitrate / platinum electrode interfacial region // *Molecular Physics*. 2002. **100**. № 21. P. 3385–3388.
 26. Aliev A.R., Gadzhiev A.Z. Raman spectra and vibrational relaxation in molten thiocyanates // *J. Molecular Liquids*. 2003. **107**. № 1–3. P. 59–67.
 27. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R. Raman study of aqueous sodium nitrate, activated by the high-voltage pulsed electric discharge // *Chemical Physics Letters*. 2003. **378**. № 1–2. P. 155–160.
 28. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. Inelastic intermolecular exchange of vibrational quanta and relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems // *Physics of the Solid State*. 2017. **59**. № 4. P. 752–757.
 29. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. Relaxation of vibrationally excited states in solid “nitrate–nitrite” binary systems // *Optics and Spectroscopy*. 2017. **123**. № 4. P. 587–589.
 30. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A., Gafurov M.M., Rabadanov K.Sh., Amirov A.M. Relaxation of vibrationally excited states in solid binary systems “carbonate–sulfate” // *Physics of the Solid State*. 2018. **60**. № 2. P. 347–351.
 31. Aliev A.R., Gafurov M.M., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Structural phase transition peculiarities in ion-molecular perchlorate crystals // *Physics of the Solid State*. 2018. **60**. № 6. P. 1203–1213.
 32. Aliev A.R., Akhmedov I.R., Kakagasanov M.G., Aliev Z.A. Raman spectra of polycrystalline lithium, sodium and potassium sulfates in the pretransition temperature region below the structural phase transition // *Physics of the Solid State*. 2019. **61**. № 8. P. 1523–1528.

УДК 546.3'131:66.048.1-982

СЕЛЕКТИВНОЕ ИСПАРЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (LiCl–KCl)_{эвт}–BaCl₂–SrCl₂–NdCl₃ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2020 г. А. Б. Салюлев^{а, *}, Н. И. Москаленко^а, В. Ю. Шишкин^а, Ю. П. Зайков^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 05.12.2019 г.

После доработки 13.01.2020 г.

Принята к публикации 25.01.2020 г.

Проведены экспериментальные исследования отгонки хлоридов из их расплавленных смесей при различных условиях. Во всех случаях испарению при пониженном (до ~1 Па) давлении и температурах 753–1033°C подвергали разбавленные растворы BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃ (по 1–2 мол. %), как представителей хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, в расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl. Проанализированы составы возгонов и солевых расплавов (плавов) до и после отгонки, и сделаны выводы о степени отгонки, селективности испарения компонентов расплавленных смесей и относительной летучести различных хлоридов.

Ключевые слова: отгонка, испарение, расплавленные смеси, эвтектика LiCl–KCl, BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃

DOI: 10.31857/S023501062004009X

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в ряде стран разрабатываются различные варианты пирохимических (с использованием расплавленных солей) технологий, которые бы обеспечивали эффективную утилизацию отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), снижение объемов радиоактивных отходов, извлечение урана, плутония и очистку электролита для повторного их использования в реакторе [1–5]. Для выработки перспективных схем переработки ОЯТ представляет интерес оценка возможности очистки катодных осадков и металлизированных продуктов пирохимических операций от электролита (LiCl, эвтектика LiCl–KCl), а последнего – от содержащихся в нем примесей хлоридов и оксидов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных элементов методом отгонки, приемлемым вариантом которой могла бы быть отгонка в вакууме при повышенной температуре [3–8].

С целью оценки возможности селективной отгонки различных компонентов солевых электролитов в настоящей работе проведены экспериментальные исследования улетучивания хлоридов из расплавленной эвтектической смеси LiCl–KCl, содержащей соединения имитаторов некоторых продуктов деления – щелочноземельных и редкоземельных металлов (разбавленные растворы), при различных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали LiCl безводный квалификации “ч. д. а.”, KCl “х. ч.”, BaCl₂ · 2H₂O “х. ч.”, SrCl₂ · 6H₂O “ос. ч.”. Их подготавливали по стандартным методикам [9]. Соли осушали в кварцевых пробирках при постепенном, в течение нескольких часов,

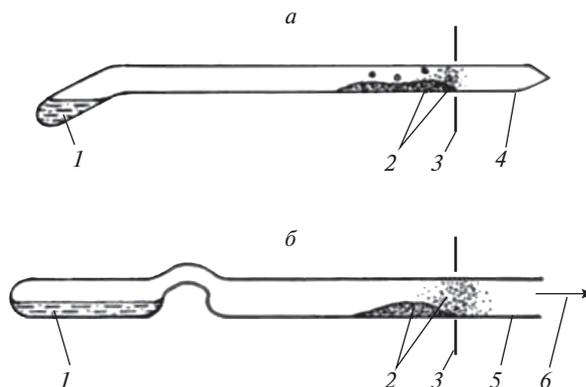


Рис. 1. Сбор возгонов солей в кварцевых ячейках: 1 – хлоридный расплав; 2 – возгоны солей; 3 – край печи; 4 – запаянная кварцевая ампула; 5 – двухкамерная кварцевая ячейка; 6 – к вакуумному насосу.

медленном повышении температуры от комнатной до 500–550°C при непрерывном вакуумировании через ловушку, охлаждаемую жидким азотом. Хлориды щелочных металлов затем подвергали двойной зонной перекристаллизации [10], а хлориды бария и стронция при повышенных температурах в твердом и расплавленном состоянии обрабатывали сухим хлороводородом.

Оксид Nd_2O_3 марки “НО–Е” переводили в хлорид по реакции с тетрахлоридом углерода квалификации “ос. ч.” по известной методике [11, 12]. Дополнительно безводный NdCl_3 очищали методом вакуумной перегонки в кварцевых ячейках при температурах 980–1030°C.

Все операции с солями (хранение, взвешивание, загрузку в ячейки) проводили в сухом боксе с P_2O_5 в атмосфере азота. Использовали весы ювелирные SF-700 (точность взвешивания – 10 мг), торсионные WT-500 и весы портативные МН-03В (точность – 1 мг).

Применявшиеся в опытах ячейки, изготовленные из кварцевого стекла, показаны на рис. 1.

В перчаточном боксе в небольшие кварцевые пробирки (диаметром 6–8 мм) загружали по 150–250 мг плавов № 1 или № 2, приготовленных заранее, в атмосфере гелия, на основе эвтектики KCl-LiCl , содержащей, соответственно, мол. %: 1.40 BaCl_2 , 1.59 SrCl_2 или 0.95 BaCl_2 , 1.43 SrCl_2 , 1.07 NdCl_3 . Пробирки после вакуумирования заваривали с помощью дугового разряда, возникающего между угольными электродами. Полученные в результате этого запаянные ампулы (рис. 1а) длиной около 175 мм, содержащие солевые пласти фиксированных составов, нагревали в электрической печи сопротивления. Температуру нагрева солей с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$ фиксировали с помощью Pt/Pt-Rh термодпары, время выдержки расплава при заданной температуре (782–1033°C) – 1–6 часов. Затем ампулу, вынутую из печи, быстро охлаждали и разламывали на две части недалеко от ее изгиба. Застывшие хлоридный расплав и солевые возгоны, находящиеся в разных частях вскрытой ампулы, растворяли в дистиллированной воде.

В более крупные ячейки (диаметром 16 мм), показанные на рис. 1б, загружали заданные количества хлоридов бария, стронция, неодима (как представителей хлоридов щелочноземельных и редкоземельных металлов) и плава эвтектической смеси хлоридов лития и калия. Общая масса солей в каждой ячейке была 800–1000 мг. Хлориды перемешивали и сплавляли в атмосфере чистого гелия. Во всех случаях отгонке под-

Таблица 1. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2$ (состав № 1) в вакуумированных кварцевых ампулах

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %			
				KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂
856	2	5.0	Пар	34.8	64.8	0.174	0.210
			Расплав	40.5	56.0	1.67	1.91
903	2	9.9	Пар	35.2	64.6	0.109	0.137
			Расплав	42.0	54.5	1.62	1.89
953	1	13.2	Пар	35.3	64.5	0.106	0.128
			Расплав	42.1	53.9	1.83	2.08
955	2	14.6	Пар	35.1	64.8	0.061	0.073
			Расплав	41.6	54.6	1.77	2.00
988	1.5	18.9	Пар	36.3	63.7	0.016	0.022
			Расплав	41.4	54.7	1.83	2.10

* Отогнано от исходного плава, мол. %.

вергали разбавленные (по 1–2 мол. %) растворы SrCl_2 , NdCl_3 и, в некоторых опытах, BaCl_2 в расплавленной эвтектической смеси $\text{LiCl}-\text{KCl}$.

Ячейки с загруженными в них солями помещали в электропечь. Их при непрерывной откачке с помощью вакуумного насоса 2НВП-5ДМ (остаточное давление $P \sim 1$ Па) постепенно в течение 1 ч нагревали до 650–700 $^\circ\text{C}$, затем быстро (за 2–5 мин) – до заданной максимальной температуры нагрева (753–838 $^\circ\text{C}$), при которой выдерживали в печи еще в течение 2–30 мин. Затем ячейки вынимали из печи и быстро охлаждали.

В ходе отгонки на более холодных частях кварцевых стенок ячейки вблизи края печи постепенно накапливались возгоны солей в виде белоснежного налета и прозрачного расплава (рис. 1). Застывший в левом отделении ячейки после ее охлаждения хлоридный расплав и солевые возгоны вымывали отдельно дистиллированной водой.

Полученные после проведения опытов в ячейках разного типа прозрачные растворы анализировали на содержание хлоридов щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов с помощью оптического атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV (Perkin Elmer, США). Результаты представлены в табл. 1–5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных, представленных в табл. 1–5, следует, что содержание BaCl_2 , SrCl_2 и NdCl_3 в парах (возгонах) значительно снижается по сравнению с их содержанием в расплавленных смесях, для хлоридов же щелочных металлов такое изменение концентраций – менее существенное. Более отчетливо количественное различие в испарении (летучестях) разных солей можно проследить по рассчитанным нами величинам соотношений концентраций хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей (табл. 3 и 5).

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 3, следует, что возгоны почти на 2 порядка обедняются по BaCl_2 , SrCl_2 и NdCl_3 по сравнению с расплавом, в котором их концентрация после отгонки, наоборот, незначительно повышается (табл. 1 и 2) по сравнению с содержанием в исходных плавах № 1 и № 2. Для хлоридов лития и ка-

Таблица 2. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2-\text{NdCl}_3$ (состав № 2) в вакуумированных кварцевых ампулах

t , °C	Время, ч	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %				
				KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
782	6	8.3	Пар	29.1	70.7	0.055	0.077	0.045
			Расплав	42.9	53.5	0.99	1.50	1.08
830	5	6.3	Пар	31.6	68.3	0.021	0.020	0.038
			Расплав	40.9	55.5	1.00	1.50	1.13
876	3.5	9.6	Пар	32.6	67.2	0.051	0.070	0.064
			Расплав	40.9	55.3	1.04	1.57	1.17
923	2	10.4	Пар	32.0	67.9	0.034	0.055	0.062
			Расплав	41.1	55.1	1.04	1.60	1.16
923	3.5	20.7	Пар	33.8	66.2	0.008	0.013	0.031
			Расплав	41.9	53.8	1.20	1.80	1.32
977	2	27.5	Пар	34.9	65.0	0.035	0.068	0.067
			Расплав	42.0	54.1	1.08	1.67	1.22
1003	2	28.9	Пар	36.7	63.1	0.046	0.079	0.088
			Расплав	41.3	55.6	0.85	1.32	0.95
1033	2	35.7	Пар	36.4	63.5	0.022	0.022	0.057
			Расплав	43.8	51.0	1.41	2.17	1.57

* Отогнано от исходного плава, мол. %.

лия, которые составляют основу расплава и возгонов над ним, соотношение концентраций в паре и расплаве, в пределах погрешностей аналитических определений, незначительно отклоняются от единицы: пар немного обогащен по LiCl, являющимся более легколетучим компонентом (рис. 2), и обеднен по KCl (табл. 1–3).

На основании литературных данных [13–21] по давлениям насыщенных паров над расплавами различных индивидуальных хлоридов можно было бы ожидать при совместном испарении чистых солей примерно тех же величин разделения для перехода расплав–пар у хлоридов калия и лития, но еще значительно больших по сравнению с приведенными в табл. 3 – у трихлорида неодима (примерно на порядок) и у хлоридов бария и стронция (на 2–4 порядка).

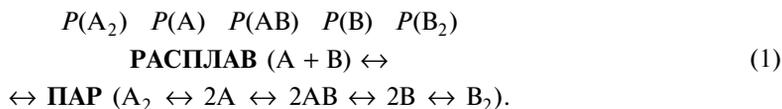
Действительно, давления насыщенных паров над расплавами чистых хлоридов различных щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов, урана и плутония существенно различаются. Это хорошо иллюстрируют политермы давлений паров, построенные нами по справочным данным [13] для интервала температур 600–1000°C (рис. 2). Наиболее летучими являются хлориды щелочных металлов (давление насыщенных паров над эвтектическим расплавом LiCl–KCl близко к давлениям паров над чистыми KCl и LiCl [14]). Летучесть же рассматриваемых ди- и трихлоридов – на 3–6 порядков ниже.

Однако процессы взаимодействия (комплексообразования) хлоридов разных металлов в многокомпонентных расплавленных смесях и в парах над ними могут существенно изменить соотношение летучестей хлоридов этих металлов по сравнению с летучестями над чистыми солями и повлиять, таким образом, на результаты отгонки.

Таблица 3. Соотношение концентраций хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{BaCl}_2-\text{SrCl}_2-\text{NdCl}_3$ (составы № 1 и № 2) в вакуумированных кварцевых ампулах

$t, ^\circ\text{C}$	Время, ч	Отогнано от исходного плава, мол. %	Соотношение концентраций (мол. %) пар/расплав				
			KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
856	2	5.0	0.86	1.16	0.104	0.110	—
903	2	9.9	0.84	1.19	0.067	0.073	—
953	1	13.2	0.84	1.20	0.058	0.062	—
955	2	14.6	0.84	1.19	0.035	0.037	—
988	1.5	18.9	0.88	1.16	0.009	0.010	—
782	6	8.3	0.68	1.32	0.056	0.052	0.041
782	6	8.3	0.70	1.31	0.029	0.043	0.044
830	5	6.3	0.77	1.23	0.021	0.013	0.034
830	5	6.3	0.78	1.23	0.006	0.010	0.036
876	3.5	9.6	0.80	1.22	0.049	0.044	0.055
876	3.5	6.9	0.76	1.25	0.044	0.038	0.050
923	2	10.4	0.78	1.23	0.032	0.034	0.054
923	2	10.4	0.79	1.22	0.020	0.031	0.051
923	3.5	20.7	0.81	1.23	0.007	0.007	0.024
923	3.5	17.6	0.80	1.23	0.008	0.009	0.030
977	2	27.5	0.83	1.20	0.033	0.041	0.055
977	2	27.5	0.80	1.22	0.019	0.030	0.056
1003	2	28.9	0.84	1.19	0.037	0.034	0.053
1033	2	35.7	0.83	1.25	0.016	0.010	0.036
1033	2	35.7	0.81	1.26	0.007	0.012	0.042

Рассмотрим в самом общем случае равновесие между бинарным солевым расплавом А–В и его паровой фазой, содержащей молекулы мономеров А и В, димеры молекул исходных компонентов А₂ и В₂, а также их смешанное соединение АВ [14–19, 22, 23]:



Примеры “А, В”: KCl, LiCl, BaCl₂, NdCl₃, UCl₃, ...; примеры “А₂, В₂”: K₂Cl₂, Ba₂Cl₄, Nd₂Cl₆, U₂Cl₆, ...; примеры “АВ”: KLiCl₂, KBaCl₃, LiNdCl₄, ...

Общее давление пара над такими расплавленными смесями складывается из парциальных давлений компонентов пара:

$$P_{\text{общ}} = P(\text{A}) + P(\text{A}_2) + P(\text{B}) + P(\text{B}_2) + P(\text{AB}).
 \tag{2}$$

Естественно, что они должны удовлетворять условиям межфазного равновесия:

$$P(\text{A}) = \gamma(\text{A}) \cdot N(\text{A}) \cdot P^\circ(\text{A}), \quad P(\text{B}) = \gamma(\text{B}) \cdot N(\text{B}) \cdot P^\circ(\text{B}),
 \tag{3}$$

где γ и N – коэффициент активности и мольная доля соответствующего компонента в расплаве, P° – парциальные давления мономеров в парах над расплавами соответствующих индивидуальных солей.

Таблица 4. Концентрации хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{эвт}}-\text{SrCl}_2-\text{BaCl}_2-\text{NdCl}_3$ при непрерывной откатке вакуумным насосом

$t, ^\circ\text{C}$	Время, мин	Отогнано*, мол. %	Фаза	Концентрация, мол. %				
				KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
782	31	79.0	Пар	35.2	64.8	—	0.0002	0.000
			Расплав	56.7	36.6	—	0.6	6.0
827	8	87.9	Пар	38.4	61.5	—	0.0004	0.083
			Расплав	61.5	24.8	—	1.1	12.7
830	7	94.8	Пар	38.9	61.0	—	0.0004	0.088
			Расплав	63.8	5.4	—	2.8	28.1
835	6	94.1	Пар	40.0	59.7	—	0.0068	0.277
			Расплав	43.6	2.8	—	28.8	24.8
829	10	93.7	Пар	39.8	60.1	—	0.0048	0.175
			Расплав	48.5	5.4	—	22.1	24.0
830	7	93.8	Пар	39.1	60.8	—	0.0039	0.097
			Расплав	48.0	3.7	—	24.9	23.4
838	7	95.1	Пар	41.5	57.9	0.0014	0.0062	0.530
			Расплав	15.9	0.6	24.0	31.3	28.1
835	8	94.8	Пар	41.7	57.8	0.0027	0.0082	0.446
			Расплав	14.7	0.3	29.3	30.8	24.9
827	8	86.1	Пар	39.2	60.7	—	0.0041	0.093
			Расплав	54.9	22.0	—	10.5	12.5
782	31	76.0	Пар	36.7	63.3	—	0.0002	0.000
			Расплав	54.6	33.4	—	6.0	6.0
780	4	35.1	Пар	33.5	66.5	0.0002	0.0011	0.006
			Расплав	44.4	48.5	1.9	2.5	2.6
760	3	24.9	Пар	31.0	69.0	0.0003	0.0002	0.001
			Расплав	43.1	50.6	1.7	2.2	2.4
753	2.5	14.7	Пар	30.0	70.0	0.0006	0.0084	0.001
			Расплав	43.1	51.7	1.4	1.8	2.0
803	5	61.6	Пар	36.9	63.0	0.0004	0.0017	0.020
			Расплав	47.6	41.0	3.5	4.6	3.3

* Отогнано от исходного плава, мол. %.

Равновесия между мономерами, димерами и смешанными соединениями в паровой фазе, в свою очередь, связаны константами равновесия:

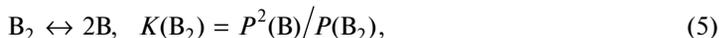


Таблица 5. Соотношение концентраций хлоридов в паре (возгонах) и в конечном расплаве (плаве) после отгонки солей из расплавленных смесей на основе $(LiCl-KCl)_{эвт}-SrCl_2-BaCl_2-NdCl_3$ при непрерывной отгачке вакуумным насосом

$t, ^\circ C$	Время, мин	Отогнано от исходного плава, мол. %	Соотношение концентраций (мол. %) пар/расплав				
			KCl	LiCl	BaCl ₂	SrCl ₂	NdCl ₃
782	31	79.0	0.62	1.77	—	0.00026	0.0001
827	8	87.9	0.63	2.48	—	0.00038	0.0066
830	7	94.8	0.61	11.37	—	0.00014	0.0031
835	6	94.1	0.92	21.66	—	0.00024	0.0112
829	10	93.7	0.82	11.13	—	0.00022	0.0073
830	7	93.8	0.81	16.48	—	0.00016	0.0041
838	7	95.1	2.61	95.58	0.00006	0.00020	0.0188
835	8	94.8	2.83	217.73	0.00009	0.00027	0.0179
827	8	86.1	0.71	2.76	—	0.00039	0.0074
782	31	76.0	0.67	1.90	—	0.00003	0.0001
780	4	35.1	0.76	1.37	0.00012	0.00044	0.0024
760	3	24.9	0.72	1.36	0.00021	0.00007	0.0003
753	2.5	14.7	0.70	1.35	0.00043	0.00467	0.0006
803	5	61.6	0.78	1.54	0.00012	0.00038	0.0060

Отметим, что в парах реальных солевых систем могут присутствовать, кроме мономеров и димеров, также тримеры (A_3, B_3), а также смешанные соединения и других (отличных от AB , например A_2B, AB_2) составов [14–18]. В случае же многокомпонентных расплавленных смесей $A-B-C- \dots$ количество различных молекулярных форм в

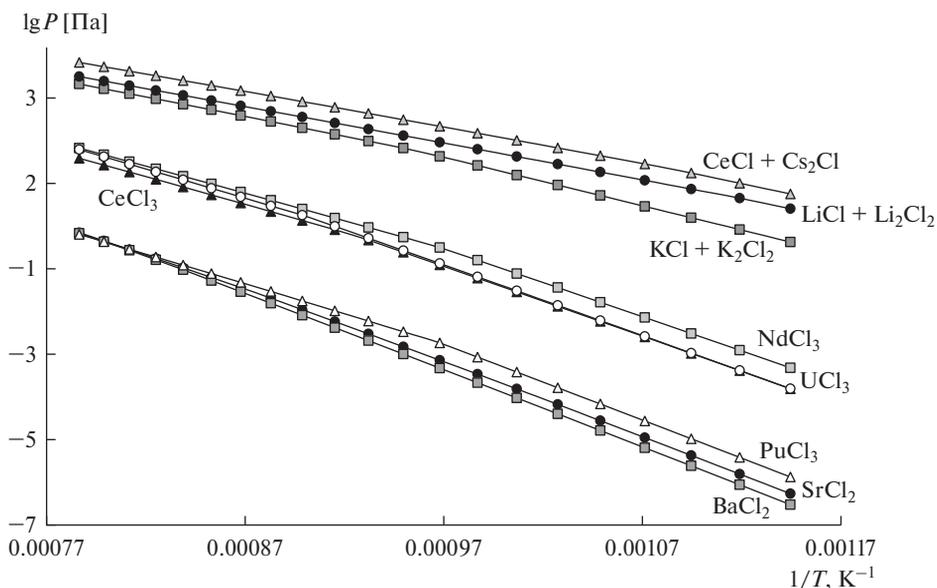


Рис. 2. Давление насыщенных солей над расплавами индивидуальных солей в интервале 600–1000°C [13].

насыщенных парах, по сравнению с рассмотренными выше бинарными системами, возрастает еще более, иногда – многократно. В результате, содержание хлоридов разных металлов в парах многокомпонентных расплавленных смесей может существенно отличаться от оцененного только на основе соотношений давлений паров чистых индивидуальных соединений – $P^\circ(A)$, $P^\circ(B)$, $P^\circ(C)$,

Применительно к исследуемым в настоящей работе расплавленным смесям отметим, что, согласно литературным данным [22, 23], в насыщенных парах расплава эвтектики LiCl–KCl хлориды щелочных металлов присутствуют преимущественно в виде мономерных (MCl) и димерных (M_2Cl_2) молекул, причем доля димерных молекул у хлорида лития составляет 40–60%, а у хлорида калия – 20–30%. Доля молекул смешанного соединения KLiCl₂ в насыщенных парах расплавленных смесей доходит до 7–9%. Количество димеров в насыщенных парах над NdCl₃, BaCl₂, SrCl₂, в отличие от хлоридов лития и калия, очень малое (менее 1–2%) [14–18, 23].

Известно [24–29], что коэффициенты активности (γ) хлоридов двух и трехвалентных металлов, являющихся комплексообразователями в их разбавленных растворах в расплавленных хлоридах щелочных металлов, существенно ниже единицы. В частности, у трихлорида неодима в его разбавленных растворах в расплаве эвтектики LiCl–KCl величины коэффициента активности находятся вблизи 0.001 [27], а у хлоридов бария и стронция они приблизительно равны 0.5–0.7 [28, 29]. Согласно уравнениям (3) это должно было бы приводить к дополнительному, еще большему снижению парциальных давлений рассматриваемых хлоридов. Напротив, в результате комплексообразования в паровой фазе летучесть труднолетучего хлорида (в частности, BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃) многократно (иногда в десятки и сотни раз) может повыситься за счет его совместного соиспарения с более летучим хлоридом (LiCl, KCl) в составе смешанного соединения типа KSrCl₃, LiBaCl₂, KNdCl₄ и т.д. [14–19, 23].

В запаянных ампулах в наших опытах (табл. 1–3), отгонка происходит очень медленно. За несколько часов, даже при высоких температурах порядка 1000°C, отгоняется лишь 5–35% исходного расплава (несколько десятков мг солей), в результате чего обеспечиваются практически равновесные условия для взаимодействия компонентов в жидкости и газе, а также между расплавом и паром как в зоне испарения так и в зоне конденсации.

Известно, что кинетика испарения жидкости зависит от большого количества различных факторов [30]. В частности, существенно повышает скорость испарения жидкости непрерывная откачка ее паров, которая, в свою очередь, зависит от внешнего давления в системе [6, 30]. Скорость испарения может на несколько порядков величины увеличиваться как при повышении температуры (в зависимости от которой экспоненциально возрастает давление насыщенных паров испаряющегося расплава [17]), так и при понижении остаточного давления, при котором производят отгонку [30]. Это, в частности, подтверждают исследования скорости испарения расплава эвтектики LiCl–KCl при температурах 770–1130°C и внешнем давлении 70–7000 Па [6]. Поскольку скорость протекания нежелательных побочных реакций с участием реакционноспособных веществ, упоминавшихся во введении, также, в свою очередь, существенно возрастает при повышении температуры, для снижения последней мы перешли к отгонке расплавов при непрерывно работающем вакуумном насосе. Результаты опытов приведены в табл. 4 и 5.

Анализируя результаты, можно сделать следующие выводы.

– Отгонка солей при непрерывной откачке паров протекает с многократно большей скоростью, чем при испарении в запаянных ампулах (табл. 1–3), поскольку позволяет за многократно меньшие промежутки времени и при более низких температурах отогнать значительно большую долю (и массу) исходного расплава (плава).

– Возгоны солей в небольшой степени обогащаются по LiCl и немного обедняются по KCl (по сравнению с их концентрацией в исходном эвтектическом расплаве). Однако после испарения большей части загруженной массы наиболее летучего компонента многокомпонентных расплавленных смесей – хлорида лития, начинается преимущественное испарение следующего по летучести компонента – хлорида калия.

При этом соотношение концентраций в паре и расплаве у рассматриваемых солей значительно возрастает, а для KCl начинает превышать единицу (см., например, результаты отгонки при 838 и 835°C в табл. 4 и 5).

– Содержание хлоридов щелочно- и редкоземельных элементов в парах (возгонах) на 3–4 порядка ниже их содержания в расплаве. Другими словами, указанные хлориды практически не отгоняются. При этом их концентрацию в конечном расплаве можно повысить до 2–3 десятков мол. % (табл. 4) по сравнению с 1–2 мол. % в исходном.

– При переходе от испарения в ампулах к отгонке при непрерывно работающем насосе разделение (соотношение концентраций пар/конечный расплав) для хлоридов щелочных металлов изменяется несущественно (при невысоких долях отогнанного расплава), в то время как для NdCl₃ оно возрастает приблизительно на порядок, а для BaCl₂ и SrCl₂ – примерно на 2 порядка.

Последнее можно объяснить тем, что при отгонке с непрерывной откачкой, проводимой при низких остаточных давлениях (~1 Па), пар становится ненасыщенным, что способствует распаду по уравнениям типа (6) смешанных соединений, ответственных за повышенное испарение труднолетучих хлоридов (BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃) в составе их совместных комплексных соединений с более легколетучими хлоридами (LiCl, KCl) [15–19, 23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены экспериментальные исследования отгонки хлоридов из их расплавленных смесей при различных условиях. Результаты обсуждены и сделаны выводы о степени отгонки, селективности испарения компонентов расплавленных смесей и относительной летучести различных хлоридов.

Найденные зависимости могут оказаться полезными для разработки перспективных схем переработки ОЯТ с использованием отгонки солей.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аврорин Е.Н., Адамов Е.О., Алексахин Р.М., Джалавян А.В., Драгунов Ю.Г. и др. Концептуальные положения стратегии развития ядерной энергетики России в XXI веке. М.: ОАО “НИКИЭТ”. 2012.
2. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle // *Procedia Chemistry*. 2012. 7. P. 772–778.
3. Westphal B.R., Marsden K.C., Price J.C., Laug D.V. On the development of a distillation process for electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel // *Nucl. Eng. and Technol.* 2008. 40. № 3. P. 163–174.
4. Choi E.-Y., Jeong S.M. Electrochemical processing of spent nuclear fuels: An overview of oxide reduction in pyroprocessing technology // *Progress in Natur. Science: Materials International*. 2015. 25. P. 572–582.
5. Choi E.-Y., Won C.Y., Kang D.-S., Kim S.-W., Cha J.-S., Lee S.-J., Park W., Im H. S., Hur J.-M. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. 304. P. 535–546.
6. Yang H.-C., Eun H.-C., Kim I.-T. Study on the distillation rates of LiCl–KCl eutectic salt under different vacuum conditions // *Vacuum*. 2010. 84. P. 751–755.
7. Cho Y.-Z., Lee T.-K., Eun H.-C., Choi J.-H., Kim I.-T., Park G.-I. Purification of used eutectic (LiCl–KCl) salt electrolyte from pyroprocessing // *J. Nucl. Mater.* 2013. 437. P. 47–54.

8. Salyulev A.B., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Distillation of lithium chloride from the products of uranium dioxide metalization // *Atomic Energy*. 2019. **126**. № 4. P. 226–229.
9. Фурман А.А. Неорганические хлориды (химия и технология). М.: Химия. 1980.
10. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
11. Лаптев Д.М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3\text{--LnCl}_2$ // *Дис. д-ра хим. наук*. Новокузнецк, 1996.
12. Kochedykov V.A., Khokhlov V.A. Refractive indices and molar refractivities of molten rare-earth trichlorides and their mixtures with alkali chlorides // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. **62**. № 1. P. 44–51.
13. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
14. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // “Успехи термодинамики расплавов”: материалы Всесоюзного семинара. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
15. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. Комплексные галогениды в парах при высоких температурах // *Успехи химии*. 1967. **36**. № 3. С. 399–413.
16. Новиков Г.И., Баев А.К. К вопросу о летучести ацидокомплексных соединений в системах $\text{LnCl}_3\text{--KCl}$ // *Ж. неорг. химии*. 1964. **9**. № 7. С. 1669–1675.
17. Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970. 208 с.
18. Schäfer H. Gaseous chloride complexes with halogen bridges – homo-complexes and hetero-complexes // *Angewandte Chemie, Intern. Edition*. 1976. **15**. № 12. P. 713–727.
19. Халтурина Л.К. Давление насыщенных паров расплавленных бинарных смесей хлоридов лития, цезия, бария и лантана // *Дис. ... канд. хим. наук*. Свердловск, 1978.
20. Морачевский А.Г. Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): *Справочник*. СПб.: Химия. 1996.
21. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich, New York: William Andrew. 2008.
22. Стрелец Х.Л., Стуковенков Л.М. Давление насыщенного пара над расплавом системы $\text{MgCl}_2\text{--KCl--LiCl}$ // *Труды ВАМИ*, Ленинград. 1971. № 71. С. 43–54.
23. Ярым-Агаев Н.Л. Термодинамические свойства и строение пара над расплавленными солями и их смесями // *Ионные расплавы*. Киев: Наукова думка. 1974. № 1. С. 42–61.
24. Марков Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей. Киев: Наукова думка. 1974.
25. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
26. Марков Б.Ф., Волков С.В., Присяжный В.Д., Козин Л.Ф. и др. Термодинамические свойства расплавов солевых систем. *Справочное пособие*. Киев: Наукова думка. 1985.
27. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of LiCl and KCl // *J. Nucl. Mater.* 2012. **424**. P. 17–22.
28. Emons H.-H., Bräutigam G., Thomas R. Einige thermodynamische Eigenschaften binärer geschmolzener Mischungen aus Erdalkalimetall- und Alkalimetallchloriden // *Chem. Zvesti*. 1978. **32**. № 6. P. 721–733.
29. Волкович А.В., Журавлев В.И., Ретюнский А.Г., Распопин С.П. Термодинамические свойства BaCl_2 в расплавах смесей хлоридов лития, натрия, калия и цезия // *Известия ВУЗ. Цвет. металлургия*. 1986. № 2. С. 70–74.
30. Пазухин В.А., Фишер А.Я. Разделение и рафинирование металлов в вакууме. М.: Металлургия. 1969.

SELECTIVE EVAPORATION OF THE $(\text{LiCl--KCl})_{\text{eut}}\text{--BaCl}_2\text{--SrCl}_2\text{--NdCl}_3$ MOLTEN MIXTURES COMPONENTS AT REDUCED PRESSURES

A. B. Salyulev¹, N. I. Moskalenko¹, V. Yu. Shishkin¹, Yu. P. Zaikov¹

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

Experimental studies of the distillation of chlorides from their molten mixtures under various conditions were carried out. In all cases, BaCl_2 , SrCl_2 , NdCl_3 (1–2 mol. %) dilute solutions, as representatives of alkali, alkaline earth and rare earth metal chlorides solutions in the molten eutectic LiCl--KCl mixture, were subjected to evaporation at the reduced (up to ~1 Pa) pressures and temperatures of 753–1033°C. The compositions of sublimates and molten salts before and after distillation were analyzed. Conclusions about the degree of dis-

tillation, the selectivity of evaporation of the components of molten mixtures, and the relative volatility of various chlorides are made.

Keywords: distillation, evaporation, molten mixtures, eutectic LiCl–KCl, BaCl₂, SrCl₂, NdCl₃

REFERENCES

1. Avrorin E.N., Adamov E.O., Aleksakhin R.M., Dzhalyavan A.V., Dragunov Yu.G. et al. Kontseptualnyye polozheniya strategii razvitiya yadernoy energetiki Rossii v XXI veke [Conceptual provisions of the development strategy of nuclear energy in Russia in the XXI century]. M.: OAO "NIKIET". 2012. (In Russian).
2. Koyama T., Sakamura Y., Iizuka M., Kato T., Murakami T., Glatz J.-P. Development of pyro-processing fuel cycle technology for closing actinide cycle // *Procedia Chemistry*. 2012. 7. P. 772–778.
3. Westphal B.R., Marsden K.C., Price J.C., Laug D.V. On the development of a distillation process for electrometallurgical treatment of irradiated spent nuclear fuel // *Nucl. Eng. and Technol.* 2008. 40. № 3. P. 163–174.
4. Choi E.-Y., Jeong S.M. Electrochemical processing of spent nuclear fuels: An overview of oxide reduction in pyroprocessing technology // *Progress in Natur. Science: Materials International*. 2015. 25. P. 572–582.
5. Choi E.-Y., Won C.Y., Kang D.-S., Kim S.-W., Cha J.-S., Lee S.-J., Park W., Im H. S., Hur J.-M. Production of uranium metal via electrolytic reduction of uranium oxide in molten LiCl and salt distillation // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2015. 304. P. 535–546.
6. Yang H.-C., Eun H.-C., Kim I.-T. Study on the distillation rates of LiCl–KCl eutectic salt under different vacuum conditions // *Vacuum*. 2010. 84. P. 751–755.
7. Cho Y.-Z., Lee T.-K., Eun H.-C., Choi J.-H., Kim I.-T., Park G.-I. Purification of used eutectic (LiCl–KCl) salt electrolyte from pyroprocessing // *J. Nucl. Mater.* 2013. 437. P. 47–54.
8. Salyulev A.B., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Distillation of lithium chloride from the products of uranium dioxide metalization // *Atomic Energy*. 2019. 126. № 4. P. 226–229.
9. Furman A.A. Neorganicheskiye khloridy (khimiya i tekhnologiya) [Inorganic chlorides (chemistry and technology)]. M.: Khimiya. 1980. (In Russian).
10. Shishkin V.Yu., Mityaev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnogo plavki [Alkali metal halide purification by zone melting] // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*. 1982. 18. № 11. P. 1917–1918. (In Russian).
11. Laptev D.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva khloridov lantanoidov i ikh vzaimodeystviye v sistemakh LnCl₃–LnCl₂ [Physicochemical properties of lanthanide chlorides and their interaction in LnCl₃–LnCl₂ systems] // *Dis. ... dokt. khim. nauk. Novokuznetsk*, 1996. (In Russian).
12. Kochedykov V.A., Khokhlov V.A. Refractive indices and molar refractivities of molten rare-earth trichlorides and their mixtures with alkali chlorides // *J. Chem. Eng. Data*. 2017. 62. № 1. P. 44–51.
13. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
14. 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: Krasnodar. politekhn. in-t, 1976. P. 25–84. (In Russian).
15. Novikov G.I., Gavryuchenkov F.G. Kompleksnyye galogenidy v parakh pri vysokikh temperaturakh [Complex halides in vapors at high temperatures] // *Uspekhi khimii*. 1967. 36. № 3. P. 399–413. (In Russian).
16. Novikov G.I., Baev A.K. K voprosu o letuchesti atsidokompleksnykh soedineniy v sistemakh LnCl₃–KCl [On the volatility of acid-complex compounds in LnCl₃–KCl systems] // *Zh. neorg. khimii*. 1964. 9. № 7. P. 1669–1675. (In Russian).
17. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. (In Russian).
18. Schäfer H. Gaseous chloride complexes with halogen bridges – homo-complexes and hetero-complexes // *Angewandte Chemie, Intern. Edition*. 1976. 15. № 12. P. 713–727.
19. Khalturina L.K. Davleniye nasyshchennykh parov rasplavlennykh binarnykh smesey khloridov litiya, tseziya, bariya i lantana [Saturated vapor pressure of molten binary mixtures of lithium, cesium, barium and lanthanum chlorides] // *Dis. ... kand. khim. nauk. Sverdlovsk*, 1978. (In Russian).
20. Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. Fiziko-khimicheskiye svoystva molekulyarnykh neorganicheskikh soedineniy (eksperimentalnyye dannye i metody rascheta): Spravochnik [Physico-chemical properties of molecular inorganic compounds (experimental data and calculation methods): Reference book]. Spb.: Khimiya. 1996. (In Russian).
21. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich, New York: William Andrew. 2008.

22. Strelets Kh.L., Stukovenkov L.M. Davleniye nasyshchennogo para nad rasplavom sistemy $MgCl_2-KCl-LiCl$ [Saturated vapor pressure over the $MgCl_2-KCl-LiCl$ system melt] // Trudy VAMI, Leningrad. 1971. № 71. P. 43–54. (In Russian).
23. Yarym-Agayev N.L. Termodinamicheskiye svoystva i stroeniye para nad rasplavlennymi solyami i ikh smesyami [Thermodynamic properties and structure of steam over molten salts and their mixtures] // Ionnyye rasplavy. Kiyev: Naukova dumka. 1974. Issue 1. P. 42–61. (In Russian).
24. Markov B.V. Termodinamika rasplavlennykh solevykh smesey [Thermodynamics of molten salt mixtures]. Kiyev: Naukova dumka. 1974. (In Russian).
25. Smirnov M.V. Elektrodneye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. (In Russian).
26. Markov B.V., Volkov S.V., Prisyazhnyy V.D., Kozin L.F. et al. Termodinamicheskiye svoystva rasplavov solevykh system. Spravochnoe posobie [Thermodynamic properties of molten salt systems. Reference manual]. Kiyev: Naukova dumka. 1985. (In Russian).
27. Fukasawa K., Uehara A., Nagai T., Sato N., Fujii T., Yamana H. Thermodynamic properties of trivalent lanthanide and actinide ions in molten mixtures of $LiCl$ and KCl // J. Nucl. Mater. 2012. **424**. P. 17–22.
28. Emons H.-H., Bräutigam G., Thomas R. Einige thermodynamische Eigenschaften binärer geschmolzener Mischungen aus Erdalkalimetall – und Alkalimetallchloriden // Chem. Zvesti. 1978. **32**. № 6. P. 721–733.
29. Volkovich A.V., Zhuravlev V.I., Retyunskiy A.G., Raspopin S.P. Termodinamicheskiye svoystva $BaCl_2$ v rasplavakh smesey khloridov litiya, natriya, kaliya i tseziya [Thermodynamic properties of $BaCl_2$ in melts of mixtures of lithium, sodium, potassium, and cesium chlorides] // Izvestiya VUZ. Tsvet. metallurgiya. 1986. № 2. P. 70–74. (In Russian).
30. Pazukhin V.A., Fisher A.Ya. Razdeleniye i rafinirovaniye metallov v vakuume [Vacuum separation and refining of metals]. M.: Metallurgiya. 1969. 207 p. (In Russian).

УДК 546.03

**РАСЧЕТ ВЯЗКОСТИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ РАСТВОРОВ
НА ОСНОВЕ SiO_2 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ПО ВЯЗКОСТИ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$
В ИНТЕРВАЛЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ SiO_2 ОТ 65 ДО 75%**

© 2020 г. С. К. Вильданов^{a, b, *}^aООО “ОгнеупорТрейдГрупп”, Москва, Россия^bНациональный исследовательский технологический университет
“МИСиС” (НИТУ МИСиС), Москва, Россия

*e-mail: svildanov@mail.ru

Поступила в редакцию 20.01.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 17.03.2020 г.

Получено соотношение для расчета вязкости многокомпонентного оксидного раствора на основе SiO_2 в зависимости от ионных долей катионов, входящих в состав оксидного раствора, позволяющее прогнозировать концентрационное изменение вязкости и рассчитывать ее значение, используя данные по вязкости жидких растворов двухкомпонентных систем $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$ в интервале концентрации двуокиси кремния 65–75 вес. % для фиксированных температур. В основе вывода соотношения лежит представление об оксидном растворе как суперпозиции элементарных структур расположения катионов друг относительно друга. При этом вокруг аниона кислорода располагаются катионы одного сорта. Заполнение катионных мест осуществляется таким образом, что вокруг аниона кислорода расположены четыре катиона одного сорта. Принятая модель предполагает, что все катионы имеют одинаковые размеры и одинаковый заряд, а отличаются только сортностью. Полученная расчетная формула представляет собой полином. Для нахождения неизвестных коэффициентов в уравнении для вязкости как функции состава предложена вероятностная модель, учитывающая порядок извлечения катионов из катионной смеси в предположении, что характер изменения вязкости как функции состава аналогичен вероятности извлечения из катионной смеси определенного набора катионов. Для активационной модели вязкости получены регрессионные соотношения зависимости энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя от ионной доли второго компонента систем $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$. Проведены сравнительные расчеты значений вязкости, полученные по расчетной формуле с экспериментальными данными по вязкости многокомпонентных оксидных силикатных расплавов. Результаты сравнительного анализа показали удовлетворительное совпадение расчетных значений вязкости с экспериментальными данными.

Ключевые слова: вязкость, оксидный раствор, оксидный расплав, катионная смесь, металл, теплоизолирующая шлакообразующая смесь, эксперимент, вероятностная модель, условная вероятность, модельный оксидный раствор, энергия, матрица

DOI: 10.31857/S0235010620040106

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время вязкость неорганических материалов на основе диоксида кремния в жидкой фазе, в частности вязкость чистого SiO_2 и многокомпонентных оксидных растворов, является объектом пристального фундаментального научного и прикладного технологического интереса [1–6]. Это обусловлено не только широкой

областью применения кварцевых стекол с примесным содержанием различных ингредиентов в оптических и полупроводниковых материалах, но и промышленным получением стекла с заданными свойствами и различного назначения [7–13]. Кроме того, в сравнительно недавний период оксидные растворы на основе природных кремнеземистых горных пород стали активно применяться и в металлургии в качестве теплоизолирующих и шлакообразующих смесей [14–18].

Результатом действия таких смесей является не только снижение прямых тепловых потерь, связанных с излучением и конвекцией с открытой поверхности расплава, но и защита металла от окисления кислородом воздуха, предотвращение от насыщения его водородом и азотом, ассимиляция нежелательных неметаллических включений, образование устойчивого слоя оксидного расплава на границе раздела фаз: “жидкий металл” – “оксидный расплав” [19–21].

Смеси должны обеспечивать образование жидкой оксидной фазы при ее плавлении и оптимальное соотношение между твердым и жидким оксидным раствором. Именно свойства жидкой оксидной фазы определяют, насколько эффективно происходит ее распределение на поверхности металлического расплава при плавлении, насколько сплошным и устойчивым является образующийся слой жидкого оксидного раствора при турбулентном движении металла, и как интенсивно протекает процесс взаимодействия с неметаллическими включениями в жидком металле и огнеупорном материале футеровки. Этим важнейшим физическим свойством жидкого оксидного раствора является его вязкость и закономерности ее изменения в зависимости от температуры и химического состава оксидного раствора. Теоретический расчет вязкости даже для двухкомпонентных оксидных растворов на основе кремнезема весьма сложен и далек до исчерпывающего завершения [22–24]. И, конечно же, сложность существенно возрастает в случае теоретического расчета вязкости многокомпонентного оксидного раствора. Однако существует возможность построения расчетных соотношений для таких растворов на основе данных по концентрационным изменениям вязкости двухкомпонентных оксидных систем $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Предположим, что вязкость оксидного раствора, как функция его химического состава и температуры $\eta(X, T)$, представима в виде произведения двух функций: $\eta(X)$ – вязкости, зависящей только от химического состава и $\eta(T)$ – вязкости, зависящей только от температуры. Функционально такую зависимость будем искать в виде:

$$\eta(X, T) = \eta(X)\eta(T), \quad (1)$$

где: $\eta(X)$ – компонента вязкости, зависящая от состава; $\eta(T)$ – компонента вязкости, зависящая от температуры.

Ниже будет рассмотрена только компонента вязкости $\eta(X)$.

Охарактеризуем химический состав изучаемых композиций ионной долей соответствующих катионов, поскольку данная система является раствором с общим анионом. Под ионной долей x_i подразумеваем отношение числа ионов данного сорта n_i к общему числу ионов $\sum_{i=0}^k n_i$ того же знака. При таком выражении концентрации, очевидно, ионная доля анионов кислорода, тождественно равна 1.

$$x_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^k n_i}. \quad (2)$$

Поставим во взаимное соответствие вязкости, зависящей от химического состава $\eta(X)$, структуру жидкого оксидного раствора, не детализируя составляющие энергии раствора и особенности химических связей между ионами, а рассматривая только элек-

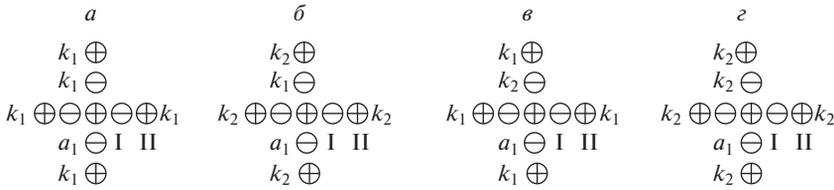


Рис. 1. Конфигурация двухкомпонентного раствора.

тростатическое взаимодействие между ионами. Это упрощенное приближение эквивалентно такому состоянию жидкого оксидного раствора, при котором вокруг любого выбранного иона располагаются преимущественно ионы другого знака.

Предположим далее, что вероятность нахождения любого катиона данного сорта около какого-либо аниона кислорода (или аниона кислорода около любого катиона) одинакова и пропорциональна только концентрации соответствующего катиона, что равносильно допущению, при котором все катионы имеют одинаковый распределенный заряд и эффективный ионный радиус, но отличаются, быть может, каким-либо свойством, например, сортом.

Таким образом, вязкость, зависящая от химического состава $\eta(X)$ является суперпозицией частичных конфигурационных вязкостей жидкого оксидного раствора, обусловленных взаимным расположением катионов.

Зависимость вязкости $\eta(X)$ будем искать в виде полинома:

$$\sum_{i=0}^n a_{n-i} X^i, \tag{3}$$

где: a_0, \dots, a_n – действительные числа, $a_0 \neq 0$; n – целое число.

Выделим мысленно в объеме жидкого раствора какой-либо катион, например, катион k_1 и пронумеруем его положение I, которое будем считать первым катионным слоем. Вокруг данного катиона образуем анионный слой из четырех анионов кислорода. Положение следующего катионного слоя пронумеруем как положение II. Ограничимся рассмотрением двух катионных слоев. И примем дополнительное ограничение, состоящее в том, что во втором катионном слое располагаются катионы одного сорта.

Тогда возможную конфигурацию двухкомпонентного раствора с общим анионом кислорода, согласно принятым допущениям можно изобразить следующими структурами (рис. 1).

Обозначим вероятности нахождения катиона k_1 двухкомпонентного раствора в положении I как p_1^I , а в положении II как p_1^{II} , катиона k_2 в положении I – p_2^I , в положении II – p_2^{II} . Значения этих вероятностей будут пропорциональны ионным долям соответствующих катионов. Для схемы *a*) можно записать: $p_1^I \sim x_1$; $p_1^{II} \sim x_1$. Для схемы *б*): $p_1^I \sim x_1$; $p_2^{II} \sim x_2$. Для схемы *в*): $p_2^I \sim x_2$; $p_1^{II} \sim x_1$. Для схемы *г*): $p_2^I \sim x_2$; $p_2^{II} \sim x_2$. Для значений вероятностей того, что катионы двухкомпонентного раствора займут одновременно положения I и II: $(p_1^I - p_1^{II})$, $(p_1^I - p_2^{II})$, $(p_2^I - p_1^{II})$, $(p_2^I - p_2^{II})$, будем иметь: $(p_1^I - p_1^{II}) = q_{11}x_1^2$; $(p_1^I - p_2^{II}) = q_{12}x_1x_2$; $(p_2^I - p_1^{II}) = q_{21}x_2x_1$; $(p_2^I - p_2^{II}) = q_{22}x_2^2$, где: $q_{11}, q_{12}, q_{21}, q_{22}$ – неизвестные коэффициенты, зависящие от принятой модели заполнения катионных слоев.

Обозначим далее частичные конфигурационные вязкости двухкомпонентного оксидного раствора для схем, изображенных на рис. 1, через η_{11} — вязкость чистого жидкого SiO_2 ; $\eta_{12\text{изб}}$ и $\eta_{21\text{изб}}$ — избыточные вязкости, связанные с взаимным расположением катионов сорта k_1 и k_2 ; η_{22} — вязкость чистого второго компонента жидкого раствора. И предположим, что характер зависимости указанных вязкостей от ионной доли катионов совпадает с характером зависимости соответствующих вероятностей взаимного расположения катионов. Тогда теоретическая вязкость двухкомпонентного раствора, зависящая только от состава $\eta_2(X)_{\text{теор}}$, выразится полиномом второй степени вида:

$$\eta_2(X)_{\text{теор}} = a_0 x_1^2 \eta_{11 \text{ чист}} + (a_1 x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб}} + a_2 x_2 x_1 \eta_{21 \text{ изб}}) + a_3 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист}}. \quad (4)$$

Нетрудно увидеть, что количество перекрестных членов, обуславливающих избыточную вязкость, может быть различным (в данном случае их два), и зависит оно от принятой модели заполнения катионами катионных мест.

Влияние взаимного расположения разноразных катионов в жидком оксидном растворе на его вязкость, например, раствора, содержащего два катиона, также может быть различным. Так увеличение концентрации в некоторых пределах, например, второго катиона, может приводить к увеличению вязкости раствора, а может существенно снизить ее, независимо от того будет ли вязкость чистого второго оксида меньше или больше вязкости чистого первого оксида. Поэтому знаки перед перекрестными членами могут быть как положительными, так и отрицательными. Для изучаемых нами составов все компоненты, за исключением растворителя диоксида кремния, снижают вязкость оксидного раствора, и поэтому в расчетах взят знак минус.

Сравнивая выражение (4) с выражением для энергии ионных растворов с общим ионом без учета ближнего порядка [25] (соотношение 1.13 на стр. 10), приходим к заключению, что их структуры весьма близки, однако существенная разница состоит в том, что коэффициент при вязкости чистых оксидов в нашем случае содержит квадрат концентрации. Там же, при выводе соотношения для свободной энергии кислотных силикатных расплавов с учетом полимеризации (соотношение 11.1 на стр. 137) автор вводит дополнительный полуэмпирический перекрестный положительный член, пропорциональный квадрату концентраций, а в дальнейшем и поправочный эмпирический перекрестный член, пропорциональный кубу концентраций.

Из предложенной модели вытекает, что в общем случае избыточные вязкости, соответствующие перекрестным членам вида $(\eta_{12}, \dots, \eta_{lk})$ и $(\eta_{21}, \dots, \eta_{k1})$, не равны друг другу. Но если не учитывать порядок заполнения третьего катионного слоя, то эти вязкости становятся практически одинаковыми. В этом случае выражение для вязкости как функции состава с точностью до постоянной совпадает с выражениями для вязкости, например, бинарных жидких смесей [26] (выражения 10a и 10b на стр. 394). Поэтому можем записать:

$$\eta_2(X)_{\text{теор}} = a_0 x_1^2 \eta_{11 \text{ чист}} - a_{11} x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб}} + a_3 x_2^2 \eta_{22 \text{ чист}}. \quad (5)$$

Интуитивно ясно, что избыточные вязкости $(\eta_{12}, \dots, \eta_{lk})$ и $(\eta_{21}, \dots, \eta_{k1})$, соответствующие перекрестным членам, каким-то образом связаны с экспериментальными значениями вязкости двухкомпонентного оксидного раствора.

Рассмотрим случай, когда оксидный раствор состоит из трех компонентов или, что то же самое, содержит три различных катиона (обозначения остальных катионов второго слоя для краткости, опущены). Возможная конфигурация трехкомпонентного раствора будет выглядеть так, как показано на рис. 2.

Предыдущие рассуждения могут быть распространены на любое число катионов, входящих в состав раствора.

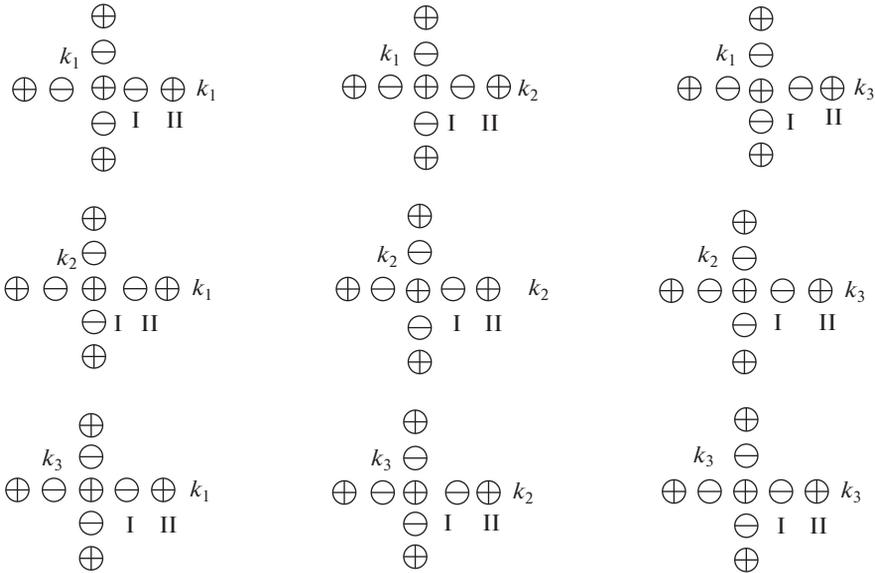


Рис. 2. Конфигурация трехкомпонентного раствора.

Теоретическая вязкость трехкомпонентного раствора $\eta_{3 \text{ теор}}(X)$, зависящая от состава, также выразится полиномом второй степени с шестью перекрестными членами, обуславливающими избыточную вязкость раствора:

$$\eta_{3 \text{ теор}}(X) = x_1^2 \eta_{11 \text{ чист}} + x_1 x_2 \eta_{12 \text{ изб}} + x_1 x_3 \eta_{13 \text{ изб}} + x_2 x_1 \eta_{21 \text{ изб}} + x_2^2 \eta_{22 \text{ чист}} + x_2 x_3 \eta_{23 \text{ изб}} + x_3 x_1 \eta_{31 \text{ изб}} + x_3 x_2 \eta_{32 \text{ изб}} + x_3^2 \eta_{33 \text{ чист}}. \quad (6)$$

Учитывая, что $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, полагая $\eta_{ij \text{ изб}} = (\eta_{ii \text{ чист}} - \eta_{ij \text{ эксп}})$, $x_i x_j \eta_{ij \text{ изб}} = x_j x_i \eta_{ji \text{ изб}}$, и полагая далее $\eta_{22} \ll 1$, $\eta_{33} \ll 1$, $x_2 x_3 \ll 1$, после некоторых преобразований, приходим к соотношению:

$$\eta_3(X) = a_1 x_1 \eta_{11 \text{ чист}} - \Theta [x_1 x_2 (\eta_{11 \text{ чист}} - \eta_{12 \text{ эксп}}) + x_1 x_3 (\eta_{11 \text{ чист}} - \eta_{13 \text{ эксп}})], \quad (7)$$

где: a_1 и Θ – числовые коэффициенты.

Предельные случаи в (7) дают: при $x_1 = 0$, $\eta_2(X) = 0$; при $x_1 = 1$, $\eta_2(X) = \eta_{11 \text{ чист}}$.

Нетрудно увидеть, что число возможных конфигураций Ω_k в данной модели оксидного раствора, состоящего из k катионов ($k \geq 2$), выразится:

$$\Omega_k = k^2. \quad (8)$$

Для теоретической вязкости оксидного раствора, состоящего из i катионов ($i = 2, \dots, k$), в общем виде в матричной форме можно записать:

$$\eta_{i \text{ теор}}(X) = (x_1 \ x_2 \ \dots \ x_k) \begin{pmatrix} x_1 \eta_{11} & x_2 \eta_{12} & \dots & x_k \eta_{1k} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_1 \eta_{k1} & x_2 \eta_{k2} & \dots & x_k \eta_{kk} \end{pmatrix} = (x_1 x_1 \eta_{11} + x_2 x_1 \eta_{21} + \dots + x_k x_1 \eta_{k1} + x_1 x_2 \eta_{12} + x_2 x_2 \eta_{22} + \dots + x_k x_2 \eta_{k2} + \dots + x_1 x_k \eta_{1k} + x_2 x_k \eta_{2k} + \dots + x_k x_k \eta_{kk}). \quad (9)$$

Проведенные рассуждения позволяют придать ясный физический смысл слагаемым в соотношениях (5), (6) и (9). Так, диагональные элементы $\eta_{11}, \dots, \eta_{kk}$ можно ин-

терпретировать как вязкости чистых жидких оксидов, составляющих оксидный раствор, а перекрестные члены (η_{ij}), $i = 1, \dots, k; j = 1, \dots, k; i \neq j$, как вязкости вида:

$$\eta_{ij} = \eta_{ii} - \eta_{ij \text{ эксп}} \quad (i = 1, \dots, k; j = i + 1), \quad (10)$$

где: η_{ii} – вязкость i -го чистого жидкого оксида, например, растворителя (ij)-го двухкомпонентного оксидного раствора; $\eta_{ij \text{ эксп}}$ – известная из эксперимента величина вязкости соответствующего двухкомпонентного оксидного раствора.

Обобщая далее полученный результат на жидкий оксидный раствор, содержащий k катионов, с учетом (9) и (10) получим выражение для вязкости как функции состава в виде многочлена первой степени вида:

$$\eta_k(X) = a_0 x_1 \eta_{11} + \dots + a_{kk} x_k \eta_{kk} - \Theta_1 [x_1 x_2 (\eta_{11} - \eta_{12 \text{ эксп}}) + \dots + x_1 x_k (\eta_{11} - \eta_{1k \text{ эксп}}) + x_2 x_3 (\eta_{22} - \eta_{23 \text{ эксп}}) + \dots + x_2 x_k (\eta_{22} - \eta_{2k \text{ эксп}}) + x_{k-1} x_k (\eta_{(k-1)(k-1)} - \eta_{(k-1)k \text{ эксп}})], \quad (11)$$

где: a_{00} , a_{kk} , Θ_1 – числовые коэффициенты.

ВЕРОЯТНОСТНАЯ МОДЕЛЬ

Для оценки неизвестных коэффициентов в (11) построим и рассмотрим следующую возможную вероятностную модель. Пусть имеется катионная смесь, состоящая из n катионов сорта k_1, k_2, \dots, k_j . В смеси содержится n_1 катионов сорта k_1 , n_2 – сорта k_2 и n_i – сорта k_i . Из смеси последовательно извлекают случайным образом i^2 групп катионов по z катионов в каждой группе ($z = 5$). Далее также случайно размещают их по i^2 структурам (катионным местам) согласно принятой модели конфигурации. Количество катионов в катионной смеси соответствует их ионным долям.

Какова вероятность того, что при данных условиях выбора и размещения катионы расположатся по структурам и катионным местам согласно принятой модели?

Согласно вероятностной модели, катионы извлекаются из катионной смеси последовательными группами по пять катионов в каждой, следовательно, вероятности извлечения второй, третьей, и т.д. S -й группы являются условными вероятностями вида: $p(A_{12}/A_{11}), \dots, p(A_{1i}/A_{11}, \dots, A_{1(i-1)}), p(A_{21}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}), \dots, p(A_{2j}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}), \dots, p(A_{j1}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}), \dots, p(A_{jj}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}A_{j1} \dots A_{j(j-1)})$. Очевидно, что вероятность извлечения первой выборки совпадает с ее безусловной вероятностью. Выражения для условных вероятностей таких событий примут вид:

$$\begin{aligned} p(A_{12}/A_{11}) &= \frac{C_{(n-z)}^1 \cdot C_{n_2}^{z-1}}{C_{(n-z)}^z}, & p(A_{1j}/A_{11}A_{12} \dots A_{1(j-1)}) &= \frac{C_{(n-(z+(j-1)))}^1 \cdot C_{n_j}^{z-1}}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, \\ p(A_{21}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}) &= \frac{C_{(n_2-(z-1))}^1 \cdot C_{n_{1-z-(j-2)}}^{z-1}}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, & p(A_{22}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21}) &= \frac{C_{n_2-5}^z}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, \\ p(A_{2j}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}) &= \frac{C_{(n_2-(z+(j-1)))}^1 \cdot C_{n_j}^{z-1}}{C_{(n-(j-1) \cdot z)}^z}, & & (12) \\ p(A_{j1}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}) &= \frac{C_{(n_1-(z+(j-1)))}^{z-1} \cdot C_{n_j}^1}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}, \\ p(A_{jj}/A_{11}A_{12} \dots A_{1j}A_{21} \dots A_{2(j-1)}A_{2j} \dots A_{(j-1)1}A_{j1} \dots A_{j(j-1)}) &= \frac{C_{(n_j-(z+(j-4)))}^z}{C_{(n-z \cdot (j-1))}^z}. \end{aligned}$$

Таблица 1. Значения ионных долей и условные вероятности порядка извлечения групп катионов из катионной смеси

k_1	k_2	x_1	x_1x_2	$p(A_{11})$	$p(A_{12}/A_{11})$	$p(A_{21}/A_{11}A_{12})$	$p(A_{22}/A_{11}A_{12}A_{21})$
Порядок извлечения групп катионов: а) б) в) г) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.0280	0.1790	0.1420	0.0370
60	40	0.6	0.24	0.0730	0.0350	0.2220	0.0180
70	30	0.7	0.21	0.1610	0.0310	0.3440	0.0010
80	20	0.8	0.16	0.3190	0.0060	0.4200	0.0000
90	10	0.9	0.09	0.5840	0.0010	0.3410	0.0000
Порядок извлечения групп катионов: б) а) в) г) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.1530	0.0430	0.1530	0.0200
60	40	0.6	0.24	0.0730	0.0020	0.2590	0.0100
70	30	0.7	0.21	0.0250	0.1940	0.3760	0.0016
80	20	0.8	0.16	0.0050	0.3890	0.4190	0.0000
90	10	0.9	0.09	0.0003	0.7160	0.2630	0.0000
Порядок извлечения групп катионов: в) а) б) г) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.1529	0.0237	0.1977	0.0372
60	40	0.6	0.24	0.2591	0.0659	0.0954	0.0099
70	30	0.7	0.21	0.3654	0.1542	0.0330	0.0016
80	20	0.8	0.16	0.4201	0.3189	0.0063	0.0000
90	10	0.9	0.09	0.3394	0.0073	0.0002	0.0000
Порядок извлечения групп катионов: г) а) б) в) на рис. 1							
50	50	0.5	0.25	0.0281	0.0366	0.1526	0.1697
60	40	0.6	0.24	0.0087	0.0943	0.0655	0.2989
70	30	0.7	0.21	0.0019	0.2089	0.0187	0.4068
80	20	0.8	0.16	0.0002	0.4149	0.0023	0.3859
90	10	0.9	0.09	0.0000	0.7585	0.0000	0.0588

В качестве примера приведем расчет неизвестных коэффициентов для модельной системы из ста катионов, состоящей из катионов k_1 и k_2 для самой простой конфигурации (рис. 1). Необходимо отметить, что в данной модели имеет значение порядок извлечения группы катионов. Всего возможных вариантов порядка извлечения из катионной смеси групп катионов для данной конфигурации – 24. Проведя несложные, но громоздкие вычисления, получим значения соответствующих вероятностей для четырех вариантов порядка извлечения групп катионов. Данные расчета сведены в табл. 1. Расчет для остальных порядков извлечения групп катионов для краткости опущен.

Как следует из данных таблицы, при указанном соотношении катионов k_1 и k_2 наиболее вероятными являются события A_{11} , A_{12} , A_{21} . Из этих данных нас будут интересовать те значения условных вероятностей, которые дают в координатах $\ln(x_1x_2) - \ln p$ прямые со значением свободного члена $-\ln q_{ij}$, дающего максимум q_{ij} .

Вероятностная модель позволяет вычислить неизвестные коэффициенты q_{11} , q_{12} , q_{21} , совпадающие по предположению с коэффициентами a_0 и a_{11} соотношения (5) и (11) для теоретической вязкости двухкомпонентного раствора. Например, для модельной системы из ста катионов, содержащей 50 катионов сорта k_1 и 50 катионов сорта k_2 , вероятности извлечения из указанной системы пяти катионов сорта k_1 при увеличении ионной доли k_1 от 0.5 до 0.9 увеличивается от 0.028 до 0.584. Эти вероятности вы-

числены как соответствующие отношения $\frac{C_{50}^5}{C_{100}^5}$ (для равных ионных долей k_1 и k_2). Ло-

гарифмируя соотношение $q_{11}x_1^2$ и строя зависимость $\ln[(p_1^I - p_1^{II})] = \ln q_{11} + 2\ln x_1$, на-

ходим, что q_{11} близок к 1. Аналогичным образом вычислены коэффициенты q_{12} и q_{21}

для найденных вероятностей $\frac{C_{(n_1-z)}^1 \cdot C_{n_2}^{z-1}}{C_{(n-z)}^z}$, и, в конечном счете, коэффициент Θ как функция q_{ij} для соответствующих ионных долей. Приведенные рассуждения могут быть перенесены на многокомпонентные оксидные растворы, содержащие i катионов. Значения коэффициента Θ , вычисленные по предложенной вероятностной модели, оказались лежащими в пределах 1.95–4.95. Для рассматриваемого семикомпонентного оксидного раствора значение коэффициента Θ , равное 2.15, дает наилучшее приближение теоретически рассчитанной вязкости к вязкости экспериментальной.

ПРОВЕРКА ПОЛУЧЕННОГО СООТНОШЕНИЯ

Вязкости многих двухкомпонентных оксидных растворов в жидкой фазе, включая и используемые нами, исследованы и теоретически и экспериментально [27–30]. Но большинство экспериментальных работ относятся к таким интервалам концентрации второго компонента, уровень которых превышает 5 мас. %, что обусловлено сложностью высокотемпературного эксперимента. В нашем же случае мы имеем дело с малыми концентрациями вторых компонентов, такими что, с одной стороны, их концентрации существенно выше примесных, а с другой – составляют менее 5 мас. %. Такие оксидные растворы изучены недостаточно; экспериментальные данные весьма ограничены [31–34].

Экспериментальные данные по двухкомпонентным оксидным растворам обработаны методами выборочной статистики. Верхний предел концентрации второго компонента в экспериментальных данных систем $\text{SiO}_2\text{--Me}_x\text{O}_y$ ограничивали значениями, соответствующими, где это возможно, доэвтектическим концентрациям. При этом предэкспоненциальный множитель и энергию активации рассматривали как случайные величины Y , принимающие некоторые значения y_i , с одной стороны, и ионную долю второго компонента как случайную величину X , также принимающую некоторые значения x_i . Установлена корреляционная связь между выборочными значениями (x_i, y_i) . Для регрессионного анализа использовали четыре различные функции (линейную: $y = ax + b$; показательную: $y = bx^a$; степенную: $y = ba^x$; гиперболическую: $y = 1/(ax + b)$), из которых выбирали функцию, дающую наилучшее приближение. Результаты регрессионного анализа сведены в табл. 2 и представлены графически на рис. 3.

Видно, что предложенные уравнения регрессии дают весьма удовлетворительные приближения. Концентрационные зависимости $W_{1j} = f(x_j)$ и $A_{1j} = f(x_j)$ таковы, что их абсолютные значения изменяются (от $W_{11} = 127000$ кал – для чистого кремнезема, до W_{1j} , равного 118000, 119000, 100000, 104000, 82000, 85000 кал, и от $A_{11} = 1.3 \cdot 10^{-7}$ Пз – для чистого кремнезема до A_{1j} , равного $3.1 \cdot 10^{-7}$, $3.4 \cdot 10^{-7}$, $8.0 \cdot 10^{-8}$, $3.7 \cdot 10^{-7}$, $2.9 \cdot 10^{-4}$, $1.1 \cdot 10^{-5}$ Пз) для $x_{j\text{max}}$ по табл. 1, а по характеру изменения – противоположны (увеличение концентрации второго компонента приводит к снижению значений энергии W_{1j} и увеличению значений A_{1j}), для всех двухкомпонентных систем, за исключением системы $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$, для которой значения A_{13} снижаются, хотя и незначительно. Объяснение этого исключения кроется, по-видимому, в методике измерения, отличающейся от остальных (метод уравновешенного шара) [16]. Сами авторы, опуская об-

Таблица 2. Результаты регрессионного анализа

Система SiO ₂ - Me _x O _y	Вид функции		Уравнение регрессии		Выборочный коэфф. корр. r		Дисперсия S _x	Дисперсия S _y	
	A _{li}	W _{li}	A _{li}	W _{li}	A _{li}	W _{li}		x _i	A _{li}
SiO ₂ - MgO	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{12}) =$ $= 21.53x_2 - 15.81$	$W_{12} =$ $= -205522x_2 +$ $+ 126306$	0.98	-0.99	0.18	$\ln(A_{12})$ 3.87	36121
SiO ₂ - CaO	$\ln y =$ $= 1/(ax + b)$	$y =$ $= 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{13}) =$ $= -0.067x_3 -$ $- 0.067$	$1/W_{13} =$ $= 0.000035x_3 +$ $+ 0.0000078$	-0.96	0.99	0.22	$\ln(A_{13})$ 0.02	39128
SiO ₂ - Al ₂ O ₃	$y = ax + b$	$y = ax + b$	$A_{14} =$ $= -3.27 \cdot 10^{-7}x_4 +$ $+ 1.35 \cdot 10^{-8}$	$W_{14} =$ $= -143073x_4 +$ $+ 126235$	-0.76	-0.99	0.07	$3.1 \cdot 10^{-8}$	42797
SiO ₂ - FeO	$y = bx^a$	$y = ax + b$	$\ln(A_{15}) =$ $= 20.30x_5 - 15.47$	$W_{15} =$ $= -185041x_5 +$ $+ 124289$	0.97	-0.98	0.27	$\ln(A_{15})$ 5.66	50982
SiO ₂ - K ₂ O	$\ln y =$ $= 1/(ax + b)$	$y =$ $= 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{16}) =$ $= -0.476x_6 -$ $- 0.097$	$1/W_{16} =$ $= 0.000058x_6 +$ $+ 0.000008$	-0.87	0.94	0.10	$1/\ln(A_{16})$ 0.06	$1/W_{16}$ $6.4 \cdot 10^{-6}$
SiO ₂ - Na ₂ O	$\ln y =$ $= 1/(ax + b)$	$y =$ $= 1/(ax + b)$	$1/\ln(A_{17}) =$ $= -0.442x_7 - 0.06$	$1/W_{17} =$ $= 0.000061x_7 +$ $+ 0.000008$	-0.99	0.99	0.14	$1/\ln(A_{17})$ 0.06	$1/W_{17}$ $8.8 \cdot 10^{-6}$

суждения тенденции к снижению значений предэкспоненциального множителя, лишь указывают, что величина его меняется незначительно.

Проверку полученного соотношения (11) $\eta_{6 \text{ расч}}(X)$ провели для измеренной вязкости $\eta_{\text{изм}}$ шести составов (1–6) оксидных растворов на основе диоксида кремния (более 70% SiO₂) (вулканических стекол), приведенных в [35] и кремнеземистого состава (7) полевого шпата, приведенного в [36]. Необходимо отметить, что значения вязкости всех составов, за исключением состава 6, получены авторами для низкотемпературной области – до 1450°C. Для состава 6 экспериментальные данные получены вплоть до 1600°C. Поэтому для сравнительного анализа данных выполнена их экстраполяция на высокотемпературную область.

Химические составы стекол и обсидиана даны в табл. 3. В табл. 4 приведены параметры расчета и сравнительные значения вязкостей при двух фиксированных температурах 1798 и 1973 К.

Некоторые параметры расчета и сравнительные значения вязкостей сведены в табл. 4.

Как видно из данных табл. 6, для составов (1–5) значения расчетной и измеренной вязкости отличаются для некоторых точек на два порядка. По-видимому, одним из факторов, обуславливающих такое различие, является экстраполяция имеющихся экспериментальных данных в высокотемпературную область. Наиболее близкие значения экспериментальной и рассчитанной вязкости получены для составов (6 и 7). Здесь экспериментальные данные попадают в температурный диапазон расчетных значений вязкости. Учитывая, что все составы являются сильновязкими жидкостями,

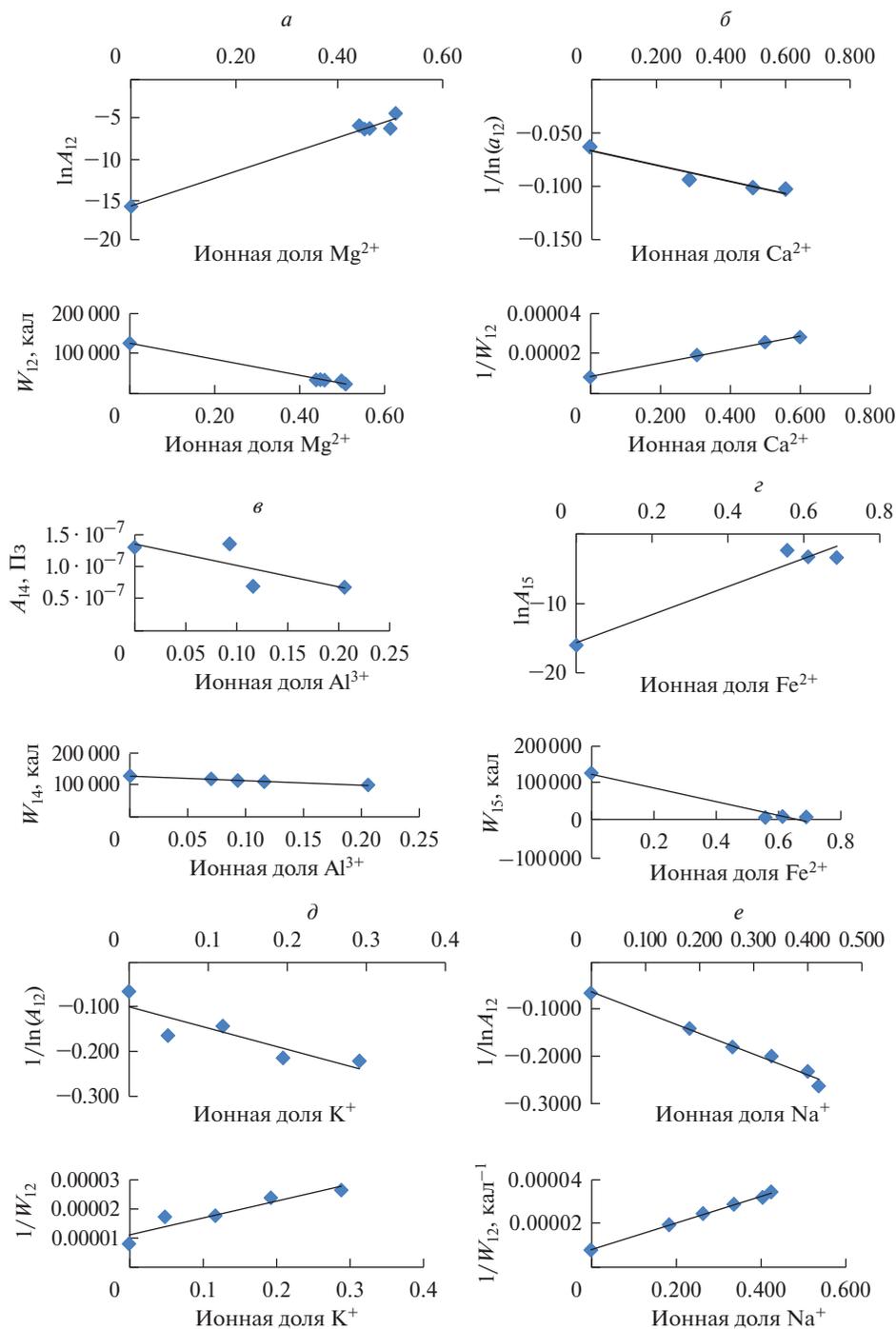


Рис. 3. Зависимости энергии активации вязкого течения и предэкспоненциального множителя от ионной доли второго компонента оксидного раствора. а) Mg²⁺; б) Ca²⁺; в) Al³⁺; г) Fe²⁺; д) K⁺; е) Na⁺.

Таблица 3. Химический состав вулканических стекол и полевого шпата (мас. доля, %)*

Ингредиент	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	73.50	73.84	75.71	76.02	74.66	74.48	73.2
TiO ₂	0.05	0.1	0.01	0.15	0.12	0.17	Следы
Al ₂ O ₃	13.91	12.38	13.57	13.31	14.02	14.02	15.8
Fe ₂ O ₃	0.90	0.82	1.19	0.59	0.63	0.71	0.19
FeO	0.50	0.18	0.44	0.14	0.44	0.36	—
CaO	0.84	0.70	1.49	1.35	1.20	1.35	0.5
MgO	0.28	0.43	Следы	0.14	0.18	0.36	Следы
MnO	—	—	Следы	Следы	Следы	—	—
Na ₂ O + K ₂ O	7.82	8.62	7.41	8.12	8.31	5.64	10.4
SO ₃	0.13	0.13	—	Следы	Следы	Следы	—
П.п.п	3.64	3.29	0.40	0.19	0.27	3.08	0.5

* В расчетах не учитывали концентрации TiO₂ и SO₃. Концентрации Na₂O и K₂O приняли распределенными поровну. Концентрацию FeO приняли равной сумме концентраций FeO и Fe₂O₃.

Таблица 4. Параметры расчета и значения рассчитанной и измеренной вязкости

№ состава	Ионная доля							$\eta_{\text{Пз, 1798 К}}$, Пз	$\eta_{\text{б расч (X)}}$, Пз
	Si ⁴⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Al ³⁺	Fe ²⁺	K ⁺	Na ⁺	$\eta_{\text{Пз, 1973 К}}$, Пз	$\eta_{\text{изм}}$, Пз
1	0.701	0.004	0.009	0.160	0.012	0.049	0.073	400000000	$3.0 \cdot 10^6$ $3.5 \cdot 10^4$
								170000000	$3.0 \cdot 10^4$ $1.9 \cdot 10^3$
2	0.707	0.006	0.007	0.143	0.008	0.054	0.080	400000000	$8.0 \cdot 10^6$ $3.5 \cdot 10^4$
								170000000	$1.5 \cdot 10^4$ $1.9 \cdot 10^3$
3	0.711	0.000	0.016	0.156	0.014	0.047	0.069	400000000	$1.2 \cdot 10^7$ $5.8 \cdot 10^5$
								170000000	$3.0 \cdot 10^4$ $1.8 \cdot 10^3$
4	0.711	0.002	0.014	0.153	0.006	0.051	0.076	400000000	$1.5 \cdot 10^7$ $2.0 \cdot 10^5$
								170000000	$3.5 \cdot 10^4$ $1.8 \cdot 10^3$
5	0.698	0.003	0.013	0.161	0.009	0.052	0.077	400000000	$1.1 \cdot 10^7$ $1.2 \cdot 10^5$
								170000000	$2.2 \cdot 10^4$ $1.2 \cdot 10^3$
6	0.724	0.005	0.014	0.161	0.009	0.036	0.053	400000000	$1.0 \cdot 10^7$ $3.5 \cdot 10^6$
								170000000	$4.0 \cdot 10^4$ $5.8 \cdot 10^4$
7	0.681	0.000	0.005	0.181	0.002	0.095	0.053	400000000	$1.1 \cdot 10^6$ $8.0 \cdot 10^5$
								170000000	$2.9 \cdot 10^5$ $8.8 \cdot 10^4$

Таблица 5. Химический состав модельных оксидных растворов

№	SiO ₂	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	FeO	K ₂ O	Na ₂ O
1	65	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8	5.8
2	67.5	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4
3	70.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
4	72.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
5	75.0	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1	4.1

Таблица 6. Величины параметров A_{11} и W_{11} в уравнении (13) и расчетные значения вязкости чистым SiO₂

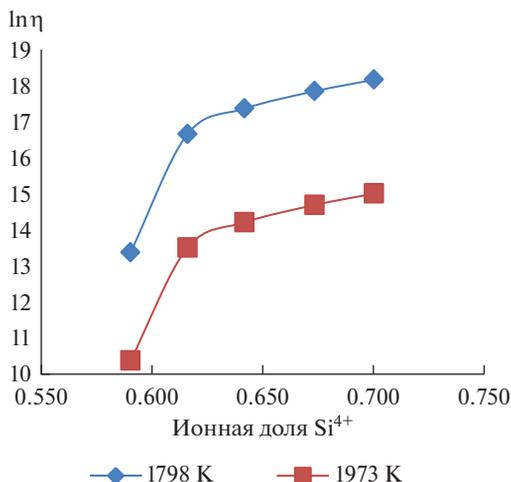
T, К	1798	1823	1848	1873	1898	1923	1948	1973
$A_{11} = 0.00000013$ Пз				$W_{11} = 127000$ кал				
$\eta(T)$, Пз	404444504	247967281	154055895	96934992	61742341	39790477	25934186	17087455

такое соотношение экспериментальных и рассчитанных вязкостей представляется удовлетворительным.

В заключении приведем результат расчета вязкости модельного оксидного раствора с помощью полученного соотношения. В таком растворе примем начальную концентрацию всех оксидов, за исключением диоксида кремния, одинаковой, составляющей, например, 5%. Далее, будем увеличивать концентрацию диоксида кремния от 65 до 75% (табл. 5).

Результат расчета вязкости приведен на рис. 3.

Как видно из рисунка, зависимость носит явно выраженный экспоненциальный характер. Увеличение концентрации диоксида кремния на 10% (весовых) приводит к увеличению вязкости модельного раствора более чем на два порядка. Такое изменение вязкости находится в удовлетворительном согласии с данными [Безбородов, Леоко (Физика и химия стекла 1980, том 6, № 5)], где увеличение концентрации оксидов щелочных металлов и алюминия приводит к уменьшению вязкости стеклообразного кремнезема на два–три порядка.

**Рис. 4.** Зависимость логарифма вязкости модельного оксидного раствора от ионной доли Si^{4+} .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Предложенная структурная модель оксидного раствора является, по-видимому, наиболее упрощенной в том смысле, что заполнение очередного катионного слоя ограничено только четырьмя катионами. В более тонком приближении рассмотрение должно быть осуществлено при шестикатионном окружении.

Предложенная вероятностная модель для оценки неизвестных параметров в выражении для вязкости многокомпонентного оксидного раствора позволяет хотя бы приблизительно оценить их значения. Наиболее точной является оценка параметра перед выражением для вязкости чистых компонентов η_{ii} . Это значение оказалось близким к единице. Оценка параметра Θ для многокомпонентного раствора представляет собой некоторый интервал значений, зависящий в общем случае от химического состава оксидного раствора, а точнее, от количества разнородных катионов в растворе. Для наиболее точного вида расчетной формулы необходимо прибегать к подбору этого параметра из установленного интервала его значений.

Все изучаемые оксидные композиции представляют собой растворы на основе диоксида кремния (его концентрация более 70%). Очевидно, что и зависимость вязкости этих растворов от состава во многом определена этой особенностью, а именно, величиной и характером температурной зависимости вязкости чистого диоксида кремния.

Исследованию вязкости диоксида кремния в жидкой фазе посвящено большое количество работ и исследований, упомянутых выше.

Так, В.К. Лeko в обзоре [4] отмечает, что результаты измерений вязкости стеклообразного кремнезема у разных авторов, как в области размягчения (низких температур), так и в области расплава, значительно отличаются. Различия в определении вязкости нередко достигают 2.5 порядка величины, а различия в определении энергии активации достигают без малого 2-х раз. Указанный разброс не может быть объяснен только ошибками эксперимента или неверно использованными методиками. Наиболее вероятной причиной, как и утверждает автор, следует считать влияние примесей, в том числе радикальных групп OH^- в кварцевом стекле и режимов его наплавки и термообработки. Поэтому, говоря о вязкости чистого оксида кремния, мы имеем в виду вязкость оксида, содержащего примеси. Полный и однозначный учет влияния примесей в кварцевом стекле, принятом для расчетов, по-видимому, крайне затруднен. Еще более сложная ситуация возникает при использовании экспериментальных данных по вязкости двухкомпонентных оксидных систем, где зачастую отсутствуют сведения о примесях в исходных оксидах. Одним из способов, позволяющих преодолеть указанную сложность, является приведение значений вязкости двухкомпонентных систем к вязкости чистого кварцевого стекла, выбранного в качестве базового. Этот способ реализован в нашей работе. Критериями выбора экспериментальных данных по вязкости базового кварцевого стекла явились температурный интервал измерений, контролируемое количество примесей, методика измерений, близость результатов, полученных разными исследователями. Анализ опубликованных данных показывает, что зависимость вязкости от температуры “чистой” SiO_2 в интервале 1700–2200°C удовлетворительно описывает соотношение:

$$\eta_{11} = A_{11} e^{\frac{W_{11}}{RT}}. \quad (13)$$

В качестве базовых значений вязкости “чистого” кварцевого стекла приняты данные работы [16], в которой произведены измерения вязкости газоплавленного кварцевого стекла из волинского кварца. И далее исследована вязкость растворов на его основе, содержащих 6, 8, 10 и 18 мас. % Al_2O_3 . Концентрация второго компонента, а именно, Al_2O_3 , изменяется примерно в тех же пределах, что и исследуемые нами растворы. Результаты этой работы находятся в удовлетворительном согласии с данными работы [34].

Для температурного интервала 1525–1700°С значения параметров A_{11} и W_{11} соотношения (10) и расчетные значения вязкости SiO_2 η_{11} сведены в табл. 6.

Правильный расчет энергии W_{ij} и предэкспоненциального множителя A_{ij} в зависимости от концентрации второго компонента $W_{ij} = f(x_j)$ и $A_{ij} = f(x_j)$ представляет собой сложную задачу и не является целью данной работы. Однако провести ее оценку вполне возможно, используя данные по температурным и концентрационным зависимостям вязкости соответствующих двухкомпонентных оксидных систем и данные по температурной зависимости вязкости чистого диоксида кремния, принятой за базовую.

Здесь мы сталкиваемся с необходимостью проведения экстраполяции имеющихся экспериментальных данных не только на интересующие нас концентрации растворенных оксидов, но и на чистый SiO_2 . Необходимо заметить, что такая экстраполяция корректна в том случае, когда установлена зависимость от концентрации и предэкспоненциального множителя A_{ij} и энергии активации W_{ij} в соотношении (13). Указанная зависимость установлена в данной работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развито представление о конфигурации жидкого оксидного раствора в приближении четырехкатионного окружения общего иона кислорода. Выдвинуто предположение о том, что концентрационное изменение вязкости оксидного раствора связано с вероятностью расположения катионов друг относительно друга. В указанном приближении получено расчетное соотношение для вязкости многокомпонентного оксидного раствора как функции вязкости соответствующих двухкомпонентных оксидных растворов. Предложена упрощенная вероятностная модель взаимного расположения катионов, позволяющая рассчитать числовые коэффициенты в уравнении зависимости вязкости от ионных долей катионов. Получены регрессионные уравнения, связывающие изменение предэкспоненциального множителя и энергии активации вязкого течения от ионных долей катионов, составляющих оксидный раствор.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мюллер Р.Л. Валентная теория вязкости и текучести в критической области температур для тугоплавких стеклообразующих веществ // Журн. прикл. химии. 1955. **28**. № 10. С. 1077–1082.
2. Немилов С.В. Валентно-конфигурационная теория вязкого течения переохлажденных стеклообразующих жидкостей и ее экспериментальное обоснование // Физ. и хим. стекла. 1978. **4**. № 2. С. 129–148.
3. Немилов С.В. Вязкое течение стекол в связи с их структурой. Применение теории скоростей процессов // Физ. и хим. стекла. 1992. **18**. № 1. С. 3–44.
4. Леко В.К. Вязкость кварцевых стекол // Физ. и хим. стекла. 1979. **5**. № 3. С. 258–278.
5. Мазурин О.В., Клюев В.П., Леко В.К., Мещерякова Е.В. Исследование температурной зависимости вязкости оконного и кварцевых стекол в интервале $\sim 10^{13}$ – 10^{16} Пуаз при равномерном охлаждении // Физ. и хим. стекла. 1975. **1**. № 4. С. 371–373.
6. Филипович В.Н. Вакансионно-диффузионная теория вязкости стекол и ее применение к кварцевому стеклу // Физ. и хим. стекла. 1975. **1**. № 3. С. 256–264.
7. Леко В.К. Совместное влияние примесей оксидов щелочных металлов и алюминия на вязкость стеклообразного кремнезема // Физ. и хим. стекла. 1980. **6**. № 5. С. 553–557.
8. Гусакова Н.К., Леко В.К., Мещерякова Е.В., Лебедева Р.Б. Исследование вязкости различных кварцевых стекол в широком диапазоне температур // Неорганические материалы. 1974. **10**. № 2. С. 338–340.
9. Леко В.К., Гусакова Н.К. Особенности вязкого течения паросинтетических кварцевых стекол // Физ. и хим. стекла. 1977. **3**. № 3. С. 226–231.
10. Кузаков А.С., Зимин М.Д., Иванов А.А., Секретарев Е.А., Мартынович Е.Ф. Стохастическая модель наноразмерного кластера состава дымчатого кварца // Физ. и хим. стекла. 2016. **42**. № 5. С. 636–640.

11. Голубков В.В., Онущенко П.А. О структуре среднего порядка в стеклообразном SiO_2 // Физ. и хим. стекла. 2012. **38**. № 6. С. 797–801.
12. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б. Температурная зависимость вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физ. и хим. стекла. 2016. **42**. № 2. С. 191–199.
13. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Машанов А.А., Сандитов Б.Д. Температурная зависимость энергии активации вязкого течения стеклообразующих расплавов в широком интервале температур // Физ. и хим. стекла. 2012. **38**. № 4. С. 492–501.
14. Дюльдина Э.В., Селиванов В.Н., Лозовский Е.П., Истомина С.А., Рябов В.В., Ченцов В.П. Физико-химические свойства расплавов шлакообразующих смесей, используемых при непрерывной разливке стали // Расплавы. 2009. № 6. С. 3–10.
15. Капитанов В.А., Куклев А.В., Полозов Е.Г. Исследование теплоизоляционных свойств шлаковых смесей для промежуточного ковша // Сталь. 2009. № 1. С. 28–31.
16. Шабловский В.А., Климов Ю.В., Онищенко Н.Ф. Специализированные смеси для сифонной разливки стали // Сталь. 2009. № 6. С. 21–24.
17. Топтыгин А.М., Полозов Е.Г., Айзин Ю.М. Совершенствование защитных шлакообразующих смесей для промежуточных ковшей МНЛЗ // Сталь. 2007. № 3. С. 20–24.
18. Вильданов С.К. Разработка и внедрение теплоизолирующих и шлакообразующих материалов серии “Изотерм-1600” // Сталь. 2018. № 9. С. 17–22.
19. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В., Пыриков А.Н. Разработка и внедрение энергосберегающих материалов для разливки стали // Новые огнеупоры. 2011. № 8. С. 3–6.
20. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В. Пат. 2334587 РФ, МПК Теплоизолирующая и защитная смесь для зеркала металла в промежуточном ковше МНЛЗ. Оpubл. 27.09.2008. Бюл. № 27.
21. Вильданов С.К., Лиходиевский А.В. Пат. 2410190 РФ, МПК Способ теплоизоляции металла и шлака при разливке стали в изложницы. Оpubл. 27.01.2011. Бюл. № 3.
22. Ермолаева Е.В., Гузенко Г.Ф., Мираксян М.М. Определение вязкости шпинелидных расплавов при температурах до 2500°C . // Журнал Прикладной Химии. 1965. № 8. С. 1725–1731.
23. Сандитов Д.С., Мункуева С.Б., Сангадиев С.Ш. Конфигурационно-активационная теория вязкого течения сильновязких жидкостей // Вестник Бурятского Государственного университета. Химия. Физика. 2016. № 1. С. 60–69.
24. Сандитов Д.С., Сангадиев С.Ш., Мантатов В.В. Модель возбужденного состояния и дырочная теория жидкостей и стекол // Вестник Бурятского Государственного университета. Физика. 2011. № 3. С. 144–159.
25. Кожеуров В.А. Термодинамика металлургических шлаков. “Металлургиздат”. Свердловское отделение. 1955.
26. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. АН СССР. 1945.
27. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Справочник. Однокомпонентные и двухкомпонентные окисные системы. Л.: Наука, Ленинградское отделение. 1980.
28. By Bockris J.O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A. Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc., 1955. **51**. P. 1734–1748.
29. Sumiyoshi Y., Noda T. Viscosity of sintetic mica melts // J. Chem. Soc. Japan. Ind. Chem. 1962. **65**. № 2. P. 150–154.
30. Hofmaier G., Urbain G. The viscosity of pure silica // Sci.Ceram. 1968. **4**. P. 25–32.
31. Bacon J.F., Kasapis A., Wholley J. Viscosity and density of molten silica and high silica content glasses // Phis. Chem. Glasses. 1960. **1**. № 3. P. 90–98.
32. Bruckner R. Properties and structure of vitreous silica // J. Non-Crystalline Solid. 1970. **5**. № 2–3. P. 123–216.
33. Асланова М.С., Чернов В.А., Кулаков Л.Ф. Исследование вязкости и кристаллизационных свойств кварцевого стекла с добавками окиси алюминия // Стекло и керамика. 1974. № 6. С. 19–21.
34. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxations properties in glass-forming liquids // J. Chem. Phys. 1965. **43**. № 1. P. 139–146.
35. Rossin R., Bersan J., Urbain G. Viscosity de la silica fondus et de laitiers liquiedus appartenant au systeme $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ // C. R. Acad. Sci. Paris. 1964. **258**. № 2. P. 562–564.
36. Варужанян А.А. Исследование вязкости кислых вулканических водосодержащих стекол в интервале температур размягчения под давлением водяных паров. Закономерности формирования и размещения месторождений вулканического стекла. М.: Наука. 1969.
37. Безбородов М.А. Вязкость силикатных стекол. Издательство “Наука и техника”. Минск. 1975.

**CALCULATION OF VISCOSITY OF MULTICOMPONENT OXIDE SOLUTIONS
BASED ON SiO₂ WITH USING DATA ON VISCOSITY
OF TWO-COMPONENT SiO₂–Me_xO_y SYSTEMS IN THE INTERVAL
OF SiO₂ CONCENTRATIONS FROM 65 TO 75%**

S. K. Vildanov^{1,2}

¹*LLC “OgneuporTradeGroup”, Moscow, Russia*

²*National research technological University “MISIS” (NRTU MISIS), Moscow, Russia*

We obtained the ratio for calculating the viscosity of multicomponent oxide solution based on SiO₂ depending on the ionic fractions of cations that make up the oxide solution. This allows us to predict the concentration change in viscosity and to calculate its value using data on the viscosity of liquid solutions of two-component systems SiO₂–Me_xO_y in the concentration range of silicon dioxide 65–75 weight % for fixed temperatures. The conclusion of the ratio is based on the idea of an oxide solution as a superposition of elementary structures of the arrangement of cations relative to each other. Moreover, cations of the same sort are located around the oxygen anion. The cationic sites are filled in such a way that four cations of the same sort are located around the oxygen anion. The accepted model assumes that all cations have the same dimensions and the same charge, but differ only in grade. The resulting calculation formula is a polynomial. To find unknown coefficients in the equation for viscosity as a function of composition, a probabilistic model is proposed that takes into account the order of extraction of cations from the cationic mixture under the assumption that the nature of the change in viscosity as a function of composition is similar to the probability of extracting a certain set of cations from a cationic mixture. For the activation viscosity model, regression relations are obtained for the dependence of the activation energy of the viscous flow and the preexponential factor on the ionic fraction of the second component of the SiO₂–Me_xO_y systems. Comparative calculations of viscosity values are carried out using the calculation formula with experimental data on the viscosity of multicomponent oxide silicate melts. The results of the comparative analysis showed a satisfactory agreement between the calculated viscosity values and experimental data.

Keywords: viscosity, oxide solution, oxide melt, cationic mixture, metal, heat-insulating slag-forming mixture, experiment, probabilistic model, conditional probability, model oxide solution, energy, matrix

REFERENCES

1. Myuller R.L. Valentnaya teoriya vyzkostki i tekuchesti v kriticheskoj oblasti temperatur dlya tugoplavkih stekloobrazuyushchih veshchestv [The valence theory of viscosity and fluidity in the critical temperature region for refractory glass-forming substances] // Zhurn. prikl. himii. 1955. **28**. № 10. P. 1077–1082. (In Russian).
2. Nemilov S.V. Valentno-konfiguratsionnaya teoriya vyzkogo techeniya pereohlazhdennykh stekloobrazuyushchih zhidkostey i ee eksperimental'noe obosnovanie [Valence-configuration theory of the viscous flow of supercooled glass-forming liquids and its experimental justification] // Fiz. i him. stekla. 1978. **4**. № 2. P. 129–148. (In Russian).
3. Nemilov S.V. Vyzkoe techenie stekol v svyazi s ih strukturaj. Primenenie teorii skorostej processov [Viscous flow of glasses due to their structure. Application of the theory of process speeds] // Fiz. i him. stekla. 1992. **18**. № 1. P. 3–44. (In Russian).
4. Leko V.K. Vyzkost' kvarcevykh stekol [The viscosity of quartz glasses] // Fiz. i him. stekla. 1979. **5**. № 3. P. 258–278. (In Russian).
5. Mazurin O.V., Klyuev V.P., Leko V.K., Meshcheryakova E.V. Issledovanie temperaturnoj zavisimosti vyzkostki okonnogo i kvarcevykh stekol v intervale ~1013–1016 Puaz pri ravnomernom ohlazhdenii [Investigation of the temperature dependence of the viscosity of window and quartz glasses in the range of ~1013–1016 Poise with uniform cooling] // Fiz. i him. stekla. 1975. **1**. № 4. P. 371–373. (In Russian).
6. Filipovich V.N. Vakansionno-diffuzionnaya teoriya vyzkostki stekol i eyo primenenie k kvarcevomu steklu [Vacancy-diffusion theory of the viscosity of glasses and its application to quartz glass] // Fiz. i him. stekla. 1975. **1**. № 3. P. 256–264. (In Russian).

7. Leko V.K. Sovmestnoe vliyanie primesej oksidov shchelochnykh metallov i al'yuminiya na vyazkost' stekloobraznogo kremnezyoma [The combined effect of impurities of alkali metal and aluminum oxides on the viscosity of glassy silica] // Fiz. i him. stekla. 1980. 6. № 5. P. 553–557. (In Russian).
8. Gusakova N.K., Leko V.K., Meshcheryakova E.V., Lebedeva R.B. Issledovanie vyazkosti razlichnykh kvarcevykh stekol v shirokom diapazone temperature [The study of the viscosity of various quartz glasses in a wide temperature range] // Neorganicheskie materialy. 1974. 10. № 2. P. 338–340. (In Russian).
9. Leko V.K., Gusakova N.K. Osobennosti vyazkogo techeniya parosinteticheskikh kvarcevykh stekol [Features of the viscous flow of vapor-synthetic quartz glasses] // Fiz. i him. stekla. 1977. 3. № 3. P. 226–231. (In Russian).
10. Kuzakov A.S., Zimin M.D., Ivanov A.A., Sekretarev E.A., Martynovich E.F. Stokhasticheskaya model' nanorazmernogo klastera sostava dymchatogo kvarca [A stochastic model of a nanoscale cluster of smoky quartz composition] // Fiz. i him. stekla. 2016. 42. № 5. P. 636–640. (In Russian).
11. Golubkov V.V., Onushchenko P.A. O strukture srednego por'yadka v stekloobraznom SiO₂ [On the medium-order structure in glassy SiO₂] // Fiz. i him. stekla. 2012. 38. № 6. P. 797–801. (In Russian).
12. Sanditov D.S., Munkueva S.B. Temperaturnaya zavisimost' vyazkogo techeniya stekloobrazuyushchih rasplavov v shirokom intervale temperature [The temperature dependence of the viscous flow of glass-forming melts in a wide temperature range] // Fiz. i him. stekla. 2016. 42. № 2. P. 191–199. (In Russian).
13. Sanditov D.S., Munkueva S.B., Mashanov A.A., Sanditov B.D. Temperaturnaya zavisimost' energii aktivatsii vyazkogo techeniya stekloobrazuyushchih rasplavov v shirokom intervale temperature [The temperature dependence of the activation energy of the viscous flow of glass-forming melts in a wide temperature range] // Fiz. i him. stekla. 2012. 38. № 4. P. 492–501. (In Russian).
14. Dyul'dina E.V., Selivanov V.N., Lozovskij E.P., Istomin S.A., Ryabov V.V., Chencov V.P. Fiziko-himicheskie svoystva rasplavov shlakoobrazuyushchih smesey, ispol'zuemykh pri nepreryvnoy razlivke stali [Physicochemical properties of melts of slag-forming mixtures used in continuous casting of steel] // Rasplavy. 2009. № 6. P. 3–10. (In Russian).
15. Kapitanov V.A., Kuklev A.V., Polozov E.G. Issledovanie teploizolyatsionnykh svoystv shlakovykh smesey dlya promezhutochnogo kovsha [Investigation of the insulating properties of slag mixtures for the tundish] // Stal'. 2009. № 1. P. 28–31. (In Russian).
16. Shablovskij V.A., Klimov Yu.V., Onishchenko N.F. Specializirovannyye smesi dlya sifonnoy razlivki stali [Specialized mixtures for siphon casting of steel] // Stal'. 2009. № 6. P. 21–24. (In Russian).
17. Toptygin A.M., Polozov E.G., Ajzin Yu.M. Sovershenstvovanie zashchitnykh shlakoobrazuyushchih smesey dlya promezhutochnykh kovshej MNLZ [Improvement of protective slag-forming mixtures for intermediate ladles MNLZ] // Stal'. 2007. № 3. P. 20–24. (In Russian).
18. Vil'danov S.K. Razrabotka i vnedrenie teploizoliruyushchih i shlakoobrazuyushchih materialov serii "Izoterm-1600" [Development and implementation of heat-insulating and slag-forming materials of the "Izoterm-1600" series] // Stal'. 2018. № 9. P. 17–22. (In Russian).
19. Vil'danov S.K., Lihodievskij A.V., Pyrikov A.N. Razrabotka i vnedrenie energosberegayushchih materialov dlya razlivki stali [Development and implementation of energy-saving materials for steel casting] // Novye ognepory. 2011. № 8. P. 3–6. (In Russian).
20. Vildanov S.K., Likhodievsky A.V. Pat. 2334587 RF, MPK Teploizoliruyushchaya i zashchitnaya smes' dlya zerkala metalla v promezhutochnom kovshe MNLZ [IPC Heat-insulating and protective mixture for a metal mirror in the CCM ladle]. Publ. 27.09.2008. Bull. № 27. (In Russian).
21. Vildanov S.K., Likhodievsky A.V. Pat. 2410190 RF, MPK Sposob teploizolyatsii metalla i shlaka pri razlivke stali v izlozhnicy [IPC Method of thermal insulation of metal and slag during casting of steel into molds]. Publ. 27.01.2011. Bull. № 3. (In Russian).
22. Ermolaeva E.V., Guzenko G.F., Mirak"yan M.M. Opredelenie vyazkosti shpinelidnykh rasplavov pri temperaturah do 2500°C [Determination of the viscosity of spinel melts at temperatures up to 2500°C] // Zhurnal Prikladnoy Himii. 1965. № 8. P. 1725–1731. (In Russian).
23. Sanditov D.S., Munkueva S.B., Sangadiev S.Sh. Konfiguratsionno-aktivatsionnaya teoriya vyazkogo techeniya sil'novyazkikh zhidkostey [Configuration-activation theory of the viscous flow of highly viscous fluids] // Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo universiteta. Himiya. Fizika. 2016. № 1. P. 60–69. (In Russian).
24. Sanditov D.S., Sangadiev S.Sh., Mantatov V.V. Model' vobuzhdenennogo sostoyaniya i dyrochnaya teoriya zhidkostey i stekol [Excited state model and hole theory of liquids and glasses] // Vestnik Buryatskogo Gosudarstvennogo universiteta. Fizika. 2011. № 3. P. 144–159. (In Russian).
25. Kozheurov V.A. Termodinamika metallurgicheskikh shlakov [Thermodynamics of metallurgical slag]. "Metallurgizdat". Sverdlovskoe otdelenie. 1955. (In Russian).
26. Frenkel' Ya.I. Kineticheskaya teoriya zhidkostey [Kinetic theory of liquids]. AN SSSR. 1945. (In Russian).

27. Mazurin O.V., Strel'cina M.V., Shvajko-Shvajkovskaya T.P. Svoystva stekol i stekloobrazuyushchih rasplavov. Spravochnik. Odnokomponentnye i dvuhkomponentnye okisnye sistemy [Properties of glasses and glass-forming melts. Directory. One-component and two-component oxide systems]. L.: Nauka, Leningradskoe otdelenie. 1980. (In Russian).
28. By Bockris J.O.M., Mackenzie J.D., Kitchener J.A. Viscous flow in silica and binary liquid silicates // Trans. Faraday Soc., 1955. **51**. P. 1734–1748.
29. Sumiyoshi Y., Noda T. Viscosity of sintetic mica melts // Journ. Chem. Soc. Japan Ind. Chem. 1962. **65**. № 2. P. 150–154.
30. Hofmaier G., Urbain G. The viscosity of pure silica // Sci. Ceram. 1968. **4**. P. 25–32.
31. Bacon J.F., Kasapis A., Wholley J. Viscosity and density of molten sikica and high silica content glasses // Phis. Chem. Glasses. 1960. **1**. № 3. P. 90–98.
32. Bruckner R. Properties and structure of vitreous silica // J. Non-Cristalline Solid. 1970. **5**. № 2–3. P. 123–216.
33. Aslanova M.S., Chernov V.A., Kulakov L.F. Issledovanie vyazkosti i kristallizacionnyh svoystv kvarceвого stekla s dobavkami okisi alyuminiya [Investigation of the viscosity and crystallization properties of quartz glass with aluminum oxide additives] // Steklo i keramika. 1974. № 6. P. 19–21. (In Russian).
34. Adam G., Gibbs J.H. On the temperature dependence of cooperative relaxations properties in glass-forming liquids // J. Chem. Phys. 1965. **43**. № 1. P. 139–146.
35. Rossin R., Bersan J., Urbain G. Viscosity de la silica foundus et de laitiers liquiedus appurtenant au systeme $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ // C. R. Acad. Sci. Paris. 1964. **258**. № 2. P. 562–564.
36. Varuzhanyan A.A. Issledovanie vyazkosti kislyh vulkanicheskikh vodosoderzhashchih stekol v intervale temperatur razmyagcheniya pod davleniem vodyanyh parov. Zakonomernosti formirovaniya i razmeshcheniya mestorozhdenij vulkanicheskogo stekla [Investigation of the viscosity of acidic volcanic water-containing glasses in the range of softening temperatures under pressure of water vapor. Patterns of formation and placement of deposits of volcanic glass]. M.: Nauka. 1969. P. 160–169. (In Russian).
37. Bezborodov M.A. Vyazkost' silikatnyh stekol [The viscosity of silicate glasses]. Publishing House "Nauka i tekhnika". Minsk. 1975. (In Russian).

УДК 669.046:539.551

ВЯЗКОСТЬ НАТРИЕВОБОРАТНЫХ РАСПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫЕ ОКСИДЫ САМАРИЯ, ЕВРОПИЯ, ЭРБИЯ И ТУЛИЯ

© 2020 г. А. В. Иванов^{а, *}, В. В. Рябов^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: fair_spirit@list.ru

Поступила в редакцию 10.10.2019 г.

После доработки 24.01.2020 г.

Принята к публикации 20.02.2020 г.

С помощью вибрационного вискозиметра определены величины вязкости (η) натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3) в температурном диапазоне 950–1650 К. Установлены закономерности изменения величин вязкости от температуры и состава, определены температуры начала затвердевания изученных расплавов. На зависимостях логарифма вязкости от обратной температуры выявлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения. Закономерности изменения вязкости объяснены с позиций изменения структуры расплава.

Ключевые слова: вязкость, расплав, оксид бора, оксиды редкоземельных элементов, оксид натрия, механоактивация, структура расплава

DOI: 10.31857/S0235010620040052

ВВЕДЕНИЕ

Натриевоборатные системы находят широкое применение в качестве оптических материалов, а легирование их ионами редкоземельных элементов (РЗЭ) открывает широкие возможности для изготовления полупроводниковой электротехнической продукции. При выращивании многих полупроводниковых кристаллов в качестве защитного флюса применяют чистый оксид бора, а для их микролегирования – различные соединения, включающие редкоземельные элементы лантанидного ряда [1–6]. Большой интерес представляет вязкость расплавленных флюсов, определяющая процессы легирования на границе расплав–кристалл. Вязкость боратных расплавов зависит от состава и структуры.

Измерению вязкости оксида бора и расплавов на его основе посвящено много работ [7–15]. В работах [10–15] было показано влияние на вязкость ионов-модификаторов и предварительной обработки оксидов РЗЭ (в частности, механоактивации [12–15]).

МЕТОДИКА

Методом вибрационной вискозиметрии на вынужденных колебаниях исследовали вязкость натриевоборатных расплавов. Измерения проводили в печи сопротивления в платиновых тиглях, при этом применяли измерительный шуп из платины диаметром 1 мм. Относительная ошибка при измерении вязкости составила $\pm 5\%$. Температуру расплавов контролировали Pt–PtRh термопарой.

Для исследований применяли материалы следующей квалификации: B_2O_3 , Na_2CO_3 – о. с. ч.; Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 – х. ч.

Механоактивацию всех оксидов РЗЭ проводили на установке АГО-2С в течение 3 мин. Перемешивание компонентов с оксидом бора проводили на центробежной мельнице “Fritsch” в течение 5 мин (выполнено на оборудовании ЦКП “Урал-М”).

Таблица 1. Температурная зависимость вязкости натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидов

Система	Na ₂ O, мас. %	Вязкость, Па · с при T, К					
		1050	1150	1250	1350	1450	1550
B ₂ O ₃ –Sm ₂ O ₃	0	–	10.35	6.15	3.90	2.79	2.03
	8.7	5.12	2.14	1.33	0.82	0.56	0.40
	22.07	6.10	1.34	0.55	0.22	0.11	0.07
	30.3	4.81	1.08	0.38	0.17	0.10	0.06
B ₂ O ₃ –Eu ₂ O ₃	0	–	12.07	7.15	4.66	3.24	2.28
	8.7	3.79	1.68	0.95	0.58	0.38	0.32
	22.07	6.86	1.43	0.43	0.18	0.11	0.07
	30.3	6.10	1.30	0.47	0.23	0.13	0.09
B ₂ O ₃ –Er ₂ O ₃	0	–	12.46	7.12	4.57	3.23	2.37
	8.7	6.86	3.25	1.89	1.20	0.78	0.59
	22.07	6.11	1.44	0.55	0.25	0.14	0.09
	30.3	6.11	1.49	0.55	0.25	0.15	0.10
B ₂ O ₃ –Tm ₂ O ₃	0	–	6.86	4.14	2.67	1.84	1.39
	8.7	4.68	2.00	1.20	0.74	0.49	0.33
	22.07	7.72	1.61	0.54	0.22	0.12	0.09
	30.3	5.42	1.13	0.49	0.24	0.15	0.10

Таблица 2. Температуры начала затвердевания натриевооборотных расплавов, содержащих 1 мас. % оксидов РЗЭ лантанидов

Система	T начала затвердевания (К) при содержании Na ₂ O мас. %			
	–	8.7	22.07	30.3
B ₂ O ₃ –Sm ₂ O ₃	1134	971	1015	1012
B ₂ O ₃ –Eu ₂ O ₃	1145	957	1022	1024
B ₂ O ₃ –Er ₂ O ₃	1151	984	1016	1017
B ₂ O ₃ –Tm ₂ O ₃	1050	972	1030	1015

В дальнейшем при плавлении добавляли Na₂CO₃ в количестве, необходимом для получения в расплаве концентрации 8.7, 22.07 и 30.3 мас. % Na₂O.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При плавлении оксида бора, при температурах свыше 843 К, происходит гидратирование расплавов B₂O₃–M₂O₃ гидроксильными группами, концентрация которых будет зависеть от времени нахождения B₂O₃ на воздухе и его степени измельчения. Даже нагрев до 1500 К не позволяет удалить значительную часть гидроксильных групп. Обезвоживание расплавленного B₂O₃ может быть выполнено только длительным вакуумированием.

Вязкость (η) расплавленного оксида бора при температуре 1550 К составляет 1.6 Па · с, а энергия активации вязкого течения (E_η) по экспериментальным данным – 62 кДж/моль. Введение 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ в чистый B₂O₃ незначительно изменяет величину η и энергию активации вязкого течения, а также сдвигает температуру начала затвердевания в область более высоких значений [15].

Вязкость боратных расплавов, содержащих 1 мас. % оксида РЗЭ, составляет 1.39–2.37 Па · с при температуре 1550 К (табл. 1, рис. 1). С ростом содержания Na₂O до 8.7 мас. % значения η снижаются до 0.32–0.59 Па · с. С увеличением содержания Na₂O до 22.07 мас. % вязкость принимает значения 0.07–0.09 Па · с. Добавки до 30.3 мас. % изменяют величину η , которая составляет 0.06–0.10 Па · с. Введение в расплавы оксида натрия вызывает изменение температуры начала затвердевания (табл. 2). По срав-

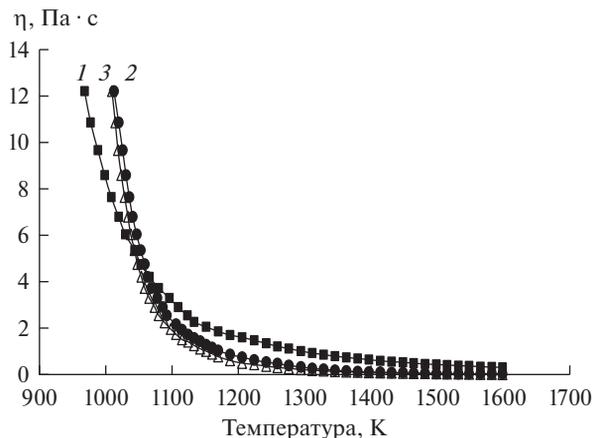


Рис. 1. Температурные зависимости вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % Sm_2O_3 , при различном содержании оксида натрия: 1 – 8.7, 2 – 22.07 и 3 – 30.3 мас. % Na_2O .

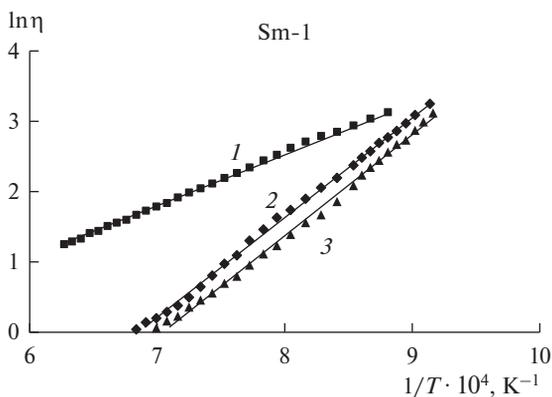


Рис. 2. Зависимости логарифма вязкости натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % Sm_2O_3 от обратной температуры при различном содержании оксида натрия: 1 – 8.7, 2 – 22.07 и 3 – 30.3 мас. % Na_2O .

нению с безнатриевыми расплавами наблюдается снижение температуры затвердевания натриевоборатных систем приблизительно на 120–150 К.

На логарифмических зависимостях вязкости от обратной температуры для исследованных расплавов установлены высоко- и низкотемпературные участки с различной энергией активации вязкого течения (E_η). Для высокотемпературных участков прямые параллельны (рис. 2), что говорит о близкой энергии активации вязкого течения (табл. 3).

При добавках 8.7 мас. % Na_2O в данных расплавах E_η составляет 61–70 кДж/моль для высокотемпературных участков и 76–97 кДж/моль для низкотемпературных участков (табл. 3). Рост концентрации Na_2O до 22.07–30.3 мас. % повышает энергию активации вязкого течения почти в 2 раза: до 93–117 кДж/моль на высокотемпературном участке и до 140–180 кДж/моль на низкотемпературном.

Данные на низкотемпературном участке можно объяснить распадом крупных полиборатных групп (таких, как тетраборатные) и их преобразованием в более простые группировки. В этом температурном интервале изменяется структура среднего порядка. На высокотемпературном участке наряду с продолжающимся процессом разруше-

Таблица 3. Энергии активации вязкого течения натриевоборатных расплавов, содержащих 1 мас. % механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидов

Состав	Энергии активации, кДж/моль		
	8.7 мас. % Na ₂ O	22.07 мас. % Na ₂ O	30.3 мас. % Na ₂ O
B ₂ O ₃ –Sm ₂ O ₃	61.6*; 93.1**	114.7; 181.1	99.7; 157.5
B ₂ O ₃ –Eu ₂ O ₃	67.6; 97.4	93.0; 139.8	102.5; 149.4
B ₂ O ₃ –Er ₂ O ₃	63.8; 75.9	117.3; 169.0	129.7; 166.4
B ₂ O ₃ –Tm ₂ O ₃	70.6; 96.6	89.7; 151.5	72.0; 189.4

* E_{η} – в высокотемпературной области, ** E_{η} – в низкотемпературной области.

ния крупных группировок (включая борксольные кольца) происходит перестройка структуры ближнего порядка, т.е. преобразование тетраэдров $B\bar{O}_{4/2}$ (где \bar{O} – мостиковый кислород) в метаборатные треугольники $B\bar{O}_{3/2}O^{-}$ [15].

Вязкость изученных расплавов определяется характером трансформации базовых и надструктурных единиц в зависимости от состава [15–18]. Изменения в строении расплавов, как в зависимости от состава, так и от температуры, меняют характер межчастичных взаимодействий, которые определяют величину η для расплава.

В боратных расплавах с содержанием 8.7 мас. % Na₂O с ростом температуры наблюдается распад борксольных колец [15–17]. Они преобразуются в неупорядоченную сетку из треугольников $B\bar{O}_3$. Происходит также распад колец групп, собранных из тетраэдров $B\bar{O}_4^{-}$, в метаборатные единицы. Координационное число ионов РЗЭ при этом увеличивается до 8, растет доля ионных связей.

С ростом температуры в изученных расплавах, содержащих 22.07 мас. % Na₂O, тетраборатные группировки трансформируются в борксольные кольца и метаборатные треугольники.

В расплавах с содержанием Na₂O 30.3 мас. % борксольные кольца практически отсутствуют. Основными базовыми единицами являются диборатные и ди-триборатные группировки [15–17]. В этой области составов происходит разрушение мостиковых связей в кольцевых группировках и образование метаборатных групп $B\bar{O}_2O^{-}$. Также начинает возрастать координационное число катионов-модификаторов: ионов РЗЭ и ионов натрия. Происходит увеличение числа ионных связей, что вызывает снижение вязкости. Повышение температуры способствует ускорению этих процессов.

Увеличение концентрации оксида натрия в боратном расплаве увеличивает число ионных связей, а повышение температуры разрушает крупные полиборатные группировки, переводя их в более простые фрагменты. Эти изменения структуры ближнего и среднего порядка снижают вязкость боратных расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что введение оксида натрия в боратные расплавы, содержащие 1 мас. % механоактивированных оксидов лантанидов значительно снижает вязкость расплавов и температуру начала затвердевания.

Рост концентрации оксида натрия повышает энергию активации вязкого течения как для низко-, так и для высокотемпературных участков логарифмических зависимостей вязкости.

Закономерности изменения величин вязкости от состава и температуры объяснены с позиций изменения структуры расплава.

Работа выполнена в рамках Госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ye N., Zhang Y., Chen W. et al. Growth of nonlinear optical crystal $Y_{0.57}La_{0.72}Sc_{2.71}(BO_3)_4$ // *J. Cryst. Growth*. 2006. **292**. № 2. P. 464–467.
2. Светлякова Т.Н., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. Исследование фазообразования в системе $BaB_2O_4-NaBO_2-MBO_3$ ($M = Sc, La, Y$) и новый ортоборат $ScBaNa(BO_3)_2$ // *ЖНХ*. 2011. **56**. № 1. С. 117–121.
3. Li W., Huang L., Zhang G. et al. Growth and characterization of nonlinear optical crystal $Lu_{0.66}La_{0.95}Sc_{2.39}(BO_3)_4$ // *J. Cryst. Growth*. 2007. **307**. № 2. P. 405–409.
4. Федорова М.В., Кононова Н.Г., Кох А.Е. и др. Выращивание кристаллов MBO_3 ($M = La, Y, Sc$) и $LaSc_3(BO_3)_4$ из растворов-расплавов системы $LiBO_2-LiF$ // *Неорганические материалы*. 2013. **49**. № 5. С. 505–510.
5. Руденко В.В. Выращивание кристаллов MBO_3 ($M = In, Lu, Sc$) из раствора-расплава системы $B_2O_3-PbO-PbF_2$ // *Неорганические материалы*. 1998. **34**. № 12. С. 1483–1485.
6. Masayuki M., Hiromasa Y., Osamu O. Production of silicon-containing GaAs single crystal / Patent. № 649898 (Japan). МПКС30 В29/42. 1989.
7. Mackenzie J.D. The viscosity, molar volume and electrical conductivity of liquid boron trioxide // *J. physical chemistry*. 1956. **52**. № 11. P. 1564–1568.
8. Napolitano A. Viscosity and Density of Boron Trioxide. // *J. American Ceramic Society*. 1965. **48**. № 12. P. 613–616.
9. Eppler R.A. Viscosity of molten B_2O_3 // *J. American Ceramic Society*. 1966. **49**. № 12. P. 679–680.
10. Мусихин В.И., Пастухов Э.А., Денисов В.М. и др. Вязкость расплавов в системах на основе оксида бора // *Расплавы*. 1992. № 3. С. 40–45.
11. Пастухов Э.А., Истомин С.А., Хохряков А.А. и др. Влияние оксидов самария, тербия и диспрозия на физико-химические свойства оксида бора // *Расплавы*. 1996. № 3. С. 52–57.
12. Истомин С.А., Рябов В.В., Пастухов Э.А. и др. Влияние механохимической обработки исходных смесей на физико-химические свойства боросиликатных расплавов // *Расплавы*. 2008. № 3. С. 3–9.
13. Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В. и др. Влияние механоактивации оксидов РЗМ на вязкость боратных расплавов // *Расплавы*. 2011. № 4. С. 11–16.
14. Истомин С.А., Хохряков А.А., Рябов В.В. и др. Влияние механоактивированных оксидов РЗЭ лантанидной группы на вязкость боратных расплавов // *Расплавы*. 2014. № 5. С. 69–77.
15. Рябов В.В., Истомин С.А., Хохряков А.А. и др. Вязкость натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ // *Расплавы*. 2015. № 2. С. 35–39.
16. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С. и др. Электронные спектры расплавленных смесей $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$ ($Re = Sm, Eu$) // *Расплавы*. 2017. № 6. С. 538–549.
17. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург–Миасс: УрО РАН, 2009. 174 с.
18. Mitsury K., Yu M., Seiji K. Temperature dependence of elastic properties in alkali borate binary glasses // *J. Molecular Structure*. 2011. **993**. № 1–3. P. 155–159.

VISCOSITY OF SODIUM-BORATE MELTS CONTAINING MECHANOACTIVE OXIDES SAMARIUM, EUROPIA, ERBIA AND THULIUM

A. V. Ivanov¹, V. V. Ryabov¹

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

Using a vibrational viscometer, the viscosity values (η) of sodium-borate melts containing 1 wt % mechanically activated lanthanide oxides (Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3) in the temperature range of 950–1650 K. The laws of viscosity changes in temperature and composition are established, the temperatures of the onset of solidification of the studied melts are determined. The dependences of the logarithm of viscosity on the inverse temperature revealed high and low temperature regions with different activation energies of the viscous flow. The patterns of viscosity change are explained in terms of changes in the structure of the melt.

Keywords: viscosity, melt, boron oxide, rare earth oxides, sodium oxide, mechanical activation, melt structure

REFERENCES

1. Ye N., Zhang Y., Chen W. et al. Growth of nonlinear optical crystal $Y_{0.57}La_{0.72}Sc_{2.71}(BO_3)_4$ // *J. Cryst. Growth*. 2006. **292**. № 2. P. 464–467.
2. Svetlyakova T.N., Kononov N.G., Koch A.E. et al. Issledovaniye fazoobrazovaniya v sisteme $BaB_2O_4-NaBO_2-MBO_3$ ($M = Sc, La, Y$) i novoy orthoborat $ScBaNa(BO_3)_2$ [Investigation of phase formation in $BaB_2O_4-NaBO_2-MBO_3$ system ($M = Sc, La, Y$) and new orthoborat $ScBaNa(BO_3)_2$] // *JNH*. 2011. **56**. № 1. P. 117–121. (In Russian).
3. Li W., Huang L., Zhang G. et al. Growth and characterization of nonlinear optical crystal $Lu_{0.66}La_{0.95}Sc_{2.39}(BO_3)_4$ // *J. Cryst. Growth*. 2007. **307**. № 2. P. 405–409.
4. Fedorova M.V., Kononova N.G., Koch A.E. et al. Vyrashchivaniye kristallov MBO_3 ($M = La, Y, Sc$) i $LaSc_3(BO_3)_4$ iz rastvorov-raspлавov sistemy $LiBO_2-LiF$ [Growing crystals MBO_3 ($M = La, Y, Sc$) and from solutions-melts of system $LiBO_2-LiF$] // *Neorganicheskiye materialy*. 2013. **49**. № 5. P. 505–510. (In Russian).
5. Rudenko V.V. Virashchivaniye kristallov MBO_3 ($M = In, Lu, Sc$) iz rastvora-raspлавa sistemy $B_2O_3-PbO-PbF_2$ [Growing crystals MBO_3 ($M = In, Lu, Sc$) from solution-melt system $B_2O_3-PbO-PbF_2$] // *Neorganicheskiye materialy*. 1998. **34**. № 12. P. 1483–1485. (In Russian).
6. Masayuki M., Hiromasa Y., Osamu O. Production of silicon-containing GaAs single crystal / Patent. № 649898 (Japan). МПКС30 В29/42. 1989.
7. Mackenzie J.D. The viscosity, molar volume and electrical conductivity of liquid boron trioxide // *J. physical chemistry*. 1956. **52**. № 11. P. 1564–1568.
8. Napolitano A. Viscosity and Density of Boron Trioxide. // *J. American Ceramic Society*. 1965. **48**. № 12. P. 613–616.
9. Eppler R.A. Viscosity of molten B_2O_3 // *J. American Ceramic Society*. 1966. **49**. № 12. P. 679–80.
10. Musikhin V.I., Pastukhov E.A., Denisov V.M. et al. Vyazkost' rasplavov v sistemakh na osnove oksida bora [Viscosity of melt containing boron oxide] // *Rasplavy*. 1992. № 3. P. 40–45. (In Russian).
11. Pastukhov E.A., Istomin S.A., Khokhryakov A.A. et al. Vliyaniye oksidov samariya, terbiya i disproziya na fiziko-khimicheskiye svoystva oksida bora [Effect of samarium, terbium and dysprosium oxides on the physicochemical properties of boron oxide] // *Rasplavy*. 1996. № 3. P. 52–57. (In Russian).
12. Istomin S.A., Ryabov V.V., Pastukhov E.A. et al. Vliyaniye mekhanokhimicheskoy obrabotki iskhodnykh smesey na fiziko-khimicheskiye svoystva borosilikatnykh rasplavov [Effect of mechanic chemical treatment of initial mixtures to physicochemical properties of boron-silicate melts] // *Rasplavy*. 2008. № 3. P. 3–9. (In Russian).
13. Istomin S.A., Ivanov A.V., Ryabov V.V. et al. Vliyaniye mekhanooaktivatsii oksidov RZM na vyazkos' boratnykh rasplavov [Effect of REM oxides mechanical activation on the viscosity of borate melts] // *Rasplavy*. 2011. № 4. P. 11–16. (In Russian).
14. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ryabov V.V. et al. Vliyaniye mekhanooaktivirovannykh oksidov RZM lantanidnoy gruppy na vyazkost' boratnykh rasplavov [The effect of lanthanide group rare earth oxides activated mechanically on viscosity of borate melts] // *Rasplavy*. 2014. № 5. P. 69–77. (In Russian).
15. Ryabov V.V., Istomin S.A., Khokhryakov A.A. et al. Vyazkost' natriyevoboratnykh rasplavov, soderszhayshchikh mekhanooaktivirovannyye dobavki oksidov RZE [Viscosity of sodiumborate melts containing mechanically activated additions of REE oxides] // *Rasplavy*. 2015. № 2. P. 35–39. (In Russian).
16. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Payvin A.S., Istomin S.A. Elektronnyye spektry rasplavlennyykh smesey $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$ ($Re = Sm, Eu$) [Electronic spectra of $xNa_2O-(100-x)B_2O_3-Re_2O_3$ ($Re = Sm, Eu$) molten mixtures.] // *Rasplavy*. 2017. № 6. C. 538–549. (In Russian).
17. Osipov A.A., Osipova L.M., Bykov V.N. Spektroskopiya i struktura shchelochnoboratnykh stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of alkaliborate glasses and melts]. Yekaterinburg–Miass: UrO RAN, 2009.
18. Mitsury K., Yu M., Seiji K. Temperature dependence of elastic properties in alkali borate binary glasses // *J. Molecular Structure*. 2011. **993**. № 1–3. P. 155–159.

УДК 541.135.4

**ИМПЕДАНС СЕРЕБРЯНОГО ЭЛЕКТРОДА,
ОБРАТИМОГО ПО НЕОСНОВНЫМ НОСИТЕЛЯМ,
В СУЛЬФАТНОМ ТВЕРДОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ ИЛИ В ИОННОМ РАСПЛАВЕ
В ГАЛЬВАНОДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ**

© 2020 г. Р. М. Гусейнов^а, *, Р. А. Раджабов^а, **, У. М. Магомедова^а

^аДагестанский государственный педагогический университет, Махачкала, Россия

*e-mail: rizvanguseynov@mail.ru

**e-mail: radjab67@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

После доработки 19.11.2019 г.

Принята к публикации 15.01.2020 г.

Целью настоящего исследования является изучение поведения серебряного электрода, обратимого по неосновным носителям, в сульфатном твердом электролите или в соответствующем ионном расплаве в гальванодинамическом режиме. В настоящей работе применяется метод преобразования Лапласа закона Ома о взаимодействии между током, потенциалом и комплексным сопротивлением (импедансом), получившем в электрохимии и электротехнике название метода операционного импеданса. Кроме метода операторного импеданса в настоящей работе нами применяется эквивалентная электрическая схема серебряного электрода, обратимого по кислороду и по неосновным носителям заряда (в качестве которых рассматриваются ионы кислорода). Возможность применения при исследовании релаксационных процессов в твердых электролитах эквивалентных электрических схем была показано еще в 1973 году американским электрохимиком Армстронгом [9, 10]. Получено аналитическое выражение зависимости потенциала межфазной границы электрод–твердый электролит или соответствующий ионный расплав от времени в гальванодинамическом режиме функционирования электрохимической ячейки. Графоаналитическим путем установлено, что гальванодинамическая кривая зависимости межфазного потенциала от времени подчиняется экспоненциальной функции. В настоящей работе показано также, что отличие серебряного электрода в сульфатных электролитах от классической эквивалентной электрической схемы Эршлера–Рэндлса заключается в том, что при очень малых концентрациях ионов серебра серебряный электрод выполняет еще одну функцию, а именно, кислородную функцию.

Ключевые слова: операционный импеданс, серебряный электрод, неосновные носители тока, гальванодинамический режим

DOI: 10.31857/S0235010620040040

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физико-химических свойств твердых электролитов и соответствующих ионных расплавов имеет двоякое назначение. С одной стороны, интерес к твердым электролитам и ионным расплавам объясняется возможностью их практического применения в электрохимических преобразователях энергии и информации: химических источниках энергии (ХИТ), электролитических конденсаторах и в других хемотронных устройствах. С другой стороны, изучение явлений ионного переноса в рассматриваемых объектах способствует развитию теории строения жидкого состояния,

для которого пока не существует общепринятой теории, несмотря на существующие многочисленные модельные приближения.

Анализ механизма и кинетики электрохимических реакций на границе электрод-электролит также способствует раскрытию теории строения двойного электрического слоя в ионных расплавах и твердых электролитах. Анализ физико-химических явлений на границе раздела твердая фаза–жидкая фаза способствует раскрытию специфических особенностей строения как той, так и другой фазы.

Что же касается сульфатных твердых электролитов и их ионных расплавов, то они также не являются исключением из вышеизложенного и могут найти применение во всех перечисленных выше направлениях.

В отличие от ионных расплавов в твердых электролитах различают два сорта ионов – основные и неосновные. В качестве основных ионов в твердых электролитах рассматривают наиболее подвижные ионы (ионы проводимости), концентрация которых достаточно велика по сравнению с неосновными ионами. В качестве же неосновных ионов в твердых электролитах рассматривают дефекты кристаллической решетки, менее подвижные и концентрация которых сравнительно мала по сравнению с основными ионами.

Что же касается серебряного электрода, то в отличие от золотого электрода, он может быть обратим как по отношению к основным ионам сульфатного твердого электролита (т.е. ионам лития и натрия, а также ионам самого серебра), так и по отношению к дефектам кристаллической решетки, т.е. ионам кислорода и к самому кислороду. Другими словами, мы имеем дело с кислородной функцией серебряного электрода.

Известно [1–3], что поведение импеданса обратимого по основным ионам серебряного электрода в сульфатных твердых электролитах, а также в соответствующих им ионных расплавах с добавками сульфата серебра подчиняется классической эквивалентной электрической схеме Эршлера–Рэндлса [4, 5]. Однако при очень низких концентрациях ионов серебра наблюдаются существенные отклонения от эквивалентной электрической схемы Эршлера–Рэндлса. Более того, не выполняется также уравнение Нернста для потенциала металлического (серебряного) электрода. Причиной подобного поведения является обратимость серебряного электрода по отношению к двум сортам электрохимически активных частиц: ионам серебра и ионам кислорода. Для изучения природы этих эффектов в работах [1–3] авторы попытались исследовать поведение серебряного электрода в сульфатных твердых электролитах $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ и в соответствующих им ионных расплавах, не содержащих ионов Ag^+ . Оказалось, что частотную зависимость импеданса в этих случаях удовлетворяет схема цепи переменного тока, изображенная на рис. 1. Такая схема может соответствовать реакции разряда-ионизации кислорода



Структурные элементы на рис. 1: R_3 – сопротивление твердого электролита или ионного расплава; C_1 – емкость двойного электрического слоя, связанная с разрядом-ионизацией кислорода; C_2 – емкость двойного электрического слоя, связанная с адсорбцией кислорода; W_2 – диффузионная постоянная Варбурга, связанная с диффузией ионов O^{2-} ; W_3 – диффузионная постоянная Варбурга, связанная с диффузией нейтрального кислорода.

Вклад анионов кислорода в зарядение двойного электрического слоя C_1 может быть связан с их движением по границам зерен и дислокациям [1–3]. Величина емкости C_1 ($\text{мкФ}/\text{см}^2$) возрастает с ростом температуры и в твердом сульфатном электролите. Что же касается эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, то она одинаково применима как в случае твердых электролитов, так и в случае соответствующих ионных расплавов. В случае расплава изменяются только численные

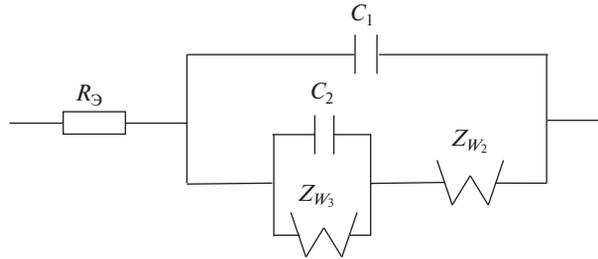


Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема ячейки, содержащей серебряный электрод, обратимый по кислороду, в сульфатных твердых электролитах и в соответствующих им ионных расплавах.

значения этих параметров. В частности, возрастает значение емкости C_1 , что связано, по-видимому, с формированием поверхностного заряда в двух монослоях в случае ионного расплава. Идея формирования двойного электрического слоя в двух монослоях принадлежит Чеботину и Соловьевой [6], которые внесли существенный вклад в теорию электродных процессов, как в ионных расплавах, так и в твердых электролитах [11–15].

Основным источником образования ионов кислорода в сульфатных электролитах авторы работы [1] связывают с термическим разложением сульфатов при их очистке, обезвоживании и плавлении, а также с термическим разложением примесей оксидов тяжелых металлов. Для проверки гипотезы справедливости кислородной функции серебряного электрода авторы [2, 3] проводили измерения импеданса границы $\text{Ag}|\text{Li}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ при добавлении к электролиту ионов Ca^{2+} в виде CaO . Добавление CaO оказывает на емкость C_1 сравнительно небольшое влияние, но уменьшает как W_2 , так и W_3 . В присутствии оксида кальция, по-видимому, повышается растворимость кислорода в твердом электролите [1]. Более того, оба диффузионных импеданса W_2 и W_3 сохраняются и после расплавления солей.

В настоящей же работе мы попытаемся проанализировать поведение серебряного электрода, обратимого по неосновным носителям, в сульфатном твердом электролите и в соответствующем ионном расплаве в гальванодинамическом режиме.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Гальванодинамический режим

Для относительно больших времен, т.е. для времен больших, чем постоянная ячейки, которая равна

$$R_{\text{Э}}(C_1 + C_2) = 0.5 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 (99 + 464) \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2 = 0.28 \text{ мс},$$

операторный импеданс (импеданс, преобразованный по Лапласу) эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, может быть представлен в виде соотношения

$$Z(p) = \frac{pC_2}{1 + \sqrt{pC_2W_3}} + \frac{W_2}{\sqrt{p}} = \frac{p\sqrt{pC_2} + W_2(1 + \sqrt{pC_2W_3})}{\sqrt{p}(1 + \sqrt{pC_2W_3})}. \quad (2)$$

Разделим все члены в выражении (1) на множитель $C_2 \cdot W_3$, и тогда оно упрощается до вида (3)

$$Z(p) = \frac{p\sqrt{pa} + b + c\sqrt{p}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{p})}, \quad (3)$$

где $a = C_2/C_2 \cdot W_3 = 1/W_3$; $b = W_2/C_2 \cdot W_3$; $c = C_2W_2W_3/C_2W_3 = W_2$; $k = 1/C_2W_3$.

В гальванодинамическом режиме (в методе линейной развертки тока) $I(t) = I_0 + \vartheta t$ (где I_0 – первоначальное значение тока, а ϑ – скорость линейной развертки тока) при условии $I_0 = 0$ оператор Лапласа от функции $I(t)$ равен $I(p) = \vartheta/p^2$. Поскольку $E(p) = I(p) \cdot Z(p)$, то для операторного потенциала получим соотношение

$$E(p) = \frac{\vartheta}{p^2} \left[\frac{ap\sqrt{p} + b + c\sqrt{p}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{p})} \right]. \quad (4)$$

Выражение (4) как дробно-рациональное может быть разложено на сумму простейших дробей

$$E(p) = \frac{\vartheta}{p^2} \left[\frac{ap\sqrt{p} + b + c\sqrt{p}}{\sqrt{p}(k + \sqrt{p})} \right] = \frac{d_1}{p^2} + \frac{d_2}{p} + \frac{d_3}{\sqrt{p}} + \frac{d_4}{k + \sqrt{p}}. \quad (5)$$

Для вычисления пока неизвестных коэффициентов d_1 , d_2 , d_3 и d_4 приведем соотношение (5) к виду (6)

$$E(p) = \frac{d_1(k + \sqrt{p}) + d_2p(k + \sqrt{p}) + d_3p\sqrt{p}(k + \sqrt{p}) + d_4p^2}{p^2(k + \sqrt{p})}. \quad (6)$$

Путем приравнивания коэффициентов при одинаковых степенях p в выражениях (5) и (6) слева и справа получим следующие уравнения [7]:

$$\left. \begin{aligned} d_1k &= \vartheta b \\ d_2 + d_3k &= a\vartheta \\ d_4 + d_3 &= 0 \end{aligned} \right\}. \quad (7)$$

Из системы уравнений (7) найдем значения коэффициентов d_1 , d_2 , d_3 и d_4 в виде соотношений (8)

$$d_1 = \vartheta b/k, \quad d_2 = a\vartheta - d_3k, \quad d_3 = -d_4. \quad (8)$$

С помощью таблиц обратного преобразования Лапласа [8] для потенциала межфазной границы электрод–твердый электролит или ионный расплав получим следующее соотношение

$$E(t) = d_1t + d_2 + \frac{d_3}{\sqrt{\pi t}} + d_4 \left[\frac{1}{\sqrt{\pi t}} - k \exp(k^2t) \operatorname{erfc}(kt^{1/2}) \right]. \quad (9)$$

Так как согласно соотношению (7) $d_4 + d_3 = 0$, то соотношение (9) значительно упрощается до выражения (10)

$$E(t) = d_1t + d_2 + d_4k \exp(k^2t) \operatorname{erfc}(kt^{1/2}). \quad (10)$$

После подстановки в выражение (10) значений коэффициентов d_1 , d_2 и d_4 выражение для межфазного потенциала принимает вид

$$E(t) = 0.165 \cdot 10^{-3} \cdot t + 10.25 \cdot 10^{-4} + 0.165 \cdot 10^{-3} \cdot 6.21 \exp(38.57 \cdot t) \operatorname{erfc}(6.21 \cdot t^{1/2}). \quad (11)$$

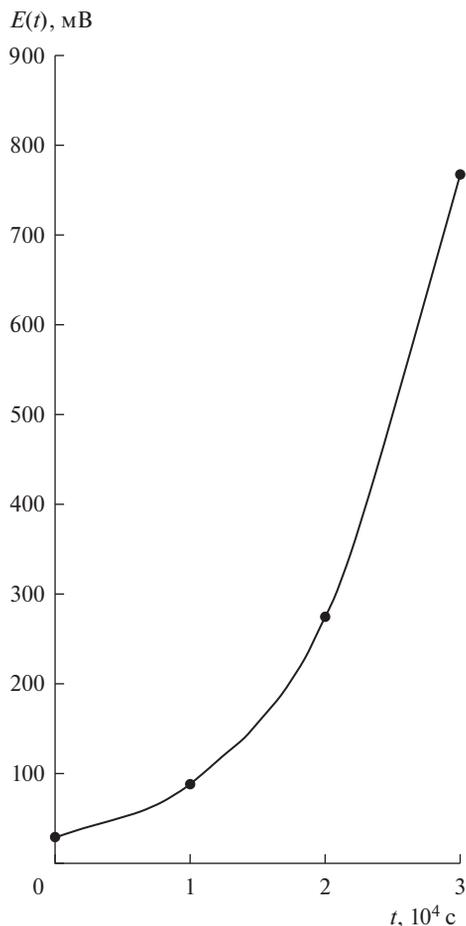


Рис. 2. График зависимости межфазного потенциала от времени функционирования ячейки в соответствии с соотношением (11).

Значения параметров a, b, c, k, d_1 вычислены при следующих величинах элементов эквивалентной электрической схемы, изображенной на рис. 1, которые были заимствованы из работы [1] и полученных методом переменного тока импеданса:

$$C_2 = 464 \cdot 10^{-6} \text{ Ф/см}^2, \quad W_2 = 33 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}, \quad W_3 = 347 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1/2}.$$

Что касается значения коэффициента d_4 или d_3 (так как $d_3 = -d_4$), то поскольку математическая связь между этими коэффициентами и параметрами эквивалентной электрической схемы в явном виде отсутствует, то за величину коэффициента d_3 нами для расчетов условно принято то же самое значение, что и для значения $d_1 = 0.165 \cdot 10^{-3}$, вычисленное из соотношения (8).

На рис. 2 построен график зависимости межфазного потенциала от времени функционирования ячейки в соответствии с соотношением (11).

Основной вклад в величину межфазного потенциала $E(t)$ вносит третий член в соотношении (11), содержащий сочетание экспоненты и функции, дополнительной к функции ошибок (или дополнительным интегралом вероятностей), т.е. $\operatorname{erfc}(6.21 \cdot t^{1/2})$.

В целом, как следует из рис. 2, зависимость межфазного потенциала от времени носит экспоненциальный характер.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Графоаналитическим путем установлено, что временная зависимость потенциала межфазной границы серебряного электрода, обратимого относительно неосновных носителей тока в сульфатных твердых электролитах и в соответствующих им ионных расплавах, в гальванодинамическом режиме имеет характер экспоненты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
2. Леонова Л.С., Гусейнов Р.М., Укше Е.А. Электродные процессы в сульфатных твердых электролитах // Электрохимия. 1975. **11**. С. 340–344.
3. Гусейнов Р.М., Леонова Л.С., Укше Е.А. Электрохимическое поведение системы $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$ в твердом электролите $0.8\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot 0.2\text{Na}_2\text{SO}_4$ // Электрохимия. 1975. **11**. С. 1594–1597.
4. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А. Электрохимия твердых электролитов. Монография. Palmarium Academic Publishing, Германия, 2018.
5. Гусейнов Р.М., Раджабов Р.А., Бахмуджадиева З.Н. Граница блокированный электрод–твердый электролит в различных режимах. Palmarium Academic Publishing, Германия. 2016.
6. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М. Электродные реакции в твердых электролитах // Электрохимия. 1968. **4**. № 7. С. 858–862.
7. Деч Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа. М.: Наука. 1965.
8. М. Абрамовиц, И. Стиган. Справочник по специальным функциям. М.: Наука. 1979.
9. Armstrong R.D., Mason R. // J. Electroanalytical Chem. 1973. **41**. P. 231–241.
10. Armstrong R.D. // Ibid. 1974. **52**. № 3. P. 413–419.
11. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1969. № 13. С. 90–102.
12. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М., Ремез И.Д. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1969. № 13. С. 1189–1197.
13. Чеботин В.Н., Соловьева Л.М., Ремез И.Д. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1969. № 13. С. 1198–1204.
14. Чеботин В.Н. // Труды Института электрохимии УНЦ АН СССР. 1977. **13**. № 12. С. 1829–1832.
15. Соловьева Л.М., Чеботин В.Н. // Электродные реакции в твердых электролитах. Свердловск: УрО АН СССР. 1990. С. 19–24.
16. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978.
17. Чеботин В.Н., Мурыгин И.В. // Высокотемпературная электрохимия: электролиты, кинетика. Свердловск: УЕЦ АН СССР. 1986. С. 104–122.
18. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Химия, 1989.
19. Chebotin V.N., Remez I.D., Solovieva L.M., Karpachev S.V. // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 10. P. 1381–1388.
20. Remez I.D., Chebotin V.N. // Ibid. P. 1389–1397.

THE IMPEDANCE OF SILVER ELECTRODE REVERSIBLE ON THE NOBASIC CHARGE CARRIERS IN THE SULPHATE SOLID ELECTROLYTE OR IONIC MELT IN THE GALVANODYNAMIC REJIME

R. M. Guseynov¹, R. A. Radjabov¹, U. M. Magomedova¹

¹Dagestan State Pedagogical University, Makhachkala, Russia

The aim of this study is to study the behavior of a silver electrode reversible over minority carriers in a sulfate solid electrolyte or in the corresponding ionic melt in the galvanodynam-

ic mode. In this work, we apply the Laplace transform method of Ohm's law on the interaction between current, potential and complex resistance (impedance), which is called operational impedance method in electrochemistry and electrical engineering. In addition to the operator impedance method, in this work we use an equivalent electric circuit of a silver electrode that is reversible with respect to oxygen and minority charge carriers (which are considered oxygen ions). The possibility of using equivalent electrical circuits in the study of relaxation processes in solid electrolytes was shown back in 1973 by the American electrochemist Armstrong [9, 10]. An analytical expression is obtained for the time dependence of the potential of the electrode–solid electrolyte interface or the corresponding ionic melt in the galvanodynamic mode of operation of the electrochemical cell. It was established by a graphoanalytical method that the galvanodynamic curve of the interphase potential versus time obeys an exponential function. In the present work, it was also shown that the difference between the silver electrode in sulfate electrolytes and the classical equivalent Ersler-Randles electric circuit is that, at very low concentrations of silver ions, the silver electrode performs another function, namely, the oxygen function.

Keywords: operational impedance, silver electrode, minority current carriers, galvanodynamic mode

REFERENCES

1. Ukshe Ye.A., Bukun N.G. Tverdye elektrolity [Solid electrolytes]. M.: Nauka, 1977. [In Russian].
2. Leonova L.S., Guseynov R.M., Ukshe Ye.A. Elektroodnyye protsessy v sul'fatnykh tverdykh elektrolitakh [Electrode processes in sulfate solid electrolytes] // *Elektrokhimiya*. 1975. **11**. P. 340–344. [In Russian].
3. Guseynov R.M., Leonova L.S., Ukshe Ye.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye sistemy Ag/Ag₂SO₄ v tverdom elektrolite 0.8Li₂SO₄ · 0.2Na₂SO₄ [Electrochemical behavior of the Ag/Ag₂SO₄ system in a solid electrolyte 0.8Li₂SO₄ · 0.2Na₂SO₄] // *Elektrokhimiya*. 1975. **11**. P. 1594–1597. [In Russian].
4. Guseynov R.M., Radzhabov R.A. Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov [Electrochemistry of solid electrolytes]. Monografiya. Palmarium Academic Publishing, Germaniya, 2018. [In Russian].
5. Guseynov R.M., Radzhabov R.A., Bakhmudkadiyeva Z.N. Granitsa blokirovannyy elektrod – tverdyy elektrolit v razlichnykh rezhimakh [The boundary of the blocked electrode is a solid electrolyte in various modes]. Palmarium Academic Publishing, Germaniya, 2016. [In Russian].
6. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M. Elektroodnyye reaktsii v tverdykh elektrolitakh [Electrode reactions in solid electrolytes] // *Elektrokhimiya*. 1968. **4**. № 7. P. 858–862. [In Russian].
7. Dech G. Rukovodstvo k prakticheskomu primeniyu preobrazovaniya Laplasya [Guide to the practical application of the Laplace transform]. M.: Nauka. 1965. [In Russian].
8. M. Abramovits, I. Stigan. Spravochnik po spetsial'nym funktsiyam [Reference for special functions]. M.: Nauka. 1979. [In Russian].
9. Armstrong R.D., Mason R. // *J. Electroanalytical Chem.* 1973. **41**. P. 231–241.
10. Armstrong R.D. // *Ibid.* 1974. **52**. № 3. P. 413–419.
11. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1969. № 13. P. 90–102. [In Russian].
12. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M., Remez I.D. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1969. № 13. P. 1189–1197.
13. Chebotin V.N., Solov'yeva L.M., Remez I.D. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1969. № 13. P. 1198–1204.
14. Chebotin V.N. // *Trudy Instituta elektrokhemii UNTS AN SSSR*. 1977. **13**. № 12. P. 1829–1832. [In Russian].
15. Solov'yeva L.M., Chebotin V.N. // *Elektroodnyye reaktsii v tverdykh elektrolitakh*. Sverdlovsk: UrO AN SSSR. 1990. P. 19–24. [In Russian].
16. Chebotin V.N., Perfil'yev M.V. Elektrokhimiya tverdykh elektrolitov. M.: Khimiya, 1978. [In Russian].
17. Chebotin V.N., Murygin I.V. // *Vysokotemperaturnaya elektrokhemiya: elektrolity, kinetika*. Sverdlovsk: UYETS AN SSSR. 1986. P. 104–122. [In Russian].
18. Chebotin V.N. Khimicheskaya diffuziya v tverdykh telakh [Chemical diffusion in solids]. M.: Chemistry, 1989. [In Russian].
19. Chebotin V.N., Remez I.D., Solovieva L.M., Karpachev S.V. // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 10. P. 1381–1388.
20. Remez I.D., Chebotin V.N. // *Ibid.* P. 1389–1397.

УДК 541.135

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ
В РАСПЛАВАХ КАРБОНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ
ПОД ИЗБЫТОЧНЫМ ДАВЛЕНИЕМ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

© 2020 г. Х. Б. Кушхов^{а, *}, М. Н. Лигидова^а, Ж. З. Али^а, А. А. Хотов^а,
М. Р. Тленкопачев^а, Р. Х. Карацуква^а

^аФГБОУ ВО Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, Россия

*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Поступила в редакцию 19.02.2020 г.

После доработки 15.03.2020 г.

Принята к публикации 20.03.2020 г.

Установлены закономерности электрохимического поведения расплавов смеси карбонатов щелочных металлов $K_2CO_3-Na_2CO_3$ и $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ на платиновом и золотом электродах в атмосфере воздуха и диоксида углерода под избыточным давлением до $10 \cdot 10^5$ Па. Особенности вольтамперных зависимостей расплавов карбонатов щелочных металлов объяснены с учетом кислотно-основных равновесий с участием карбонат-иона $CO_3^{2-} \leftrightarrow CO_2 + O^{2-}$. Показано, что в эвтектическом расплаве $K_2CO_3-Na_2CO_3$ карбонат-ион устойчив, т.е. катионы Na^+ и K^+ обладают слабо выраженными оксокислотными свойствами, и не проявляет электрохимическую активность до потенциалов разряда катионов щелочных металлов. В этих условиях электровосстановление CO_3^{2-} происходит совместно с катионами K^+ и Na^+ , или имеет место вторичное восстановление карбонат-иона выделяющимся щелочным металлом. Добавление карбоната лития, содержащего катион с большей поляризующей силой (большей оксокислотностью), в расплав $K_2CO_3-Na_2CO_3$ смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO_2 и влияет на электрохимическое поведение карбонатных расплавов, приводя к появлению катодной волны восстановления CO_2 до элементарного углерода. Создание избыточного давления диоксида углерода над расплавом смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3$, $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ до $10 \cdot 10^5$ Па приводит к насыщению расплавов диоксидом углерода, а поляризация платинового и золотого электродов в этих системах – к восстановлению CO_2 до элементарного углерода. Показано, что продукт гальваностатического электролиза в широком интервале плотностей тока $0.25-2.0$ А/см² эквимольной смеси $Na_2CO_3-Li_2CO_3$ и эвтектической смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$ при температуре 873 К состоит из фаз графита, фуллеренов C_{60} и C_{70} , углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: расплавы карбонатов щелочных металлов, электровосстановление, электролиз, кислотно-основные равновесия, избыточное давление CO_2 , электроосаждение наноструктур углерода

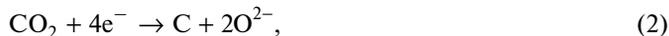
DOI: 10.31857/S0235010620040064

ВВЕДЕНИЕ

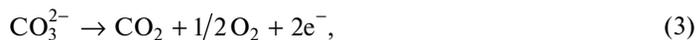
Расплавы карбонатов щелочных металлов обладают целым рядом привлекательных свойств, таких как высокая электропроводность, химическая и термическая устойчивость, низкое давление паров, минимальные риски для человека и окружающей среды [1]. Этим обусловлен интерес к данным расплавленным средам при разработке новых экологически дружелюбных технологий в различных отраслях современной науки и техники, в частности, в электрогенерирующих устройствах, сенсорах, генераторах синтез газа и т.д. Применительно к высокотемпературной электрохимии, электрохимической энергетике, расплавленные карбонатные электролиты представляют особый интерес. Расплавы карбонатов также могут быть использованы для улавливания CO_2 благодаря высокой скорости растворения. В расплавах карбонатов может быть утилизирован CO_2 с помощью процесса электролиза.

Так авторы [2] впервые подтвердили возможность выделения углерода из смесей расплавленных карбонатов и галогенидов щелочных металлов при 1123 К. В последующих работах других авторов [3–5] был подтвержден факт электровыделения углерода из расплавов карбонатов при температуре ниже 873 К.

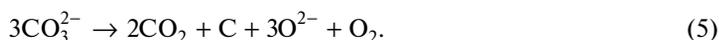
Систематические исследования электролиза и электродных процессов с участием карбонатов были проведены Ю.К. Делимарским с сотр. [6–10]. В работах [7, 8] было установлено, что при электролизе эквимольной смеси карбонатов лития и калия при температуре 853–873 К единственным катодным продуктом является порошкообразный графит с высоким выходом по току около 100%. Электродные процессы, протекающие при электролизе расплавленных карбонатов были исследованы в работах [7, 9] снятием вольтамперных характеристик и анализом продуктов электролиза. Катодный процесс, по мнению авторов, можно выразить следующими реакциями:



а анодные процессы:



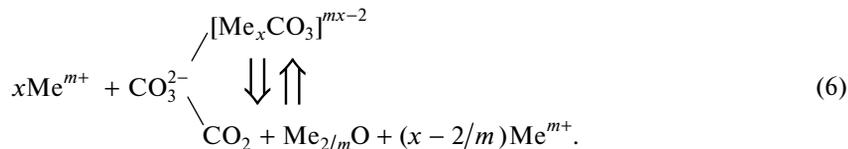
Соотношение параллельных процессов (3) и (4) определяется плотностью анодного тока. Суммарная реакция имеет вид:



Возможность протекания реакций (1) и (5), по мнению авторов, подтверждается тем, что при электролизе чистого расплава K_2CO_3 углерод не выделяется. Наоборот, если расплав K_2CO_3 насытить диоксидом углерода, то наблюдается катодное выделение углерода [8–10]. Этими же авторами исследован электролиз расплавленных хлоридов и карбонатов щелочных металлов под давлением углекислого газа, и при прохождении тока через такие расплавы протекают электродные реакции (2) и (4). Суммарная реакция заключается в электролитическом разложении углекислого газа на углерод и кислород.

В работах [11–19] было установлено, что электровосстановление карбонатов и выход углерода по току зависит от кислотно-основных свойств расплавленных электролитов, соответствующих равновесию (1). Относительно механизма выделения углерода из карбонат-иона существуют различные точки зрения. По мнению авторов работы [20] в эвтектике FLiNaK при 1023 К карбонат-ион разлагается по реакции (1).

Эта точка зрения согласуется с результатами изучения расплавов $\text{FLiNaK}-\text{M}_2\text{CO}_3$ методом КР-спектроскопии [21, 22], согласно которым при температурах выше 823 К карбонат-ион становится неустойчивым. В работе [23] на основе квантово-химических расчетов предложена общая схема образования электрохимически активных частиц при электровосстановлении CO_3^{2-} , которую можно представить следующим образом:



Направление реакции, по которой будет смещаться равновесие (6), определяется концентрацией и поляризующей силой катиона металла Me^{m+} .

В работе [24] обнаружен двухстадийный механизм восстановления при электровыделении углерода из карбонат-иона в галогенидно-оксидных расплавах:



Авторами [25] изучено электровосстановление CO_2 , растворенного в эквимольной расплавленной смеси $\text{KCl}-\text{NaCl}$ при температурах 973–1073 К в интервале избыточного давления газа над расплавом $(1.0-15.0) \cdot 10^5$ Па. Показано, что электродный процесс контролируется как стадией переноса заряда, так и стадией диффузионной доставки. Определена растворимость CO_2 под избыточным давлением и показана справедливость закона Генри в указанном интервале давлений. Позже авторами [26–29] проведены исследования по восстановлению CO_2 , но его конкретный механизм восстановления в расплавленном карбонате не установлен полностью. Было высказано предположение, что CO_2 можно восстановить непрямым методом за счет восстановления карбонатов и регенерацией адсорбцией CO_2 [30–32]. Другие авторы изучали прямое восстановление CO_2 до CO через радикал $\text{CO}_2^{\cdot-}$ [33].

Ревен и др. [34] изучали восстановление CO_2 в $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ (62 : 38 мол. %) в температурном диапазоне 884–1073 К с помощью линейной развертки потенциала и хроноамперометрии. Анализ и вычисления из уравнения Коттрелла предполагали одноэлектронный перенос с диффузионно-контролируемым механизмом:



Суммарная реакция:



По результатам исследования методом циклической вольтамперометрии, проведенного авторами [35] было выявлено два феномена происходящих на вольтамперных кривых при потенциалах -1.2 и -0.88 В относительно Ag/Ag^+ . Авторами [35] были предложены следующие два механизма восстановления CO_2 :

Первый механизм:



Второй механизм описывается уравнениями (9) и (10).

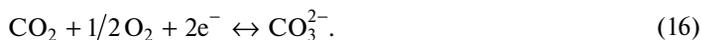
Таким образом, к настоящему времени проведен определенный объем исследований по электрохимическому поведению карбонатных расплавов. Предложен ряд реакционных схем по электровосстановлению диоксида углерода. Остается неясным вопрос об электровосстановлении CO_2 растворенного при избыточном давлении в карбонатном расплаве. Нет определенности по вопросу возможности протекания многоэлектронных реакций в одну многоэлектронную стадию переноса заряда. Практически не изучены характеристики получающихся продуктов электролиза: состав, морфология, микроструктура, размеры, удельная поверхность порошков углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование электрохимического поведения карбонатных расплавов под избыточным давлением CO_2 осуществляли в трехэлектродной ячейке из специальной нержавеющей стали, которая позволяла проводить измерения при температуре 1173 К и избыточном давлении газа до $20 \cdot 10^{-5}$ Па [25]. Наиболее приемлемым электродом сравнения для расплавленной карбонатной системы является платиновый или золотой электрод, погруженный в исследуемый расплав, находящийся в воздушной атмосфере. На этом электроде устанавливается равновесие:



При создании атмосферы диоксида углерода над карбонатным расплавом функция такого электрода может изменяться и перейти в кислородно-карбонатный электрод, на котором устанавливается равновесие.



Обратимость такого электрода обоснована в работах [34, 36]. Однако, “электродом сравнения” он может быть назван условно, так как его потенциал зависит от избыточного давления углекислоты над расплавом. Изменение функции электрода сравнения при постоянном повышении давления CO_2 в системе оценивали по потенциалу выделения щелочного металла (разряд фонового электролита), считая его потенциал независимым от состава газовой атмосферы. В качестве рабочих электродов применяли платину, золото в виде проволоки диаметром 0.5 мм, глубина погружения в расплав – 10–15 мм. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см³. В качестве электролитов, с целью снижения температуры, были выбраны эвтектические смеси: $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$; $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. Для их приготовления использовали химически чистые карбонаты калия, натрия и лития. Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре 200°C в течение 5 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 4 ч при температуре 400°C. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе LabStar (Германия). Для создания рабочей температуры 873–1173 К применяли печь сопротивления шахтного типа, нагревательным элементом в которой использовали силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1, используя хромель-алюмелевую термопару (точность поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$). Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013 (Голландия) согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для электролиза применяли источник тока БП-5А.

Для определения фазового, элементного, гранулометрического состава, микроструктуры катодных осадков использовали рентгеновский дифрактометр D2 Phazer (Брюкер, Германия), рентгенофлуоресцентный спектрометр Спектроскан МАКС GV

(Спектрон, Санкт-Петербург), лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analisette – 22 Nano Tecplus (Германия), сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMN (TESCAN, Чехия) с системой для рентгеновского микроанализа X-Max (Oxford, Великобритания). Удельную поверхность порошков определяли с помощью многоточечного метода БЭТ на оборудовании Soft Sorbi-2 ver 1.0 при низкотемпературной адсорбции азота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1а представлены циклические вольтамперограммы расплава эвтектической смеси карбонатов калия и натрия на платиновом электроде относительно платино-кислородного электрода сравнения при температуре 1023 К. На рис. 1а (кривая 1) при потенциалах отрицательнее -1.9 В наблюдается подъем тока на вольтамперной зависимости, вызванный разложением расплава смеси карбонатов натрия и калия (происходит электровосстановление катионов натрия и калия до металла). При смещении потенциала еще в более отрицательную область ток резко возрастает, но предельного тока не достигается. Перед этим подъемом тока в области потенциалов $-1.8...-1.85$ В наблюдается предволна А. Появление волны А мы связываем с деполяризацией разряда ионов щелочных металлов на платиновом электроде с образованием интерметаллида. Предельный ток этой волны сплавообразования не столь высок по сравнению с другими волнами на рис. 1а и так не заметен. Если повысить чувствительность шкалы тока при съемке вольтамперограмм, волна А ярко проявляется (рис. 1б).

На анодной ветви наблюдаются волны растворения продукта катодного цикла (волна Б и В). Появление волны Б вызвано анодным растворением выделившихся при катодной поляризации щелочных металлов, а волна В – растворением щелочного металла из интерметаллида. При многократном циклировании потенциала рабочего платинового электрода форма катодной части циклической вольтамперограммы существенно не меняется, а анодные волны (Б и В) претерпевают изменения как по высоте, так и по потенциалам. Высота волны Б мало зависит от количества циклов измерения потенциала, но существенно зависит от потенциала возврата. Чем более отрицателен потенциал возврата, тем значительнее ток пика волны Б. Волна В также растет по высоте и одновременно смещается в положительную область с увеличением числа циклов и смещением потенциала возврата в более отрицательную область.

Создание избыточного давления диоксида углерода над расплавом смеси карбонатов калия и натрия приводит к появлению в области более положительных потенциалов $-1.65...-1.75$ В волны восстановления Г (рис. 1а, кривая 2) до потенциалов разложения расплавленной смеси карбонатов калия и натрия. На анодной ветви наблюдаются две волны Д и Е. С увеличением избыточного давления диоксида углерода высота катодной волны восстановления Г растет, а общая картина циклической вольтамперограммы сохраняется. Если поляризацию платинового электрода проводить до -2.0 В, то на анодной ветви появляется волна окисления щелочного металла Б. При избыточном давлении диоксида углерода (выше $7.0 \cdot 10^{-5}$ Па) потенциалы волн анодного растворения продукта катодной волны существенно смещаются в положительную область и уменьшается разность потенциалов пиков волн Д и Е.

На циклических вольтамперограммах, снятых на золотом электроде относительно кислородного электрода сравнения, наблюдаются две волны восстановления (волна А) при потенциалах $-1.1...-1.4$ В и (подъем тока волны В) при потенциалах отрицательнее -1.7 В (рис. 2, кривая 1). На анодной ветви при поляризации до -2.0 В также наблюдаются две волны электроокисления В и Д продуктов катодного цикла. При создании избыточного давления диоксида углерода над расплавом смеси карбонатов калия и натрия форма циклической вольтамперограммы на золотом электроде не изменяется. Однако имеет место смещение как катодных, так и анодных волн в положительную

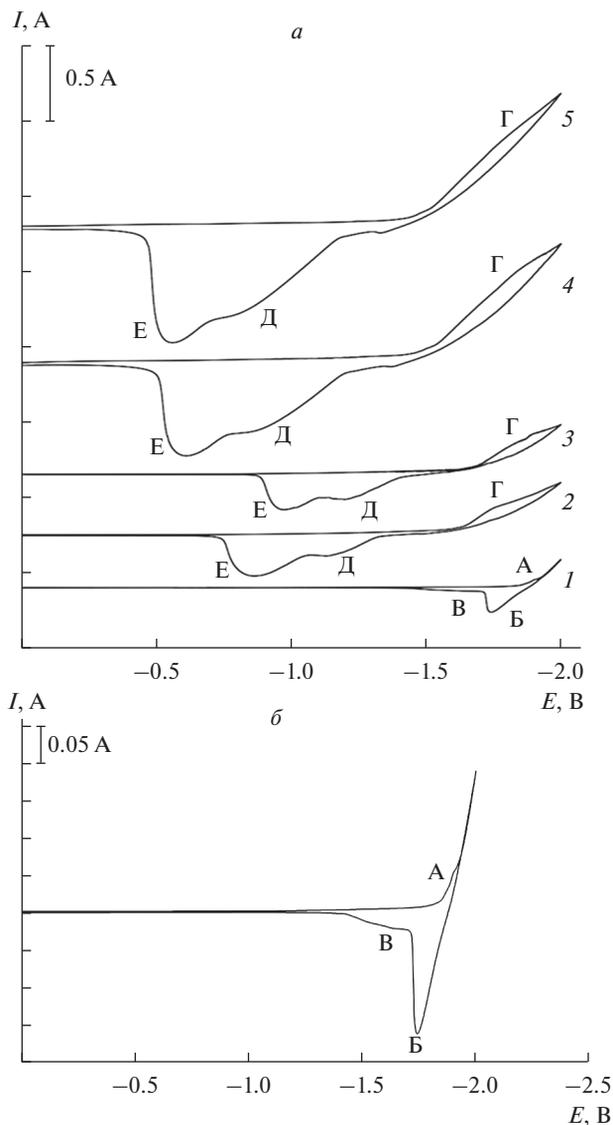


Рис. 1. Циклические вольт-амперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$: (а) при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 3.0; 3 – 5.0; 4 – 7.0; 5 – 10.0. Скорость поляризации, В/с: 1, 4, 5 – 0.2; 2, 3 – 0.05. (б) в атмосфере воздуха. Скорость поляризации, В/с: 0.2. $T = 1023$ К, рабочий электрод – Pt.

область на 50–70 мВ. Если катодную поляризацию золотого электрода проводить только до потенциалов завершения первой волны Б, то на анодной ветви наблюдается только одна волна окисления Д (рис. 3). При увеличении избыточного давления диоксида углерода, как и на платиновом электроде, наблюдается рост высоты волны А.

На рис. 4 представлены циклические вольтамперограммы снятые на платиновом электроде в эвтектическом расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащем 10.0 мол. % Li_2CO_3 . Введение карбоната лития в эвтектический расплав карбонатов калия и натрия приво-

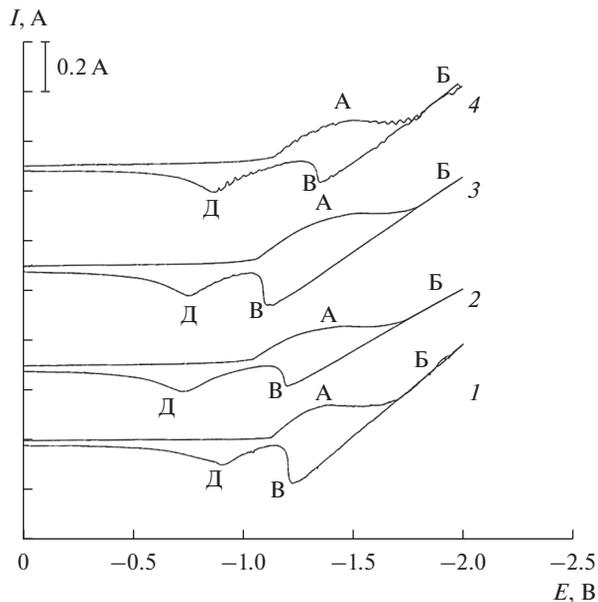


Рис. 2. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 1.0; 3 – 3.0; 4 – 7.0. Скорость поляризации – 0.2 В/с. $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au.

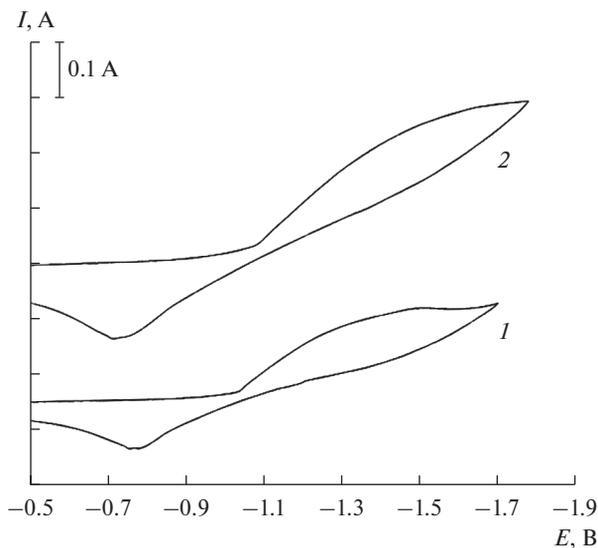


Рис. 3. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 1.0; 2 – 3.0. Скорость поляризации, В/с: 1 – 0.2; 2 – 3.0. $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au. Потенциал возврата (–1.7 В).

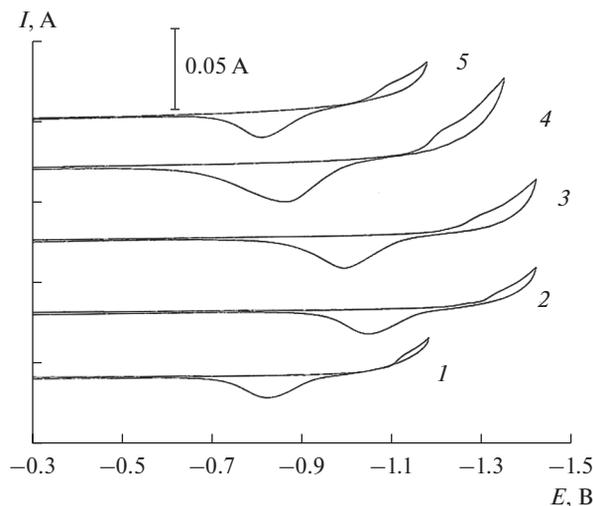


Рис. 4. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащего 10.0 мол. % Li_2CO_3 при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 1.0; 3 – 3.0; 4 – 5.0; 5 – 7.0. Скорость поляризации – 0.2 В/с, $T = 1023$ К, рабочий электрод – Pt.

дит к появлению волны восстановления при потенциалах $-1.1\text{...}-1.2$ В относительно платино-кислородного электрода сравнения и волны окисления продукта катодной волны при потенциалах $-0.8\text{...}-1.0$ В. Подача диоксида углерода под избыточным давлением над расплавом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (10.0 мол. %) не приводит к появлению других волн, а наблюдается только рост волны катодного восстановления и волны электроокисления продукта катодного процесса. Наблюдаемый скачок потенциала при подаче CO_2 под избыточным давлением (рис. 4, кривые 1 и 2) вызван изменением функции электрода сравнения от кислородного к карбонатному.

На рис. 5 представлены циклические вольтамперограммы эвтектического расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с содержанием 30.0 мол. % карбоната лития на золотом поляризуемом электроде в атмосфере воздуха. На вольтамперограммах до потенциалов разложения эвтектического расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ наблюдается только одна катодная волна восстановления $-1.25\text{...}-1.30$ В и одна анодная волна окисления $-1.2\text{...}-1.05$ В продукта катодного цикла. При подаче диоксида углерода под избыточным давлением ($3.0 \cdot 10^5$ Па) над расплавом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (30.0 мол. %) форма циклической вольтамперной кривой не меняется, однако волны восстановления смещаются в область потенциалов $-0.9\text{...}-0.95$ В. На анодной ветви циклической вольтамперограммы также наблюдается одна волна окисления продукта катодного цикла. Повышение избыточного давления диоксида углерода над расплавленной смесью $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (30.0 мол. %) до $10 \cdot 10^5$ Па не приводит к изменению общей картины вольтамперных зависимостей, кроме роста высот волн восстановления и окисления. Если поляризацию электрода в расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ (30.0 мол. %) проводить до потенциалов $-1.7\text{...}-2.0$ В, как в атмосфере воздуха, так и атмосфере диоксида углерода под избыточным давлением, то на анодной ветви в области более положительных потенциалов $-0.1\text{...}-0.35$ В наблюдается волна окисления (рис. 6). Причем потенциал

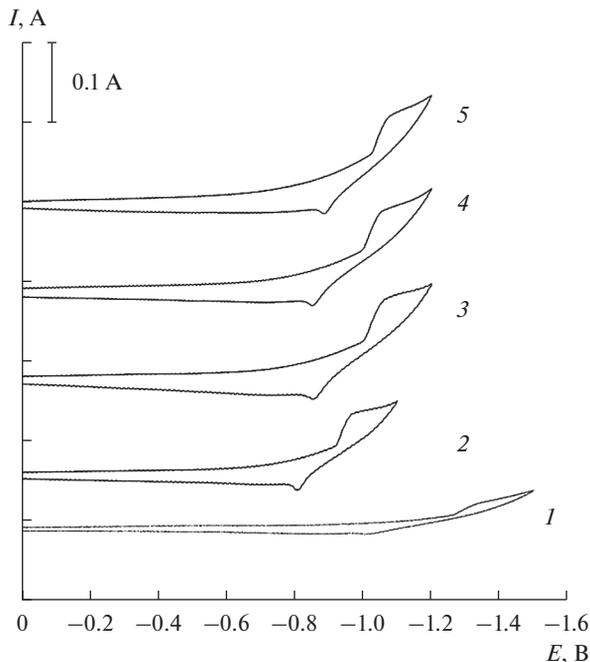


Рис. 5. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащего 30.0 мол. % Li_2CO_3 при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 3.0; 3 – 5.0; 4 – 7.0; 5 – 10.0. Скорость поляризации – 0.1 В/с, $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au.

этой волны зависит от значений потенциалов возврата циклической вольтамперной зависимости. Чем отрицательнее значение потенциала возврата, тем волна окисления находится в более положительной области потенциалов.

Наблюдаемые особенности вольтамперных зависимостей расплавов карбонатов щелочных металлов под избыточным давлением диоксида углерода мы объясняем на основе кислотно-основных равновесий, которые имеют место в исследуемых карбонатных расплавленных системах. В расплавленных смесях карбонатов калия и натрия, содержащих слабо поляризующие катионы (K^+ , Na^+), карбонат-ион устойчив и кислотно-основное равновесие (1) смещено в сторону CO_3^{2-} . В этой расплавленной системе карбонат-ион не проявляет электрохимическую активность на платиновом электроде до потенциалов -1.75 В. Выделение углерода при потенциалах отрицательнее -1.75 В может происходить совместно с выделением щелочного металла или вторичным восстановлением карбонат-иона щелочным металлом. Наблюдаемые волны анодного растворения продукта катодного цикла связаны с растворением щелочного металла (волна Б) и интерметаллида платины с щелочным металлом (волна В). Волна С, появляющаяся при более положительных потенциалах при подаче CO_2 над расплавом под избыточным давлением, связана с восстановлением растворенного в расплаве CO_2 до элементарного углерода. Волнам Д и Е отвечают процессы анодного растворения углерода до СО и CO_2 соответственно. Соотношение высот волн окисления углерода до

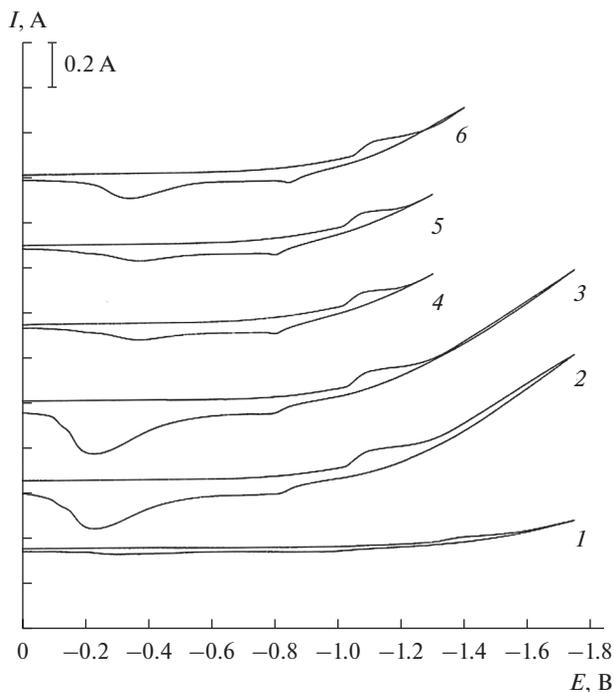


Рис. 6. Циклические вольтамперные зависимости эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ содержащего 30.0 мол. % Li_2CO_3 при различных значениях избыточного давления диоксида углерода над расплавом. $P_{\text{CO}_2} \cdot 10^{-5}$ Па: 1 – 0; 2 – 5.0; 3 – 7.0; 4 – 7.0; 5 – 7.0; 6 – 10.0. Скорость поляризации – 0.2 В/с, $T = 1023$ К, рабочий электрод – Au. Потенциал возврата, В: 1, 2, 3 – –1.75; 4, 5 – –1.3; 6 – –1.4.

CO и CO_2 зависит от величины избыточного давления CO_2 над расплавом и значения потенциала возврата в катодной ветви.

Электрохимическое поведение расплава смеси карбонатов калия и натрия на золотом электроде отличается от их поведения на платиновом электроде. На золотом электроде расплавленная смесь $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ проявляет электрохимическую активность при значительно положительных потенциалах –1.1 В (рис. 2, волна А). На катодной ветви при потенциалах отрицательнее –1.75 В, также как и на платиновом электроде, начинается разложение карбонатного расплава с выделением щелочного металла, и подъем тока (волна Б). На анодной ветви наблюдается волна растворения щелочного металла (волна В) и волна Д растворения продукта волны восстановления А. Создание избыточного давления диоксида углерода не приводит к изменению характера циклических вольтамперных зависимостей. Повышение избыточного давления CO_2 приводит к увеличению высоты волны А, на которой происходит восстановление диоксида углерода до элементарного углерода. Если проводить поляризацию катода до потенциалов завершения волны А, то на анодной ветви наблюдается только одна волна окисления продукта катодного восстановления (углерода до CO_2). Соотношение токов пика катодного и анодного процессов (i_p^k/i_p^{al}) и существенное различие по-

Таблица 1. Качественный фазовый состав порошков углерода, полученных электролизом эквивалентного расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. $T = 873$ К. Продолжительность электролиза 1 час

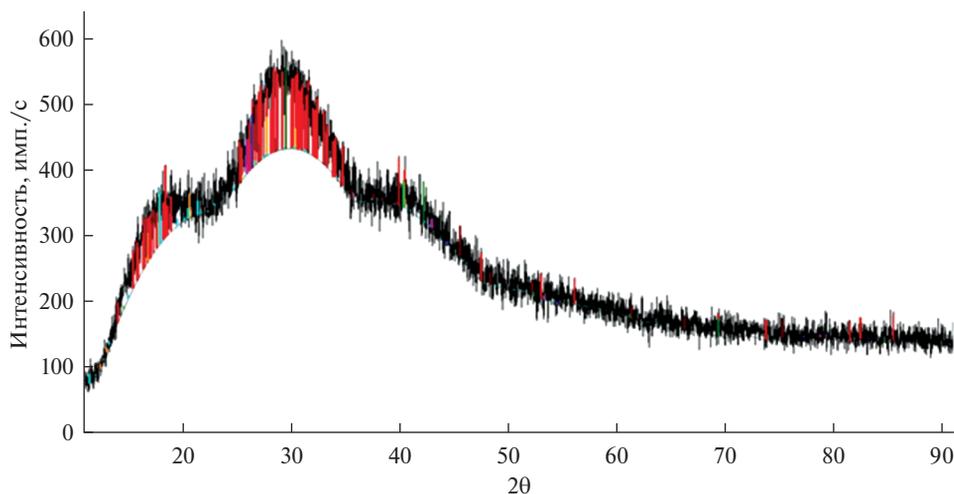
Плотность катодного тока, A/cm^2	0.25	0.5	1.0	2.0
Качественный фазовый состав порошков углерода	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки	графит, фуллерены C_{60} , C_{70} ; углеродные нанотрубки

тенциалов пиков ($\varphi_p^k - \varphi_p^a > 0.5$ В) свидетельствует о необратимом характере процесса электровосстановления диоксида углерода.

Добавление в карбонатный расплав более поляризующего катиона лития смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO_2 и влияет на электрохимическое поведение карбонатных расплавов. Как видно на рис. 5, добавление 30.0 мол. % Li_2CO_3 приводит к появлению волны восстановления CO_2 до элементарного углерода при потенциалах $-1.1\dots-1.2$ В. Следует отметить, что циклические вольтамперограммы на платиновом электроде расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ под избыточным давлением схожи с таковыми в расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ в атмосфере воздуха. Создание избыточного давления CO_2 над расплавом $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ не приводит к появлению других волн на вольтамперных зависимостях, наблюдается только рост единственной волны восстановления диоксида углерода. На золотом электроде наблюдается аналогичная картина изменений вольтамперных зависимостей расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$.

Таким образом, в карбонатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы (K^+ , Na^+) карбонат-ион на платиновом электроде не проявляет электрохимическую активность до потенциалов выделения щелочных металлов. В этих условиях, имеет место вторичное восстановление карбонат-иона выделившимся щелочным металлом. Создание избыточного давления диоксида углерода приводит к восстановлению растворенного в расплаве CO_2 до элементарного углерода. На золотом электроде происходит каталитическое разложение карбонат-иона с образованием CO_2 и его последующее восстановление до углерода при значительно положительных областях потенциалов. Введение в карбонатный расплав сильнополяризующего катиона лития смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO_2 и последующее восстановление до элементарного углерода.

Принимая во внимание результаты вольтамперных измерений, нами было проведено электроосаждение углерода из карбонатных расплавов при температуре 873°C в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока $0.25\text{--}2.0$ A/cm^2 . В качестве катода использовали никелевый прутки диаметром 3.0 мм, площадью $2.0\text{--}2.5$ cm^2 , а в качестве анода – стеклоуглеродный тигель. Электролиз осуществляли в эквивалентной смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$. Продолжительность электролиза 60 мин. В процессе электролиза катодный продукт осаждался на никелевом катоде в виде “груши”. После окончания электролиза катодный осадок отмывали от электролита в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 423 К и взвешивали. На рис. 7 и в табл. 1 представлены результаты рентгенофазового анализа катодного осадка, полученного электролизом расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ в интервале плотностей тока $0.25\text{--}2.0$ A/cm^2 . На рентгенограммах катодных



Соединение	Формула	У-масштаб, %	I/I _c DB	d x by	Длина волны	Система
Основной образец		100		1.000	1.54060	
Графит – 2H	C	49.2174	7.78	1.000	1.54060	Гексагональная
Углерод	C ₆₀	23.2961		1.000	1.54060	Кубическая
Углерод	C	57.1846		1.000	1.54060	
Углеродные нанотрубки	C	32.0271		1.000	1.54060	Гексагональная
Углерод	C ₇₀	46.9601		1.000	1.54060	Ромбическая по оси H
Углерод	C ₈	74.8326	1.09	1.000	1.54060	Кубическая
Фуллерен	C ₆₀	49.6540	1.13	1.000	1.54060	Ромбическая

Пространственная группа	a	b	c	Z	Объем	Плотность	F(N)
363/mmc (194)	2.4704		6.7244	4	35.54	2.160	F10 = 18.5(0.0420, 13)
P (0)	12.08			4	1762.79	3.000	F4 = 1.8(0.0880, 25)
					0.00		
	2.43		6.87	4	35.13	2.271	F5 = 11.3(0.0400, 11)
R-3m (204)	9.92		26.51	3	2259.25	1.800	F9 = 5.7(0.0880, 18)
Im-3 (204)	4.28			2	78.40	4.070	F13 = 999.9(0.0001, 13)
Pnnm (58)	14.475	9.842	9.092	2	1319.57	1.814	F30 = 999.9(0.000, 33)

Рис. 7. Рентгенофазовый анализ образца катодного осадка, полученного электролизом эквимольного расплава Na₂CO₃–Li₂CO₃ при плотности тока 1.0 А/см². T = 873 К. Продолжительность электролиза 60 мин.

осадков присутствуют характеристические линии фаз графита, фуллеренов C₆₀; C₇₀, углеродных нанотрубок.

Проведенный элементный анализ синтезированных образцов (рис. 8) показал наличие углерода, кислорода и следы Al, Na, Cl. При этом содержание углерода выше 85 мас. %. Содержание кислорода достаточно высокое (более 10 мас. %). Кислород в порошках содержится, по-видимому, в сорбированном состоянии из-за развитой поверхности образцов углерода. На рис. 9 также представлена цветная карта распределение элементов в синтезированных порошках углерода. Проведенные измерения удельной поверхности порошков низкотемпературной адсорбции азота показали, что

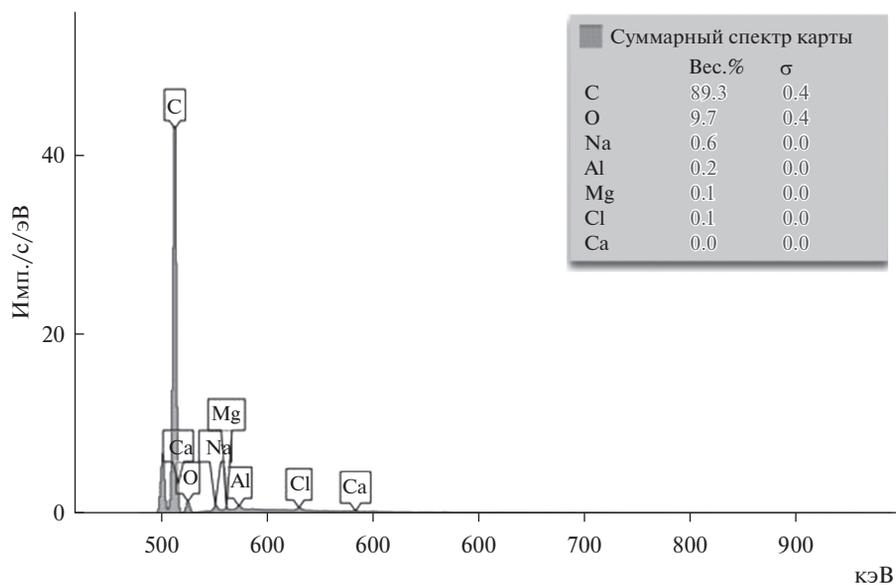


Рис. 8. Результаты элементного анализа образцов катодного осадка, полученного электролизом эквимольного расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ при плотности тока 1.5 A/cm^2 . $T = 873 \text{ K}$. Продолжительность электролиза 60 мин.

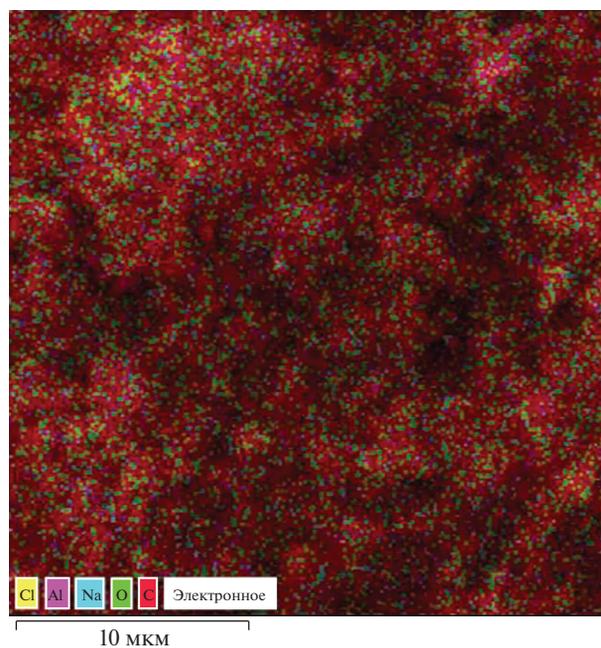


Рис. 9. Цветная карта распределения элементов в образце катодного осадка, полученного электролизом эквимольного расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ при плотности тока 1.5 A/cm^2 . $T = 873 \text{ K}$. Продолжительность электролиза 60 мин.

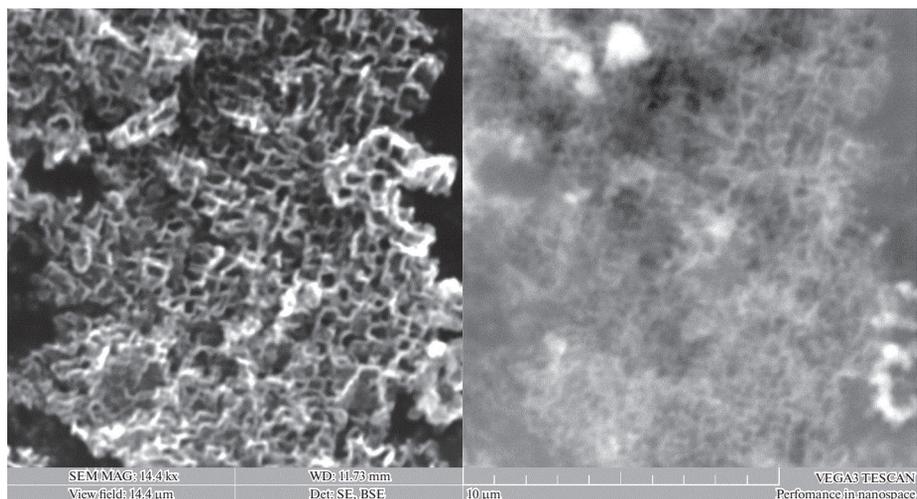


Рис. 10. Микрофотографии порошков образца катодного осадка, полученного при электролизе расплава $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ при плотности тока 0.5 A/cm^2 . $T = 873 \text{ K}$. Продолжительность электролиза 60 мин.

удельная поверхность синтезированных порошков изменяется от 80.0 до $130 \text{ м}^2/\text{г}$, в зависимости от плотности катодного тока. На микрофотографиях синтезированных углеродных порошков, полученных с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис. 10) видно, что образцы содержат искривленные нанотрубки углерода диаметром до 20 нм и длиной до нескольких мкм.

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности электрохимического поведения расплавов смесей карбонатов щелочных металлов $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ в атмосфере воздуха и диоксида углерода под избыточным давлением CO_2 до $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Показано, что в эвтектическом расплаве $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ карбонат-ион устойчив и не проявляет электрохимическую активность до потенциала разрядов щелочных металлов, а электровосстановление карбонат-иона происходит совместно с катионами K^+ и Na^+ или имеет место вторичное восстановление карбонат-иона щелочным металлом. Добавление в эвтектический расплав $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ карбоната лития, содержащего катион с большей поляризующей силой (большей оксокислотностью) смещает кислотно-основное равновесие $\text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{O}^{2-}$ в сторону образования более электрофильной частицы CO_2 и ее восстановления до элементарного углерода.

2. Создание над карбонатными расплавами $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3$ атмосферы газообразного CO_2 под избыточным давлением до $10 \cdot 10^5 \text{ Па}$ приводит к насыщению расплава диоксидом углерода, а поляризация платинового и золотого электродов в расплаве — к восстановлению CO_2 до элементарного углерода.

3. Проведена диагностика и характеристика полученных наноструктурированных порошков углерода (фазовый и элементный состав, размеры частиц, удельная поверхность, морфология, микроструктура).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 19-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fragini S., Masi A. Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part I. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. P. 18739–18740.
2. Andrieux I.-L., Weiss G. Carbon electrodeposition from molten chlorides // *Comptes rendus Acad. Sci Pares*. 1944. **219**. P. 551–555.
3. Dubois I., Buvet R. Carbon electrodeposition from molten carbonates // *Bull. Soc. Chim. France*. 1963. № 11. P. 2522–2527.
4. Janz G.J., Conte A., Neclenswandez E. Corrosion of platinum, gold, silver and refractories in molten carbonates // *Corrosion*. 1963. **19**. P. 292–294.
5. Ingre M.D., Janz G. Electrochemical studies in fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–786.
6. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Гриценко В. Ф. Катодное выделение углерода из расплавленных карбонатов // *Докл. АН СССР*. 1964. **166**. № 1. С. 650–653.
7. Делимарский Ю.К., Городынский А.В., Гриценко В.Ф. Изучение реакций происходящих при электролизе расплавленных карбонатов // *Укр. хим. журн*. 1965. **31**. № 2. С. 32–37.
8. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Гриценко В.Ф. Катодное выделение углерода из расплавов // *Докл. АН СССР*. 1968. **183**. № 6. С. 1332–1336.
9. Делимарский Ю.К., Гриценко В.Ф., Василенко В.А. Электролиз расплавленных карбонатов щелочных металлов // *Журн. прикл. химии*. 1969. **42**. № 1. С. 224–226.
10. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Электролиз хлоридных расплавов под избыточным давлением углекислоты // *Журн. прикл. химии*. 1970. **43**. № 12. С. 2634–2637.
11. Смирнов М.В., Циовкина Л.А., Олейникова В.А. Процессы на платиновом и никелевом катоде при электролизе карбонатных расплавов // *Труды института электрохимии УФ АН СССР*. 1965. № 6. С. 69–73.
12. Janz G.J., Conte A. Potentiostatic polarization studies in fused carbonates – II. Stainless steel // *Electrochim. Acta*. 1964. **9**. № 10. P. 1279–1287.
13. Ingram M.D., Boron B., Janz G.J. The electrolytic Deposition of carbon from fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1996. **41**. P. 1629–1639.
14. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrolysis of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ system // *Can. J. Chem.* 1966. **44**. № 18. P. 2119–2121.
15. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrochemical studies in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1967. **114**. № 6. P. 457–461.
16. Dubois I. Carbonate electroreduction in molten electrolysis // *Annal. Chem.* 1963. **10**. P. 120–126.
17. Ingre M.D., Janz G.J. The thermodynamics of corrosion in molten carbonates: application of E/p CO_2 diagrams // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–792.
18. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Значение кинетического процесса при электровосстановлении CO_3^{2-} в расплаве NaCl--KCl // *Электрохимия*. 1971. **7**. № 9. С. 1301–1304.
19. Делимарский Ю.К., Шаповал В.И., Василенко В.А. Хронопотенциометрическое изучение стадии разряда при электровосстановлении CO_3^{2-} // *Укр. хим. журн*. 1973. **39**. № 6. С. 616–619.
20. Deanhardt M.L., Stern K.H., Kende A. Thermal decomposition and reduction of carbonate ion in fluoride melts // *J. Electrochem. Soc.* 1986. **135**. P. 48–52.
21. Witing F.L., Mamahtov G., Begun G.M., Young I.P. Raman spectra of solute species in molten fluorides O_2^- , CrO_4^{2-} and CO_3^{2-} // *Inorg. Chim. Acta*. 1971. **5**. P. 260–262.
22. Stern K.H., Weise E.L., Physico-chemical study of $\text{FLiNaK--K}_2\text{CO}_3$ melt // *Nat. standart reference Data Service; National bureau of standarts*. 1969. № 30.
23. Соловьев В.В., Шаповал В.И. Квантово-химический расчет влияния трех основных факторов на процесс электровосстановления аниона // *Укр. хим. журн*. 1995. **61**. № 8. С. 100–106.
24. Ito I. Carbon film electrodeposition from melts // *The 1st West Pac. Electrochem. Symp. (WPES)*, Tokyo 1992. Abstr. P. 37–38.
25. Кушхов Х.Б., Шаповал В.И., Новоселова И.А. Электрохимическое поведение углекислого газа под избыточным давлением в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия // *Электрохимия*. 1987. **23**. № 7. С. 952–956.
26. Ijije H.V., Sun C., Chen G.Z. Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nano-powders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties // *Carbon*. 2014. **73**. P. 163.
27. Wu H., Li Z., Ji D., Liu Y., Li L., Yuan D., Zhang Z., Ren J., Lefler M., Wang B., Licht S. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbondioxide via electrolysis in molten carbonate salts // *Carbon*. 2016. **106**. P. 208.

28. Deng B., Chen Z., Gao M., Song Y., Zheng K., Tang Xiao I., Mao X., Wang D. Molten salt CO₂ capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition // *Faraday Discuss.* 2016. **190**. P. 241.
29. Ijije H.V., Lawrence R.C., Chen G.Z. Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications // *RSC Adv.* 2014. **4**. P. 35808.
30. Kaplan V., Wachtel E., Carlsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. P. 552.
31. Yin H., Mao X., Tang D., Xiao W., Xing L., Zhu H., Wang D., D.R. Capture and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis Sadoway // *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**. P. 1538.
32. Helmann M.M., Stainberg M., Green house gas carbon dioxide mitigation: science and technology. Lewis Boca Raton (Florida), 1999.
33. Peelen W.H.A., Hammes K., Wd I.H. Wit. CO₂ reduction in molten 62/38 mol. % Li/K carbonate mixture // *I. Electrochimical Acta.* 1997. **43**. № 7. P. 763–769.
34. Chery D., Albin V., Melendez-Ceballos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016.
35. Selman J.R., Maru H.C. *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum press, New York, 1981. **4**.
36. Lachance G.R., Traill R.J. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis // *Appl. Spectrosc.* 1966. **11**. P. 43–48.

ELECTROCHEMICAL PROCESSES IN ALKALI METAL CARBONATES MELTS UNDER EXCESSIVE PRESSURE OF CARBON DIOXIDE

**Kh. B. Kushkhov¹, M. N. Ligidova¹, J. Z. Ali¹, A. A. Khotov¹,
M. R. Tlenkopachev¹, R. Kh. Karatsukova¹**

¹*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekova”, Nalchik, Russia*

The regularities of the electrochemical behavior of melts of a mixture of alkali metal carbonates K₂CO₃–Na₂CO₃ and K₂CO₃–Na₂CO₃–Li₂CO₃ on platinum and gold electrodes in an atmosphere of air and carbon dioxide under an overpressure of up to 10 · 10⁵ Pa were established. The peculiarities of the current-voltage dependences of alkali metal carbonate melts are explained taking into account acid-base equilibria with the participation of the carbonate ion CO₃²⁻ ↔ CO₂ + O²⁻. It was shown that in the eutectic melt K₂CO₃–Na₂CO₃, the carbonate ion is stable, i.e. Na⁺ and K⁺ cations possess weakly pronounced oxoacidic properties and do not exhibit electrochemical activity up to the discharge potentials of alkali metal cations. Under these conditions, the electroreduction of CO₃²⁻ occurs together with Na⁺ and K⁺ cations, or a secondary reduction of the carbonate ion by the liberated alkali metal takes place. The addition of lithium carbonate containing a cation with a higher polarizing force (greater oxoacidity) to the K₂CO₃–Na₂CO₃ melt shifts the acid – base equilibrium toward the formation of CO₂ and affects the electrochemical behavior of carbonate melts, leading to the appearance of a cathodic wave of CO₂ reduction to elemental carbon. The creation of excess pressure of carbon dioxide over the melt of the K₂CO₃–Na₂CO₃ and K₂CO₃–Na₂CO₃–Li₂CO₃ mixture to 10 · 10⁵ Pa leads to saturation of the melts with carbon dioxide, and the polarization of the platinum and gold electrodes in these systems leads to the reduction of CO₂ to elemental carbon. It was shown that the product of galvanostatic electrolysis in a wide range of current densities of 0.25–2.0 A/cm² of the equimolar mixture Na₂CO₃–Li₂CO₃ and the eutectic mixture K₂CO₃–Na₂CO₃–Li₂CO₃ at a temperature of 873 K consists of graphite phases, C₆₀ and C₇₀ fullerenes, and carbon nanotubes.

Keywords: alkali metal carbonates melts, electroreduction, electrolysis, acid-base equilibria, CO₂ overpressure, electrodeposition of carbon nanostructures

REFERENCES

1. Fragini S., Masi A. Molten carbonates for advanced and sustainable energy applications: Part 1. Revisiting molten carbonate properties from a sustainable viewpoint // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. **41**. P. 18739–18740.
2. Andrieux I.-L., Weiss G. Carbon electrodeposition from molten chlorides // *Comptes rendus Acad. Sci Pares*. 1944. **219**. P. 551–555.
3. Dubois I., Buvet R. Carbon electrodeposition from molten carbonates // *Bull. Soc. Chim. France*. 1963. № 11. P. 2522–2527.
4. Janz G.J., Conte A., Neclenswandez E. Corrosion of platinum, gold, silver and refractories in molten carbonates // *Corrosion*. 1963. **19**. P. 292–294.
5. Ingrem M.D., Janz G. Electrochemical studies in fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–786.
6. Delimarskiy Yu.K., Gorodyskiy A.V., Gritsenko V.F. Katodnoye vydeleniye ugleroda iz rasplavlennykh karbonatov [Cathodic emission of carbon from molten carbonates] // *Dokl. AN SSSR*. 1964. **166**. № 1. P. 650–653. (In Russian).
7. Delimarskiy Yu.K., Gorodyskiy A.V., Gritsenko V.F. Izucheniye reaktsiy proiskhodyashchikh pri elektrolize rasplavlennykh karbonatov [Studying the reactions occurring during the electrolysis of molten carbonates] // *Ukr. khim. zhurn*. 1965. **31**. № 2. P. 32–37. (In Russian).
8. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Gritsenko V.F. Katodnoye vydeleniye ugleroda iz rasplavov [Cathodic carbon emission from melts] // *Dokl. AN SSSR*. 1968. **183**. № 6. P. 1332–1336. (In Russian).
9. Delimarskiy Yu.K., Gritsenko V.F., Vasilenko V.A. Elektroliz rasplavlennykh karbonatov shchelochnykh metallov [Electrolysis of molten alkali metal carbonates] // *Zhurn. prikl. khimii*. 1969. **42**. № 1. P. 224–226. (In Russian).
10. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Vasilenko V.A. Elektroliz khloridnykh rasplavov pod izbytochnym davleniyem uglekisloty [Electrolysis of chloride melts under excess pressure of carbon dioxide] // *Zhurn. prikl. khimii*. 1970. **43**. № 12. P. 2634–2637. (In Russian).
11. Smirnov M.V., Tsiiovkina L.A., Oleynikova V.A., Protsessy na platinovom i nikel'evom katode pri elektrolize karbonatnykh rasplavov [Processes on a platinum and nickel cathode during the electrolysis of carbonate melts] // *Trudy instituta elektrokhemii UF AN SSSR*. 1965. № 6. P. 69–73. (In Russian).
12. Janz G.J., Conte A. Potentiostatic polarization studies in fused carbonates – II. Stainless steel // *Electrochim. Acta*. 1964. **9**. № 10. P. 1279–1287.
13. Ingram M.D., Boron B., Janz G.J. The electrolytic Deposition of carbon from fused carbonates // *Electrochim. Acta*. 1996. **41**. P. 1629–1639.
14. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrolysis of $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ system // *Can. J. Chem*. 1966. **44**. № 18. P. 2119–2121.
15. Bartleet H.E., Jonson K.E. Electrochemical studies in molten $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ // *J. Electrochem. Soc.* 1967. **114**. № 6. P. 457–461.
16. Dubois I. Carbonate electroreduction in molten electrolysis // *Annal. Chem*. 1963. **10**. P. 120–126.
17. Ingrem M.D., Janz G.J. The thermodynamics of corrosion in molten carbonates: application of E/p CO_2 diagrams // *Electrochim. Acta*. 1965. **10**. P. 783–792.
18. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Vasilenko V.A. Znachenkiye kineticheskogo protsessa pri elektrosvosstanovlenii CO_3^{2-} v rasplave NaCl--KCl [Importance of the kinetic process during electroreduction of CO_3^{2-} in the NaCl--KCl melt] // *Elektrokhemiya*. 1971. **7**. № 9. P. 1301–1304. (In Russian).
19. Delimarskiy Yu.K., Shapoval V.I., Vasilenko V.A. Khronopotentsiometricheskoye izucheniye stadii razryada pri elektrosvosstanovlenii CO_3^{2-} [Chronopotentiometric study of the discharge stage during electroreduction of CO_3^{2-}] // *Ukr. khim. zhurn*. 1973. **39**. № 6. P. 616–619. (In Russian).
20. Deanhardt M.L., Stern K.H., Kende A. Thermal decomposition and reduction of carbonate ion in fluoride melts // *J. Electrochem. Soc.* 1986. **133**. P. 48–52.
21. Witing F.L., Mamahtov G., Begun G.M., Young I.P. Raman spectra of solute species in molten fluorides O_2^- , CrO_4^{2-} and CO_3^{2-} // *Inorg. Chim. Acta*. 1971. **5**. P. 260–262.
22. Stern K.H., Weise E.L., Physico-chemical study of $\text{FLiNaK--K}_2\text{CO}_3$ melt // *Nat. standart reference Data Service; National bureau of standards*. 1969. № 30.
23. Solov'yev V.V., Shapoval V.I. Kvantovo-khimicheskiy raschet vliyaniya trekh osnovnykh faktorov na protsess elektrosvosstanovleniya aniona [Quantum-chemical calculation of the influence of three main factors on the process of electroreduction of anion] // *Ukr. khim. zhurn*. 1995. **61**. № 8. P. 100–106. (In Russian).
24. Ito I. Carbon film electrodeposition from melts // *The 1st West Pac. Electrochem. Symp. (WPES)*, Tokyo 1992. Abstr. P. 37–38.

25. Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I., Novoselova I.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye uglekislogo gaza pod izbytochnym davleniyem v ekvimol'nom rasplave khloridov kaliya i natriya [Electrochemical behavior of carbon dioxide under excess pressure in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides] // *Elektrokhimiya*. 1987. **23**. № 7. P. 952–956. (In Russian).
26. Ijije H.V., Sun C., Chen G.Z. Indirect electrochemical reduction of carbon dioxide to carbon nano-powders in molten alkali carbonates: Process variables and product properties // *Carbon*. 2014. **73**. P. 163.
27. Wu H., Li Z., Ji D., Liu Y., Li L., Yuan D., Zhang Z., Ren J., Lefler M., Wang B., Licht S. One-pot synthesis of nanostructured carbon materials from carbondioxide via electrolysis in molten carbonate salts // *Carbon*. 2016. **106**. P. 208.
28. Deng B., Chen Z., Gao M., Song Y., Zheng K., Tang Xiao I., Mao X., Wang D. Molten salt CO₂ capture and electro-transformation (MSCC-ET) into capacitive carbon at medium temperature: effect of the electrolyte composition // *Faraday Discuss.* 2016. **190**. P. 241.
29. Ijije H.V., Lawrence R.C., Chen G.Z. Carbon electrodeposition in molten salts: electrode reactions and applications // *RSC Adv.* 2014. **4**. P. 35808.
30. Kaplan V., Wachtel E., Carlsman K., Feldman Y., Lubomirsky I. Conversion of CO₂ to CO by Electrolysis of Molten Lithium Carbonate // *J. Electrochem. Soc.* 2010. **157**. P 552.
31. Yin H., Mao X., Tang D., Xiao W., Xing L., Zhu H., Wang D., Capture D.R. and electrochemical conversion of CO₂ to value-added carbon and oxygen by molten salt electrolysis Sadoway // *Energy Environ. Sci.* 2013. **6**. P. 1538.
32. Helmann M.M., Stainberg M. Green house gas carbon dioxide mitigation: science and technology. Lewis Boca Raton (Florida), 1999.
33. Peelen W.H.A., Hammes K., Wd Wit I.H.. CO₂ reduction in molten 62/38 mol % Li/K carbonate mixture // *J. Electrochemical Acta.* 1997. **43**. № 7. P. 763–769.
34. Chery D., Albin V., Melendez-Ceballos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO₂ into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // *Int. J. Hydrog. Energy.* 2016.
35. Selman J.R., Maru H.C. *Advances in Molten Salt Chemistry*, Plenum press, New York, 1981. **4**.
36. Lachance G.R., Traill R.J. A practical solution to the matrix problem in X-ray analysis // *Appl. Spectrosc.* 1966. **11**. P. 43–48.

УДК 539.25:620.187

**ЗЕРКАЛЬНАЯ И ИНВЕРСИОННАЯ СИММЕТРИИ
НАНОТОНКИХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ ДИССИПАТИВНЫХ СТРУКТУР,
ИЗОМОРФИЗМ ПРЯМОГО И ОБРАТНОГО ПРОСТРАНСТВА
И ПРИНЦИП СИММЕТРИИ КЮРИ**

© 2020 г. В. Б. Малков^{a, *}, И. В. Николаенко^b, Г. П. Швейкин^b, В. Г. Пушин^{c, d},
А. В. Малков^e, Б. В. Шульгин^e, О. В. Малков^e, П. Н. Черненький^e

^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^cУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

^dИнститут физики металлов УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^eЗАО НПЦ «РОСНА», Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 05.07.2019 г.

После доработки 25.07.2019 г.

Принята к публикации 06.08.2019 г.

При электронно-микроскопическом исследовании нанотонких пространственных диссипативных структур (ПДС) гексагонального селена, формирующихся в аморфных пленках, решетка которых испытывает упругое ротационное искривление, обнаружены зеркальная и инверсионная симметрии систем изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС. Установлено, что зеркальная и инверсионная симметрии систем изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС обусловлены зеркальной и инверсионной симметрией прямой решетки нанотонких пространственных диссипативных структур гексагонального селена, испытывающей упругое ротационное искривление.

Ключевые слова: симметрия, селен, пространственная, диссипативная, структура, кристалл

DOI: 10.31857/S0235010620040076

ВВЕДЕНИЕ

Характерной деталью электронно-микроскопических изображений нанотонких пространственных диссипативных структур (ПДС) – кристаллов с упругим ротационным искривлением решетки после стадии закалки, являются системы изгибных экстинкционных контуров [1–7]. Появление системы изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении нанотонкой ПДС обусловлено изгибом нанотонкой ПДС как целого, или изгибом ее решетки [1–7]. Системы изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении нанотонких ПДС в целом ряде случаев обладают вполне определенной симметрией. Однако, при достаточно обширном количестве работ, посвященных использованию изгибных контуров для исследования нанотонких ПДС, работы по анализу симметрии картин изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на их электронно-микроскопических изображениях, практически отсутствуют.

Таблица 1. Межплоскостные расстояния и индексы Миллера для микроэлектроннограммы от “левой” части нанотонкой ромбовидной ПДС с зеркальной симметрией изгибных экстинкционных контуров

Номера рефлексов	Межплоскостные расстояния (Å), эксперимент	Межплоскостные расстояния (Å), теория	Индексы Миллера
1	2.976	2.975	$\bar{1}01\bar{1}$
2	2.062	2.060	$0\bar{1}12$
3	2.977	2.975	$10\bar{1}1$

Симметрию систем изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС гексагонального селена рассмотрим в рамках общезначимого принципа симметрии Кюри, который формулируется следующим образом: “Когда определенные причины порождают известные следствия, элементы симметрии причин должны содержаться в порожденных следствиях. Когда известные следствия обнаруживают известную диссимметрию, эта последняя должна содержаться и в причинах, породивших эти следствия. Положения, обратные двум предыдущим, неправильны, по крайней мере, на практике, то есть следствия могут быть симметричнее вызывающих их причин” [8, 9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследования нанотонких пространственных диссипативных структур гексагонального селена, формирующихся в аморфных пленках, проводились в просвечивающем электронном микроскопе JEM-200 CX JEOL Ltd, Japan. В процессе исследований обнаружены нанотонкие ромбовидные ПДС, на электронно-микроскопических изображениях которых присутствуют системы изгибных экстинкционных контуров обладающие зеркальной симметрией, относительно плоскости симметрии, проходящей через короткую диагональ ромбовидной нанотонкой ПДС (рис. 1а). Любой изгибной экстинкционный контур является геометрическим местом точек на электронно-микроскопическом изображении нанотонкой ПДС, где соответствующая изгибному контуру плоскость пространственной (прямой) решетки нанотонкой ПДС [1–7] находится в отражающем положении. В связи с этим, симметрия системы изгибных контуров является следствием симметрии плоскостей пространственной решетки нанотонкой ПДС находящихся в отражающем положении.

Микродифракционные исследования нанотонких ПДС гексагонального селена выполнялись с учетом рекомендаций, приведенных в работе [10]. При микродифракционных исследованиях нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена с системой изгибных экстинкционных контуров, обладающих зеркальной симметрией (рис. 1а), от симметрично равных частей нанотонкой ПДС получены микроэлектроннограммы, которые приведены на рис. 1б, 1в. От “левой” части нанотонкой ПДС, получена микроэлектроннограмма, представленная на рис. 1б. От “правой” части нанотонкой ПДС получена микроэлектроннограмма, представленная на рис. 1в. Результаты расчета микроэлектроннограмм приведены в табл. 1 и 2. Результаты, приведенные в табл. 1, соответствуют микроэлектроннограмме от “левой”, относительно плоскости симметрии, части нанотонкой ПДС гексагонального селена. В табл. 2 приведены результаты, соответствующие микроэлектроннограмме от “правой” части нанотонкой ПДС.

Расчет микроэлектроннограмм позволяет определить их положение в обратной решетке нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена (рис. 2). Положение микроэлектроннограмм от симметрично равных частей нанотонкой ромбовидной ПДС

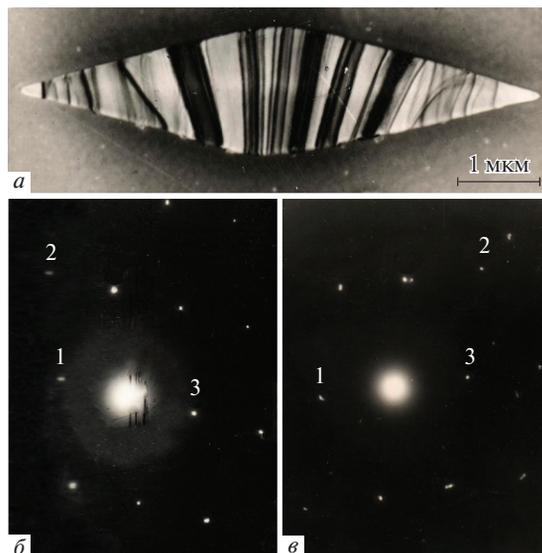


Рис. 1. Микрофотография нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена с системой изгибных экстинкционных контуров, обладающей зеркальной симметрией (*a*). Микроэлектронogramмы от симметрично равных, относительно плоскости симметрии, частей нанотонкой ПДС: от “левой” части (*б*) и от “правой” части (*е*).

гексагонального селена в ее обратной решетке характеризуется зеркальной симметрией (рис. 2). Расчеты, выполненные по стандартным кристаллографическим формулам, позволяют установить, что решетка исследуемых нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена (рис. 1*a*) испытывает упругое ротационное искривление вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений – вокруг $[001]$, совпадающего по направлению с короткой диагональю ромбовидной ПДС и вокруг направления, совпадающего с длинной диагональю ромбовидной ПДС. Ротация решетки вокруг $[001]$ достигает 18° ; ротация решетки вокруг направления, совпадающего с длинной диагональю ромбовидной ПДС – 22° . Микродифракционные исследования нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена позволяют выявить не только упругое ротационное искривление их решетки вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений, но и выявить зеркальную симметрию положения микроэлектронogramм от симметрично равных частей нанотонких ромбовидных ПДС в их обратной решетке.

Таблица 2. Межплоскостные расстояния и индексы Миллера для микроэлектронogramмы от “правой” части нанотонкой ромбовидной ПДС с зеркальной симметрией изгибных экстинкционных контуров

Номера рефлексов	Межплоскостные расстояния (Å), эксперимент	Межплоскостные расстояния (Å), теория	Индексы Миллера
1	2.976	2.975	$\bar{1}011$
2	2.062	2.060	$1\bar{1}02$
3	2.976	2.975	$10\bar{1}\bar{1}$

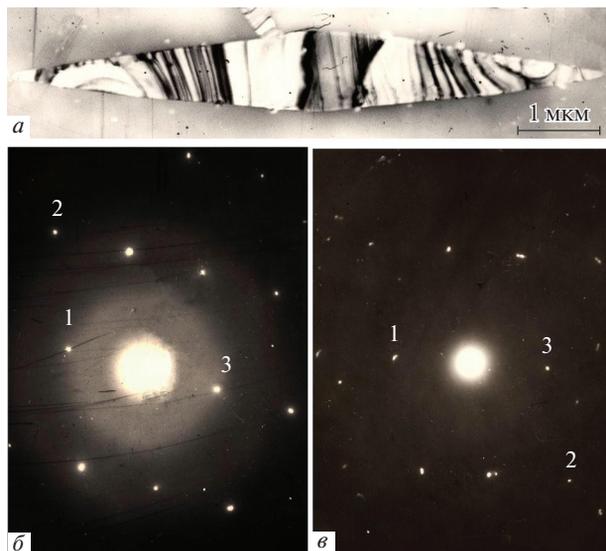


Рис. 3. Микрофотография нанотонкой ромбовидной ПДС гексагонального селена с системой изгибных экстинкционных контуров, обладающей инверсионной симметрией (*a*). Микроэлектронogramмы от симметрично равных, относительно центра симметрии, частей нанотонкой ПДС: от “левой” части (*б*) и от “правой” части (*в*).

диагоналей нанотонкой ромбовидной ПДС. Как и для нанотонких ПДС с зеркальной симметрией системы изгибных экстинкционных контуров, так и для нанотонких ПДС с инверсионной симметрией системы изгибных экстинкционных контуров, симметрия систем изгибных контуров является следствием симметрии плоскостей пространственной решетки нанотонких ПДС, находящихся в отражающем положении.

При микродифракционных исследованиях нанотонких ПДС гексагонального селена, на электронно-микроскопических изображениях которых присутствуют системы изгибных экстинкционных контуров, обладающие инверсионной симметрией (рис. 3*a*), от симметрично равных частей нанотонкой ПДС получены микроэлектронogramмы, представленные на (рис. 3*б*, 3*в*). От “левой” части нанотонкой ПДС получена микроэлектронogramма, представленная на рис. 3*б*. Расчеты микроэлектронogramмы, представленной на рис. 3*б* показывают, что данная микроэлектронogramма идентична микроэлектронogramме от “левой” части нанотонкой ромбовидной ПДС, характеризующейся зеркальной симметрией системы изгибных контуров. От “правой” части нанотонкой ПДС получена микроэлектронogramма, представленная на рис. 3*в*. Идентичность микроэлектронogramм представленных на рис. 1*б* и 3*б* иллюстрируется значениями межплоскостных расстояний, приведенных в табл. 1 и 3. Табл. 1 соответствует микроэлектронogramме от “левой” части, относительно плоскости симметрии, нанотонкой ПДС гексагонального селена с зеркальной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 1*a*). Табл. 3 соответствует микроэлектронogramме от “левой” части относительно центра симметрии, нанотонкой ромбовидной ПДС с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 3*a*); табл. 4 соответствует микроэлектронogramме от “правой” части относительно центра симметрии, нанотонкой ромбовидной ПДС с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 3*a*).

Таблица 3. Межплоскостные расстояния и индексы Миллера для микроэлектроннограммы от “левой” части нанотонкой ПДС с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров

Номера рефлексов	Межплоскостные расстояния (Å), эксперимент	Межплоскостные расстояния (Å), теория	Индексы Миллера
1	2.976	2.975	$\bar{1}01\bar{1}$
2	2.062	2.060	$0\bar{1}12$
3	2.977	2.975	$10\bar{1}1$

Таблица 4. Межплоскостные расстояния и индексы Миллера для микроэлектроннограммы от “правой” части нанотонкой ПДС с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров

Номера рефлексов	Межплоскостные расстояния (Å), эксперимент	Межплоскостные расстояния (Å), теория	Индексы Миллера
1	2.977	2.975	$10\bar{1}1$
2	2.062	2.060	$1\bar{1}0\bar{2}$
3	2.976	2.975	$\bar{1}01\bar{1}$

Результаты расчета микроэлектроннограмм, полученных от нанотонкой ПДС гексагонального селена с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 3а), позволяют определить их положение в обратной решетке (рис. 4). Положение микроэлектроннограмм от симметрично равных частей ромбовидной нанотонкой ПДС гексагонального селена с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 3а) в ее обратной решетке характеризуется инверсионной симметрией (рис. 4). Расчеты, выполненные с применением стандартных кристаллографических формул, позволяют установить, что решетка исследуемых нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 3а) испытывает упругое ротационное искривление вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений – вокруг [001] совпадающим по направлению с короткой диагональю нанотонкой ромбовидной ПДС и вокруг направления, совпадающего с длинной диагональю ромбовидной ПДС; углы ротации решетки нанотонких ПДС достигают, соответственно 18° и 22°. Проведенные микродифракционные исследования нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена (рис. 3) с инверсионной симметрией изгибных экстинкционных контуров на электронно-микроскопическом изображении (рис. 3а) позволяют, с одной стороны, выявить упругое ротационное искривление их решетки вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений, и, с другой стороны, выявить инверсионную симметрию положения микроэлектроннограмм от симметрично равных частей нанотонких ромбовидных ПДС в их обратной решетке.

Инверсионная симметрия микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ПДС гексагонального селена (рис. 3б, 3в и 4) и инверсионная симметрия систем изгибных контуров на их электронно-микроскопическом изображении (рис. 3а) – следствие инверсионной симметрии прямой решетки ромбовидных нанотонких ПДС.

Принимая во внимание формулировку общезначимого принципа симметрии Кюри приведенную выше и результаты анализа симметрии систем изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена и симметрии микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ромбовидных ПДС, можно сделать вывод: симметрия прямой решетки нанотонких ромбовидных ПДС, симметрия изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС и симметрия микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена, полученных от симметрично равных частей нанотонких ПДС находятся в полном согласии с общезначимым принципом Кюри [8, 9]. Вместе с тем, результаты, полученные в процессе исследования нанотонких ромбовидных ПДС с зеркальной и инверсионной симметрией, вполне соответствуют выводам работы [11].

Изоморфизм прямого и обратного пространств [12] нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена, решетка которых испытывает упругое ротационное искривление вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений, объясняет соответствие зеркальной и инверсионной симметрии кристаллографических плоскостей в прямой решетке нанотонких ромбовидных ПДС и зеркальной и инверсионной симметрии микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ПДС гексагонального селена.

Изоморфизм прямого и обратного пространств нанотонких ПДС, соответственно, изоморфизм прямой и обратной решетки нанотонких ПДС с зеркальной и инверсионной симметрией, является основой способа диагностики нанотонких ПДС – нанотонких кристаллов с упругим ротационным искривлением решетки после стадии закалки нанотонких ПДС [5, 7].

ВЫВОДЫ

Выполненные электронно-микроскопические и микродифракционные исследования нанотонких пространственных диссипативных структур, формирующихся в аморфных пленках селена, имеющих аналоги [13, 14] и, в тоже время, специфических, позволяют сделать следующие выводы:

1. Обнаружены зеркальная и инверсионная симметрии прямой решетки нанотонких ромбовидных ПДС, испытывающей упругое ротационное искривление вокруг двух взаимно перпендикулярных направлений.

2. Установлено, что симметрия прямой решетки нанотонких ромбовидных ПДС, симметрия изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС и симметрия микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ромбовидных ПДС гексагонального селена, полученных от симметрично равных частей нанотонких ПДС находятся в полном согласии с общезначимым принципом Кюри.

3. Изоморфизм прямого и обратного пространств позволяет во первых, объяснить совпадение симметрии прямой решетки и симметрии микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ромбовидных ПДС с зеркальной и инверсионной симметрией и, во вторых, изоморфизм прямого и обратного пространств является основой способа диагностики нанотонких ПДС – нанотонких кристаллов с упругим ротационным искривлением решетки после стадии закалки нанотонких ПДС.

4. Анализ симметрии систем изгибных экстинкционных контуров, присутствующих на электронно-микроскопических изображениях нанотонких ПДС, симметрии отражающих плоскостей прямой решетки нанотонких ПДС и симметрии микроэлектроннограмм в обратной решетке нанотонких ПДС, должен быть на первом или, по крайней мере, на одном из первых мест, в процессе электронно-микроскопических и

микродифракционных исследований нанотонких пространственных диссипативных структур формирующихся в аморфных пленках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W. Electron microscopy of thin crystals. London Butterworths. 1965. P. 418–420.
2. Tomas G., Michael J. Goringe. Transmission electron microscopy of materials. New York–Chichester–Brisbane–Toronto. 1979. P. 198–203.
3. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. М.: Металлургия, 1973.
4. Болотов И.Е., Колосов В.Ю. Изгиб тонкопленочных кристаллов селена, обнаруживаемый по экстинкционным контурам // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1980. **44**. № 6. С. 1194–1197.
5. Malkov V.B., Nikolaenko I.V., Shveikin G.P., Pushin V.G., Malkov A.V., Shulgin B.V., Malkov O.V. // Doklady Physical Chemistry. 2018. **478**. № 2. P. 39–41. <https://doi.org/10.1134/S0012501618020033>
6. Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Пушин В.Г., Малков А.В., Шульгин Б.В., Малков О.В., Плаксин С.В. Способ получения диссипативных структур. Патент РФ 2637396 от 04.12.2017.
7. Малков В.Б., Николаенко И.В., Швейкин Г.П., Малков А.В., Пушин В.Г., Малков О.В., Шульгин Б.В. Способ диагностики реальной структуры кристаллов. Заявл. 11.06.2013. Оpubл. 10.12.2014. Патент РФ 2534719. Бюл. № 34.
8. Curie P. Euvres de Pierre Curie. Société Française de Physique. Paris. 1908. P. 118–141.
9. Chiba T., Nagahama H. Curie Symmetry Principle in Nonlinear Functional Systems // Research Gate Forma. 2001. **16**. P. 225–231.
10. Andrews K.V., Dyson D.J., Keown S.R. Interpretation of Electron Diffraction Patterns. London, 1968. P. 39–56.
11. Вайнштейн Б.К., Звягин Б.Б. Об отображении в обратном пространстве симметрии кристаллической решетки // Кристаллография. 1963. **8**. № 2. С. 147–157.
12. Ильин В.А., Позняк Э.Г. Линейная алгебра. М.: Наука, 1974.
13. Charles A. Kight. Curved Growth of Ice on Surfaces // J. Applied Physics. 1962. **33**. № 5. P. 1808–1815.
14. Lindenmeyer C.S., Chalmers B. Morphology of Ice Dendrites // J. Chemical. 1966. **45**. № 15. P. 110–120.

MIRROR AND INVERSION SYMMETRIES OF NANOTONE SPATIAL DISSIPATIVE STRUCTURES, ISOMORPHISM OF DIRECT AND REVERSE SPACE AND KYURY SYMMETRY PRINCIPLE

**V. B. Malkov¹, I. V. Nikolaenko², G. P. Shveikin², V. G. Pushin^{3,4}, A. V. Malkov⁵,
B. V. Shulgin³, O. V. Malkov⁵, P. N. Chernenkiy³**

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

²*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

⁴*Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

⁵*ZAO NPTs ROSNA, Yekaterinburg, Russia*

Electron-microscopic study of the nanothin spatial dissipative structures of hexagonal selenium formed in amorphous films, whose lattice undergoes elastic rotational curvature, mirror and inversion symmetries of systems of bending extinction contours present on electron-microscopic images of nanothin spatial dissipative structures are found. It has been established that the mirror and inversion symmetries of the systems of bending extinction contours present on the electron microscopic images of nanothin spatial dissipative structures are due to the mirror and inversion symmetry of the straight lattice of nanothin spatial dissipative structures of hexagonal selenium, which is experiencing an elastic rotational curvature.

Keywords: symmetry, selenium, spatial, dissipative, structure, crystal

REFERENCES

1. Hirsch P.B., Howie A., Nicholson R.B., Pashley D.W. *Electron microscopy of thin crystals*. London Butterworths. 1965. P. 418–420.
2. Tomas G., Michael J. Goringe. *Transmission electron microscopy of materials*. New York—Chichester—Brisbane—Toronto. 1979. P.198–203.
3. Utevsky L. Difraktsionnaya elektronnaya mikroskopiya v metallovedenii [Diffraction electron microscopy in metallurgy]. M.: Metallurgy, 1973. (In Russian).
4. Bolotov I.Ye., Kolosov V.Yu. Izgib tonkoplennoknykh kristallov selena, obnaruzhivayemyy po ekstinktsionnym konturam [Bending of thin-film selenium crystals, detected by extinction contours] // *Izv. Academy of Sciences of the USSR. Ser. Physical*. 1980. **44**. № 6. P. 1194–1197. (In Russian).
5. Malkov V.B., Nikolaenko I.V., Shveikin G.P., Pushin V.G., Malkov A.V., Shulgin B.V., Malkov O.V. // *Doklady Physical Chemistry*. 2018. **478**. № 2. P. 39–41. <https://doi.org/10.1134/S0012501618020033>.
6. Malkov V.B., Nikolaenko I.V., Shveikin G.P., Pushin V.G., Malkov A.V., Shulgin B.V., Malkov O.V., Plaksin S.V. Sposob polucheniya dissipativnykh struktur [The method of obtaining dissipative structures]. The patent of the Russian Federation 2637396 from 12/04/2017. (In Russian).
7. Malkov V.B., Nikolaenko I.V., Shveikin G.P., Malkov A.V., Pushin V.G., Malkov O.V., Shulgin B.V. Sposob diagnostiki real'noy struktury kristallov [Method for diagnosing the real structure of crystals]. Claims 06/11/2013. Publ. 12/10/2014. RF Patent 2 534 719. Bul. № 34. (In Russian).
8. Curie P. *Euvres de Pierre Curie*. Société Française de Physique. Paris. 1908. P. 118–141.
9. Chiba T., Nagahama H. Curie Symmetry Principle in Nonlinear Functional Systems // *Research Gate Forma*. 2001. **16**. P. 225–231.
10. Andrews K.V., Dyson D.J., Keown S.R. *Interpretation of Electron Diffraction Patterns*. London, 1968. P. 39–56.
11. Weinstein B.K., Zvyagin B.B. Ob otobrazhenii v obratnom prostranstve simmetrii kristallicheskoj reshetki [On the reflection of the lattice symmetry in the reciprocal space] // *Crystallography*. 1963. **8**. № 2. P. 147–157. (In Russian).
12. Il'in V.A., Poznyak E.G. *Lineynaya algebra* [Linear algebra]. M.: Science, 1974. (In Russian).
13. Charles A. Kight. Curved Growth of Ice on Surfaces // *J. Applied Physics*. 1962. **33**. № 5. P. 1808–1815.
14. Lindenmeyer C.S., Chalmers B. Morphology of Ice Dendrites // *J. Chemical*. 1966. **45**. № 15. P. 110–120.

УДК 660.01

**АКТИВНОСТЬ КИСЛОРОДА В РАСПЛАВАХ НИКЕЛЯ,
СОДЕРЖАЩИХ БОР И ГАФНИЙ, ПРИ $P_{\text{Аг}} = 0.1$ МПа**

© 2020 г. В. Т. Бурцев*

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, Россия***e-mail: burtsev@imet.ac.ru*

Поступила в редакцию 28.06.2019 г.

После доработки 17.02.2020 г.

Принята к публикации 01.03.2020 г.

Раскисление жаропрочных сплавов на основе никеля при плавке в вакууме проводят в присутствии алюминия сильными раскислителями – бором и гафнием, что требует дополнительных знаний об активности растворенного кислорода ($a_{\text{[O]}}$). Предварительно собран и проанализирован обзор научной литературы о влиянии бора и гафния на $a_{\text{[O]}}$ и показано отсутствие надежных результатов. Для восполнения этого изучили $a_{\text{[O]}}$ в модельных расплавах Ni–O–B/Hf (0.001–0.1 мас. %*¹ каждого) и Ni–O–Al (5%) – B/Hf (0.001–0.1%) при 1560°C и $P_{\text{Аг}} = 0.1$ МПа методом мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ). Опыты провели на специальной установке, состоявшей из вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем и системами контроля газовой фазы и температуры металла; $a_{\text{[O]}}$ определяли с помощью МФЭ погружными одноразовыми сертифицированными датчиками фирмы “Heraeus Electro-Nite” с твердым электролитом ZrO_2 (0.06% MgO), с электродом сравнения (Cr/Cr₂O₃) “Celox II Standart”, выводом из молибдена. Показано, что для расплавов Ni–O–(B/Hf) зависимость $a_{\text{[O]}} = f[\text{B/Hf}]$ описывается логарифмическими функциями, и при 0.05% раскислителя $a_{\text{[O]}}$ снижается на 9% (отн.) при введении бора по сравнению с гафнием. Для расплавов Ni–O–Al (5%)–B/Hf (0.05% каждого) $a_{\text{[O]}}$ при введении бора уменьшается на 36% (отн.) по сравнению с гафнием; $a_{\text{[O]}}$ при введении (B/Hf) по сравнению с Al при концентрации 0.05% уменьшилась для B в 11.5 раза, для Hf – в 10.5 раза. Для практики раскисления следует учитывать порядок введения раскислителей и его количество, отдавая предпочтение бору, как конечному раскислителю.

Ключевые слова: расплавы никель–кислород, бор, гафний, метод ЭДС, датчики, раскисление

DOI: 10.31857/S0235010620040039

ВВЕДЕНИЕ

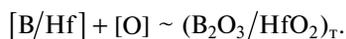
Для получения качественных изделий из новейших литейных жаропрочных сплавов на основе никеля специальную шихту плавят в вакуумных индукционных печах, а далее металлический расплав рафинируют, раскисляют и микролегируют редкоземельными металлами (РЗМ). Главной задачей этих процессов перед финальной присадкой РЗМ – снижение концентрации вредных примесей, в основном кислорода, до содержания менее 0.001%, чтобы обеспечить полное усвоение РЗМ без образования неметаллических включений (НВ) и создание необходимых условий для наноструктурирования [1].

¹ Здесь и далее по тексту мас. %.

С учетом введения в расплав реакционноактивных легирующих компонентов и сильных раскислителей, что приводит к образованию НВ, очевидна необходимость постоянного совершенствования процесса раскисления различными раскислителями и контроля поведения кислорода в жидком металле, вплоть до кристаллизации последнего. Применение на практике элементов-раскислителей основано на теоретическом фундаменте термодинамики раскисления никелевых расплавов [2], а также на эмпирическом опыте.

Термодинамика расплавов Ni–O при введении сильных раскислителей, таких как В, Al, Mg, Y, La, Ce, Hf изучена недостаточно полно, и по Вагнеру параметры взаимодействия кислорода от указанных элементов (e_{O}^j) имеют оценочный характер и при 1600°C они равны: $-e_{\text{O}}^j = 0; 1.98; 70; 1.5; 0; 0; 0.58$ соответственно [3, 4], что приблизительно указывает на преимущественное использование Mg в качестве эффективного раскислителя. Ранее [5] при раскислении никеля алюминием, магнием, иттрием (0.1%, каждого) экспериментально определили значения $a_{[\text{O}]}$ и показали рост раскислительной способности (РС) магния в 5.4 раза, иттрия – в 3 раза по сравнению с РС алюминия. При введении в металл La, Ce, Pr, Dy (0.1%, каждого) также определили величины $a_{[\text{O}]}$ и показали изменение (увеличение) РС лантана в 0.95 раза, церия – в 8.4 раза, празеодима – в 4.2 раза, диспрозия – в 6.1 раза по сравнению с РС алюминия. Отметим, что под РС принято изменение значения $a_{[\text{O}]}$ при введении в металл одного раскислителя, по сравнению с другим, т.к. определить РС сильного элемента-раскислителя в расплаве никеля при равновесии с реально используемой керамикой тигля и газовой фазой с окислительным потенциалом ниже 10^{-16} МПа в настоящее время затруднительно.

Выбор бора и гафния обусловлен отсутствием сведений о РС, что задерживает их применение на практике. Взаимодействие В/Hf с кислородом в жидком никеле представили схематически:



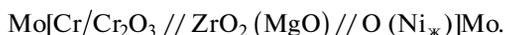
Из-за отсутствия в научной литературе значений энтальпии смешения В/Hf в жидком никеле, определяемая калориметрическим методом, невозможно рассчитать значения энергии Гиббса реакций образования оксидов В/Hf в жидком никеле и сравнить их между собой. Отметим, что образование оксидных соединений гипотетически следует из сведений о термодинамических константах веществ в системах В/Hf–O, где обнаружены оксиды $\text{В}_2\text{O}_3$ с температурой фазового перехода жидкость–газ $T_{\text{ж-г}} = 2124^\circ\text{C}$ [6] и $\Delta H_T^0 = 431.6$ кДж/моль [8]; HfO_2 с $T_{\text{ж-г}} = 2780^\circ\text{C}$ и $\Delta G_{f298.15}^0 = -1061.823$ кДж/моль [7]. Масс-спектрометрические исследования давления насыщенных паров и состав пара над оксидами [8] при высоких температурах подтвердили существование этих соединений.

Традиционно для определения суммарного содержания кислорода в сложнoleгированном металле в виде раствора в матрице и НВ, содержащих кислород, используется отбор проб металла с последующим анализом кислорода методом восстановительного плавления, используя фракционный газовый анализ. Это связано со сложными технологическими процедурами подготовки образцов и недостаточной корректностью анализа из-за возможного неполного восстановления тугоплавких кислородсодержащих соединений углеродом тигля. Поэтому в восстановительный период плавки при введении в сложнoleгированный расплав никеля реакционноактивных компонентов, таких как Al с концентрацией до 5% и сильных раскислителей с концентрацией до 0.1%, активность кислорода ($a_{[\text{O}]}$) определяют методом ЭДС. Это дает возможность управлять процессами легирования и раскисления, а также определять влияние других раскислителей на $a_{[\text{O}]}$, что в настоящее время почти не изучено [9]. В этой связи целью

работы явилось исследование $a_{[O]}$ в модельных расплавах Ni–O–V/Hf (0.001–0.1%), Ni–O–Al (5%)–V/Hf (0.001–0.1%) при 1560°C с определением $a_{[O]}$ методом мгновенного фиксирования ЭДС (МФЭ) [10] и сравнение значений $a_{[O]}$ с данными системы Ni–O–Al (0.001–0.1%) в аналогичных условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали электрохимическую ячейку следующей конструкции:



Особенности метода МФЭ представлены в работе [5], и этим методом экспериментально фиксировали горизонтальное плато зависимости ЭДС от времени $E = f(\tau)$, где τ равно 1–10 с, т.к. в ячейку помещены два металлических токоподвода из молибдена, и “значение $\Delta\mu$, равно разности электростатических потенциалов токоподводов” [10]. Обработка результатов состояла из расчетов значений $a_{[O]}$ по уравнению Нернста:

$$a_{[O]} = e^{(-\Delta G_T^\circ/RT)} \left[\left(P_e^{1/4} + P_{\text{Ref}}^{1/4} \right) e^{(EF/RT)} - P_e^{1/4} \right]^2.$$

Расшифровка сомножителей уравнения подробно описана [5]. Отметим, что в константе равновесия реакции $(1/2) \text{O}_2 = [\text{O}]_{1\%}^{\text{Ni}}$, $\Delta G_T^\circ = -70940 + 8.90 \cdot T$ Дж/моль [11], параметры взаимодействия кислорода от Al, V, Hf приняты равными нулю, т.к. они достоверно неизвестны [3, 4]. По указанному выше уравнению определяли $a_{[O]}$, равновесного с растворенными в металле элементами-раскислителями (Al, V, Hf) и НВ соответствующих составов при известном окислительном потенциале газовой фазы в момент измерения ЭДС.

Шихтой для плавки служили Ni марки ДНК (дробь никелевая карбонильная) и раскислители в виде лигатур Ni–V (15.6%), Ni–Hf (90%). Содержание раскислителей в металле определяли по расчету. Для измерения $a_{[O]}$ использовали установку, состоящую из вертикальной вакуумной печи сопротивления с графитовым нагревателем, электрохимической ячейки (см. выше), устройства для введения ячейки ЭДС в металл, аналого-цифрового преобразователя, ПК, снабженного ПО “Экохром”, модернизированного для измерения ЭДС с периодом фиксации 0.02 с, монитором. В ячейке ЭДС использовали погружные одноразовые сертифицированные датчики фирмы “Heraeus Electro-Nite” с твердым электролитом ZrO_2 (0.06% MgO) с электродом сравнения (Cr/Cr₂O₃) “Celox II Standart”, выводом из молибдена. Температуру металла фиксировали термомпарой ВР5/20 и вольтметром В7-78/1 с тестированием по точкам плавления чистых металлов.

Эксперименты проводили по следующей программе: нагрев и плавление шихты в вакууме $5 \cdot 10^{-6}$ МПа, рафинирование металла – 20 мин, заполнение аргоном марки в.ч. на проток при $P_{\text{Ar}} = 0.1$ МПа, фиксация температуры металла, введение датчика в металл и измерение E (ЭДС) для тестирования $a_{[O]}$ в расплаве Ni–O в течение 6–9 с, откачка системы и напуск аргона, введение в металл раскислителей и измерение E , а далее следующий цикл. Подробно установка и методика опытов описаны ранее [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено свыше 30 измерений E в сплавах Ni–O–V/Hf (0.001–0.1%); Ni–O–Al (5%)–V/Hf (0.001–0.1%) при температуре 1560°C. Обработка результатов состояла из расчетов значений $a_{[O]}$ по уравнению Нернста.

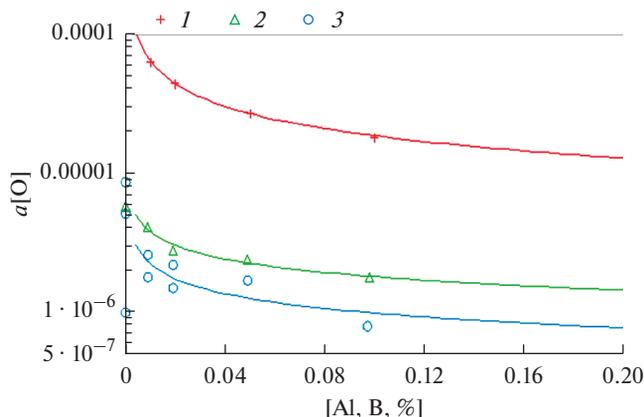


Рис. 1. Зависимости активности кислорода от содержания бора в расплавах никеля при 1833 К и $P_{Ar} = 0.1$ МПа: 1 – Ni–O–Al; 2 – Ni–O–B, 3 – Ni–O–Al (5%)–B.

Система Ni–O–Al (0.001–5%). Эта система была изучена ранее [5]. В качестве примера воспроизводимости и достоверности результатов были представлены экспериментальные и расчетные значения. Среднее квадратичное отклонение данных E для ограниченного количества измерений составило 4–8 отн. %. Табличные значения представили в виде E и $[Al, \text{\%}]$, а далее после расчета $a_{[O]}$ изобразили их графически, обработали методом наименьших квадратов и описали уравнением $\lg a_{[O]} = -5.27 - 0.231 \ln[Al, \text{\%}]$ с коэффициентом множественной корреляции $K = 0.98$, что свидетельствует о достоверной аппроксимации экспериментальных данных. Это уравнение позволило определить зависимость $a_{[O]} = f[Al, \text{\%}]$ в интервале концентраций алюминия 0.001–0.2%, что дало основание сравнивать эту зависимость с данными при раскислении металла бором и гафнием.

Системы Ni–O–B/Hf (0.001–0.1%), Ni–O–Al (5%)–B/Hf (0.001–0.1%). Экспериментальные данные E и расчетные значения $a_{[O]}$ представлены в табл. 1 и на рис. 1 и 2, которые обработаны методом наименьших квадратов и имеют вид для систем: Ni–O–Al (см. выше); Ni–O–B: $\lg a_{[O]} = -6.06 - 0.139 \ln[B, \text{\%}]$ с $K = 0.97$; Ni–O–Al (5%)–B: $\lg a_{[O]} = -6.35 - 0.151 \ln[B, \text{\%}]$ с $K = 0.85$; Ni–O–Hf: $\lg a_{[O]} = -6.40 - 0.266 \ln[Hf, \text{\%}]$ с $K = 0.97$; Ni–O–Al (5%) – Hf: $\lg a_{[O]} = -6.29 - 0.195 \ln[Hf, \text{\%}]$ с $K = 0.83$.

Анализ представленных графических результатов показывает:

1) изменения $a_{[O]}$ в системах Ni–O–B/Hf в интервале концентраций 0.001–0.1% подчиняются логарифмической зависимости;

2) значения $a_{[O]}$ при (B/Hf) = 0.05% равны $\lg a_{[O]} = -5.64/-5.60$ ($a_{[O]} = 2.27 \cdot 10^{-6}/2.49 \cdot 10^{-6}$) соответственно, что указывает на снижение активности кислорода при введении бора по сравнению с гафнием на 9 отн. %;

3) изменения $a_{[O]}$ в системах Ni–O–Al (5%)–B/Hf в интервале концентраций 0.001–0.1% описываются принятой логарифмической зависимостью, и значения $a_{[O]}$ при (B/Hf) = 0.05% равны $\lg a_{[O]} = -5.89/-5.70$ ($a_{[O]} = 1.26 \cdot 10^{-6}/1.97 \cdot 10^{-6}$) соответственно, что указывает на уменьшение активности кислорода при введении бора по сравнению с гафнием на 36 отн. %. В обоих случаях очевидно возрастание раскислительной способности бора по сравнению с гафнием. Отметим, что описание последней зависимости логарифмическим уравнением весьма приближенно, т.к. экспериментальные зна-

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные значения E и $a_{[O]}$ для расплавов Ni–O–B/Hf, Ni–O–Al (5%)–B/Hf при 1560°C

№ серии и опыта	Состав, %	E , В	$a_{[O]} \cdot 10^{-6}$
32-1	Ni–O (O = 0.0036)	0.087	5.69
32-2	Ni–O–B (0.009*)	0.107	4.15
32-3	Ni–O–B (0.019)	0.130	2.83
32-4	Ni–O–B (0.049)	0.140	2.39
32-5	Ni–O–B (0.098)	0.156	1.8
35-1	Ni–O (O = 0.0035)	0.094	5.10
35-2	Ni–O–Al (Al = 5*)	0.186	1.03
35-3	Ni–O–Al–B (0.009)	0.155	1.84
35-3	»	0.135	2.60
35-4	Ni–O–Al–B (0.019)	0.166	1.51
35-4	»	0.141	2.23
35-5	Ni–O–Al–B (0.049)	0.158	1.75
35-6	Ni–O–Al–B (0.097)	0.197	0.83
35-6	»	0.127	2.99
33-1	Ni–O (O = 0.0020)	0.130	2.83
33-2	Ni–O–Hf (0.01)	0.070	7.37
33-3	Ni–O–Hf (0.02)	0.117	3.52
33-4	Ni–O–Hf (0.049)	0.130	2.83
33-5	Ni–O–Hf (0.099)	0.163	1.59
34-1	Ni–O (O = 0.0037)	0.07	7.37
34-2	Ni–O–Al (Al = 5)	0.110	3.93
34-2	»	0.078	6.51
34-3	Ni–O–Al–Hf (0.01)	0.101	4.56
34-3	»	0.073	7.05
34-4	Ni–O–Al–Hf (0.02)	0.182	1.12
34-5	Ni–O–Al–Hf (0.056)	0.150	2.01
34-6	Ni–O–Al–Hf (0.1)	0.170	1.4
34-6	»	0.154	1.87

* Значения содержаний B, Hf и Al везде по расчету.

чения при минимальных концентрациях B/Hf повторяют ранее обнаруженную закономерность [5] при раскислении La/Се расплавов Ni–O–Al (5%): сперва рост, а потом уменьшение значений $a_{[O]}$ с возрастанием содержания сильного раскислителя [12];

4) $a_{[O]}$ при введении B/Hf по сравнению с Al при концентрации 0.05% уменьшилась с $2.64 \cdot 10^{-5}$ до $2.27 \cdot 10^{-6}$ для бора, т.е. в 11.5 раз, для гафния – с $2.62 \cdot 10^{-5}$ до $2.49 \cdot 10^{-6}$, т.е. в 10.5 раз;

5) для практики раскисления следует учитывать порядок ведения раскислителей и его количество, отдавая предпочтение бору как конечному раскислителю.

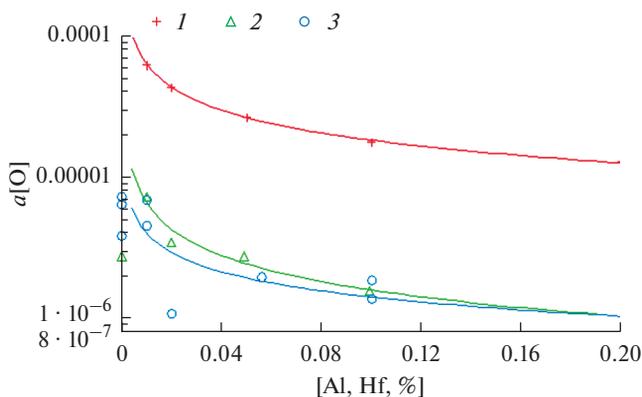


Рис. 2. Зависимости активности кислорода от содержания гафния в расплавах никеля при 1833 К и $P_{Ar} = 0.1$ МПа: 1 – Ni–O–Al; 2 – Ni–O–Hf; 3 – Ni–O–Al (5%) – Hf.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для изучения раскисления расплавов никеля бором и гафнием исследовали активности кислорода в модельных системах Ni–O–В/Hf (0.001–0.1%) и Ni–O–Al (5%)–В/Hf (0.001–0.1%) при 1560°С и $P_{Ar} = 0.1$ МПа методом мгновенного фиксирования ЭДС. Для первых расплавов функции $a_{[O]} = f[V/Hf]$ описали логарифмическими уравнениями и показали уменьшение активности кислорода при введении бора по сравнению с гафнием. Для вторых расплавов изменения $a_{[O]}$ интервале концентраций 0.001–0.1% (В/Hf) подчиняются выбранной логарифмической зависимости, и значения $a_{[O]}$ при (В/Hf) = 0.05% равны $1.26 \cdot 10^{-6}/1.97 \cdot 10^{-6}$ соответственно, т.е. также подтвердили более высокую раскислительную способность бора по сравнению с гафнием. В процессе раскисления следует реализовывать порядок введения раскислителя, учитывая преимущественное влияние бора.

Автор благодарит к. т. н. С.Н. Анучкина за помощь в работе.

Работа поддержана Грантом РФФИ № 19-08-00461/19.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Ригин В.Е. *Металлургия литейных жаропрочных сплавов: технология и оборудование*. М.: ВИАМ. 2016.
2. Аверин В.В. Растворимость кислорода, азота и активность элементов-раскислителей в расплавах на основе железа, кобальта, никеля и хрома. Автореферат на соиск. уч. степени д. т. н. М.: ИМЕТ АН СССР. 1968.
3. Куликов И.С. *Раскисление металлов*. М. *Металлургия*. 1975.
4. Buzek Z. *Hutnické. Actuality Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice*. Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979.
5. Бурцев В.Т. Активность кислорода в расплавах никеля, содержащих алюминий, лантан и церий, при $P_{Ar} = 0.1$ МПа // *Расплавы*. 2018. № 6. С. 634–641.
6. Глушко В.П. *Термические константы веществ*. М.: ВИНТИ. 1971. V.
7. Глушко В.П. *Термические константы веществ*. 1974. УИ.
8. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. *Термодинамика испарения оксидов*. М.: Изд. ЛКИ. 2007.
9. Падерин С.Н., Серов Г.В., Комиссаров А.А., Тихонов С.М., Кузнецов Д.В. Термодинамические расчеты и анализ процессов раскисления трубной стали // *Сталь*. 2017. № 1. С. 26–29.
10. Морачевский А.Г., Воронин Г.В., Гейдерих В.А., Куценко И.Б. *Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем*. М.: ИКЦ "Академкнига". 2003.

11. Kemori N., Katayama K., Kozuka Z. Solubility limit and thermodynamic properties of oxygen in liquid nickel // *J. Chem. Thermodynamics*. 1981. **13**. P. 313–325.
12. Жучков В.И., Ватолин Н.А., Бородулин Е.К., Криночкин Э.В., Сафронов В.П. Модифицирование стали сплавами со щелочноземельными элементами // Труды 10-ой конференции по физико-химическим основам металлургических процессов. Ч. 1. М.: Черметинформация. 1991. С. 173–175.

THE ACTIVITY OF OXYGEN IN MELTS OF NICKEL CONTAINING BORON AND HAFNIUM, AT $P_{Ar} = 0.1$ MPa

V. T. Burtsev

Institute of metallurgy and materials science named after A.A. Baykova RAS, Moscow, Russia

Deoxidizing of heat-resistant nickel-based alloys during vacuum melting is carried out in the presence of aluminum strong deoxidizers boron and hafnium, which requires additional knowledge about the activity of dissolved oxygen. For this purpose, we studied $a_{[O]}$ in model melts Ni–O–B/Hf (0.001–0.1% wt % of each) and Ni–O–Al (5%) – B/Hf (0.001–0.1% of mass) at 1560°C and $P_{Ar} = 0.1$ MPa by the method of instantaneous recording of the EDS using certified sensors. It was shown that for the melts Ni–O–(B/Hf), the dependences $a_{[O]} = f[B/Hf]$ are described by logarithmic functions and at 0.05% of the deoxidizer $a_{[O]}$ with the introduction of B is 1.1 times less than Hf, and for the melts Ni–O–Al (5%)–B/Hf (0.05% of each) $a_{[O]}$ with the introduction of B decreased by 1.5 times compared to Hf, what determines the order of introduction of deoxidizers and its number, preferring B as the final deoxidizer.

Keywords: melts nickel-oxygen, boron, hafnium, EMF method, deoxidation

REFERENCES

1. Sidorov V.V., Kablov D.Ye., Rigin V.Ye. *Metallurgiya litynykh zharoprochnykh splavov: tekhnologiya i oborudovaniye* [Metallurgy of cast heat-resistant alloys: technology and equipment]. M.: VIAM. 2016. (In Russian).
2. Averin V.V. *Rastvorimost' kislороda, azota i aktivnost' elementov-raskisliteley v rasplavakh na osnove zheleza, kobal'ta, nikelya i khroma* [solubility of oxygen, nitrogen and the activity of deoxidizing elements in melts based on iron, cobalt, nickel and chromium]. Abstract for the degree of Doctor of Technical Sciences. M.: IMET AN SSSR. 1968. (In Russian).
3. Kulikov I.S. *Raskisleniye metallov* [Deoxidation of metals]. M. Metallurgiya. 1975. (In Russian).
4. Buzek Z. *Hutnicke. Actuality Fundamental Thermodynamic Data on Metallurgical Reactions and Interactions of Elements in System Significant for Metallurgical Theory and Practice*. Ostrava: Vyzkumny ustav hutnictvi zeleza, 1979.
5. Burtsev V.T. *Aktivnost' kislороda v rasplavakh nikelya, sodержashchikh alyuminiy, lantan i tseriy, pri $P_{Ar} = 0.1$ MPa* [Oxygen activity in nickel melts containing aluminum, lanthanum and cerium, at $P_{Ar} = 0.1$ MPa] // *Rasplavy*. 2018. № 6. P. 634–641. (In Russian).
6. Glushko V.P. *Termicheskiye konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances]. M.: VINITI. 1971. V. (In Russian).
7. Glushko V.P. *Termicheskiye konstanty veshchestv* [Thermal constants of substances]. 1974. VII. (In Russian).
8. Kazenas Ye.K., Tsvetkov Yu.V. *Termodinamika ispareniya oksidov* [Thermodynamics of the evaporation of oxides]. M.: Izd. LKI. 2007. (In Russian).
9. Paderin S.N., Serov G.V., Komissarov A.A., Tikhonov S.M., Kuznetsov D.V. *Termodinamicheskiye raschety i analiz protsessov raskisleniya trubnoy stali* [Thermodynamic calculations and analysis of deoxidation of pipe steel] // *Stal'*. 2017. № 1. P. 26–29. (In Russian).
10. Morachevskiy A.G., Voronin G.V., Geyderikh V.A., Kutsenok I.B. *Elektrokhimicheskiye metody issledovaniya v termodinamike metallicheskikh sistem* [Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metal systems]. M.: IKTS "Akademkniga". 2003. (In Russian).
11. Kemori N., Katayama K., Kozuka Z. Solubility limit and thermodynamic properties of oxygen in liquid nickel // *J. Chem. Thermodynamics*. 1981. **13**. P. 313–325.
12. Zhuchkov V.I., Vatin N.A., Borodulin Ye.K., Krinochkin E.V., Safronov V.P. *Modifitsirovaniye stali splavami so shchelochnozemel'nymi elementami* [Steel modification by alloys with alkaline earth elements] // 10-th conference on the physicochemical foundations of metallurgical processes. Part 1. M.: Chermetinformatiya. 1991. P. 173–175. (In Russian).