

СОДЕРЖАНИЕ

Вязкость солевых расплавов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ <i>К. И. Трифонов, А. С. Ларионов, В. Е. Кротов, А. Ф. Никифоров</i>	113
Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) в термоактивируемом химическом источнике тока <i>О. В. Волкова, В. В. Захаров, Е. А. Ильина, А. А. Панкратов</i>	118
Обработка термофизических данных по координационным соединениям галогенидов РЗМ. Интервальный подход <i>А. А. Редькин, С. И. Кумков</i>	129
Прямое и “обратное” расслоение бинарных металлических расплавов в капиллярах <i>Н. П. Углев, Н. С. Бусов, С. Н. Углев</i>	137
Вязкость и электропроводность расплавов системы $V_2O_3-CaO-FeO$ <i>А. С. Вусихис, Е. Н. Селиванов, В. В. Рябов, В. П. Ченцов</i>	146
Структурно-чувствительные свойства расплавов системы $V_2O_3-CaO-FeO$ <i>Е. Н. Селиванов, А. С. Вусихис, С. В. Сергеева, Р. И. Гуляева, В. П. Ченцов, В. В. Рябов</i>	159
Фазовые равновесия для Zn–Ag сплава при вакуумной дистилляции <i>А. А. Королев, К. Л. Тимофеев, Г. И. Мальцев</i>	172
Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$ <i>Т. А. Гевел, С. И. Жук, Ю. А. Устинова, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков</i>	187
Исследование структуры ближнего порядка жидкого висмута методом многогранников Вороного по данным молекулярно-динамического моделирования <i>Б. Р. Гельчинский, А. А. Юрьев, Е. М. Жилина, К. В. Бельтюкова</i>	199
Электроосаждение субмикро- и микродисперсных порошков карбида молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов <i>Х. Б. Кушхов, Р. Х. Карацуква, М. Н. Лигидова, А. А. Хотов, Ж. З. Али, З. А. Жаникаева, М. Х. Маржохова</i>	207

CONTENTS

The viscosity of salt melts of the $\text{KAlCl}_4\text{--ZrCl}_4\text{--HfCl}_4$ system <i>K. I. Trifonov, A. S. Larionov, V. E. Krotov, A. F. Nikiforov</i>	113
Electroreduction of nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride mixtures in a heat activated battery <i>O. V. Volkova, V. V. Zakharov, E. A. Il'ina, A. A. Pankratov</i>	118
Processing the thermophysical data of coordination compounds of REM halides by interval approach <i>A. A. Redkin, S. I. Kumkov</i>	129
Direct and reverse stratification of binary metal melts in capillaries <i>N. P. Ouglev, N. S. Boosov, S. N. Uglev</i>	137
Viscosity and electrical conductivity of melts system $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$ <i>A. S. Vusikhis, E. N. Selivanov, V. V. Ryabov, V. P. Chentsov</i>	146
Structure-sensitive properties of melts of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$ system <i>E. N. Selivanov, A. S. Vusikhis, S. V. Sergeeva, R. I. Gulyaeva, V. P. Chentsov, V. V. Ryabov</i>	159
Phase equilibrium for Zn–Ag alloy during vacuum distillation <i>A. A. Korolev, K. L. Timofeev, G. I. Maltsev</i>	172
Silicon electroreduction from the $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6$ melt <i>T. A. Gevel, S. I. Zhuk, Yu. A. Ustinova, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaykov</i>	187
Investigation of short-range order structure of bismuth melt by the Voronoi polyhedra method based on first-principle molecular dynamics data <i>B. R. Gelchinski, A. A. Yuryev, E. M. Zhilina, K. V. Beltyukova</i>	199
Electrodeposition of submicro- and microdispersed molybdenum carbide powders from carbonate-molybdate melts <i>Kh. B. Kushkhov, R. Kh. Karatsukova, M. N. Ligidova, A. A. Khotov, J. Z. Ali, Z. A. Zhanikaeva, M. Kh. Marzhokhova</i>	207

УДК 546.831.131+546.832.131

ВЯЗКОСТЬ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$

© 2021 г. К. И. Трифонов^а, А. С. Ларионов^а, В. Е. Кротов^{б, *}, А. Ф. Никифоров^с

^аКовровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева, Ковров, Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^сУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 05.09.2020 г.

После доработки 09.10.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Определена в интервале температур 563–663 К вязкость 16 составов калиевых хлоралюминатных систем, содержащих 3.8–57.2 и 5.4–30.2 мол. % $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ соответственно. Приведены их температурные зависимости. Наибольшую вязкость имеют бинарные хлоралюминатные смеси, содержащие добавки $HfCl_4$, и наименьшую – $ZrCl_4$. Вязкость трехкомпонентной системы имеет промежуточное значение. Результаты могут быть использованы в технологии разделения тетрахлоридов циркония и гафния.

Ключевые слова: расплав, вязкость, трехкомпонентная система, калия хлоралюминат, циркония тетрахлорид, гафния тетрахлорид

DOI: 10.31857/S0235010621010084

ВВЕДЕНИЕ

В металлургии циркония важное место занимают галогенидные соединения, используемые для получения металла высокой степени чистоты, что диктуется жесткими требованиями к содержанию в нем элементов с большим сечением захвата тепловых нейтронов, к числу которых относится гафний. Одним из наиболее эффективных процессов разделения циркония и гафния является способ экстрактивной дистилляции, основанный на различной летучести из расплавов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ тетрахлоридов циркония и гафния, содержание которых в смеси изменяется от 4 до 24 мол. % [1–3]. Для наибольшей эффективности этого метода нужны данные по ряду физико-химических свойств расплавов, в том числе и по вязкости.

В литературе приводятся сведения по свойствам расплавов индивидуальных компонентов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ [4, 5], но отсутствуют данные для комбинаций соединений, информация по свойствам которых имеет как практическое, так и научное значение.

В настоящей работе приводятся результаты экспериментального определения вязкости расплавов бинарных и тройных смесей тетрахлоралюмината калия с тетрахлоридами циркония и гафния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для определения вязкости расплавов, содержащих хлориды циркония и гафния, которые имеют значительное давление паров, не могут быть применены осцилляционный и вибрационный методы. В этой связи был использован капиллярный метод с использованием вискозиметра, предложенного в [4, 6]. Он был успешно применен

для определения вязкости расплавов индивидуальных солей легколетучих галогенидов [4, 5, 7].

При проведении исследований были использованы вещества квалификации “ч”. Все операции по их очистке, хранению, приготовлению навесок и сплавов проводили в условиях, исключающих их контакт с атмосферой и влагой [8].

Исходные соли, взятые в необходимом количестве, смешивали и тщательно перетирали в агатовой ступке. Полученную гомогенную смесь переносили в вискозиметр из пирекса или молибденового стекла. Заполненный солями и отпаянный под вакуумом вискозиметр помещали в трубчатую печь с термоблоком из никелевого сплава, который имел продольную щель для просвечивания и фиксации движения уровня расплава. Его определяли с помощью катетометра В-630 с пределом погрешности прибора не более ± 20 мкм. При достижении заданной температуры и необходимой выдержки для гомогенизации и термостабилизации расплава печь с вискозиметром поворачивалась на 180° . В этом положении с помощью катетометра и секундомера фиксировалось время истечения через капилляр определенного объема расплава, заключенного между метками в расширенной части вискозиметра. Калибровку вискозиметра проводили по нитрату калия. Ошибка измерения вязкости в исследованном интервале температур составляла не менее 2.0%. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой, показания которой систематически проверяли и корректировали по реперным веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определена в интервале температур 563–663 К вязкость хлоралюминатных систем, содержащих 3.8–57.2 и 5.4–30.2 мол. % $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ соответственно. Для всех составов расплавленных смесей найдены методом наименьших квадратов температурные зависимости вязкости в виде линейного уравнения

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T},$$

где A и B – константы; T – абсолютная температура.

Составы расплавов, коэффициенты уравнений и температурные интервалы представлены в табл. 1. В ней также приведены величины вязкости при 648 К. Видно, что максимальные и минимальные ее величины имеют бинарные хлоралюминатные смеси, содержащие добавки $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ соответственно. Вязкость трехкомпонентной системы имеет промежуточные значения.

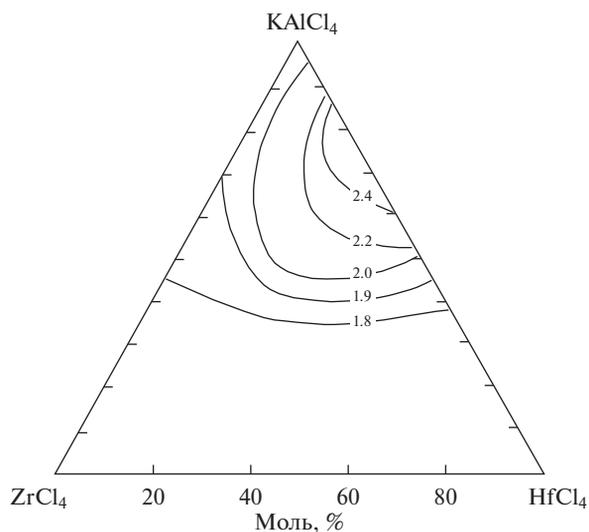
На рис. 1 представлена диаграмма в виде линий постоянной вязкости расплавов системы $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ на концентрационном треугольнике при 648 К. Изовязкости являются нелинейными, и имеют экстремальный характер. Максимальные отклонения от линейности возрастают при переходе от бинарных смесей $KAlCl_4-HfCl_4$ к тройным с практически эквивалентным соотношением в них тетрахлоридов циркония и гафния.

Такое поведение концентрационных зависимостей вязкости, по-видимому, связано с различной природой солей расплавленных композиций. Тетрахлоралюминат калия является ионным соединением, и в расплавленном состоянии полностью диссоциирует на катионы K^+ и сложные прочные комплексные хлоридные анионы $[AlCl_4]^-$. Тетрахлориды циркония и гафния относятся к промежуточным между ионными и молекулярными расплавами, примыкая ближе к последним. Причем в безводных системах большая реакционная способность характерна для галогенидов Hf(IV) по сравнению с Zr(IV) [9].

Таблица 1. Состав расплава, коэффициенты уравнений температурной зависимости вязкости солевых смесей тетрахлоралюмината с тетрахлоридами циркония и гафния

Компонент, мол. %			Коэффициенты уравнения $\lg \eta = A + B/T$		$\eta \cdot 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$ $T = 648 \text{ К}$	$T, \text{К}$
KAlCl_4	ZrCl_4	HfCl_4	$-A$	$B \cdot 10^3$		
81.76	18.24	—	6.7246	2.5948	1.922	573–650
72.36	27.66	—	6.8158	2.6426	1.845	570–653
67.20	37.30	—	6.8054	2.6247	1.742	568–655
42.76	57.24	—	7.2151	2.8965	1.805	572–657
69.84	—	30.16	9.1562	4.2599	2.636	570–661
78.21	—	21.79	8.4382	3.8107	2.796	565–657
86.05	—	13.95	7.6360	3.2499	2.419	573–652
68.25	8.12	23.63	8.6533	3.9057	2.384	569–663
66.76	15.89	17.34	8.2426	3.6197	2.221	575–658
65.36	23.33	11.31	7.7893	3.3065	2.073	565–649
76.98	5.88	17.14	8.0994	3.5517	2.428	563–648
75.76	11.60	12.74	7.7873	3.3239	2.218	568–657
4.59	17.12	8.29	7.4351	3.0789	2.087	570–659
85.15	3.81	11.05	7.5266	3.1645	2.295	573–650
84.33	7.46	8.21	7.3670	3.0482	2.194	568–651
83.40	11.17	5.42	7.1819	2.9162	2.103	569–663

При смешивании расплавов этих солей, вероятно, происходит образование иных структурных образований, которые влияют на вязкостные характеристики среды. Такие явления обычно наблюдаются у смесей галогенидов поливалентных металлов [10].

**Рис. 1.** Диаграмма вязкости $\eta \cdot 10^3$ ($\text{Па} \cdot \text{с}$) расплавленных солевых смесей $\text{KAlCl}_4\text{--ZrCl}_4\text{--HfCl}_4$ при 648 К.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определена вязкость 16 составов хлоралюминатных систем, содержащих $ZrCl_4$ и $HfCl_4$, и найдены их температурные зависимости. Наивысшие и минимальные ее величины имеют бинарные хлоралюминатные смеси, содержащие добавки $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ соответственно. Вязкость трехкомпонентной системы имеет промежуточные значения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moulin L., Thouvenin P., Brun P. New process for zirconium and hafnium separation // *Zirconium Nucl. Ind. 6-th Int. Symp.* 1984. P. 37–44.
2. Skaggs R.L., Rogers D.T., Hunter D.B. Review of anhydrous zirconium-hafnium separation techniques // *Int. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter.* 1984. № 8963. P. 25.
3. Tangri R.P., Bose D.K., Gupta C.K. Vapor pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over melt systems $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $ZrCl_4$ and $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $HfCl_4$ // *J. Chem. and Eng. Data.* 1995. **40**. № 4. P. 823–827.
4. Ниссельсон Л.А., Столяров В.И., Соколова Т.Д. Некоторые свойства жидкого нитрохлорида циркония // *Журн. физической химии.* 1965. **39**. № 2. С. 3025–3032.
5. Ниссельсон Л.А., Соколова Т.Д., Столяров В.И. Некоторые свойства жидкого и парообразного тетраоксида гафния // *Журн. физической химии.* 1967. **41**. № 7. С. 1654–1658.
6. Ниссельсон Л.А., Третьякова К.В. Вискозиметр истечения для работ в широком диапазоне температур и давлений // *Журн. физической химии.* 1969. **43**. № 8. С. 2172–2173.
7. Ниссельсон Л.А., Соколова Т.Д. Плотность, вязкость и поверхностное натяжение трихлоридов алюминия и галлия // *Журн. неорганической химии.* 1965. **10**. № 7. С. 1516–1519.
8. Трифонов К.И., Медведев В.И. Объемные свойства солевых расплавов системы $KAlCl_4$ – $ZrCl_4$ – $HfCl_4$ // *Расплавы.* 2005. № 2. С. 91–94.
9. Салюлев А.Б., Вовкотруб Э.Г., Стрекаловский В.Н. Взаимодействие тетраоксидов циркония и гафния с хлоридами цезия, рубидия и калия и спектры КРС продуктов реакции // *Расплавы.* 2008. № 3. С. 45–49.
10. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов // *Расплавы.* 1987. № 1. С. 64–75.

THE VISCOSITY OF SALT MELTS OF THE $KAlCl_4$ – $ZrCl_4$ – $HfCl_4$ SYSTEM

K. I. Trifonov¹, A. S. Larionov¹, V. E. Krotov², A. F. Nikiforov³

¹*Kovrov State Technological Academy named after V.A. Degtyareva, Kovrov, Russia*

²*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

³*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The viscosity of 16 compositions of potassium chloraluminat systems containing 3.8–57.2 mol % of $ZrCl_4$ and 5.4–30.2 mol % of $HfCl_4$ was determined in the temperature range of 563–663 K. Their temperature dependences are given. Binary chloraluminat mixtures containing $HfCl_4$ additions were found to have the highest viscosity, and those containing $ZrCl_4$ ones had the lowest viscosity. The viscosity of the three-component system has an intermediate value. The obtained results can be used in the technology of separation of zirconium and hafnium tetrachlorides.

Keywords: melt, viscosity, three-component system, potassium chloraluminat, zirconium tetrachloride, hafnium tetrachloride

REFERENCES

1. Moulin L., Thouvenin P., Brun P. New process for zirconium and hafnium separation // *Zirconium Nucl. Ind. 6-th Int. Symp.* 1984. P. 37–44.
2. Skaggs R.L., Rogers D.T., Hunter D.B. Review of anhydrous zirconium-hafnium separation techniques // *Int. Circ. Bur. Mines. US Dep. Inter.* 1984. № 8963. P. 25.
3. Tangri R.P., Bose D.K., Gupta C.K. Vapor pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over melt systems $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $ZrCl_4$ and $KCl + AlCl_3$ (1 : 1.04 mol) + $HfCl_4$ // *J. Chem. and Eng. Data.* 1995. **40**. № 4. P. 823–827.

4. Nisselson L.A., Stolyarov V.I., Sokolova T.D. Nekotoryye svoystva zhidkogo nitrokhlorida tsirkoniya [Some properties of liquid zirconium nitrochloride] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1965. **39**. № 2. P. 3025–3032. [In Russian].
5. Nisselson L.A., Sokolova T.D., Stolyarov V.I. Nekotoryye svoystva zhidkogo i paroobraznogo tetrakhlorida gafniya [Some properties of liquid and vaporous hafnium tetrachloride] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1967. **41**. № 7. P. 1654–1658. [In Russian].
6. Nisselson L.A., Tretyakova K.V. Viskozimetr istecheniya dlya rabot v shirokom diapazone temperatur i davleniy [Outflow viscometer for work in a wide range of temperatures and pressures] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1969. **43**. № 8. P. 2172–2173. [In Russian].
7. Nisselson L.A., Sokolova T.D. Plotnost', vyazkost' i poverkhnostnoye natyazheniye trikhloridov al'yuminiya i galliya [Density, viscosity and surface tension of aluminum and gallium trichlorides] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1965. **10**. № 7. P. 1516–1519. [In Russian].
8. Trifonov K.I., Medvedev V.I. Obyomnyye svoystva solevykh rasplavov sistemy $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ [Bulk properties of salt melts of the $KAlCl_4-ZrCl_4-HfCl_4$ system] // Rasplavy. 2005. № 2. P. 91–94. [In Russian].
9. Salyulev A.B., Vovkotrub E.G., Strekalovsky V.N. Vzaimodeystviye tetrakhloridov tsirkoniya i gafniya s khloridami tseziya, rubidiya i kaliya i spektry KRS produktov reaktsii [Interaction of zirconium and hafnium tetrachlorides with cesium, rubidium and potassium chlorides and Raman spectra of reaction products] // Rasplavy. 2008. № 3. P. 45–49. [In Russian].
10. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionnaya struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva galogenidnykh rasplavov [Ionic structure and physicochemical properties of halide melts] // Rasplavy. 1987. № 1. P. 64–75. [In Russian].

УДК 544.651.23

ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ(II) И ХЛОРИДА КОБАЛЬТА(II) В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА

© 2021 г. О. В. Волкова^{а, *}, В. В. Захаров^а, Е. А. Ильина^а, А. А. Панкратов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 18.05.2020 г.

Принята к публикации 10.06.2020 г.

Исследованы разрядные характеристики элементов термоактивируемого химического источника тока, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$. Установлено, что использование смесей вместо индивидуальных хлоридов никеля и кобальта позволяет понизить температуру разряда элемента ТХИТ. Минимальная температура фиксации устойчивого разрядного плато составляет 480°C . Максимальная емкость разрядного плато составляет $0.33 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Оптимальный состав катодной смеси содержит 20 мас. % CoCl_2 . Определены состав и морфология продуктов восстановления исследуемых катодных материалов. Установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ происходит восстановление исходных хлоридов никеля и кобальта до металлов. Процесс восстановления сопровождается диффузией галогенидов лития из сепаратора в катодное пространство. Восстановленные металлы (Ni, Co) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе хлорида лития. Плотность и морфология дендритного осадка определяется составом исходной катодной смеси. В состав солевой пленки входят твердые растворы и перитектики системы Li, Co, Ni||Cl, Br, F. Показано, что процесс восстановления Me^{2+} (где Me – Ni, Co) до металла Me^0 протекает по расплавному механизму в режиме диффузионной кинетики.

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока, катод, хлорид кобальта, хлорид никеля

DOI: 10.31857/S0235010621020092

ВВЕДЕНИЕ

Термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) позиционируются как генераторы электрической энергии с высокой удельной мощностью, способные работать в любых условиях окружающей среды [1–10]. Их время работы может варьироваться от нескольких минут до нескольких часов. Отдельные модификации батарей ТХИТ адаптированы к значительным механическим нагрузкам (линейное ускорение до 20000 g, скорость вращения до 12000 об./мин). Совокупность этих показателей определяет конструкционные особенности и выбор активных компонентов ТХИТ. Однако, учитывая специфику и область применения ТХИТ, общей чертой при их создании является стремление разработчиков снизить массаборитные параметры изделия без потери мощностных характеристик батареи. Способствовать решению данной задачи могут такие факторы как увеличение емкости электродных компонентов и снижение рабочей температуры ТХИТ. В этом плане, особенно интересными представляются системы на основе электрохимической пары LiB--NiCl_2 . Литий–борный

композит обладает высокой емкостью (до $2.5 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) и не ограничивает мощностные показатели ТХИТ. Электрическая емкость хлорида никеля существенно ниже, и составляет $0.413 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. Тем не менее, особенности восстановления NiCl_2 позволяют использовать, в изготавливаемых батареях ТХИТ, до 80% от его теоретической емкости. Э. д. с. токообразующей реакции $\text{NiCl}_2 + 2\text{Li} = \text{Ni} + 2\text{LiCl} - 2.61 \text{ В}$. Данная система работоспособна при плотностях тока порядка $20 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$. Это позволяет разрабатывать высокомошные батареи ТХИТ с удельной энергоемкостью до $120 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$. Для сравнения, удельная энергоемкость наиболее распространенных батарей ТХИТ выпускаемых на основе систем Li-Al/FeS_2 ; Li-Si/FeS_2 , не превышает $30 \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}$ при плотностях тока не выше $4 \text{ кА} \cdot \text{м}^{-2}$.

Для повышения мощности батареи ТХИТ на основе хлорида никеля(II), в катодный материал вводят значительное количество оксидных добавок (V_2O_5 , MoO_3) [11, 12], не участвующих в токообразующей реакции. Это ведет к снижению удельной электрической емкости катода. Поэтому представляет интерес поиск катодных материалов, состоящих лишь из активных компонентов и позволяющих реализовать высокие электрические характеристики.

В данной работе проведено исследование разрядных характеристик и продуктов восстановления элементов ТХИТ на основе смесей хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II). Целью работы является поиск катодных материалов, обеспечивающих повышение электрической емкости ТХИТ, снижения рабочей температуры и определение механизма восстановления твердофазного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки “ч. д. а.”. Исходные навески хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) гомогенизировали в агазовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помещались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий – борный композит с содержанием бора 24 мас. % [13]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития $22\text{LiF}-31\text{LiCl}-47\text{LiBr}$ (мол. %) с температурой плавления 430°C , загущенную $\gamma\text{-LiAlO}_2$. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции “Zahner IM6”.

Электронно-микроскопический анализ продуктов восстановления катода проводили с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с беззотным энергодисперсионным детектором “X-Act ADD + JSM-5900LV” (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм (2.5 нм с катодом LaB_6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC” (Rigaku, Япония) с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения в диапазоне брегговских углов 2θ от 10° до 85° с шагом 0.02° .

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор “STA 449 F1 Jupiter” (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур $35-650^\circ\text{C}$, скорость нагрева/охлаждения – $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью $50 \text{ мл}/\text{мин}$. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения “NETZSCH Proteus”.

Потенциодинамические кривые снимали на двухэлектродной ячейке при помощи потенциостата/гальваностат “Model 263A”. Площадь рабочего электрода составляла

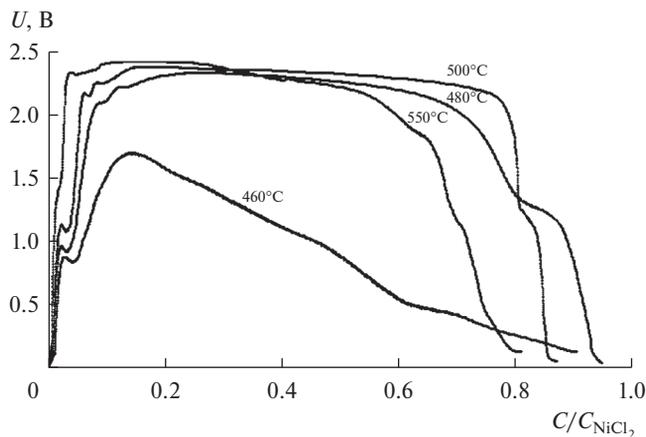


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ Li–В/NiCl₂–CoCl₂ (20 мас. %), снятые при различных температурах. Плотность тока разряда 0.25 А · см⁻².

0.07 см². В качестве противоэлектрода использовали таблетку Li–В композита площадью 2.3 см². Поляризация противоэлектрода не превышала 10 мВ. Малая величина поляризации противоэлектрода позволяет использовать его в качестве электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной работы были исследованы разрядные характеристики твердофазных катодов на основе смесей NiCl₂–CoCl₂. Восстановление катодных материалов проводили в составе элементов ТХИТ с Li–В анодом, в температурном интервале 450–550°C. Нижняя граница рассматриваемого температурного интервала соответствует началу затвердевания низкоплавкой смеси галогенидов лития в сепараторе. В качестве верхнего температурного предела выбрана оптимальная температура разряда ТХИТ с чистым хлоридом никеля [12]. Плотность тока варьировалась от 0.25 до 0.5 А/см². Из полученных данных следует, что минимальная температура, при которой фиксируется устойчивое разрядное плато, составляет 480°C (плотность тока 0.25 А/см², рис. 1). Максимальная длительность разрядного плато реализуется при 500°C для ТХИТ с составом катодной смеси NiCl₂–CoCl₂ (20 мас. %) и составляет 0.33 А · ч · г⁻¹ (рис. 2). Потеря емкости катода при более высоких температурах, связана с частичным растворением CoCl₂ в электролите. При температуре ниже 480°C возрастает активное сопротивление солевой фракции продуктов восстановления катода, что ведет к омическому характеру падения напряжения разряда.

Морфологию и состав продуктов восстановления катодов определяли методом электронной микроскопии, РФА и энергодисперсионного анализа. На дифрактограммах всех образцов присутствуют линии LiCl, металлического Ni и Co (рис. 3). Также присутствуют пики исходных хлоридов NiCl₂ и CoCl₂. Следует отметить, что при восстановлении хлорида кобальта в составе элементов ТХИТ, образуются металлический кобальт двух модификаций (β-Co и α-Co). РЭМ исследования катодов с частичным отбором емкости показало, что при восстановлении смесей NiCl₂–CoCl₂, граница электрохимической реакции смещается от сепаратора вглубь катода (рис. 4, 5).

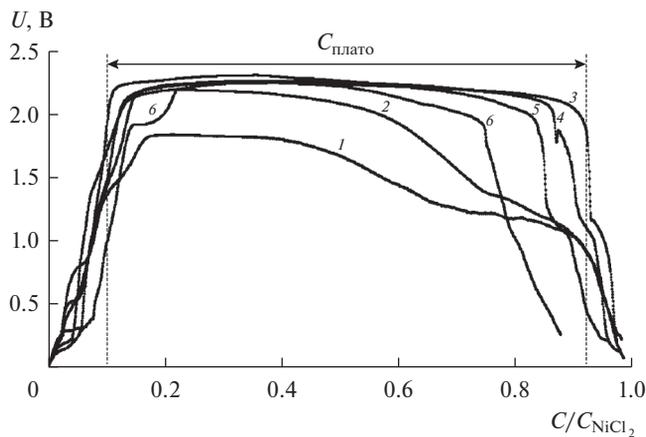


Рис. 2 Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (x мас. %), где x : 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 100. Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разр}} = 500^\circ\text{C}$.

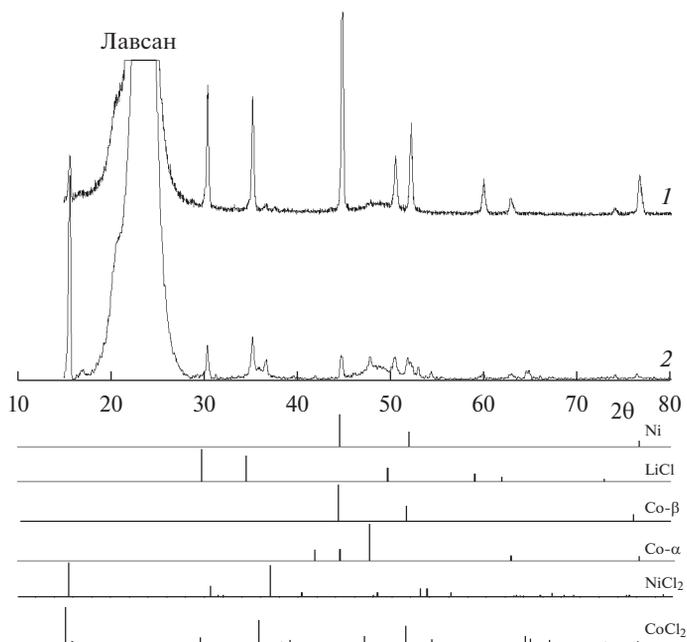


Рис. 3 Дифрактограммы продуктов восстановления катодных смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (80 мас. %) при различном отборе емкости: 1 – $0.91C_{\text{NiCl}_2}$; 2 – $0.44C_{\text{NiCl}_2}$.

Восстановленные металлы (Ni, Co) образуют сеть разветвленных дендритов, покрытых солевой пленкой на основе хлорида лития. Плотность и морфология дендритного осадка определяется составом исходной катодной смеси. При увеличении содержания в исходном катоде CoCl_2 , образуются более рыхлые и мелкозернистые дендриты.

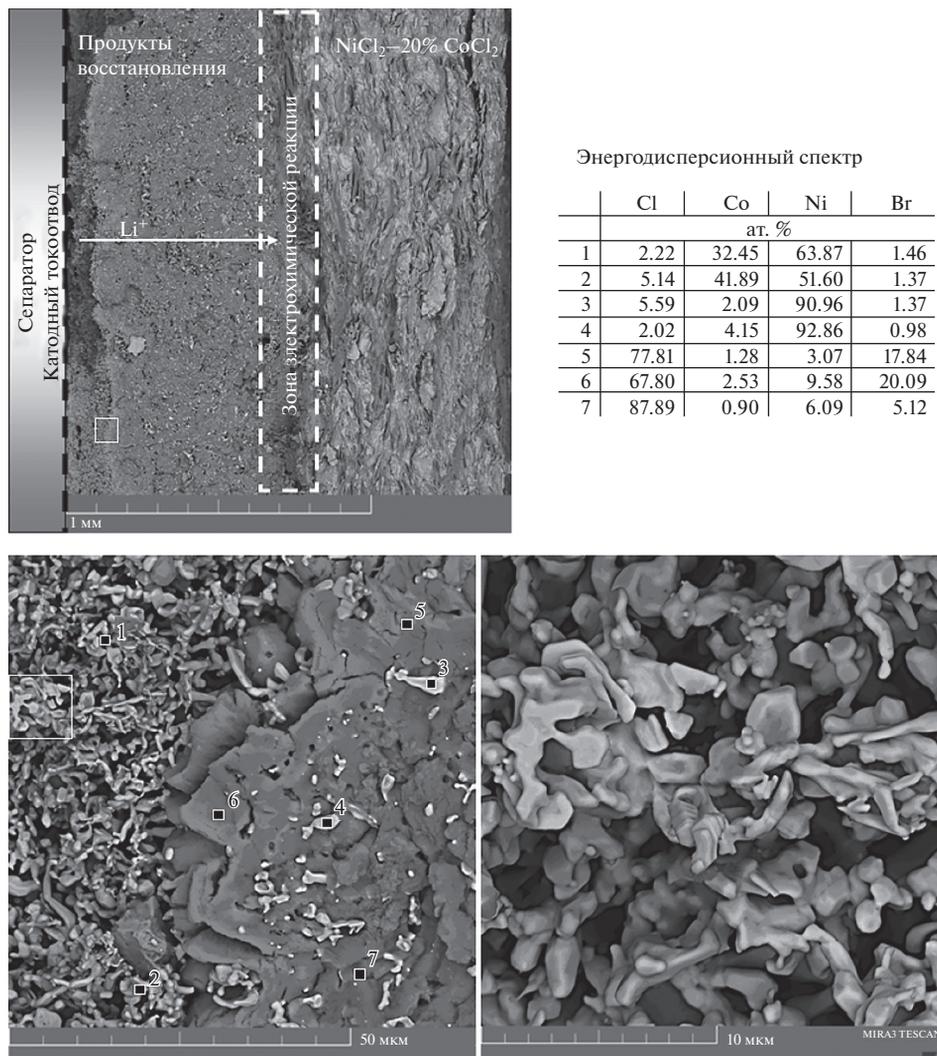


Рис. 4. РЭМ поперечного среза катода после отбора емкости $0.44C_{NiCl_2}$. Плотностью тока $0.5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, $T_{\text{разр}} = 480^\circ\text{C}$.

Энергодисперсионные спектры образцов содержат линии, принадлежащие анионам брома, что свидетельствует о наличии диффузии галогенидов лития (LiBr , LiF) из сепаратора в катодное пространство. Элементный состав не восстановленной части катода соответствует соотношению компонентов исходной катодной смеси.

Результаты СТА продуктов восстановительной реакции элемента ТХИТ показали, что при максимальном отборе емкости, вид кривых ДСК не имеет выраженной зависимости от состава исходной катодной смеси (рис. 6, кривые 1, 2). Для всех образцов характерно наличие двух пиков с экстремумами в области 493 ± 3 и $592 \pm 3^\circ\text{C}$. Мы считаем, что появление первого пика обусловлено присутствием в образцах галогенов Вг и F. Для подтверждения этого предположения, мы провели СТА продуктов восста-

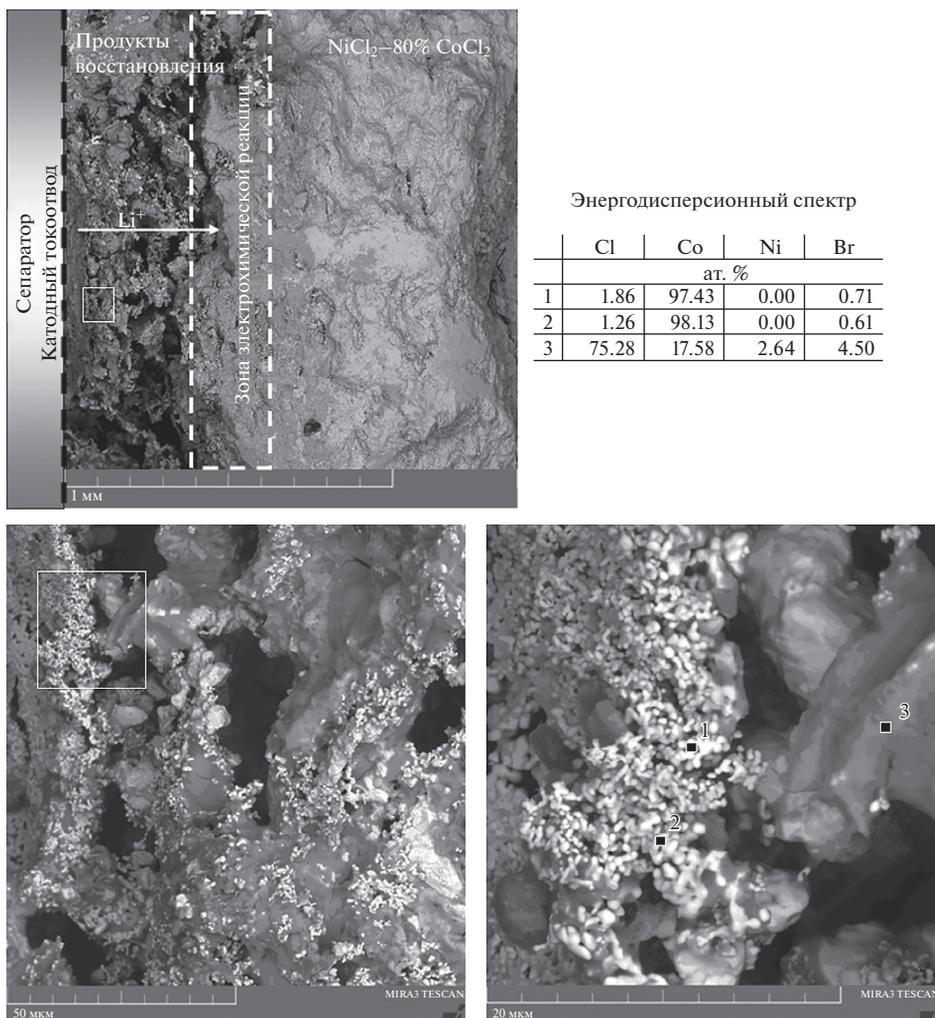


Рис. 5. РЭМ поперечного скола катода после отбора емкости $0.44C_{\text{NiCl}_2}$. Плотностью тока $0.5 \text{ А} \cdot \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разр}} = 480^\circ\text{C}$.

новления элементов ТХИТ, в которых в качестве сепаратора был использован твердый электролит, не содержащий галогенидов лития (рис. 6, кривая 3). Как видно из рисунка, при максимальном отборе емкости, кривые ДСК этих образцов содержат лишь один пик, соответствующий плавлению хлорида лития (610°C). Таким образом, мы подтвердили принадлежность низкотемпературного пика, к плавлению смеси галогенидов лития. Высокотемпературный пик на кривых ДСК образцов с максимальным отбором емкости, характеризует процесс плавления смеси хлорида лития с небольшим содержанием хлоридов переходных металлов. При частичном отборе емкости, вид кривых ДСК продуктов восстановления элементов ТХИТ зависит от состава исходной катодной смеси (рис. 7). Для смесей с большим содержанием CoCl_2 более 80 мас. %, на кривых ДСК присутствуют два пика. Первый из них соответствует мини-

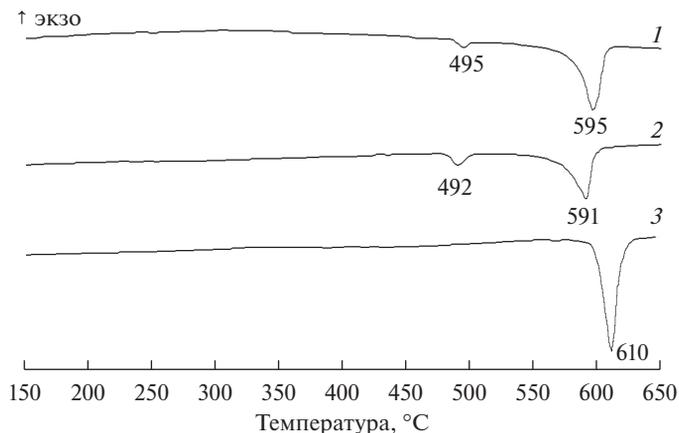


Рис. 6. ДСК кривые продуктов восстановления катодных смесей элементов ТХИТ при максимальном отборе емкости: 1 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (80 мас. %); 2 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %); 3 – $\text{LiB|Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %).

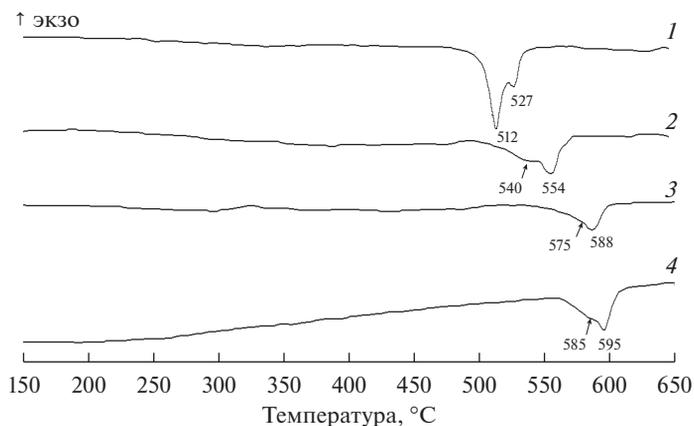


Рис. 7. ДСК кривые продуктов восстановления катодных смесей элементов ТХИТ при частичном отборе емкости ($0.44\text{C}_{\text{NiCl}_2}$): 1 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (80 мас. %); 2 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (50 мас. %); 3 – $\text{LiB|LiF-LiCl-LiBr|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %); 4 – $\text{LiB|Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4\text{|NiCl}_2\text{-CoCl}_2$ (20 мас. %).

мальной температуре плавления твердых растворов в системе LiCl-CoCl_2 (512°C , 33 мол. % CoCl_2), второй близок к температуре плавления перитектики в этой системе (522°C , 41 мол. % CoCl_2) [14]. По мере увеличения концентрации NiCl_2 в составе исходной катодной смеси, наблюдается смещение пиков в область более высоких температур. При этом происходит уменьшение интенсивности и уширение пика плавления твердых растворов. Очевидно, это обусловлено тем, что твердые растворы в системе LiCl-NiCl_2 являются более тугоплавкими [15]. Присутствие в образцах Вг и F, ведет к смещению пиков в область более низких температур (приблизительно на 10°). Таким

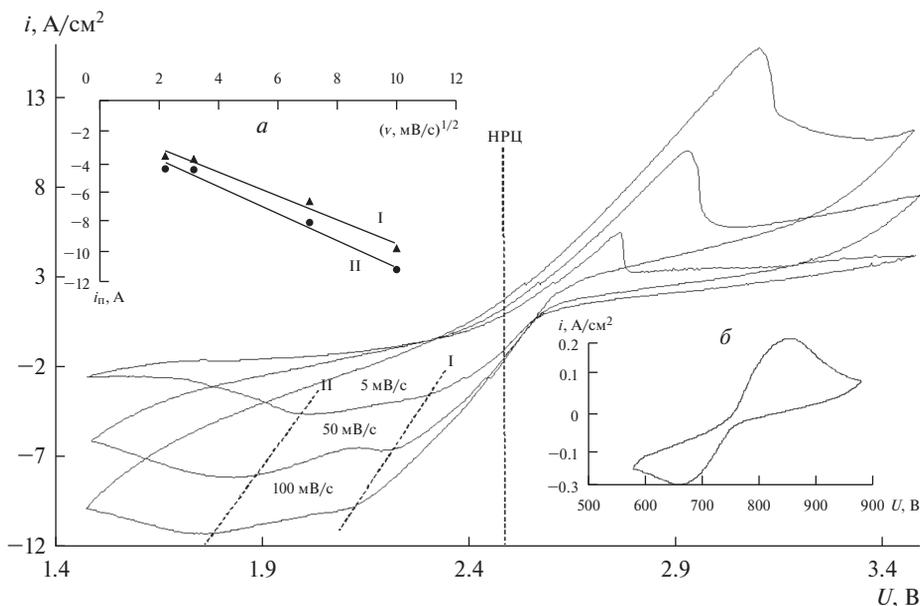


Рис. 8. Циклические вольтамперные кривые, снятые на электроде $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (20 мас. %) для ячеек с загущенным электролитом (LiF--LiCl--LiBr); врезки: *a* – зависимость плотности тока катодных пиков от скорости развертки потенциала; *б* – циклическая вольтамперная кривая, снятые на электроде $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$ (20 мас. %) для ячеек с твердым электролитом ($\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$) (скорость развертки 10 мВ/с).

образом, мы можем утверждать, что восстановление исследуемых катодных смесей протекает по расплавному механизму в системе $\text{Li, Co, Ni}||\text{Cl, Br, F}$.

Для уточнения природы процессов, протекающих при восстановлении катодных смесей, был использован хроновольтамперометрический метод. Съемка потенциодинамических кривых проводилась при температуре 500°C , для ячеек с загущенным электролитом (LiF--LiCl--LiBr), и при 550°C , для ячеек с твердым электролитом ($\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{--Li}_3\text{PO}_4$). Скорость развертки (v) варьировалась от 5 до 100 мВ/с, смещение потенциала от НРЦ $\pm 1\text{В}$. В качестве рабочего электрода были использованы смеси $\text{NiCl}_2\text{--CoCl}_2$. Пять первых циклов служили для формирования поверхности рабочего электрода и исключались из дальнейшего анализа. Характерной чертой потенциодинамических кривых образцов с загущенным электролитом является наличие двух катодных пиков (рис. 8). Из литературных данных [16] известно, что при высоких температурах в хлоридных расплавах в присутствии металла одновременно могут существовать ионы нескольких валентностей. Согласно [17], при температурах ниже 650°C , доля Ni^+ по отношению ко всему никелю в расплаве не превышает 3.2%. Так как концентрация Ni^+ для рассматриваемых процессов пренебрежительно мала, логично предположить, что восстановление исследуемых катодных смесей протекает по двух-электронному механизму ($\text{Me}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Me}^0$, где $\text{Me} - \text{Ni, Co}$) из солевого расплава $\text{LiCl--CoCl}_2\text{--NiCl}_2$. Однако, в этом случае, на потенциодинамических кривых должен фиксироваться лишь один катодный пик. Чтобы определить природу второго пика, мы провели съемку потенциодинамических кривых на ячейках с твердым электролитом (рис. 8, врезка *б*). Как видно из рисунка, в катодной области полученных зависимостей наблюдался лишь один пик. Его положение на оси абсцисс соответствует вто-

рому пику (от НРЦ) кривых, снятых на ячейках с загущенным электролитом. Очевидно, именно этот пик отвечает процессу восстановления переходных металлов из хлоридного расплава $\text{LiCl}-\text{CoCl}_2-\text{NiCl}_2$. Природа второго пика связан с присутствием в электролите ячейки аниона Br^- . Диффундируя, в процессе работы ячейки, в солевую фракцию продуктов восстановления рабочего электрода, Br^- образует комплексные соединения с переходными металлами $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$. Восстановление этих комплексов и дает первый (от НРЦ) пик на потенциодинамических кривых ячеек с загущенным электролитом. Наблюдаемое уширение катодных пиков, обусловлено увеличением дисперсности поверхности рабочего электрода в процессе роста дендритов металлического кобальта и никеля. Линейная зависимость тока пиков от корня квадратного из скорости развертки потенциала говорит о том, что электрохимическая реакция протекает в режиме диффузионной кинетики (рис. 8, врезка *a*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы разрядные характеристики элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2-\text{CoCl}_2$. Установлено, что рассматриваемые катодные материалы позволяют снизить температуру разряда элементов ТХИТ до 480°C . Максимальная емкость разрядного плато $0.33 \text{ A} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$. В процессе разряда элементов ТХИТ наблюдается диффузия электролита в катодную область. Продукты восстановления исследуемых катодных материалов содержат дендритную губку из металлического никеля и кобальта, покрытую солевой пленкой на основе хлорида лития. Дисперсность и морфология дендритов (при прочих равных условиях хлорида ТХИТ) определяется соотношением компонентов в исходной катодной смеси. По мере роста металлической губки, зона катодной реакции смещается вглубь положительного электрода. Солевая составляющая разряженного катода содержит смесь комплексных соединений $[\text{MeBr}_x\text{Cl}_y]^{n-}$ ($\text{Me} - \text{Ni}, \text{Co}$). Присутствие Br^- снижает энергию связи лигандов с комплексообразователем, что ведет к уменьшению катодной поляризации и, как следствие, к увеличению разрядного напряжения элемента ТХИТ. Восстановление смеси $\text{NiCl}_2-\text{CoCl}_2$ протекает по двухэлектронному механизму в режиме диффузионной кинетики.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guidotti R.A., Masset P. // J. Power Sources. 2006. **161**. P. 1443–1449.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>
2. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reiser D.E. // J. Power Sources. 2006. **160**. P. 1456–1464.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025>
3. Nelson P.A. // J. Power Sources. 1990. 29. P. 565–577.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)85026-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9)
4. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. **177**. P. 595–609.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>
5. Masset P.J., Guidotti R.A. // J. Power Sources. 2008. 178. P. 456–466.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>
6. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // J. Power Sources. 2004. **136**. P. 240–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034>
7. Au M. // J. Power Sources. 2003. **115**. P. 360–366.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00627-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4)
8. Masset P.J. // Z. Naturforsch. 2008. **63a**. P. 596–602.
<https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>
9. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // Russian Metallurgy. 2017. № 8. P. 655–659.

10. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
11. Барнашов С.А., Елисеев А.И., Щеткин Н.М., Загайнов В.А., Королева И.В., Радецкая Е.В., Бондаренко А.И. и др. Тепловая батарея. Патент РФ № 2369944, 2007.
12. Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля(II) и оксида молибдена(VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2019. № 5. С. 411–422.
13. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603, 2010.
14. Seifert H.-J. // *Z. anorg. allg. Chemie*. 1961. Bd. **307**. P. 137–144.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19613070305>
15. Голубева М.С., Медведев Б.С. Тройная взаимная система из хлоридов и сульфатов лития и никелии // *Журн. неорган. химии*. 1962. 7. № 2. С. 2600–2603.
16. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
17. Ёлшин А.Н. Электрохимическое поведение катодов высокотемпературных химических источников тока на основе хлоридов переходных металлов: дис. канд. хим. наук: 02.00.05. Свердловск, 1990.

ELECTROREDUCTION OF NICKEL(II) CHLORIDE AND COBALT(II) CHLORIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova¹, V. V. Zakharov¹, E. A. Il'ina¹, A. A. Pankratov¹

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

Discharge characteristics of the heat activated battery with NiCl₂–CoCl₂ mixtures as a cathode material has been investigated. Using of mixtures instead of individual nickel(II) chloride and cobalt(II) chloride allows to decrease of the discharge temperature of electrochemical cell was founded. The minimum temperature for fixing of a stable discharge plateau is 480°C. The maximum capacity of the discharge plateau is 0.33 A · h · g⁻¹. The optimal composition of the cathode mixture contains 20 wt % CoCl₂. Composition and morphology of reduction products of the cathode materials have been determined. It was found that during the discharge of electrochemical cell, the initial nickel and cobalt chlorides are reduced to metals. The reduction process is accompanied by diffusion of lithium halides from the separator into the cathode space. Reduced metals (Ni, Co) form a network of branched dendrites covered with a salt film based on lithium chloride. The density and morphology of the dendritic sediment is determined by the composition of the initial cathode mixture. The salt film consists of solid solutions and peritectics of the system Li, Co, Ni|Cl, Br, F. It was shown that the reduction process of Me²⁺-ions (where Me – Ni, Co) to the metal Me⁰ proceeds through the melt mechanism in the mode of diffusion kinetics.

Keywords: thermoactivated chemical current sources, cathode, cobalt chloride, nickel chloride

REFERENCES

1. Guidotti R.A., Masset P. // *J. Power Sources*. 2006. **161**. P. 1443–1449.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.013>
2. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. // *J. Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.025>
3. Nelson P.A. // *J. Power Sources*. 1990. 29. P. 565–577.
[https://doi.org/10.1016/0378-7753\(90\)85026-9](https://doi.org/10.1016/0378-7753(90)85026-9)
4. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.017>
5. Masset P.J., Guidotti R.A. // *J. Power Sources*. 2008. 178. P. 456–466.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.11.073>
6. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. // *J. Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.03.034>
7. Au M. // *J. Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00627-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00627-4)

8. Masset P.J. // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
<https://doi.org/10.1515/zna-2008-0911>
9. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium(III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium(III) chloride and molybdenum(VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
11. Barnashov S.A., Eliseev A.I., Shchetkin N.M., Zagainov V.A., Koroleva I.V., Radetskaya E.V., Bondarenko A.I. Teplovaya batareya [Thermal battery]. RF patent № 2369944, 2007. [In Russian].
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovsstanovleniye smesey khlorida nikelya(II) i oksida molibdena(VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel (II) chloride and molybdenum(VI) oxide in a thermoactivated chemical current source] // *Rasplavy*. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian].
13. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya litiy-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. RF patent № 2395603, 2010. [In Russian].
14. Seifert H.-J. // *Z. anorg. allg. Chemie*. 1961. Bd. **307**. P. 137–144.
<https://doi.org/10.1002/zaac.19613070305>
15. Golubeva M.S., Medvedev B.S. Troynaya vzaimnaya sistema iz khloridov i sul'fatov litiya i nikelya [Ternary reciprocal system of chlorides and sulfates of lithium and nickel] // *Zhurn. neorgan. khimii*. 1962. 7. № 2. P. 2600–2603. [In Russian].
16. Smirnov M.V. Elektrodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
17. Yolshina L.A. Elektrokhimicheskoye povedeniye katodov vysokotemperaturnykh khimicheskikh istochnikov toka na osnove khloridov perekhodnykh metallov [Electrochemical behavior of cathodes of high-temperature chemical current sources based on chlorides of transition metals]: diss. of a candidate of chem. sciences: 02.00.05. Sverdlovsk, 1990. [In Russian].

УДК 544.623:544.6.018.42-143

ОБРАБОТКА ТЕРМОФИЗИЧЕСКИХ ДАННЫХ ПО КООРДИНАЦИОННЫМ СОЕДИНЕНИЯМ ГАЛОГЕНИДОВ РЗМ. ИНТЕРВАЛЬНЫЙ ПОДХОД

© 2021 г. А. А. Редькин^{а, *}, С. И. Кумков^б

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^бИнститут математики и механики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 10.09.2020 г.

После доработки 30.09.2020 г.

Принята к публикации 15.10.2020 г.

Проведен анализ литературных экспериментальных данных по теплоте и температурам плавления координационных соединений галогенидов редкоземельных элементов. Для получения эмпирических закономерностей был использован интервальный подход. Подход основан на методах интервального анализа и позволяет проводить математическую обработку данных, имеющих значительную экспериментальную погрешность в условиях короткой выборки замеров при отсутствии информации о вероятностных характеристиках погрешностей измерений. Каждый замер в выборке экспериментальных данных обрабатывается не как точечное значение, а как интервал (т.е. интервал неопределенности) с соответствующим ограничением на максимальную величину измерительной погрешности. В таких условиях стандартные статистические подходы могут применяться лишь формально. Для описания исследуемого процесса используется эмпирическая линейная зависимость теплоты плавления от температуры плавления. Результаты обработки (построение множества параметров данной зависимости и трубки допустимых зависимостей выполнялось методом парциальных информационных множеств) сопоставляются с расчетами, полученными с помощью стандартного метода наименьших квадратов. Коэффициенты линейной зависимости, полученные двумя методами, близки между собой, однако интервальный подход дает лучшую точность полученных коэффициентов. Для линейной зависимости от температуры, ее параметры (коэффициенты), для соединений галогенидов редкоземельных металлов, в пределах точности их определения, совпадают со значениями аналогичных коэффициентов для галогенидов щелочных металлов. Поскольку температуры плавления практически всех координационных соединений галогенидов редкоземельных металлов известны, найденная зависимость позволяет оценивать теплоты их плавления в случаях, когда экспериментальные данные отсутствуют.

Ключевые слова: термофизические данные, галогениды РЗМ, координационные соединения, теплота плавления, температура плавления, зависимость, экспериментальные данные, обработка, оценка параметров зависимости, интервальный подход

DOI: 10.31857/S0235010621020067

ВВЕДЕНИЕ

Главной целью данного исследования является оценивание параметров зависимостей теплоты плавления от температуры плавления. Экспериментальные данные имеют весьма значительные погрешности измерений. Их обработка ведется в условиях неопределенности: полностью отсутствует информация о вероятностных характери-

стиках погрешностей измерений (известно только ограничение на максимальное значение погрешностей измерения) и выборки экспериментальных замеров короткие. В таких условиях стандартные статистические методы могут быть применены только формально. Тем не менее, обычно на практике для получения сравнительных результатов используется метод наименьших квадратов (МНК).

В практике применения интервального подхода известно несколько методов восстановления линейной зависимости, например, метод центра неопределенности, метод максимума согласования, метод простого интервального оценивания и т.д. В настоящей работе использовался наглядный и простой в вычислительном плане метод парциальных информационных множеств [1–3].

В интервальном анализе накрывающий зашумленный замер представляется интервалом, в котором гарантированно находится истинное значение. Далее выполняются операции, результат которых также является гарантированным. Данный подход оказался весьма конструктивным при обработке данных по органическим соединениям [2] и теплофизических данных по солевым системам [20].

Плавление расплавленных солей происходит при высоких температурах на фоне теплового потока, необходимого для поддержания температуры. Это увеличивает неопределенность получаемого результата, и не позволяет говорить о точном значении измеряемой величины.

Измерения теплоты плавления могут быть выполнены с помощью дроп-калориметрии [4, 5] и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [6–16]. В дроп-калориметрии измеряемым параметром является энтальпия образца. Температурная зависимость энтальпии прерывается в точке плавления. Разница между значениями энтальпии для твердого и жидкого состояний является теплотой плавления. С помощью метода ДСК теплота плавления рассчитывается по площади пика плавления.

Логично предположить, что чем выше температура плавления, тем больше теплота плавления. Эта тенденция является частью более широкой взаимосвязи, известной, как правило Трутона, которое связывает энтальпию фазового перехода с его температурой. Оно справедливо как для испарения чистых элементов [17], так и для их плавления [18, 19].

Корреляция между энтальпией плавления и температурой плавления галогенидных солей щелочных металлов была представлена в нашей предыдущей статье [20]. Плавление солевых смесей, в отличие от индивидуальных солей, происходит в некотором температурном интервале. Исключения составляют эвтектические смеси и координационные соединения. Данные типы смесей плавятся так же, как индивидуальные соли, в конкретной неименной точке. При этом эвтектические смеси плавятся первыми, поскольку обладают наименьшей температурой плавления. Индивидуальные соли плавятся вторыми, так как являются наиболее тугоплавкими. Ранее нами было показано [21], что теплота плавления эвтектических смесей галогенидов щелочных металлов описывается той же эмпирической формулой (связывающей теплоту и температуру плавления), что получена и для индивидуальных галогенидов щелочных металлов. Позднее было найдено соотношение между теплотой и температурой плавления для криолитов.

Координационные соединения галогенидов редкоземельных металлов (РЗМ) имеют ту же химическую формулу, что и криолиты. По теплоте плавления этих соединений накоплен серьезный экспериментальный материал, что позволяет описать взаимосвязь теплоты и температуры плавления. Имеющиеся литературные данные представлены в табл. 1 в том виде, как они представлены в оригинальных статьях. Для математической обработки эти результаты были пересчитаны, исходя из их молекулярного состава, поскольку соединения типа M_3ReX_6 состоят из 4 элементарных молекул: 3 MX и 1 ReX_3 , где M – щелочной металл, Re – редкоземельный элемент, X –

Таблица 1. Значения теплоты и температур плавления координационных соединений галогенидов РЗМ [6–16]

Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$H_{\text{пл}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	Соединение	$T_{\text{пл}}, \text{К}$	$H_{\text{пл}}, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$
K_3CeCl_6	908	9.775	K_3NTbBr_6	983	12.00
K_3NdCl_6	973	12.00	Rb_3LaBr_6	940	11.675
Cs_3LaCl_6	1055	14.675	Rb_3NdBr_6	998	12.45
Cs_3PrCl_6	1093	15.275	Rb_3TbBr_6	1047	14.675
Cs_3NdCl_6	1103	16.60	Cs_3NdBr_6	1055	15.275
Rb_3CeCl_6	1016	13.10	Cs_3TbBr_6	1083	15.15
Rb_3LaCl_6	978	12.55	Cs_3CeBr_6	1034	14.40
K_3NdBr_6	918	10.35	Rb_3NdCl_6	1060	14.70

галогенид. Это позволяет сравнивать полученные результаты со свойствами простых солей.

В представленном диапазоне температур зависимость теплоты плавления от температуры плавления можно описать линейной функцией вида

$$H(T) = B \cdot T + A, \quad (1)$$

где T – температура плавления, К; H – теплота плавления, кДж · моль⁻¹; B и A – параметры (коэффициенты) зависимости, B – кДж · моль⁻¹ · К⁻¹; и A – кДж · моль⁻¹ соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные данные представляются выборкой $\{T_n, H_n\}$, $n = 1, \dots, N$, замеров температуры T_n и теплоты плавления H_n (табл. 1, длина выборки $N = 16$ замеров). Значения теплоты плавления пересчитаны на моль вещества, рассматривая соединение M_3LaX_6 как вещество, состоящее из 4 молекул LaX_3 и MX , где MX – галогенид щелочного металла, LaX_3 – галогенид щелочноземельного металла. Известно также ограничение $e_{\text{max}} = 0.62$ кДж · моль⁻¹ на максимальную величину погрешности измерений теплоты H_n . Значения температуры плавления полагаются известными точно.

В практике обработки (интервальными методами) зашумленных экспериментальных данных искомое множество допустимых (совместных с исходными данными) значений параметров может иметь сложную конфигурацию, например, в нашем случае это узкий многоугольник. В таких случаях обычно принято приближенно описывать искомое множество в форме бруса (в нашем случае прямоугольника на плоскости $B \times A$), минимального по включению (т.е. с минимальными интервалами по каждому из параметров).

При ограничении на максимальную величину погрешностей измерений $e_{\text{max}} = 0.62$ кДж · моль⁻¹, информационное множество параметров (рассчитанное по методу парциальных информационных множеств) представлено на рис. 1.

Замечание. При предварительном анализе представленной выборки зашумленных замеров было найдено “минимальное–предельное” значение ограничения $e_{\text{max}}^* \approx 0.554$ кДж · моль⁻¹, при котором непустое информационное множество становится практически точкой. Экспериментаторы для расчета выходных значений увеличили

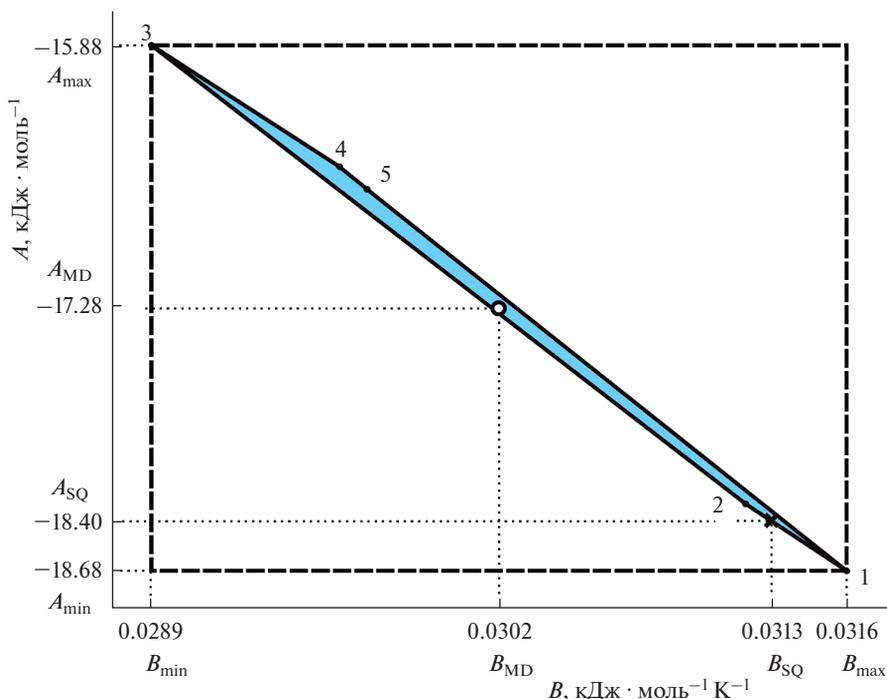


Рис. 1. Информационное множество параметров (B, A) (заливка); вершины, №№ 1–5; средняя точка множества – белый кружок; оценка по МНК – крестик; минимальный по включению брус отмечен штриховой линией.

это значение на 12% до указанной величины $e_{\max} = 0.62 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ из практических соображений.

Это выпуклый неправильный многоугольник с линейными ребрами и пятью вершинами (B, A) №№ 1–5: $(0.0316, -18.68)$, $(0.0312, -17.98)$, $(0.0289, -15.88)$, $(0.0297, -16.54)$, $(0.0298, -16.46)$, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно. Получены следующие оценки: безусловные интервалы параметров уравнения (1): $[B_{\min}, B_{\max}] = [0.0289, 0.0316] \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $[A_{\min}, A_{\max}] = [-18.68, -15.88] \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; координаты средней точки множества $B_{\text{MD}} = 0.0302 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $A_{\text{MD}} = -17.28 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. При этом в качестве оценки точности результата используется радиус (половина ширины) этих интервалов $\Delta B = 0.5 (B_{\max} - B_{\min}) = 0.0015 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ и $\Delta A = 0.5 (A_{\max} - A_{\min}) = 1.4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. В результате получаем (необходимую исследователям) следующую аппроксимирующую зависимость (по средней точке):

$$H_{\text{пл}}(T_{\text{пл}}) = 0.0302T_{\text{пл}} - 17.28, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

На рис. 2 приводятся результаты обработки данных табл. 1, а для качественного сравнения указана аппроксимирующая прямая, полученная по МНК.

Формальное применение МНК дало следующие значения коэффициентов: $B_{\text{SQ}} = 0.0313 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; $A_{\text{SQ}} = -18.40 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$; среднеквадратичное отклонение $\sigma_{\text{SQ}} = 0.391 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, как показатель разброса зашумленных замеров выборки.

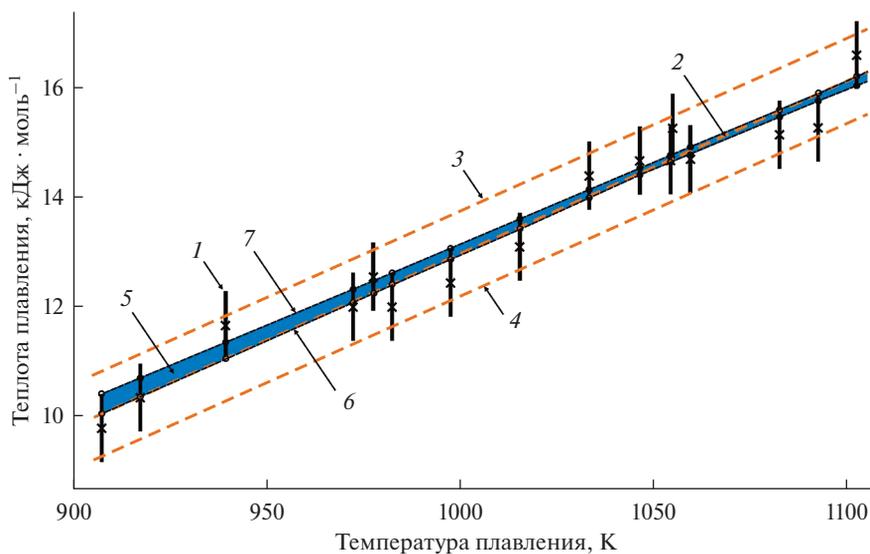


Рис. 2. Результаты обработки экспериментальных данных теплоты плавления (соединения редких земель); крестики – 16 замеров; 1 – интервалы неопределенности замеров (вертикальные отрезки); 2 – аппроксимирующая прямая по МНК (штриховая линия); 3 – верхняя граница $+2\sigma_{SQ}$ допустимых значений процесса по МНК (штриховая линия); 4 – нижняя граница $-2\sigma_{SQ}$ допустимых значений процесса по МНК (штриховая линия); 5 – трубка (область) допустимых зависимостей по интервальному подходу (заливка); 6 – нижняя граница трубки (пунктир); 7 – верхняя граница трубки (пунктир).

Итоговое уравнение зависимости по МНК принимает вид:

$$H_{\text{плSQ}}(T_{\text{пл}}) = 0.0313T_{\text{пл}} - 18.40, \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Если сравнить температурные зависимости теплоты плавления для координационных соединений редкоземельных металлов, алюминия (криолиты) и для галогенидов щелочных металлов (рис. 3), можно увидеть (табл. 2), что коэффициенты температурной зависимости совпадают в пределах найденных оценок их точности.

Таблица 2. Значения коэффициентов уравнения (1) для различных групп солей

Объект	Интервальный подход		Метод наименьших квадратов	
	параметр $A_{\text{ср}}$, кДж · моль ⁻¹	параметр $B_{\text{ср}}$, кДж · моль ⁻¹ · К ⁻¹	параметр A , кДж · моль ⁻¹	параметр B , кДж · моль ⁻¹ · К ⁻¹
Криолиты [21]	-16.65	0.036	-14.25	0.034
Соединения РЗМ	-15.02	0.032	-17.92	0.031
Щелочные металлы [20]	-13.80	0.038	-12.12	0.036

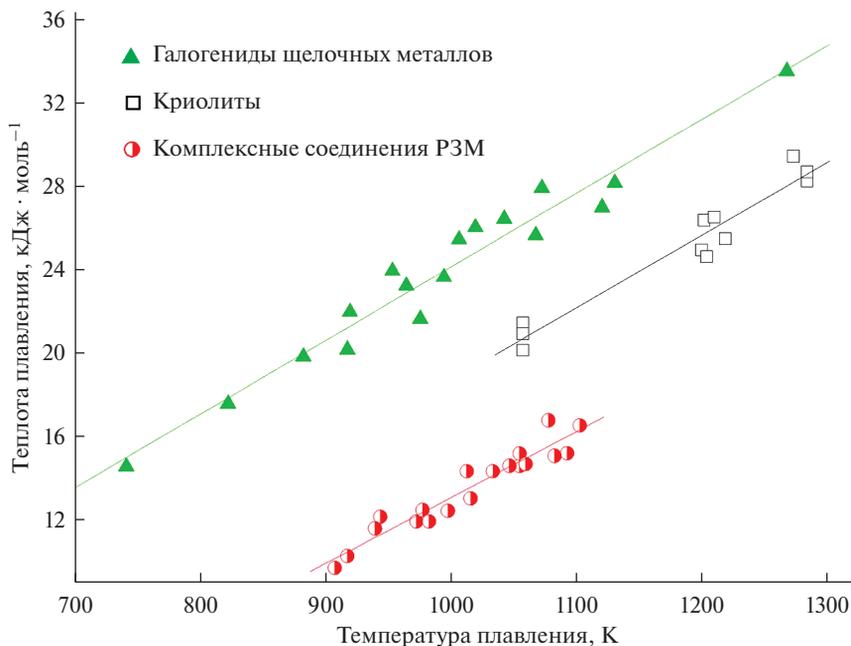


Рис. 3. Зависимость теплоты плавления от температуры плавления для соединений и солей.

ВЫВОДЫ

1. Теплота плавления координационных соединений галогенидов РЗМ хорошо описывается линейной зависимостью (прямо пропорциональна) температуре плавления.
 2. Коэффициент пропорциональности равен аналогичному коэффициенту, полученному для галогенидов щелочных металлов.
 3. Координационные соединения галогенидов РЗМ алюминия имеют похожую зависимость теплоты плавления от температуры плавления.
- Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 18-01-00410.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жолен Л., Кифер М., Дидри О., Вальтер Э. Прикладной интервальный анализ. Москва–Ижевск, Регулярная и хаотическая динамика, 2007.
2. Kumkov S.I., Mikushina Yu.V. Interval approach to identification of catalytic process parameters // *Reliable Computing*. 2014. **19**. № 2. P. 197–214.
3. Kumkov S. An estimation problem of chemical process with confluent parameters: An interval approach // *Reliable Computing*. 2016. **22**. 11. P. 15–25.
4. Holm B., Grönvold F. Enthalpies of fusion of alkali cryolites determined by drop calorimetry // *Acta Chem. Scand*. 1973. **27**. P. 2043–2050.
5. O'Brien C., Kelley K. High temperature heat content of cryolite, anhydrous aluminium fluoride and sodium fluoride // *J. Amer. Chem. Soc.* 1957. **79**. P. 5616–5618.
6. Bounouri Y., Berkani M., Zamouche A., Danczack A., Choipacka I., Rycerz L. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **133**. P. 1589–1596.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7180-4>
7. Rycerz L., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of M_3CeBr_6 compounds // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. **101**. P. 493–498.
8. Rycerz L., Gaune-Escard M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2010. **68**. P. 973–981.
<https://doi.org/10.1023/A:1016102925181>

9. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. // *J. Therm. Anal.* 1995. **45**. P. 1117–1124. <https://doi.org/10.1007/BF02547484>
10. Rycerz L., Gaune-Escard M. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 1999. **56**. P. 355–363. <https://doi.org/10.1023/A:1010102802661>
11. Pilarek B., Rycerz L., Szczygiel I. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. **125**. P. 1125–1133. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5496-5>
12. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A. // *J. Alloy. Comp.* 1994. **204**. P. 189–192. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90090-6)
13. Dańczak A., Rycerz L. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. **126**. P. 299–305. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5547-y>
14. Gaune-Escard M., Rycerz L. // *Monatsh. Chem.* 2003. **134**. P. 777–786. <https://doi.org/10.1007/s00706-002-0582-8>
15. Gong W., Wua Y., Zhanga R., Gaune-Escard M. // *Calphad.* 2012. **36**. P. 44–51. <https://doi.org/10.1016/J.Calphad.2011.11.001>
16. Gong W., Yue Wu Y., Chen T., Feng S., Gaune-Escard M., Jin Z. Thermodynamic investigation of the RbBr–TbBr₃ system // *Calphad.* 2010. **34**. P. 176–179.
17. Wisniak J.F. Thomas Trouton: The man, the Rule and the Ratio // *Chemical Educator*, 2001. **6**. P. 55–61.
18. Sawamura H. The relation between entropy of fusion or heat of fusion of metallic elements and their crystal structure // *Trans JIM.* 1972. **13**. P. 225.
19. Kaptay G. On the solid/liquid interfacial energies of metals and alloys // *J. Mat. Sci.* 2018. **53**. P. 3767–3784.
20. Redkin A., Korzun I., Reznitskikh O., Yaroslavtseva T., Zaikov Yu., Kumkov S. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2018. **13**. P. 2021–2026. <https://doi.org/10.1007/S10973-017-6650-4>
21. Redkin A.A., Pershina S.V., Il'ina E.A., Kataev A.A., Zaikov Yu.P. Heat of fusion of Na₃AlF₆ eutectic mixtures with CaF₂ and Al₂O₃ // *Chimica Techno Acta.* 2019. **6**. № 3. P. 104–110.

PROCESSING THE THERMOPHYSICAL DATA OF COORDINATION COMPOUNDS OF REM HALIDES BY INTERVAL APPROACH

A. A. Redkin¹, S. I. Kumkov²

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

²*Institute of Mathematics and Mechanics, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Analysis of literature data on heat of fusion and melting temperature of coordination compounds of rare earth elements halides was carried out. The interval approach was applied to describing the empirical dependencies. The approach is based on methods of the Interval Analysis and allows one to perform processing the experimental data that have measuring error of significant values under completely unknown their probabilistic properties and under very short sample of measurements. Only the maximal (on modulus) value of the errors can be given in advance. Under such conditions, the standard approaches of the mathematical statistics can be used formally. For description of the process under investigation, the empiric linear dependence of the fusion heat on the fusion temperature is used. The interval processing results (building the information set of parameters and the tube of compatible dependences was performed by the partial information sets method) are compared with estimations of these parameters calculated by the formal application of the standard least squares method (LSQM). Comparison of these results shows that these estimates are sufficiently close, but the interval approach gives better accuracy. For the linear dependency on temperature, its parameters for the rare earth metal halide compounds are sufficiently close to ones for the alkali metal halides. Since the melting temperatures of almost all coordination compounds of the rare-earth metal halides are known, the found estimations and dependences make it possible to estimate the fusion heat of these halides in the case when the experimental data are unavailable.

Keywords: thermophysical data, REM halides, coordination compounds, heat of fusion, melting point, dependence, experimental data, processing, estimation of dependence parameters, interval approach

REFERENCES

1. Jaulin L., Kieffer M., Didrit O., Walter E. Applied Interval Analysis. Springer-Verlag, London. 2001. [In Russian].
2. Kumkov S.I., Mikushina Yu.V. Interval approach to identification of catalytic process parameters // Reliable Computing. 2014. **19**. № 2. P. 197–214.
3. Kumkov S. An estimation problem of chemical process with confluent parameters: An interval approach // Reliable Computing. 2016. **22**. 11. P. 15–25.
4. Holm B., Gronvold F. Enthalpies of fusion of alkali cryolites determined by drop calorimetry // Acta Chem. Scand. 1973. **27**. P. 2043–2050.
5. O'Brien C., Kelley K. High temperature heat content of cryolite, anhydrous aluminium fluoride and sodium fluoride // J. Amer. Chem. Soc. 1957. **79**. P. 5616–5618.
6. Bounouri Y., Berkani M., Zamouche A., Danczack A., Chojpacka I., Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. **133**. P. 1589–1596.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7180-4>
7. Rycerz L., Ingier-Stocka E., Gaune-Escard M. Thermodynamic and transport properties of M_3CeBr_6 compounds // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. **101**. P. 493–498.
8. Rycerz L., Gaune-Escard M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. **68**. P. 973–981.
<https://doi.org/10.1023/A:1016102925181>
9. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. // J. Therm. Anal. 1995. **45**. P. 1117–1124.
<https://doi.org/10.1007/BF02547484>
10. Rycerz L., Gaune-Escard M. // J. Therm. Anal. Calorim. 1999. **56**. P. 355–363.
<https://doi.org/10.1023/A:1010102802661>
11. Pilarek B., Rycerz L., Szczygiel I. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. **125**. P. 1125–1133.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5496-5>
12. Gaune-Escard M., Rycerz L., Szczepaniak W., Bogacz A. // J. Alloy. Comp. 1994. **204**. P. 189–192.
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)90090-6](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)90090-6)
13. Dańczak A., Rycerz L. // J. Therm. Anal. Calorim. 2016. **126**. P. 299–305.
<https://doi.org/10.1007/s10973-016-5547-y>
14. Gaune-Escard M., Rycerz L. // Monatsh. Chem. 2003. **134**. P. 777–786.
<https://doi.org/10.1007/s00706-002-0582-8>
15. Gong W., Wua Y., Zhanga R., Gaune-Escard M. // Calphad. 2012. **36**. P. 44–51.
<https://doi.org/10.1016/J.Calphad.2011.11.001>
16. Gong W., Yue Wu Y., Chen T., Feng S., Gaune-Escard M., Jin Z. Thermodynamic investigation of the RbBr–TbBr₃ system // Calphad. 2010. **34**. P. 176–179.
17. Wisniak J.F. Thomas Trouton: The man, the Rule and the Ratio // Chemical Educator, 2001. **6**. P. 55–61.
18. Sawamura H. The relation between entropy of fusion or heat of fusion of metallic elements and their crystal structure // Trans JIM. 1972. **13**. P. 225.
19. Kaptay G. On the solid/liquid interfacial energies of metals and alloys // J. Mat. Sci. 2018. **53**. P. 3767–3784.
20. Redkin A., Korzun I., Reznitskikh O., Yaroslavtseva T., Zaikov Yu., Kumkov S. // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. **13**. P. 2021–2026.
<https://doi.org/10.1007/S10973-017-6650-4>
21. Redkin A.A., Pershina S.V., Il'ina E.A., Kataev A.A., Zaikov Yu.P. Heat of fusion of Na_3AlF_6 eutectic mixtures with CaF_2 and Al_2O_3 // Chimica Techno Acta. 2019. **6**. № 3. P. 104–110.

УДК 621.78.066;669-154;536-33

ПРЯМОЕ И “ОБРАТНОЕ” РАССЛОЕНИЕ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ В КАПИЛЛЯРАХ

© 2021 г. Н. П. Углева^{а, *}, Н. С. Бусов^а, С. Н. Углев^{б, **}

^аПермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

^бООО Информационные технологии-Поволжье, Пермь, Россия

*e-mail: Ouglev@mail.ru

**e-mail: suglev@gmail.com

Поступила в редакцию 30.04.2020 г.

После доработки 30.06.2020 г.

Принята к публикации 02.08.2020 г.

Основной целью работы является уточнение механизма диффузии в расплавах и связи его с механизмом расслоения металлов в капиллярах. При расслоении бинарного расплава в капилляре при заданной температуре за 1–2 ч устанавливается устойчивое равновесное распределение концентрации компонентов по его высоте, которое далее уже не изменяется. В ряде работ показано, что это распределение связано с барометрическим распределением кластеров компонентов определенного размера в гравитационном поле планеты, сильно зависящее от температуры. При повышении температуры глубина расслоения уменьшается. Очевидно, что при наличии градиентов концентрации внутри капилляра существуют и диффузионные потоки обоих компонентов, направленные против процесса расслоения, поэтому достигаемое равновесное состояние, вероятно, является стационарным. Проверка этого предположения выполнена в эксперименте, заключающемся в создании специальных условий в капилляре с расплавом, при которых исключается процесс расслоения, но условия для диффузии остаются неизменными. Для этого капилляры с расплавом Sn + 40 мас. % Pb после достижения равновесия нагревали до более высокой температуры. В эксперименте исследовали динамику перехода концентрационной кривой по высоте капилляра к новому состоянию равновесия. Результаты эксперимента подтвердили, что в состоянии стационарного равновесия одновременно протекают оба процесса: диффузионное выравнивание концентрации и расслоение, направленные в противоположные стороны. Результаты обработки экспериментальных данных на основе математической модели процесса расслоения, основанной на представлении о движении компонентов в виде одноатомной пленки, позволяют предположить, что процесс диффузии также протекает по механизму течения компонентов в виде пленки между кластерами расплава. Это указывает на единый носитель этих процессов. Методика проведения эксперимента и обработки экспериментальных данных дополнительно позволила определить коэффициент диффузии свинца в олове, соответствующий литературным данным, в связи с чем данный способ может быть рекомендован для практического применения.

Ключевые слова: расслоение металлов, расслоение в капиллярах, барометрическое распределение кластеров, уравнение Ландау, обратное расслоение металлов, коэффициент диффузии, поверхностный механизм расслоения, единый носитель

DOI: 10.31857/S0235010621020080

ВВЕДЕНИЕ

При выдержке в практически изотермических условиях бинарных металлических расплавов в герметизированных вертикальных или наклонных капиллярах из инертных материалов наблюдается частичное “расслоение” жидкой фазы, проявляющееся в самопроизвольном увеличении концентрации тяжелого компонента внизу и снижении ее сверху капилляра. При этом понятно, что концентрация легкого компонента изменяется противоположным образом. Перепад концентрации между концами капилляра в процессе эксперимента увеличивается со временем по асимптотической зависимости и достигает определенного максимума, зависящего от температуры, длины и наклона капилляра, а также от состава сплава [1]. При дальнейшем увеличении длительности выдержки величина перепада концентрации далее уже не изменяется. В работе [2] установлено, что полученные зависимости соответствуют барометрическому распределению тяжелых кластеров определенного размера по высоте капилляра в гравитационном поле с учетом сил Архимеда. Однако в действительности, как эта зависимость, так и описывающее ее уравнение характеризуются математической неопределенностью, поскольку они могут относиться и к симметричному варианту – распределению легких кластеров в тяжелом растворителе. В связи с этим следует однозначно понимать, что в силу симметрии свойств (равнозначности) компонентов, жидкость в этом случае представляет собой смесь кластеров из тяжелых и легких компонентов расплава, распределенных по высоте по барометрическому закону, а не жидкую смесь отдельных атомов (молекулярный раствор), или взвесь “плавающих” кластеров в среде из атомов другого компонента.

Очевидно, что при появлении градиента концентрации по длине капилляра в образце возникают встречные диффузионные потоки компонентов, стремящиеся выровнять состав по объему образца. Практическая длительность достижения стационарного равновесия для всех исследованных сплавов не превышает 2 часов.

Интенсивность (скорость) расслоения на 1–3 порядка выше, чем у процесса диффузионного выравнивания концентрации, причем температура оказывает не только разнонаправленное, но и разное влияние на эти процессы: в то время как коэффициент диффузии, и, соответственно, скорость диффузионного выравнивания концентрации увеличивается с повышением температуры, величина достигаемого перепада концентрации сплава по высоте капилляра увеличивается при ее понижении. Однако скорость достижения стационарного состояния при расслоении практически не зависит от температуры [3], если процесс проводится в одинаковых геометрических условиях (длина, диаметр и угол наклона капилляра).

Эффект расслоения чаще всего пытаются объяснить сочетанием процессов конвекции и диффузии, или одновременным совместным действием эффекта Марангони–Гиббса и диффузии. Последнее предположение было проверено в прямом эксперименте [4], где было показано отсутствие эффекта Марангони–Гиббса в условиях эксперимента при наложении разнонаправленных градиентов температуры ($\pm 10^\circ\text{C}$) по длине вертикального капилляра. Обычно в теплоизолированной и закрытой вертикальной печи электросопротивления перепад температур между верхом и низом зоны нагрева незначителен – в пределах $2\text{--}5^\circ\text{C}$. Несмотря на это, в нижней, более холодной части капилляра, всегда концентрируется более тяжелый компонент, независимо от его поверхностного натяжения, или температурной зависимости поверхностного натяжения.

Развитие внутренних процессов, приводящих к расслоению расплава, можно ожидать также при возникновении конвекционных потоков внутри капилляра, возникающих из-за разности плотностей кластеров, содержащихся в расплаве. Однако ряд прямых экспериментов различного характера [4] показал отсутствие внутренней конвекции в расплаве в процессе сегрегации. На это также указывает и отсутствие влияния разности плотностей компонентов на переходную кривую состава расплава при расслоении: так, например, разность плотностей компонентов в системах Sn–Pb и Bi–Pb

отличается примерно в 6 раз, однако длительность достижения стационарного равновесия при одинаковых температурах и геометрических условиях эксперимента в обоих случаях составляет 1–2 часа.

Таким образом, эффект расслоения не имеет простого механического объяснения и, по нашему мнению, является одним из ключевых свойств жидкого состояния. Исследования этого процесса имеют фундаментальный характер и позволяют установить некоторые особенности поведения и внутренней структуры металлических расплавов, хорошо коррелирующие с другими свойствами бинарных систем [5]. В частности, в настоящей работе устанавливается соотношение между динамическими характеристиками процесса расслоения и коэффициентом диффузии компонентов в расплаве, позволяющее подтвердить ранее высказанное предположение о том, что диффузия и расслоение поддерживаются одним и тем же носителем.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И РЕЗУЛЬТАТЫ

Сам факт ограниченного расслоения бинарного расплава при контакте со стенками капилляра уже позволяет сделать некоторые заключения о механизме и носителе этого эффекта. Процесс начинается из состояния равномерного распределения компонентов по высоте практически изотермического капилляра независимо от диффузионных потоков, которые появляются только после возникновения разности концентраций. В идеальном случае, при отсутствии диффузии, расслоение должно привести систему в состояние *термодинамического* равновесия барометрического типа [2]. При наличии диффузии система стремится к *стационарному* равновесию, поскольку в ней в обязательном порядке присутствуют обратные диффузионные потоки обоих компонентов. Однако, из-за *существенно различной интенсивности* этих процессов, система выходит на значительные перепады концентраций при достижении равновесия, а слабый обратный диффузионный поток атомов, приводящий к некоторому выравниванию концентраций, тут же “устраняется” прямым процессом расслоения. Очевидно, что в *стационарном* состоянии, например, в адиабатных условиях, оба процесса могут проходить безостановочно и бездиссипативно бесконечно долго, что указывает на *особые и одинаковые свойства* носителей процессов, которыми, однако, не могут быть кластеры компонентов из-за их исключительно малой подвижности в расплаве [2]. Этот факт позволяет предположить, что механизмы процессов расслоения и диффузии для каждого компонента имеют единый носитель с одинаковыми свойствами, которыми могут быть только атомы компонентов в особом квантовом состоянии, отличающемся от обычных атомов в составе кластеров. При этом если в объеме изотропного жидкого образца в обоих направлениях передвигаются носители *диффузии* обоих компонентов, то каналы переноса заняты, и более интенсивное (в сотни раз, в период до достижения стационарного равновесия) *встречное* движение таких же носителей *расслоения* по этим же каналам невозможно. Очевидно, что процессы должны быть пространственно разделены. Это физически возможно только при локализации их в разных фазах. Известно, что диффузия протекает *по всему сечению*, следовательно, поток атомов, вызывающих расслоение, может существовать только за пределами объема металлического образца, и единственным местом его расположения может быть только межфазный слой между расплавом и стенкой капилляра [4, 6]. Разумно предположить, что такое разделение потоков остается и в условиях достигнутого стационарного равновесия. Эти выводы полностью соответствуют представлениям о механизме расслоения, высказанные ранее в работе [4]. В работе [6] предположено, что диффузия обеспечивается потоками атомов в виде подвижной пленки одноатомной толщины, разделяющей друг от друга кластеры в расплаве. Гипотеза о подвижной пленке, разделяющей кластеры (блоки) в жидком металле, высказывалось и ранее [7, 8].

В состоянии стационарного равновесия потоки от расслоения и диффузии одинаковы, но разнонаправлены. Это позволяет определить коэффициент диффузии из

данных по скорости расслоения, вычисленной по существующей математической модели процесса расслоения [9].

В эксперименте для исключения влияния прямого расслоения на диффузию, следует, очевидно, устранить гравитационный фактор. Для этого необходимо создать в капилляре первичное распределение концентраций компонентов (перепад концентраций по концам капилляра), превышающее равновесное при данной температуре. В этом случае для установления нового равновесия тяжелым атомам придется двигаться вверх, против сил гравитации, а легким – вниз, против сил Архимеда, что, конечно, невозможно. В то же время диффузия, по какому бы механизму она не осуществлялась, будет проходить в полном размере, поскольку ее “движущая сила” теоретически связана только с разностью концентраций компонентов. “Чисто диффузионный” процесс выравнивания концентраций будет проходить до достижения стационарного равновесия. И только после прохождения точки равновесия, *при дальнейшем протекании диффузии* (что, естественно, неизбежно), в верхней части капилляра появляется избыточное количество тяжелого компонента, а в его нижней части – легкого компонента. В этот момент опять включается механизм расслоения, основанный “чисто” на воздействии гравитационного поля через вес кластера и силу Архимеда [4].

В качестве модельного сплава использовали эвтектическую смесь олова и свинца (около 40 мас. % свинца), как наиболее удобный и наиболее известный объект в данной области исследований [1, 2]. Расплав перед заполнением стеклянных капилляров был тщательно перемешан. Были подготовлены 7 образцов длиной $L = 100$ мм, диаметром 2 мм, после чего концы капилляров герметизировали стекловатой, причем сверху трубок пробка не доходила до металла на 1–2 мм для обеспечения условий свободного расширения металла без разрушения капилляра. Все капилляры одновременно были загружены в наклонную (45°) трубчатую электропечь, предварительно разогретую до 483 К, где они были выдержаны 120 мин. Эта длительность была выбрана на основании предыдущих исследований, при которых было выяснено, что за 2 ч система гарантированно достигает равновесия. По истечении вышеуказанного периода, два случайно выбранных капилляра были извлечены из печи и охлаждены в горизонтальном положении, в то время как печь была переведена на температуру 623 К, которую она достигла примерно за 30 мин. После выдержки 120 мин, из нее были извлечены и охлаждены в горизонтальном положении еще 2 капилляра, и т.д., – через каждые 2 ч извлекали капилляры, которые охлаждали в горизонтальном положении.

Очевидно, что во всех 5 образцах, которые были выдержаны при 623 К, как раз и были созданы условия для “обратного течения”, поскольку равновесный перепад концентраций по концам капилляра (аппроксимация на 100 мм длины) при этой температуре заметно ниже, чем при 483 К.

После отделения образцов от стеклянной оболочки они были рассечены на 5 частей, каждая из которых была проанализирована на состав рентгенофлуоресцентным методом на приборе “Элвакс” с погрешностью не более 0.1 мас. % (рис. 1).

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА РАССЛОЕНИЯ БЕЗ УЧЕТА ДИФфуЗИИ

Математическое выражение для барометрического распределения тяжелых атомов в среде из более легких атомов в гравитационном поле (1) ранее было предложено Л.Д. Ландау [10]:

$$c = c_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{g \cdot h}{R \cdot T} \cdot \left(\mu_1 - \frac{\mu_2 \cdot v_1}{v_2} \right) \right\}. \quad (1)$$

Здесь c – концентрация тяжелого компонента (мольная доля) на высоте h в образце; v_2 и μ_2 – молекулярный объем и масса молекулы легкого растворителя; v_1 и μ_1 –

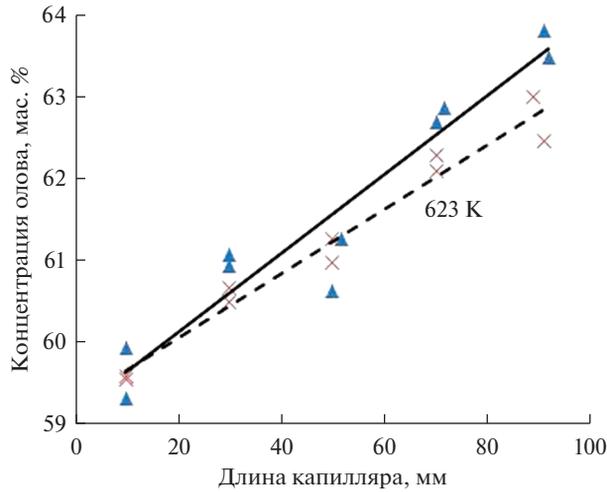


Рис. 1. Концентрация олова по длине капилляра, мас. %. Наклон – 45°. ▲, — — выдержка 2 ч при 483 К; ×, - - - - перевод печи на 623 К, выдержка 4 ч.

молекулярный объем и масса молекулы растворенного вещества (тяжелого компонента), c_0 – концентрация раствора при высоте $h = 0$.

Это выражение полностью соответствует уравнениям Перрена [11] и Гаврилина [2] в отношении барометрического распределения кластеров тяжелого компонента по высоте образца, если принять, что кластеры представляют собой группировки одноименных атомов с кратностями ассоциации α_1 и α_2 . Молекулярные массы и объемы этих “кластеров” могут быть представлены выражениями (2):

$$M_1 = \alpha_1 \cdot \mu_1, \quad M_2 = \alpha_2 \cdot \mu_2, \quad V_1 = \alpha_1 \cdot v_1, \quad V_2 = \alpha_2 \cdot v_2. \quad (2)$$

При численном расчете процесса расслоения методом конечных приращений в режиме пленочного течения в пределах межфазного слоя можно принять, что для каждой i -ой ячейки он подчиняется уравнению первого порядка, описывающего количество молей перенесенного тяжелого компонента Δn_{1i} из фазы двумерной пленки “s” в фазу трехмерного образца “f” (3):

$$\Delta n_{1i} = 2\pi r (c_1 s_i - c_1 f_i) \cdot \frac{H}{N} \cdot \Upsilon \cdot \Delta \tau \quad (3)$$

здесь r – радиус капилляра; N – число элементарных ячеек по высоте образца H , на которое разбивается при численном расчете весь образец ($H = L \sin 45^\circ$); $c_1 s_i$ – теоретическая равновесная мольная доля тяжелого компонента 1 на высоте образца, соответствующей индексу “i” (ур. (1)); $c_1 f_i$ – средняя текущая мольная доля тяжелого компонента в объеме i -го образца; $\Delta \tau$ – выбранный интервал суммирования, с; Υ – коэффициент массоотдачи (плотность молекулярного потока), моль/м² · с.

Количество молей встречного, вытесняемого по пленке из i -ой ячейки второго компонента, является линейно зависимым от количества первого и может быть вычислено на основании уравнения неразрывности, видоизмененного для двумерного потока с учетом того, что площадь пленки, находящейся в межфазном и межкластерном объеме, остается неизменной. В связи с этим можно записать соотношение (4):

$$\Delta n_{2i} = \frac{\Delta n_{1i} \cdot \sqrt[3]{v_1^2}}{\sqrt[3]{v_2^2}}. \quad (4)$$

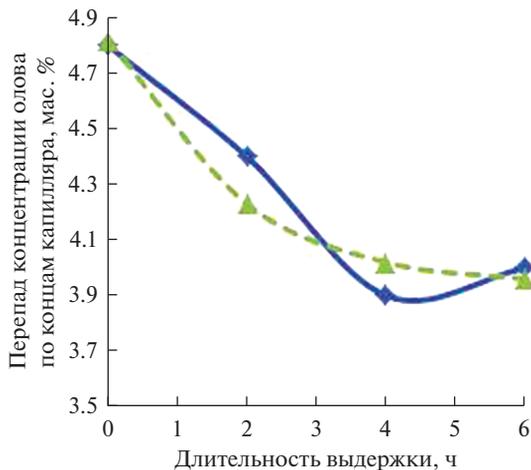


Рис. 2. Уменьшение перепада концентрации по концам капилляра при “течении” тяжелого компонента вверх при температуре 623 К. - ▲ - - - расчет по модели (3).

Далее вычисляются объемный и материальный балансы, и проводится численный расчет процесса изменения концентрации в каждой ячейке [9]. Величина коэффициента массоотдачи Y подбирается как минимальная, позволяющая достичь наилучшего соответствия результатам динамического эксперимента. Следует отметить, что модель пленочного течения очень хорошо описывает экспериментальные результаты по расслоению металлов в капиллярах. Как показал эксперимент, представленная выше модель позволяет точно описать и результаты “обратного” расслоения, или диффузионного выравнивания концентрации. Наиболее существенным в данном случае является то, что расчет массообмена для “чисто диффузионного” процесса выполнен именно на основе представления о пленочном течении (4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При заданной длительности эксперимента величина Y выбирается минимально возможной, при которой еще практически не заметно влияние ее на расчетный перепад концентраций по концам капилляра. Так, например, в период начальной стадии эксперимента при температуре 483 К и длительности 120 мин, величина Y оказалась равной 0.005. При уменьшении ее в третьей значащей цифре вычисляемый перепад концентраций начинает изменяться во втором знаке, что подтверждает правильность выбора величины этого параметра.

При аппроксимации результатов эксперимента при температуре 623 К подобранная величина Y оказалась равной $0.25 \cdot 10^{-4}$, что в 200 раз меньше предыдущей (рис. 2). В целом этот результат качественно соответствует отмеченной ранее разнице скоростей протекания процесса прямого расслоения и обратного процесса “диффузионного” выравнивания концентрации.

Таким образом, можно сделать вывод, что система за 6 часов переходит к новому равновесному состоянию за счет процесса диффузии, и нет оснований считать, что при этом прекратился встречный процесс расслоения, поскольку в случае его отсутствия диффузия привела бы к полному выравниванию концентрации по длине капилляра. Следовательно, оба процесса протекают одновременно и являются в данном случае действительно безостановочными.

Учитывая, что оба процесса описываются единым механизмом, пленочного течения, предложенным ранее в работе [9], не связанным с классическим понятием диффузии, полученные экспериментальные результаты в некоторой степени являются подтверждением подвижности межкластерной пленки в соответствии с представлениями работы [6].

Эффективная действующая плотность молекулярного потока при “течении вверх” может быть описана и в рамках традиционного понятия диффузии. Для этого следует записать очевидные из размерности соотношения (5), (6):

$$Y \cdot d\tau = D \cdot \frac{dC}{dh} \cdot d\tau. \quad (5)$$

Отсюда:

$$D = Y \left/ \frac{dC}{dh} \right. . \quad (6)$$

Расчет по свинцу приводит к величине коэффициента диффузии свинца в олове: $D = 2.9 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ (350°C). Ближайшее значение при 500°C [12] составляет $3.7 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. Учитывая оценку погрешности измерения коэффициентов диффузии $\pm 50\%$, приведенную в [12, стр. 87], а также разные температуры, можно признать хорошее взаимное соответствие найденных величин.

Следует указать, также, на прикладное значение описанного эксперимента по “обратному расслоению”. Одним из важных свойств металлических расплавов является коэффициент диффузии компонентов, используемый для ряда технологических расчетов, а также связанный со строением жидкости [13]. Реализованный выше способ его определения (6) является, по сути, вариантом известного капиллярного метода, основанного на исследовании прямого распределения концентрации компонентов по длине капилляра [14], или его варианта [15, 16], заключающегося в измерении концентрации компонентов за счет термо-ЭДС расплава. Однако в обоих известных случаях существуют технические и математические факторы, затрудняющие получение точных результатов.

По нашему мнению, перевод измерений в область стационарного равновесия при выбранной температуре, позволит исключить большинство факторов, мешающих определению коэффициента диффузии в жидком состоянии, и повысить точность его определения.

ВЫВОДЫ

1. Расслоение металлических расплавов в капиллярах способно проходить в обратном направлении при создании условий отклонения от равновесного распределения концентраций.

2. Факт одновременного встречного протекания процессов расслоения и диффузии подтверждает поверхностный механизм расслоения.

3. Одновременное встречное протекание процессов расслоения и диффузии в состоянии стационарного равновесия подтверждает предположение о существовании единого носителя этих процессов.

4. Математическая модель процесса расслоения описывает прямое и “обратное” расслоение (диффузионное выравнивание) по единой модели пленочного течения, что позволяет предположить для процесса диффузии в жидкости также существование механизма пленочного течения, отличающегося от традиционного.

5. Подтверждена значительная разница скоростей расслоения и диффузии расплавов в капиллярах, что указывает на различные способы или области реализации этих механизмов, использующих общий носитель.

6. Метод расчета коэффициента диффузии свинца в олове с использованием математической модели процесса расслоения показал результаты близкие к полученным из прямого эксперимента, и может быть рекомендован для практического применения.

Исследования выполнены с использованием научного оборудования “Центра наукоемких химических технологий и физико-химических исследований” ПНИПУ в соответствии с проектом Пермского НОЦ (RFMEFI62120X0038) “Рациональное недропользование”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гаврилин И.В., Фролова Т.Б., Захаров В.П. О ликвации в жидких эвтектических сплавах // Известия АН СССР. Металлы. 1984. № 3. С. 191–193.
2. Гаврилин И.В. Седиментационный эксперимент при изучении жидких сплавов // Известия АН СССР. Металлы. 1985. № 2. С. 66–73.
3. Boosov N.S., Ouglev N.P. // *Condensed Matter and Interphases*. 2019. **21**. № 1. P. 30–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/714>
4. Углев Н.П., Углев С.Н. Сверхтекучесть на межфазной границе жидкого металла и твердого тела // *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2014. **16**. № 4. С. 508–512.
5. Boosov N.S., Ouglev N.P. // *Russian J. Phys. Chem. A*. 2019. **93**. № 5. P. 932–935. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050078>
6. Углев Н.П., Углев С.Н. О характере движения атомов в металлических расплавах // *Расплавы*. 2018. № 4. С. 411–419.
7. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М.: Металлургия, 1978.
8. Бейлин А.Ю. О строении чистых жидкостей и механизме их формирования при плавлении // *Башкирский химический журн.* 2001. **8**. № 2. С. 23–31.
9. Uglev N.P., Gavrilin I.V. // *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**. 022013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/2/022013>
10. Ланда Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.5. Статистическая физика. М.: Наука, 1964.
11. Перрен Ж. Броуновское движение и действительность молекул. С.-Петербург: Общественная польза, 1912.
12. Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. М.: Металлургия, 1972.
13. Денисов В.М., Пингин В.В., Антонова Л.Т., Истомин С.А., Пастухов Э.А., Иванов В.В. Алюминий и его сплавы в жидком состоянии. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
14. Anderson J., Saddington K // *J. Chem. Soc.* 1949. **2**. P. 381–386. <https://doi.org/10.1039/JR949000S381>
15. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Савельев Ю.А. Диффузия элементов в жидких металлах группы железа. М.: Наука, 1974.
16. Лепинских Б.М., Кайбичев А.В., Ефимов В.А. В кн.: Физическая химия металлургических расплавов. Вып.2. Свердловск, Средне-Уральское книжн. изд-во, 1969. С. 191–198.

DIRECT AND REVERSE STRATIFICATION OF BINARY METAL MELTS IN CAPILLARIES

N. P. Ouglev¹, N. S. Boosov¹, S. N. Uglev²

¹*Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia*

²*LLC Information Technologies-Volga Region, Perm, Russia*

The main goal of this work is to clarify the mechanism of diffusion in melts and its relationship with the mechanism of separation of metals in capillaries. When a binary melt is stratified in a capillary at a given temperature, a stable equilibrium distribution of the concentration of components along its height is established in 1–2 hours, which does not change further. A number of works have shown that this distribution is associated with the barometric distribution of clusters of components of a certain size in the planet’s gravitational field, which strongly depends on temperature. As the temperature rises, the delamination depth decreases. Obviously, in the presence of concentration gradients inside the capillary, there are also diffusion fluxes of both components directed against the separation process; therefore, the achieved equilibrium state is probably stationary. This assumption was verified in

an experiment involving the creation of special conditions in a capillary with a melt, under which the separation process is excluded, but the conditions for diffusion remain unchanged. For this, capillaries with a Sn + 40 wt % Pb after reaching equilibrium was heated to a higher temperature. In the experiment, the dynamics of the transition of the concentration curve along the height of the capillary to a new state of equilibrium was investigated. The experimental results confirmed that in the state of stationary equilibrium, both processes occur simultaneously: diffusion concentration equalization and stratification directed in opposite directions. The results of processing experimental data based on a mathematical model of the separation process based on the concept of the motion of components in the form of a monoatomic film suggest that the diffusion process also proceeds according to the mechanism of flow of components in the form of a film between melt clusters. This indicates a common carrier of these processes. The method of conducting the experiment and processing the experimental data additionally made it possible to determine the diffusion coefficient of lead in tin, corresponding to the literature data, and therefore this method can be recommended for practical use.

Keywords: stratification of metals, stratification in capillaries, barometric distribution of clusters, Landau equation, reverse stratification of metals, diffusion coefficient, surface stratification mechanism, single carrier

REFERENCES

1. Gavrilin I. V., Frolova T. B., Zakharov V. P. O likvatsii v zhidkikh evtekticheskikh splavakh [About liquation in liquid eutectic alloys] // *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1984. № 3. P. 191–193. [In Russian].
2. Gavrilin I. V. Sedimentatsionnyy eksperiment pri izuchenii zhidkikh splavov [Sedimentation experiment in the study of liquid alloys] // *Izvestiya AN SSSR. Metall.* 1985. № 2. P. 66–73. [In Russian].
3. Boosov N.S., Ouglev N.P. // *Condensed Matter and Interphases*. 2019. **21**. № 1. P. 30–36. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2019.21/714>
4. Uglev N.P., Uglev S.N. Sverkhtekuchest' na mezhfaznoy granitse zhidkogo metalla i tvordogo tela [Superfluidity at the interface between a liquid metal and a solid] // *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy*. 2014. **16**. № 4. P. 508–512. [In Russian].
5. Boosov N.S., Ouglev N.P. // *Russian J. of Phys. Chem. A*. 2019. **93**. № 5. P. 932–935. <https://doi.org/10.1134/S0036024419050078>
6. Uglev N.P., Uglev S.N. O kharaktere dvizheniya atomov v metallicheskikh rasplavakh [On the nature of the motion of atoms in metal melts] // *Rasplavy*. 2018. № 4. P. 411–419. [In Russian].
7. Yershov G.S., Chernyakov V.A. Stroyeniye i svoystva zhidkikh i tverdykh metallov [The structure and properties of liquid and solid metals]. M.: Metallurgiya, 1978. [In Russian].
8. Beylin A.Yu. O stroyenii chistyykh zhidkostey i mekhanizme ikh formirovaniya pri plavlenii [On the structure of pure liquids and the mechanism of their formation during melting] // *Bashkirskiy khimicheskii zhurnal*. 2001. **8**. № 2. P. 23–31. [In Russian].
9. Uglev N.P., Gavrilin I.V. // *J. Phys.: Conf. Ser.* **98**. 022013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/98/2/022013>
10. Landau L.D., Lifshits Ye.M. Teoreticheskaya fizika. T.5. Statisticheskaya fizika [Theoretical physics. Vol. 5. Statistical physics]. M.: Nauka, 1964. [In Russian].
11. Perren Zh. Brounovskoye dvizheniye i deystvitel'nost' molekul [Brownian motion and the reality of molecules]. S.-Peterburg: Obshchestvennaya pol'za, 1912. [In Russian].
12. Vilson D.R. Struktura zhidkikh metallov i splavov [The structure of liquid metals and alloys]. M.: Metallurgiya, 1972. [In Russian].
13. Denisov V.M., Pingin V.V., Antonova L.T., Istomin S.A., Pastukhov E.A., Ivanov V.V. Alyuminiy i yego splavy v zhidkom sostoyanii [Aluminum and its alloys in liquid state]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2005. [In Russian].
14. Anderson J., Saddington K // *J. Chem. Soc.* 1949. **2**. P. 381–386. <https://doi.org/10.1039/JR949000S381>
15. Lepinskikh B.M., Kaybichev A.V., Savel'yev Yu.A. Diffuziya elementov v zhidkikh metallakh gruppy zheleza [Diffusion of elements in liquid metals of the iron group]. M.: Nauka, 1974. [In Russian].
16. Lepinskikh B.M., Kaybichev A.V., Yefimov V.A. In the book: *Fizicheskaya khimiya metallurgicheskikh rasplavov* [Physical chemistry of metallurgical melts]. Is. 2. Sverdlovsk, Sredne-Ural'skoye knizhn. izd-vo. 1969. P.191–198. [In Russian].

УДК 532.13-539.551

ВЯЗКОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ B_2O_3 –CaO–FeO

© 2021 г. А. С. Вусихис^{а, *}, Е. Н. Селиванов^а, В. В. Рябов^а, В. П. Ченцов^а^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vas58@mail.ru

Поступила в редакцию 18.08.2020 г.

После доработки 15.10.2020 г.

Принята к публикации 28.11.2020 г.

Системы на основе оксида бора используются для рафинирования металлов в пирометаллургических агрегатах, а также при моделировании различных металлургических процессов. Цель работы состоит в определении вязкости и электропроводности расплавов системы B_2O_3 –CaO–FeO в зависимости от состава и температуры. В представленной работе приведены результаты измерений вязкости и электропроводности систем B_2O_3 –CaO при соотношениях B_2O_3 /CaO равных 3.0, 1.86 и 1.22 с добавками FeO (до 20%) в широком интервале температур области стеклообразования. Для измерения вязкости использован метод вибрационной вискозиметрии, электропроводности – контактный метод с использованием моста переменного тока. Установлены зависимости вязкости и электропроводности в интервале температур 1100–1750 К. Показано, что с увеличением температуры вязкость (η) расплавов снижается, а электропроводность (σ) – увеличивается. Обнаружено, что в интервалах температур ($T_{\max}-T_1$) и (T_1-T_2), соответствующих высоко- и низкотемпературным зонам гомогенного расплава, вязкость и электропроводность в координатах $\ln\eta-1/T$ и $\ln\sigma-1/T$ имеют линейную зависимость. Определены энергии активации вязкого течения (E_η) и электропроводности (E_σ). В высокотемпературной области энергии активации вязкого течения расплавов меняются от 13 до 103 кДж/моль, а с понижением температуры от 59.7 до 185 кДж/моль. Сопоставление значений E_η и E_σ показало, что их отношение не является постоянной величиной. Это свидетельствует о различии группировок, отвечающих за вязкое течение и электропроводность. В интервале температур (T_2-T_{\min}) показано наличие участка с нелинейной зависимостью, на котором происходит стеклование во всем интервале изменений (B_2O_3 /CaO равно 3.0), стеклование имеет место до температур около 1150 К (B_2O_3 /CaO равно 1.86) с последующим образованием кристаллитов, а также с частичной кристаллизацией расплава в интервале температур измерений (B_2O_3 /CaO равно 1.22). Полученные результаты использовали при описании структуры боратных расплавов. Кроме того, полученные сведения полезны для обоснования составов расплавов, используемых при рафинировании металлов в пирометаллургических агрегатах.

Ключевые слова: оксидный расплав, боратные стекла, вязкость, электропроводность, структура

DOI: 10.31857/S0235010621020109

ВВЕДЕНИЕ

Добавки оксида бора широко используют для улучшения свойств стекол, глазурей и керамик, применяют в качестве флюсов при выращивании монокристаллов оксидных соединений [1, 2], а также в процессах черной [3] и цветной [4] металлургии.

К настоящему времени достаточно подробно изучены строение и свойства стеклообразного и жидкого оксида бора, а также боратных стекол и расплавов, модификаторами в которых выступают щелочные и редкоземельные металлы [5–13]. Бор может образовывать [14] только три ковалентные связи с ожидаемой тригональной (BO_3) геометрией, образуя треугольники, в каждой из вершин которых находится по атому кислорода, а в центре атом бора. В связи с этим в стеклообразном и расплавленном борном ангидриде борокислородные треугольники BO_3 , соединяясь по три вершинами через атомы кислорода, образуют борокислородные кольца: левый атом кислорода, лежащий в вершине основания верхнего треугольника, одновременно находится в вершине нижнего левого треугольника, а правый атом кислорода – в вершине правого, нижние треугольники имеют один и тот же атом кислорода в основании. Непрерывные двумерные цепи из треугольников $(\text{BO}_3)_3$ – и борокислородных колец $(\text{BO}_3)_3$ образуют плоские сетки, связанные между собой слабыми Ван-дер-Ваальсовыми силами.

Вязкость (η) расплавленного оксида бора при температурах 1200–1600 К меняется от 10 до 2 Па · с. Снижение вязкости при увеличении температуры связано с разупорядочением структурных единиц расплавленного борного ангидрида, с увеличением свободного объема расплава, с ослаблением взаимодействия между структурными единицами. В координатах $\ln \eta - 1/T$ имеет место линейная зависимость, исходя из которой энергия активации составляет 62.0 кДж/моль, борокислородные кольца являются единицами вязкого течения [11]. Электропроводность в координатах $\ln \sigma - 1/T$ изменяется нелинейно, что является свидетельством структурной перестройки расплава при изменении температуры, связанной с распадом крупных боратных группировок, увеличением доли анионов типа BO_2^- и BO_3 . Электропроводность расплавленного оксида бора в диапазоне температур 1400–1650 К составляет $(1.23-3.22) \cdot 10^{-6} \cdot \text{Om}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [8].

Введение в боратные расплавы оксидов щелочных металлов приводит к существенному изменению структуры, обусловленному появлением четырехкоординированного бора [6]. В связи с этим, в структуре кроме борокислородных колец, появляются диборатные, триборатные, пентаборатные группировки, в которых атом бора окружен как тремя, так и четырьмя атомами кислорода. В результате образуется смешанная структура, в которой плоские BO_3 -треугольники чередуются с трехмерными BO_4 -тетраэдрами, предрасположенность которых к полимеризации ведет к стеклообразованию при охлаждении. Этим обеспечивается частичная химическая “сшивка” плоскостей, что увеличивает общую связанность структуры [5, 9, 10]. Аналогичные закономерности выявлены для расплавов боратов двухвалентных элементов [12, 13].

Ранее [13] проведены измерения вязкости, электропроводности, поверхностного натяжения и плотности расплавов системы $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$, при соотношениях $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ в пределах 1.2–3.0. Рассчитаны энергии активации вязкого течения и электропроводности, оценен размер структурных единиц, приведены корреляционные уравнения, связывающие физико-химические свойства с температурой. Радиусы (r) единиц вязкого течения в расплавах $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ определены по уравнению

$$E_\eta/N_A = 4\pi r^2 \sigma, \quad (1)$$

где E_η/N_A – величина энергии активации вязкого течения, пересчитанная на одну частицу; σ – поверхностное натяжение расплава; N_A – число Авогадро.

В низкотемпературной области гомогенного расплава значения r составили $1.57 \cdot 10^{-10}$ – $2.06 \cdot 10^{-10}$ м, где большие величины относятся к расплавам с повышенным содержанием CaO . Рассчитанные значения r близки к размерам группировок BO_3 , а различия, вероятно, связаны с образованием группировок типа $\text{Ca}-\text{B}-\text{O}$. В высокотемпературной области значения r расплавов $\text{B}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ не превышают 10^{-10} м.

Таблица 1. Составы исходных образцов (мас. %)

Образец	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
V ₂ O ₃	75.0	71.2	67.5	63.	60.0	65.0	61.8	58.5	55.2	52.0	55.0	52.2	49.5	46.8	44.0
CaO	25.0	23.8	22.5	21.3	20.0	35.0	33.2	31.5	29.8	28.0	45.0	42.8	40.5	38.2	36.0
FeO	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0	0.0	5.0	10.0	15.0	20.0

Литературных сведений о физико-химических свойствах расплавов V₂O₃–CaO–FeO не выявлено, хотя именно железосодержащие оксидные расплавы представляют интерес для процессов рафинирования цветных металлов [15, 16].

Цель работы состоит в определении вязкости и электропроводности расплавов системы V₂O₃–CaO–FeO и их зависимость от состава и температуры.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для определения вязкости использован метод вибрационной вискозиметрии [17, 18] с измерением температуры расплава платино-платинородиевой термопарой. Измерительный шуп изготовлен из платины, для исключения его взаимодействия с расплавом. Измерение электропроводности осуществлено контактным методом с использованием моста переменного тока на частоте 5 кГц [19]. Измерения проводили в интервале температур 1100–1750 К при охлаждении расплава со скоростью 7–10 К/мин. Прекурсоры образцов готовили сплавлением прокаленных V₂O₃ и CaO. После охлаждения их измельчали, смешивали с необходимым количеством FeO, помещали в тигель, нагревали до 1700 К и проводили измерения. Составы образцов изменяли в широких пределах (табл. 1): соотношение V₂O₃/CaO от 1.2 до 3.0, а содержание FeO – до 20%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов получены данные о влиянии на вязкость (рис. 1) и электропроводность (рис. 2) расплавов системы V₂O₃–CaO–FeO их составов и температуры. Показано, что с увеличением температуры вязкость (η) V₂O₃–CaO–FeO снижается, а электропроводность (κ) – увеличивается. Причиной вязкого течения является наличие градиента скорости между движущимися слоями жидкости. Снижение вязкости с ростом температуры связано с разупорядочением структурных единиц, ослаблением взаимодействия между ними, увеличением свободного объема расплава. Уменьшение вязкости способствует росту подвижности ионов в расплаве.

Общее выражение для оценки электропроводности имеет вид [12]

$$\kappa = e \cdot n \cdot u, \quad (2)$$

где e – заряд электрона, n и u – соответственно число носителей тока и их подвижность.

При постоянных температурах в области гомогенных расплавов в системе с V₂O₃/CaO равном 3.0 добавка оксида железа приводит к снижению вязкости (рис. 3) и повышению электропроводности (рис. 4). Однако, эта зависимость немонотонная. При содержании FeO (C_{FeO}) равном 10% выявлен максимум на кривых вязкости и электропроводности. В системе с V₂O₃/CaO около 1.86, добавка оксида железа приводит к максимуму на кривой вязкости в районе значений C_{FeO} около 5%, но минимуму электропроводности. Минимуму на кривой вязкости при 15% FeO соответствует максимум электропроводности. В системе с соотношением V₂O₃/CaO равным 1.22 добавка оксида железа приводит к снижению вязкости в интервале значений C_{FeO} в преде-

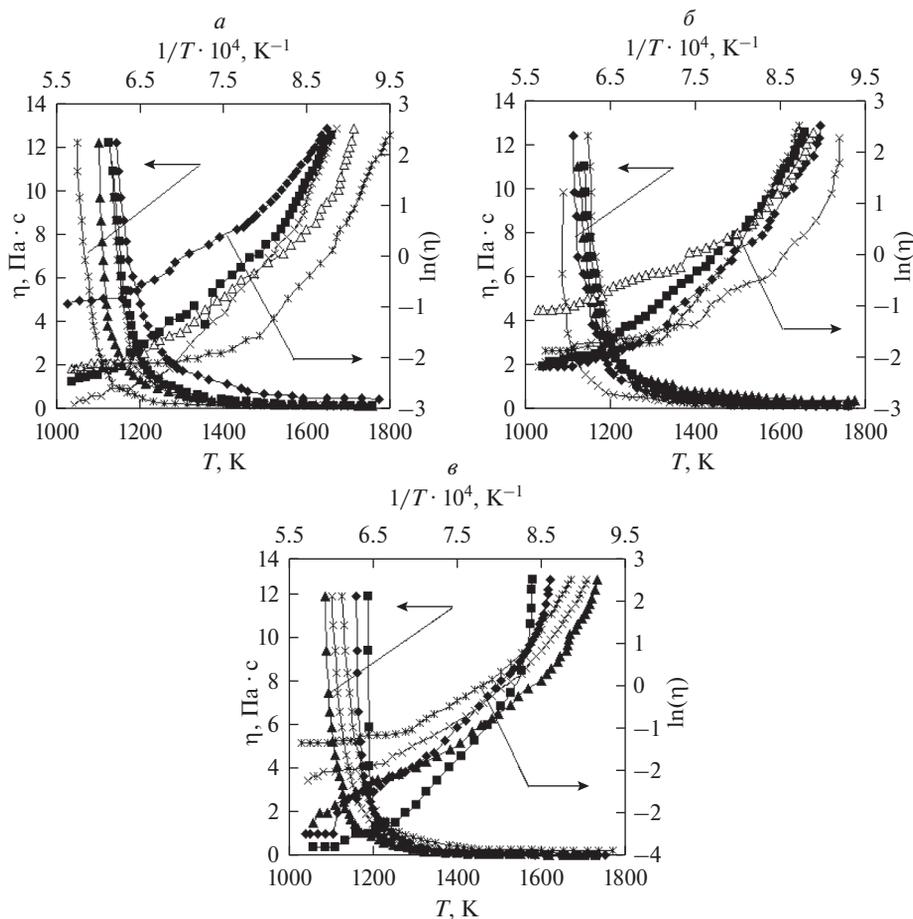


Рис. 1. Изменение вязкости в зависимости от температуры для расплавов $B_2O_3-CaO-FeO$, имеющих соотношения B_2O_3/CaO равное 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (в) и содержание FeO , %: 0 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (×) и 20 (✕).

лах 5–10%, с последующим ее повышением. На кривых электропроводности выявлено ее повышение при значениях C_{FeO} около 10%.

В ходе обработки полученных данных установлены зависимости, связывающие вязкость и электропроводность расплавов с температурой и составом, выраженные общим уравнением, коэффициенты пропорциональности которого представлены в табл. 2:

$$\ln(a) = b + cC_{FeO} + dC_{FeO}^2 + eT + fT^2. \quad (3)$$

Для всех стеклообразующих жидкостей в широком температурном интервале зависимость вязкости от температуры можно выразить уравнением [20]:

$$\ln(\eta) = A + E_{\eta}\{T\}/RT, \quad (4)$$

где $E_{\eta}\{T\} = E_{\eta}^0/T^{(n-1)}$ – энергия активации вязкости, меняющаяся в зависимости от температуры и включающая энергию барьера, необходимую для перескока частиц из

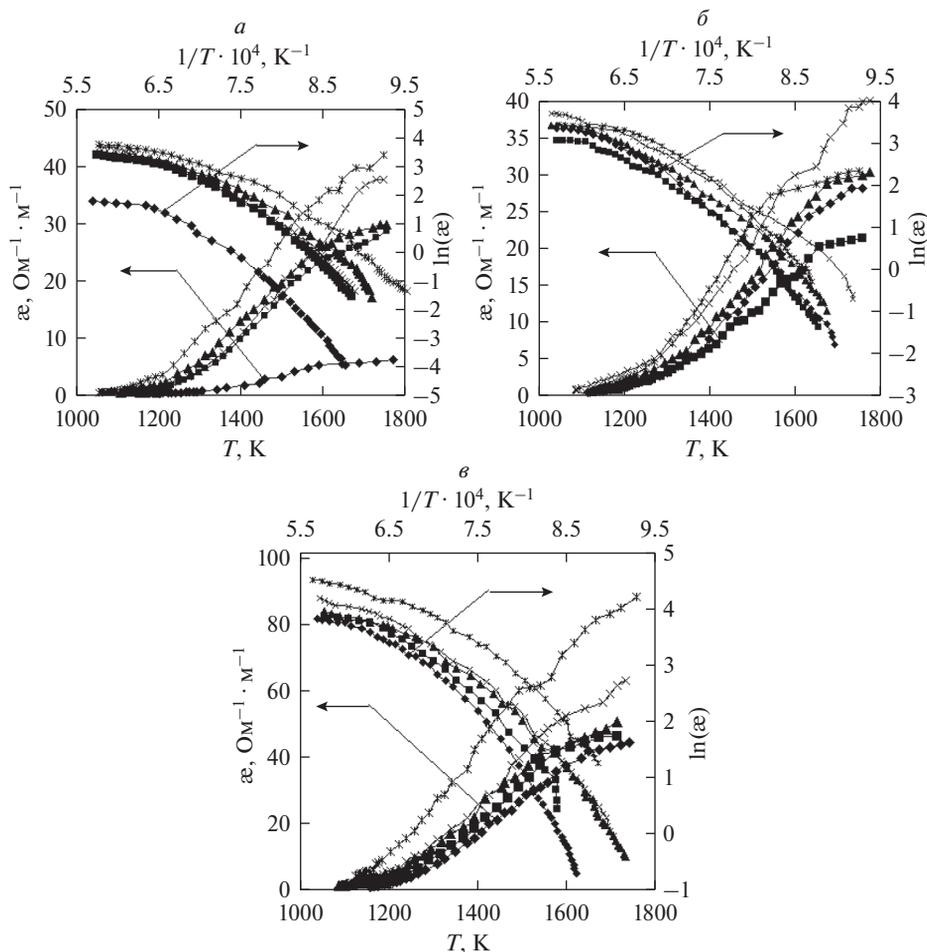


Рис. 2. Изменение электропроводности в зависимости от температуры для расплавов $B_2O_3-CaO-FeO$, имеющих соотношения B_2O_3/CaO равные 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (е) и содержание FeO , %: 0 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (×) и 20 (✱).

одного положения в другое и энергию разрушения структурных единиц полимерной природы; A , E_η^0 , n – коэффициенты, определяемые экспериментально; T – температура расплава, К; R – универсальная газовая постоянная, Дж · К⁻¹ · моль⁻¹.

В области высоких температур это уравнение линейно, совпадает с уравнением Френкеля–Андрэде [7] и имеет вид

$$\ln(\eta) = A + E_\eta^0/RT. \quad (5)$$

Уравнение справедливо для интервала температур, в котором структурная единица вязкого течения остается постоянной, поэтому энергия активации не зависит от температуры.

В интервале стеклования единицы вязкого течения представляют собой сложные полимерные комплексы, на размеры которых влияет температура, поэтому вязкость

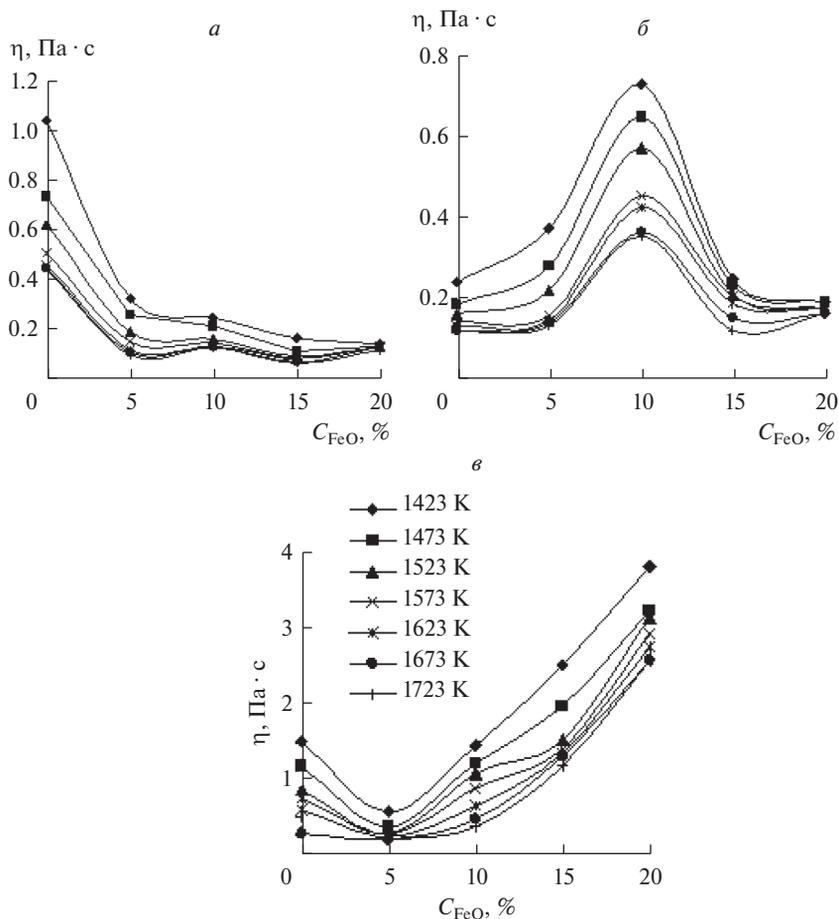


Рис. 3. Изменения вязкости расплавов B_2O_3 –CaO–FeO в зависимости от содержания FeO и температуры при B_2O_3/CaO равном 3.0 (а), 1.86 (б) и 1.22 (е).

рассматриваемой системы не подчиняется уравнению Френкеля–Андрате. Энергия активации вязкого течения здесь зависит от температуры, поэтому с ее снижением $E_{\eta}\{T\}$ уменьшается, поскольку происходит процесс ассоциации–диссоциации оксид-

Таблица 2. Коэффициенты пропорциональности уравнения (3)

B_2O_3/CaO		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$d \cdot 10^3$	<i>e</i>	$f \cdot 10^5$	R^2
3.0	η	38.2	-0.13	2.60	-0.05	1.47	0.927	
	ε	-41.6	0.28	-8.37	0.05	-1.57	0.945	
1.87	η	34.1	0.08	-4.25	-0.04	1.34	0.869	
	ε	-31.2	0.04	1.29	0.04	-1.18	0.967	
1.22	η	41.5	-0.09	7.37	-0.05	1.62	0.912	
	ε	-30.7	0.03	1.16	0.04	-1.24	0.970	

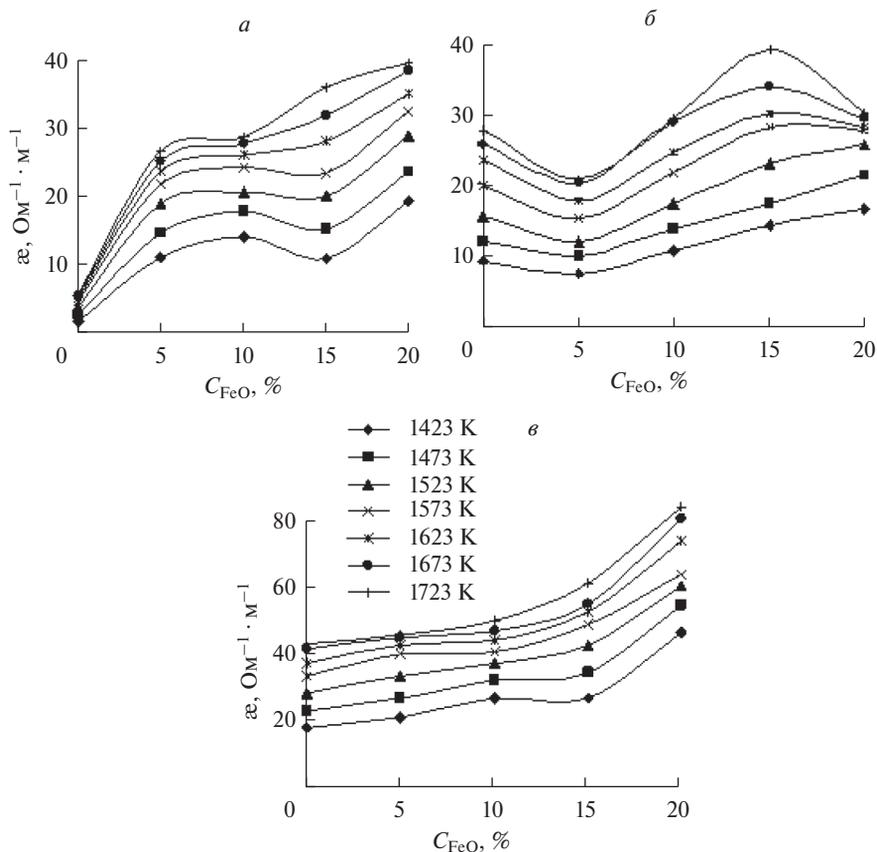


Рис. 4. Изменения электропроводности расплавов $\text{B}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$ в зависимости от содержания FeO и температуры при $\text{B}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ равном 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (в).

ных группировок. Изменение вязкости с температурой вблизи ликвидуса с высокой точностью может быть описано уравнением [20]:

$$\ln(\eta) = A + E_{\eta}^0 / RT^2. \quad (6)$$

На линиях, описывающих изменения вязкости в координатах $\ln(\eta) - 1/T$, можно выделить три участка. На первом ($T_{\text{max}} - T_1$) и втором ($T_1 - T_2$) участках зависимость линейна и соответствует уравнению (5), коэффициенты которого представлены в табл. 3. Излом между ними (T_1) связан со сменой механизма переноса и изменением размера единиц вязкого течения [13]. Это приводит к тому, что энергии активаций E_{η} на этих участках имеют разные величины.

На третьем участке вязкость определена в интервале температур от T_2 до T_{min} (T_{min} – предельная температура измерения вязкости расплавов методом вибрационной вискозиметрии, при которой она составляет около $12.3 \text{ Па} \cdot \text{с}$). В этом интервале изменения вязкости описаны уравнением (6). Вид кривых третьего участка зависит от состава расплава. Стеклообразование в боратной системе $\text{CaO--B}_2\text{O}_3$ происходит при содержании в ней CaO в пределах 25–45% [21], что в мольных долях составляет 0.26–0.47.

Таблица 3. Коэффициенты уравнения (4) для гомогенного расплава

Образец	Участок 1 ($T_{\max}-T_1$)				Участок 2 (T_1-T_2)			
	T_1 , К	$(E_{\eta}/R)_1 \cdot 10^{-4}$, К	A_1	R^2	T_2 , К	$(E_{\eta}/R)_2 \cdot 10^{-4}$, К	A_2	R^2
1	1589	0.16	-1.74	0.847	1265	0.96	-6.78	0.995
2	1564	0.69	-6.32	0.914	1229	1.29	-10.14	0.964
3	1523	0.31	-3.90	0.919	1160	1.22	9.88	0.996
4	1439	0.54	-5.87	0.963	1196	1.82	-14.67	0.998
5	1312	0.17	-3.11	0.816	1135	1.68	14.65	0.986
6	1605	0.21	-3.38	0.644	1397	0.72	-6.53	0.968
7	1581	0.35	-4.08	0.913	1235	1.36	-10.50	0.997
8	1630	0.28	-2.67	0.730	1225	0.72	-5.33	0.981
9	1368	0.46	-4.69	0.939	1189	0.98	-8.53	0.963
10	1414	0.16	-2.75	0.921	1251	1.93	-15.31	0.998
11	1639	0.86	-8.48	0.398	1414	1.11	-9.70	0.972
12	1473	0.64	-7.64	0.908	1243	2.23	-18.45	0.997
13	1489	1.24	-10.35	0.983	1225	1.16	-11.35	0.981
14	1498	0.38	-4.34	0.913	1243	1.22	-9.99	0.994
15	1431	0.25	-2.79	0.947	1260	1.20	-9.37	0.997

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (6) в области температур T_2-T_{\min}

Образец	Состав расплава, мольная доля			T_{\min} , К	$E_{\eta}^0/R \cdot 10^{-7}$, Дж · К/моль	A	R^2
	B_2O_3	CaO	FeO				
1	0.737	0.263	0.000	1144	0.121	-6.77	0.996
2	0.706	0.252	0.041	1128	0.184	-11.85	0.997
3	0.675	0.241	0.083	1103	0.211	-15.08	0.942
4	0.644	0.230	0.126	1128	0.234	-15.80	0.993
5	0.612	0.218	0.170	1053	0.178	-13.60	0.995
6	0.634	0.366	0.000	1113	0.120	-7.57	0.981
7	0.608	0.351	0.041	1135	0.156	-9.74	0.988
8	0.582	0.336	0.083	1120	0.139	-8.28	0.980
9	0.555	0.320	0.125	1085	0.161	-11.82	0.925
10	0.527	0.304	0.169	1147	0.178	-11.22	0.994
11	0.533	0.467	0.000	1160			
12	0.511	0.448	0.041	1188			
13	0.489	0.429	0.082	1089			
14	0.466	0.409	0.125	1104			
15	0.443	0.389	0.168	1127			

В системе с отношением B_2O_3/CaO равном 3.0, стеклование происходит во всем интервале температур (рис. 5, табл. 4). Зависимость изменения вязкости в координатах $\ln(\eta)-1/T^2$ имеет линейный вид.

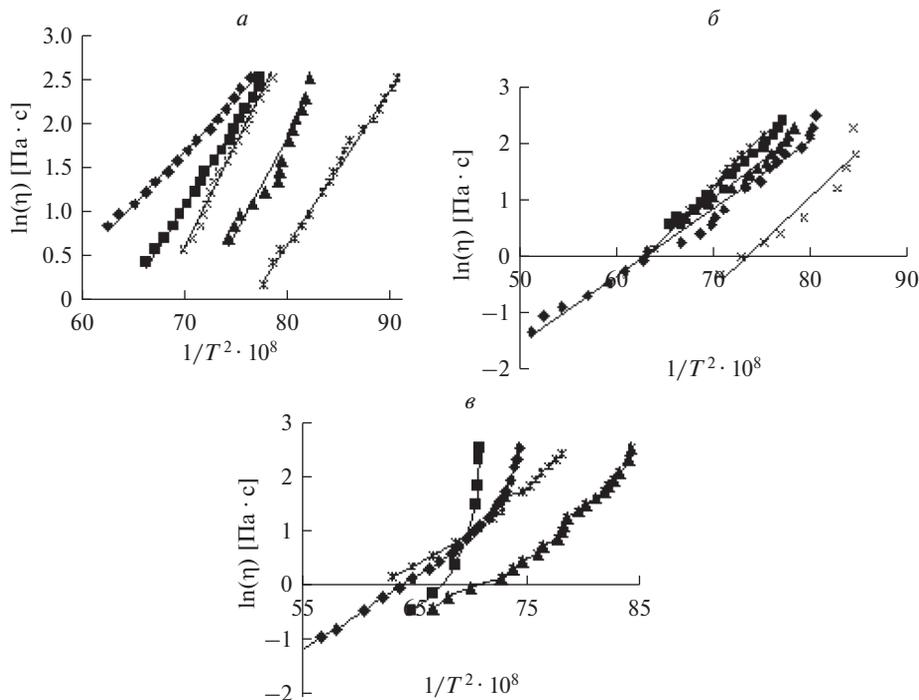


Рис. 5. Изменение вязкости расплавов B_2O_3 – CaO – FeO , с соотношениями B_2O_3/CaO равными 3.0 (а), 1.86 (б), 1.22 (в) и содержаниях FeO , %: 0 (◆), 5 (■), 10 (▲), 15 (×) и 20 (✱) в интервале температур T_2 – T_{min} .

В системе с массовым отношением B_2O_3/CaO равным 1.86 мольная доля B_2O_3 составляет 0.634. Добавки FeO , понижающие это значение до 0.527, не влияют на процесс стеклования в интервале температур T_2 –1150 К. Вязкость в координатах $\ln(\eta)$ – $1/T^2$ меняется по линейной зависимости. При более низких температурах вязкость интенсивно возрастает, что свидетельствует об образовании кристаллитов – агрегатов с некоторой упорядоченностью структуры [20], либо полимеризации и увеличении размеров единиц вязкого течения.

В системе с отношением B_2O_3/CaO равном 1.22 температура излома кривой вязкости в координатах $\ln(\eta)$ – $1/T$ равная 1414 К соответствует температуре ликвидуса [22]. Линия, описывающая изменение вязкости, при дальнейшем уменьшении температуры в координатах $\ln(\eta)$ – $1/T^2$ нелинейна. Это говорит о том, что с уменьшением температуры происходит первичная кристаллизация расплава, в соответствии с диаграммой состояния системы B_2O_3 – CaO . Добавки FeO не меняют структуру расплава, он остается гетерогенным. Это происходит в пределах мольных долей B_2O_3 , участвующих в образовании сложных стеклообразующих полимерных комплексов, до 0.533. Иначе меняется электропроводность расплавов.

На логарифмированных кривых можно выделить два участка: первый – с линейной зависимостью $\ln \eta - 1/T$ и изломом при температуре T_1 , коррелирующим с высокотемпературным участком изменения вязкости; и второй – характеризующийся нелинейной зависимостью, указывающей на перестройку в структуре расплава и изменение единиц электропроводности.

Таблица 5. Параметры вязкости и электропроводности системы V_2O_3 –CaO–FeO в высокотемпературной области ($T_{\max} - T_1$)

Образец	T_1^{η} , К	E_{η} , кДж/моль	R^2	T_1^{κ} , К	E_{κ} , кДж/моль	R^2	$n = E_{\eta}/E_{\kappa}$
1	1589	13.0	0.847	1589	19.2	0.993	0.68
2	1564	57.1	0.914	1539	32.5	0.988	1.76
3	1523	25.7	0.919	1572	23.0	0.930	1.12
4	1439	44.5	0.963	1506	60.9	0.983	0.73
5	1312	14.0	0.816	1539	31.8	0.965	0.24
6	1605	17.7	0.644	1630	30.0	0.969	0.44
7	1581	28.9	0.913	1581	44.0	0.872	0.66
8	1630	23.6	0.730	1630	23.7	0.886	1.0
9	1368	38.6	0.900	1664	40.8	0.939	1.06
10	1414	13.2	0.921	1539	14.0	0.988	0.94
11	1639	71.1	0.398	1581	30.3	0.945	2.35
12	1473	53.6	0.908	1498	38.1	0.886	1.41
13	1489	102.7	0.983	1489	30.3	0.945	3.38
14	1498	31.2	0.913	1498	37.9	0.966	0.83
15	1431	20.5	0.947	1431	37.9	0.983	0.54

Известно соотношение $\eta \alpha^n = \text{const}$ [7], согласно которому в оксидных расплавах электропроводность определяют небольшие подвижные катионы, а вязкость – крупные комплексные анионы с малой подвижностью. Вследствие этого энергия активации вязкого течения оказывается больше, чем электропроводности ($E_{\kappa} < E_{\eta}$), откуда $n > 1$. Соотношения E_{η}/E_{κ} , рассчитанные по экспериментальным данным (табл. 5), показывают, что E_{η} может быть как больше, так и меньше E_{κ} . Поэтому, в данном случае, переносящие ток ионы и определяющие вязкое течение частицы – различны. Вязкость обусловлена небольшими ассоциациями боркислородных анионов, а электропроводность зависит от количества катионов железа.

ВЫВОДЫ

Проведена оценка влияния добавок FeO (до 20%) на вязкость и электропроводность расплавов системы V_2O_3 –CaO в широком интервале температур области стеклообразования при соотношениях V_2O_3/CaO равных 3.0, 1.86 и 1.22 соответственно. Для всех составов увеличение температуры ведет к уменьшению вязкости и увеличению электропроводности. Определены линейные участки изменения в координатах $\ln \eta - 1/T$, соответствующие высоко- и низкотемпературной зонам гомогенного расплава. В высокотемпературной области энергия активации вязкого течения расплавов меняется от 13 до 103 кДж/моль, а с понижением температуры она меняется до 59.7–185 кДж/моль. В расплаве с соотношением V_2O_3/CaO равном 3.0 происходит стеклование во всем интервале температур ниже T_2 . В расплавах с V_2O_3/CaO равном 1.86 стеклование имеет место до температур около 1150 К. При дальнейшем охлаждении в системах начинают образовываться кристаллиты. В расплавах с V_2O_3/CaO равном 1.22 стеклообразование отсутствует. При охлаждении расплав частично кристаллизуется и в интервале температур измерений является гетерогенным.

В области соответствующей высокотемпературному участку вязкости, зависимость электропроводности от температуры в координатах $\ln \sigma - 1/T$ линейна, что позволяет судить о постоянстве единиц электропроводности. В области более низких температур зависимость становится нелинейной, что говорит об изменении структуры и возможном укрупнении частиц. Полученные сведения полезны для обоснования составов расплавов, используемых при рафинировании металлов в пирометаллургических агрегатах.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований по проекту № 18-29-24093мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W. On the mechanical properties of lead borate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. **381**. P. 29–34.
2. Пастухов Э.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // *Физическая химия и технология в металлургии*. Екатеринбург: УрО РАН. 1996. С. 176–183.
3. Ким А.С., Акбердин А.А., Султангазиев Р.Б., Киреева Г.М. Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей // *Металлург*. 2018. № 1. С. 40–44.
4. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // *Цветная металлургия*. 2003. № 10. С. 13–17.
5. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука. 2008. 760 с.
6. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.М. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург: УрО РАН. 2009. 174 с.
7. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А. и др. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 500 с.
8. Истомин С.А., Иванов А.В., Рябов В.В., Хохряков А.А. Влияние механоактивации оксидов РЗЭ на удельную электропроводность боратных расплавов // *Известия вузов. Цветная металлургия*. 2013. № 5. С. 35–41.
9. Шульц М.М. Стекло: структура, свойства, применение // *Соросовский образовательный журн*. 1996. № 3. С. 49–55.
10. Pernice P., Esposito S., Aronne A., Sigaev V.N. Structure and crystallization behavior on glasses in the $BaO-B_2O_3-Al_2O_3$ system // *J. Non-Crystalline Solids*. 1999. **258**. P. 1–10.
11. Истомин С.А., Хохряков А.А., Рябов В.В., Иванов А.В. Влияние механо-активированных оксидов РЗЭ лантанидной группы на вязкость боратных расплавов // *Расплавы*. 2014. № 5. С. 69–77.
12. Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Денисов В.М. и др. Вязкость и электропроводность расплавов систем $CaO-B_2O_3$ и $ZnO-B_2O_3$ // *Расплавы*. 1995. № 5. С. 36–43.
13. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure Sensitive Properties of System B_2O_3-CaO Melts // *Defect and Diffusion Forum*. 2020. **400**. P. 186–192.
14. Karimov M.F. The beginnings of the electronic theory of a chemical bond both their scientific and didactic value // *Башкирский химический журн*. 2010. **17**. № 4. С. 88–92.
15. Селиванов Е.Н., Тюшняков С.Н. Влияние степени окисленности железа на вязкость расплавов FeO_x-CaO // *Металлы*. 2013. № 5. С. 18–23.
16. Selivanov E., Gulyaeva R., Istomin S., Belyaev V., Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper-zinc concentrates // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.
17. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970. 96 с.
18. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. **51**. № 9. С. 56–57.
19. Арсентьев П.П., Яковлев В. В., Крашенинников М.Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия, 1988. 512 с.
20. Аппен А.А. Химия стекла. Л.: Химия, 1974. 352 с.
21. Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // *Химический журн. Армении*. 2001. **54**. № 1–2. С. 36–46.
22. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995. 208 p.

VISCOSITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MELTS
SYSTEM B_2O_3 –CaO–FeOA. S. Vusikhis¹, E. N. Selivanov¹, V. V. Ryabov¹, V. P. Chentsov¹¹*Institute of metallurgy, Ural branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Boron oxide systems have been used for refining metals in pyrometallurgical aggregates, as well as for the modeling of various metallurgical processes. Aim of this work is to determine viscosity and electrical conductivity of B_2O_3 –CaO–FeO system melts depending on compositions and temperature. The work presents viscosity and electrical conductivity of B_2O_3 –CaO systems measuring results at B_2O_3 /CaO ratios: 3.0, 1.86 and 1.22, respectively. The melts contained FeO additives (up to 20%). The measurements have been carried out in wide temperature range of the glass formation region. Vibration viscometry technique has been used to measure viscosity. Electric conductivity has been measured by contact method using AC bridge. Temperature dependences of viscosity and electrical conductivity in the 1100–1750 K range have been established. Temperature increase leads to viscosity (η) decrease of B_2O_3 –CaO–FeO system melts and electric conductivity (σ) increase. In the temperature ranges (T_{max} – T_1) and (T_1 – T_2) corresponding to the high and low temperature zones of homogeneous melt, the viscosity and electric conductivity in the coordinates $\ln \eta - 1/T$ and $\ln \sigma - 1/T$ have linear dependence. The activation energies of viscous flow (E_η) and electric conductivity (E_σ) are determined. In the high-temperature region, the activation energies of melts viscous flow vary from 13 to 103 kJ/mol. Temperature decrease leads to it changes from 59.7 to 185 kJ/mol. Comparison of the values of E_η and E_σ showed that its ratio is not constant. This indicates difference of the groupings responsible for viscous flow and electrical conductivity. In the temperature range (T_2 – T_{min}), the presence of nonlinear dependence section is shown, where glass transition occurs in the entire range of changes (B_2O_3 /CaO is 3.0). Glass transition takes place up to temperatures close to 1150 K (B_2O_3 /CaO is 1.86) with subsequent formation of crystallites. Partial crystallization of melt in the measurement temperature range (B_2O_3 /CaO is equal to 1.22) also take place. The results obtained have been used to describe borate melts structure. In addition, the obtained information is useful for recommendation of melts compositions for refining metals in pyrometallurgical aggregates.

Keywords: oxide melt, borate glasses, viscosity, electrical conductivity, structure

REFERENCES

1. Mohajerani A., Martin V., Boyd D., Zwanziger J.W. On the mechanical properties of lead borate glass // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. **381**. P. 29–34.
2. Pastukhov E.A., Denisov V.M., Baxvalov S.G. Fisco-himicheskie svoystva flusov, ispolzueviih dlya viraschivaniya monokristallov razlagauschihsyia poluprovodnikovih soedineniy [Physicochemical properties of fluxes used for the growth of single crystals of decomposable semiconductor compounds. Technology in physical chemistry and metallurgy] // *Tehnologiya v himii i metallurgii*. Yekaterinburg: UrO RAN. 1996. P. 176–183. [In Russian].
3. Kim A.S., Akberdin A.A., Sultangaziev R.B., Kireeva G.M. Otsenka effektivnosti ispolzovaniya visokosnovnih boratnih shlakov pri violavke ekonomolegirovannih borsoderjaschih staley [Evaluation of the effectiveness of the use of high-base boron slags in the smelting of economically attractive boron steels] // *Metallurg*. 2018. № 1. P. 40–44. [In Russian].
4. Belousov A.A., Selivanov E.N., Belyaev V.V., Litovskikh S.N. Primenenie borsoderjaschih shlakov dlya povisheniya kachestva chernovoy medi [Use of boron fluxes to improve the quality of blister copper] // *Tsvetnaya metallurgiya*. 2003. № 10. P. 13–17. [In Russian].
5. Bubnova R.S., Filatov S.K. Visokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i borsilikatov [High temperature crystal chemistry of borate and borosilicates]. SankPeterburg: Nauka. 2008. [In Russian].
6. Osipov A.A., Osipova L.M., Bykov V.M. Spektroskopiya i struktura shelochnaboratnih stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of alkaline borate glasses and melts]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2009. [In Russian].
7. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A. et al. Spektroskopiya i struktura shelochnaboratnih stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of glasses and melts]. Ekaterinburg: UrO RAN. 1999. [In Russian].

8. Istomin S.A., Ivanov A.V., Ryabov V.V., Khokhryakov A.A. Effekt mehanicheskoy aktivatsii oksidov RZE na udelnuiu electroprovodnost boratnih rasplavov [Effect of mechanical activation of REE oxides to specific electric conductivity of borate melts] // *Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2013. № 5. P. 35–41. [In Russian].
9. Schultz M.M. Steklo: struktura, svoystva, primenenie. Sorovsky Obrazovatelny jurnal [Glass: structure, properties, application] // *Soros J. Education* 1996. № 3. P. 49–55. [In Russian].
10. Pernice P., Esposito S., Aronne A., Sigaev V.N. Structure and crystallization behavior of glasses in BaO–B₂O₃–Al₂O₃ system // *J. Non-Crystalline Layers*. 1999. **258**. P. 1–10.
11. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ryabov V.V., Ivanov A.V. Vliyanie mehanoaktivirovannih oksidov redkozemelnih elementov lantanoidnoy gruppy na vyazkost boratnih rasplavov [Effect of mechanically activated oxides of rare earth elements of the lanthanide group to viscosity of borate melts] // *Rasplavy*. 2014. № 5. P. 69–77. [In Russian].
12. Istomin S.A., Bakhvalov S.G., Denisov V.M et al. Vuazkost i electroprovodnost rasplavov sistem CaO–B₂O₃ i ZnO–B₂O₃ [Viscosity and electrical conductivity of CaO–B₂O₃ and ZnO–B₂O₃ systems melts] // *Rasplavy*. 1995. № 5. P. 36–43. [In Russian].
13. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure Sensitive Properties of System B₂O₃–CaO Melts // *Defect and Diffusion Forum*. 2020. **400**. P. 186–192.
14. Karimov M.F. The beginning of the electronic theory of chemical bonding, both scientific and didactic value // *Bashkirsky Himichesky Jurnal [Bashkir Chemistry J.]*. 2010. **17**. № 4. P. 88–92.
15. Selivanov E.N., Tyushnyakov S.N. Vliyanie stepeni okislennosti jeleza na vyazkost rasplavov FeO_x–CaO. [Effect of Iron oxidation degree to the viscosity of FeO_x–CaO melts] *Metalli // Metallii*. 2013. № 5. P. 18–23. [In Russian].
16. Selivanov E.N., Gulyaeva R.J., Istomin S.A., Belyaev V.V, Tyushnyakov S.N. and Bykov A.V. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous melting of copper-zinc concentrates // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min Metall. C)*. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.
17. Soloviev A.N., Kaplun A.B. Vibratsionny metod izmereniya vyazkosti jidkostey [Vibration method for measuring viscosity of liquids]. Novosibirsk: Nauka. 1970. [In Russian].
18. Stengelmeyer S.V., Prusov V.A., Bochegov V.A. Uovershenstvovanie metodiki izmereniya vyazkosti vibratsionnim viskozimetrom [Improvements of viscosity measurement methods by vibrating viscometer. // *Zavodskaya Laboratoriya*. 1985. **51**. № 9. P. 56–57. [In Russian].
19. Arsentiev P.P., Yakovlev V.V., Krasheninnikov M.G. Fiziko-himicheskie metodi issledovaniya metallurgicheskikh protsessov [Physical and chemical researches of metallurgical processes]. M.: Metallurgiya. 1988. [In Russian].
20. Appen A.A. Himiya stekla [Glass chemistry]. Leningrad: Himiya, 1974. [In Russian].
21. Knyazyan N.B. Osobennosti ctroeniya boratnih i aluminiy boraenih stekol [Structure properties of borate and aluminum borate glasses] // *Himicheski jurnal Armenii*, 2001. **54**. № 1–2. P. 36–46. [In Russian].
22. Slag atlas. 2nd edition. Verien developed by Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh) – Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995.

УДК 669.046.58:532.612:532.14

СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ B_2O_3 –CaO–FeO

© 2021 г. Е. Н. Селиванов^а, А. С. Вусихис^а, С. В. Сергеева^{а, *},
Р. И. Гуляева^а, В. П. Ченцов^а, В. В. Рябов^а

^аФГБУН Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: lazarevasv@mail.ru

Поступила в редакцию 29.10.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 01.12.2020 г.

Системы на основе оксида бора используют при изготовлении стекол, глазурей, керамики, различных флюсов предназначенных для рафинирования металлов в пирометаллургических агрегатах для черной и цветной металлургии, а также при моделировании различных металлургических процессов. В работе приведены результаты измерений вязкости, плотности и поверхностного натяжения расплавов системы B_2O_3 –CaO при соотношениях B_2O_3 /CaO, изменяющихся в пределах 1.6–3.2, с добавками FeO (до 67%) в широком интервале температур, а также термических параметров твердых образцов при их нагреве и охлаждении. Для измерения вязкости расплавов использован метод вибрационной вискозиметрии, а плотности и поверхностного натяжения – метод лежащей капли. Обнаружено, что в интервалах температуры ($T_{max}-T_1$) и (T_1-T_2), соответствующих высоко- и низкотемпературной зонам гомогенности расплава, логарифм вязкости в координатах $\ln\eta-1/T$ и $\ln\alpha-1/T$ меняется линейно на этих участках, и определены энергии активации вязкого течения. В интервале температур (T_2-T_{min}) выявлены участки, стеклования расплавов B_2O_3 –CaO, а также – кристаллизации при добавках FeO. Определены коэффициенты уравнений, описывающих изменение поверхностного натяжения и плотности в зависимости от температуры. Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. Полученные данные позволили установить температуры стеклования и кристаллизации изученных расплавов. Полученные сведения полезны для обоснования составов расплавов для рафинирования металлов в пирометаллургических агрегатах.

Ключевые слова: оксидный расплав, боратные стекла, вязкость, плотность, поверхностное натяжение, структура, термический анализ

DOI: 10.31857/S0235010621020079

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе борного ангидрида широко используют при изготовлении стекол, глазурей, керамики [1–3], различных флюсов для черной и цветной металлургии [4, 5]. В литературе, в основном, приведены сведения о строении и структурно-чувствительных свойствах двухкомпонентных боратных систем [6–8]. В частности, рассмотрена система B_2O_3 –CaO [9] в области ее стеклообразования при содержаниях CaO от 25 до 45% [10]. Сведений о физико-химических свойствах многокомпонентных боратных расплавов в научно-технической литературе представлено значительно меньше [11, 12]. Поскольку железосодержащие оксидные расплавы B_2O_3 –CaO–FeO

Таблица 1. Химический состав образцов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$, мас. %

Образец	V_2O_3	CaO	FeO	Al_2O_3	$\text{V}_2\text{O}_3/\text{CaO}$
1	74.5	23.2	0.0	1.1	3.21
2	33.1	12.9	54.0	0.0	2.57
3	25.5	9.9	64.5	0.0	2.56
4	62.1	29.8	0.0	6.4	2.01
5	35.6	21.2	43.2	0.0	1.67
6	25.3	15.5	59.2	0.0	1.64
7	50.6	36.2	0.0	12.0	1.40
8	31.5	22.1	46.4	0.0	1.43
9	18.6	14.3	67.1	0.0	1.31

представляют интерес для процессов производства цветных металлов [13, 14], в целях создания новых типов рафинировочных шлаков, актуальны исследования по изучению структурно-чувствительных свойств этой системы.

Цель исследования состоит в определении структурно-чувствительных (вязкость, поверхностное натяжение и плотность) свойств расплавов системы $\text{CaO--V}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ и термических параметров при нагреве и охлаждении твердых образцов.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходные образцы синтезированы путем сплавления при 1473 К химически чистых предварительно прокаленных V_2O_3 (483 К) и CaO (1183 К). После охлаждения полученный материал измельчали, вводили в него необходимое количество FeO (х. ч.), тщательно перемешивали, помещали в железный или алундовый тигель, нагревали до температуры опыта в электропечи с графитовым нагревателем в защитной атмосфере аргона. После расплавления и гомогенизации расплава проводили измерения вязкости. Для измерения вязкости использован вибрационный вискозиметр, работающий в режиме вынужденных колебаний [15, 16], для измерения температуры расплава применяли платино-платинородиевую термопару. Измерительный шуп вискозиметра изготовлен из платины, для исключения его взаимодействия с расплавом. Содержание элементов в образцах (табл. 1) определяли после измерения вязкости, эти же образцы использовали для определения плотности (ρ) и поверхностного натяжения (σ).

Измерения плотности и поверхностного натяжения расплавов проводили методом лежащей капли [17], в котором капля рассматривается как симметричное тело вращения с вертикальной осью, совпадающей с направлением силы тяжести. В используемом методе измерений образцы металлических сплавов помещали на подложку из химически чистых оксидов алюминия или бериллия. Центральное сферическое углубление подложки позволяло увеличить объем исследуемого образца, что повышает точность измерений. Эксперименты проведены в области составов и температур, значимых для технологических процессов производства цветных металлов.

Термический анализ образцов проведен на приборе Netzsch STA 449C Jupiter, предназначенном для совмещенной термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии. При обработке данных использованы стандартные функции и настройки программного пакета NETZSCH Proteus Thermal Analysis [18], обеспечивающие определение температур с точностью ± 0.1 отн. %. Опыты по термическому анализу образцов проводили при нагреве до 1293 К и охлаждении до 773 К со скоростью 10 и 20 К/мин в закрытых алундовых тиглях в потоке аргона (99.998% Ar).

Таблица 2. Результаты термического анализа образцов системы B_2O_3 – CaO – Al_2O_3

№	Нагрев									Охлаждение	
	расстекло- вывание		“холодная” кристалли- зация		плавление					стеклование	кристаллизация
	T_g , К	ΔC_p , Дж/(г·К)	$T_{c. cr.1}$, К	ΔH_1 , Дж/г	$T_{onset}/T_{liq1}/$ T_{liq2} , К	T_{liq} , К	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	T_s , К	ΔC_p , Дж/(г·К)		
1	918	–	1051	–	1213/1253/–	1279	–	908	–	–	–
2	–	–	–	–	1129/1143/–	1151	–221.5	–	–	–	–
3	–	–	–	–	1130/1146/1167	1178	–151.0	–	–	1051/1024	47.7
4	911	1.60	1016	–104	1192/1217/1319	1356	–163.8	897	1.065	–	–
5	–	–	–	–	1117/1138/1184	1195	–253.8	–	–	–	–
6	–	–	–	–	1126/1142/1197	1202	–192.7	–	–	1173/1165 и 1141	51.3
7	889	1.15	1001	–387	1186/1221/1323	1371	–371.7	889	0.309	1223/1206	245.3
8	–	–	–	–	1173/1190/1220	1242	–216.3	–	–	1226/1190	128.8
9	–	–	–	–	1132/1224/1247	1259	–151.3	–	–	1235/1194	110.8

Образцы 1, 4 и 7, кроме основных составляющих (B_2O_3 и CaO), содержали от 1 до 12% Al_2O_3 , что обусловлено частичным растворением алундового тигля в ходе измерения вязкости. Остальные эксперименты по измерению вязкости выполнены в железных тиглях, исключаящих окисление Fe^{2+} до Fe^{3+} и насыщение расплава по Al_2O_3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одними из важных характеристик оксидных материалов склонных к стеклованию являются параметры термической стабильности. Для количественной оценки этих параметров используют несколько критериев, основанных на характеристических температурах, которые выявляют термическим анализом образцов. При нагреве к ним относятся температуры плавления (T_{onset} – начало плавления, T_{liq1} – экстремум, T_{liq2} – экстремум) образца, а охлаждении – кристаллизации ($T_{кр}$) с экзотермическим эффектом при T_c и стеклования T_s . По площади термических эффектов определены численные значения изменения теплоемкостей (ΔC_p) и энтальпий ($\Delta H_{пл}$, $\Delta H_{кр}$), характеризующих рассматриваемые превращения.

Результаты термического анализа образцов показали (рис. 1), что в ходе нагрева образцов их масса меняется незначительно (до 0.6%). На линии тепловых потоков (ДСК) выявлены эффекты (табл. 2): расстекловывания (девитрификации), “холодной” кристаллизации (экзотермический) и плавления (эндотермический). Фактором стабильности стеклообразного состояния может служить выражение [2]:

$$\Delta T = T_g - T_{c. cr.}, \quad (1)$$

где T_g и $T_{c. cr.}$ – температуры девитрификации и начала “холодной” кристаллизации.

Величина ΔT для образца 1 составила 133 К, что указывает на стабильность стеклообразного состояния. Температура его плавления (T_{onset} – 1233 К, T_{liq} – 1279 К) близка

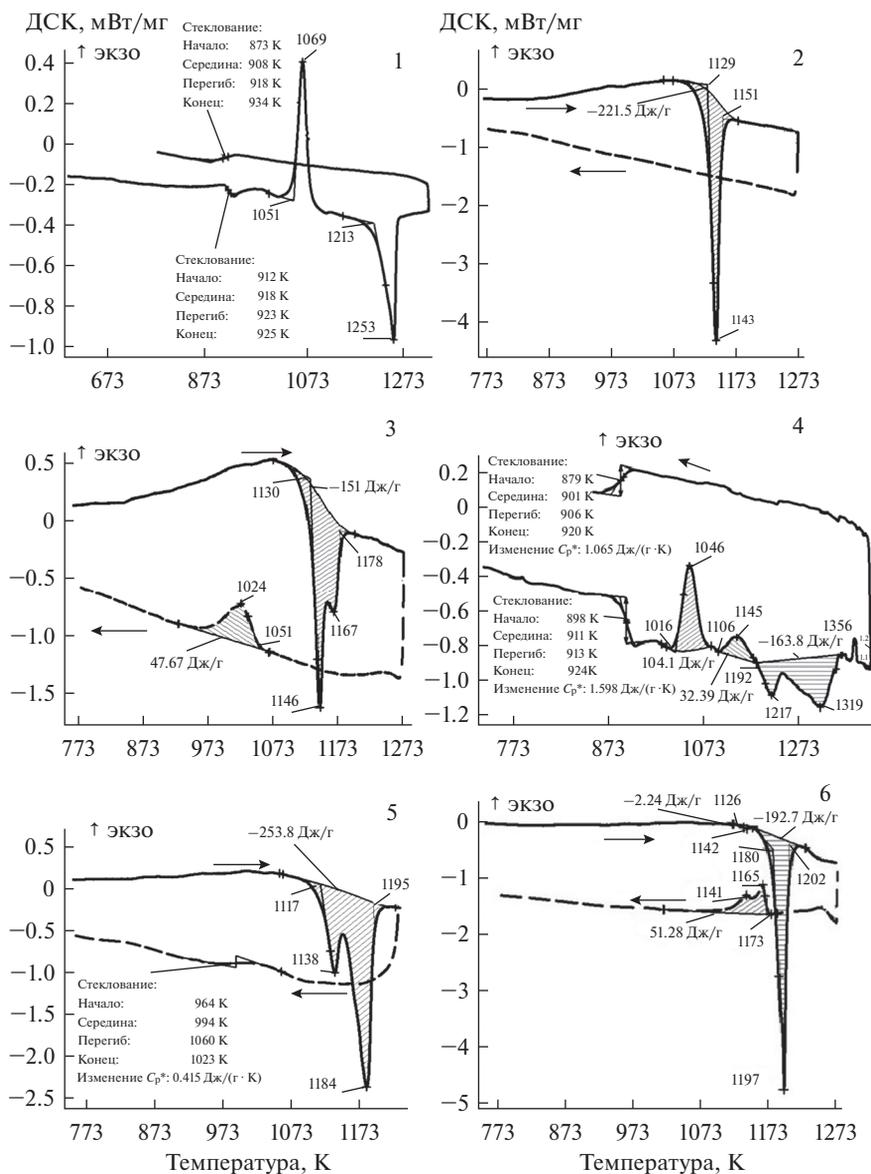


Рис. 1. ДСК кривые при нагреве и охлаждении образцов 1–9 со скоростями 10 (образцы 1, 4, 7) и 20 (образцы 2, 3, 5, 6, 8, 9) К/мин. ДСК кривые при нагреве и охлаждении образцов 1–9 со скоростями 10 (образцы 1, 4, 7) и 20 (образцы 2, 3, 5, 6, 8, 9) К/мин.

к данным, приведенным в работе [8]. При охлаждении образца на кривой ДСК выявлен эффект стеклования при 908 К. Отсутствие эффекта кристаллизации расплава при охлаждении расплава указывает на его стеклообразное состояние.

Аналогичные показатели определены для образца 4: выявлен эффект расстекловывания с началом около 898 К и экстремумом – 911 К, и изменением теплоемкости (ΔC_p) равным 1.60 Дж/(г·К). Экзотермические эффекты при температурах (нача-

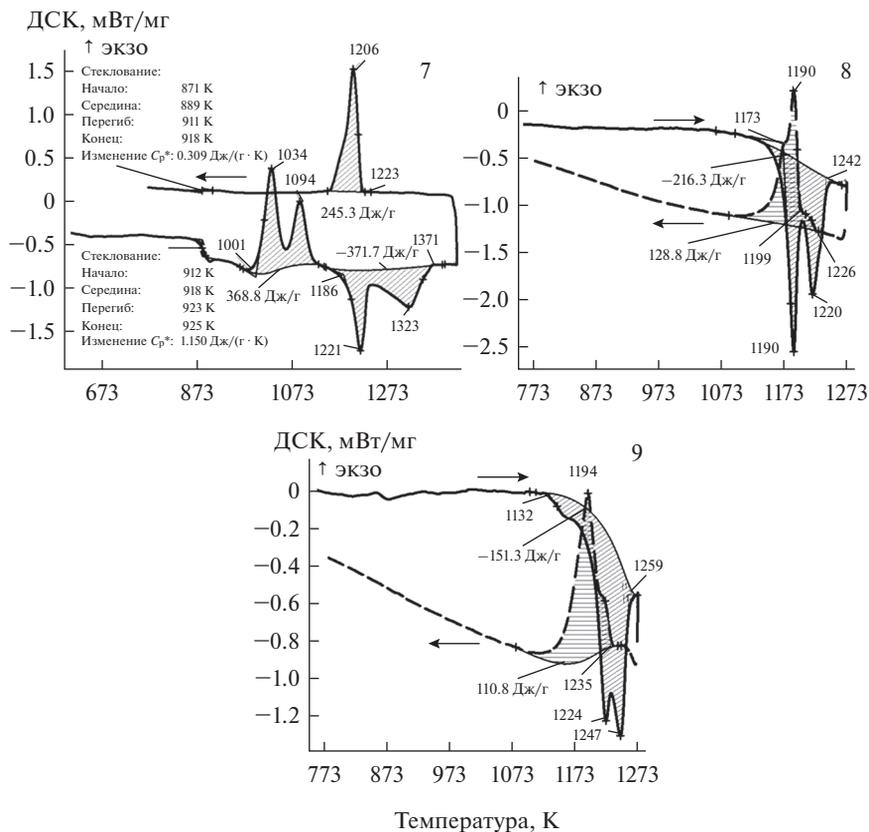


Рис. 1. Окончание

ло/экстремум) 1016/1046 и 1106/1145 К указывают на “холодную” кристаллизацию фаз. Величина ΔT для этого образца равна 105 К, что несколько ниже значения, найденного для образца 1. Совмещенные эндотермические эффекты с началом при 1192 К и максимумами при 1217 и 1319 К обусловлены плавлением сформировавшихся фаз. При охлаждении образца эффекта кристаллизации не выявлено, определен лишь эффект стеклования при 628°С с величиной ΔC_p равной 1.05 Дж/(г · К).

Термическим анализом образца 7 выявлены эффекты, аналогичные предыдущим. По кривой ДСК определены эффекты расстекловывания (889 К), два совмещенных экзотермических – “холодной” кристаллизации с началом около 1002 К и максимумами – 1034 и 1094 К, а также два совмещенных эндотермических – плавления с началом вблизи 1186 К и максимумами – 1221 и 1323 К. Наличие двух экстремумов показывает, что кристаллизация и плавление фаз сдвинуты по температуре. При охлаждении образца на линии ДСК обнаружен эффект кристаллизации расплава при 1223 К. Небольшой эффект стеклования при 889 К указывает на присутствие в охлажденном шлаке, наряду с кристаллами, аморфной составляющей. Полученный результат, вероятно, обусловлен снижением содержания V_2O_5 и повышением – CaO и Al_2O_3 во взятых образцах. Сравнение результатов термического анализа образцов 1, 4 и 7 системы V_2O_5 – CaO – Al_2O_3 показало, что с ростом содержания V_2O_5 , в области исследуемых составов, повышаются значения температур фазовых превращений.

Исходя из данных термического анализа железосодержащих образцов установлено, что они не подвержены процессам расстекловывания и “холодной” кристаллизации. Так на кривой ДСК образца 2 выявлен эффект плавления (начало/экстремум) при 1129/1143 К, с изменением теплоемкости равным 221.5 Дж/г. На кривой охлаждения каких-либо эффектов не выявлено. Кривая ДСК образца 3 имеет двойной экстремум с началом – 1130 К и максимумами – 1146, 1167 К, характеризующий процесс плавления со значением $\Delta H_{\text{пл}}$ равным 151.0 Дж/г. На кривой охлаждения выявлен эффект кристаллизации, соответствующий температуре 1051/1024 К и $\Delta H_{\text{кр}}$ равной –47.7 Дж/г.

Для образца 5 экстремумы экзотермических эффектов отвечают температурам 1138 и 1184 К. Значение $\Delta H_{\text{пл}}$ рассчитано равным 253.8 Дж/г. Плавление образца начинается при 1117 К, что существенно ниже температуры плавления эвтектики системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$. Стеклование образца (993.5 К) характеризуется величиной ΔC_p равной 0.415 Дж/(г · К). Образец 6 имеет два экстремума на кривой ДСК: первый – 1126/1142 К характеризуется значением $\Delta H_{\text{пл}}$ равным 2.24 Дж/г, второй – 1180/1197 К имеет $\Delta H_{\text{пл}}$ около 192.7 Дж/г. На кривой охлаждения выявлен пик с двумя максимумами 1165 и 1141 К, значение $\Delta H_{\text{кр}}$ которого составляет –51.3 Дж/г.

Кривая ДСК образца 8 имеет два ярко выраженных эффекта плавления при 1190 и 1220 К, суммарная величина $\Delta H_{\text{пл}}$ которых составляет 216.3 Дж/г. Кристаллизация имеет место в интервале температур 1226/1190 К, характеризуется значением $\Delta H_{\text{кр}}$ равным –128.8 Дж/г. Образец 9, как и предыдущий, имеет два экстремума на кривой ДСК: 1224 и 1247 К со значением $\Delta H_{\text{пл}}$ равным 151.3 Дж/г. При охлаждении образца выявлен эффект вблизи 1194 К с $\Delta H_{\text{кр}}$ равным –110.8 Дж/г.

На ДСК кривых всех образцов (кроме 5) при нагреве выявили эффекты плавления с началом в области температур 1117–1133 К. Температура начала плавления образца 5, имеющего массовые отношения $\text{V}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ и FeO/CaO равные 1.67 и 2.04, составляет 1173 К. Эндотермические эффекты плавления образцов (кроме 2) состоят из двух экстремумов, что указывает на их многофазность. При охлаждении эффекты кристаллизации не выявлены для образцов 2 и 5, содержащих более 30% V_2O_3 , что обусловлено, вероятно, их аморфным состоянием. На кривой ДСК образца 5 выявлен эффект стеклования при 992 К. Образцы 3, 6, 8 и 9 при охлаждении кристаллизуются. В целом, согласно литературным данным [8], температуры плавления системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--FeO}$ ниже, чем $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$, что объясняет снижение температур плавления железосодержащих образцов, рассматриваемой системы.

Как показывают измерения, плотности расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ увеличиваются с ростом долей CaO и Al_2O_3 , что свидетельствует об усилении межчастичного взаимодействия в объеме расплава. Происходит изменение структуры, что характерно для боратных расплавов [10]. С ростом температуры плотность образцов снижается. Аналогичная картина имеет место и при добавках FeO (рис. 2), с той лишь разницей, что плотность расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--FeO}$ почти в два раза выше, чем $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$.

Межчастичное взаимодействие в объеме расплава сказывается и на его поверхностных свойствах, что проявляется в увеличении поверхностного натяжения (рис. 3). Значения σ кальциевоборатных расплавов системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ увеличиваются с температурой, так же, как и для чистого V_2O_3 [7]. Температурные зависимости поверхностного натяжения (σ) и плотности (ρ) расплавов $\text{V}_2\text{O}_3\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ (табл. 3) обобщены уравнениями:

$$\sigma = \sigma_0 + (d\sigma/dT) \cdot T, \quad (2)$$

$$\rho = \rho_0 + (d\rho/dT) \cdot T, \quad (3)$$

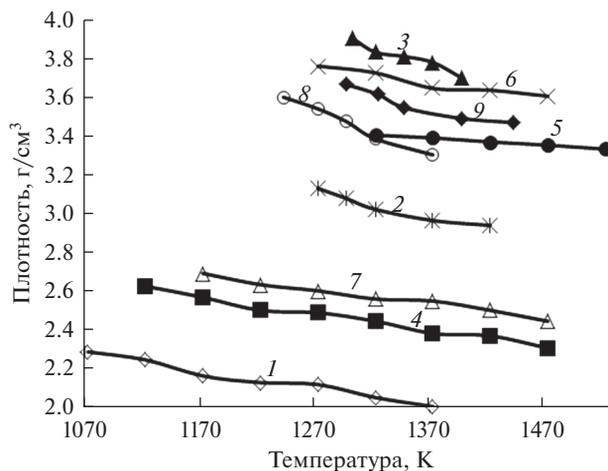


Рис. 2. Изменение плотности (ρ , кг/м³) расплавов системы В₂О₃–СаО–FeO с температурой (нумерация по табл. 1).

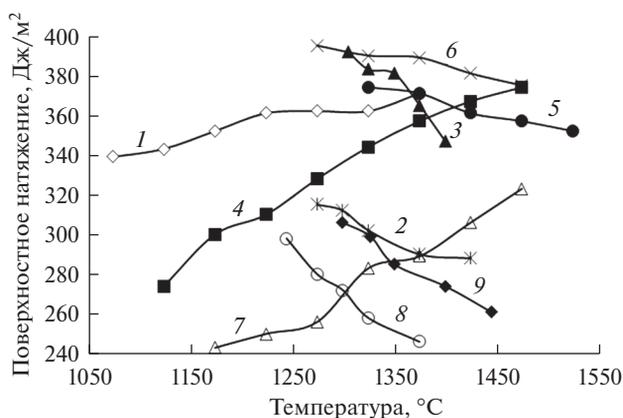


Рис. 3. Изменение поверхностного натяжения (σ , мДж/м²) расплавов системы В₂О₃–СаО–FeO с температурой (нумерация по табл. 1).

где σ_0 и ρ_0 – константы для данного состава расплава, $d\sigma/dT$ и $d\rho/dT$ – температурные коэффициенты.

В отличие от кальциевоборатных, расплавы В₂О₃–СаО–FeO характеризуются уменьшением поверхностного натяжения с ростом температуры. Зависимость σ от содержания FeO не монотонная: первоначально происходит ее уменьшение, а затем – рост.

Изменения вязкости (рис. 4), расплавов системы В₂О₃–СаО–FeO, так же, как и В₂О₃–СаО [15] показали, что в координатах $\ln\eta-1/T$ можно выделить три участка. Первые из них соответствуют высоко- ($T_{\max}-T_1$) и низкотемпературной (T_1-T_2) областям, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидкостей, а измене-

Таблица 3. Температурные коэффициенты плотности и поверхностного натяжения расплавов B_2O_3 –CaO–FeO

Образец	$d\rho/dT$, кг/(м ³ ·К)	ρ_0 , кг/м ³	R^2	ρ_{1373} , кг/м ³	$d\sigma/dT$, мДж/(м ² ·К)	σ_0 , мДж/м ²	R^2	σ_{1373} , мДж/м ²
1	–0.912	3256	0.975	2004	0.103	231	0.931	372
2	–1.264	4714	0.929	2979	–0.197	566	0.926	296
3	–1.904	6370	0.946	3755	–0.452	984	0.933	364
4	–0.862	3577	0.983	2393	0.284	–36	0.978	354
5	–0.361	3880	0.997	3384	–0.116	529	0.972	370
6	–0.799	4769	0.936	3670	–0.098	522	0.953	387
7	–0.756	3566	0.978	2528	0.275	–84	0.972	293
8	–2.375	6549	0.985	3288	–0.398	790	0.968	244
9	–1.358	5404	0.916	3539	–0.311	710	0.979	283

Таблица 4. Коэффициенты уравнения (4) для расплавов системы B_2O_3 –CaO–FeO– Al_2O_3 на участках I и II

Образец	Участок I ($T_{\max}-T_1$)				Участок II (T_1-T_2)			
	T_1 , К	$(E_\eta/R) \cdot 10^{-4}$, К	A	R^2	T_2 , К	$(E_\eta/R) \cdot 10^{-4}$, К	A	R^2
1	1589	0.16	–1.74	0.847	1265	0.96	–6.78	0.995
2	1519	0.49	–5.58	0.900	1193	0.75	–7.30	0.991
3	1415	0.94	–8.14	0.989	1271	1.92	–15.19	0.995
4	1605	0.21	–3.38	0.644	1397	0.72	–6.53	0.968
5	1473	0.35	–4.51	0.951	1205	0.99	–8.87	0.995
6	1395	0.94	–8.14	0.989	1260	1.91	–15.60	0.996
7	1639	0.86	–8.48	0.398	1414	1.11	–9.70	0.972
8	1519	0.48	–5.42	0.940	1303	2.03	–15.66	0.984
9	1529	1.00	–9.09	0.950	1473	2.43	–18.44	0.949

ние их вязкости с температурой с высокой точностью может быть описано уравнением Френкеля–Андрате [13]:

$$\ln \eta = A + E_\eta / RT. \quad (4)$$

Излом значений $\ln \eta$ на графике между первым (высокотемпературным – I) и вторым (низкотемпературным – II) участками при температуре – T_1 связан со сменой механизма переноса и изменением размера единиц вязкого течения. Это приводит к тому, что энергии активаций E_η на этих участках отличаются в несколько раз.

На третьем (III) участке величины вязкости расплавов измерены в интервале температур от T_2 до T_{\min} . Значения T_{\min} соответствуют пределу измерения вязкости использованным способом и характеризуются максимальными величинами η равными 12.3 Па · с. Вязкость систем в этой области не подчиняется уравнению Френкеля–Андрате.

Если при охлаждении расплава единицы вязкого течения представляют собой сложные полимерные комплексы, на размеры которых влияет температура, энергия активации вязкого течения в этом случае уменьшается, поскольку происходит про-

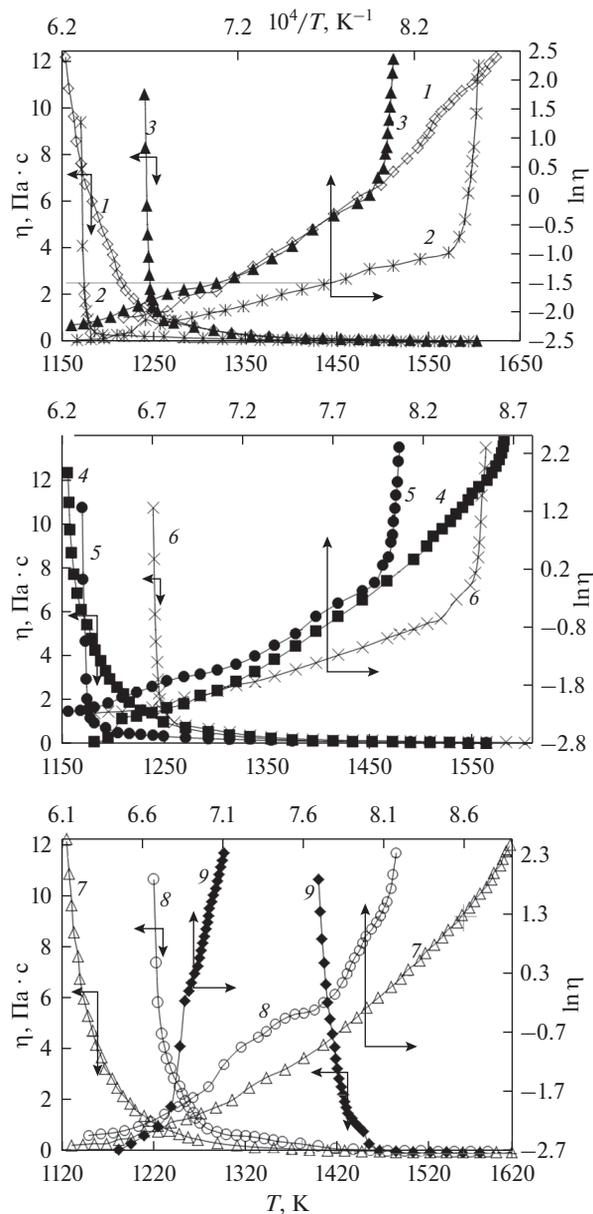


Рис. 4. Политермы вязкости расплавов B_2O_3 -CaO-FeO (нумерация по табл. 1).

цесс ассоциации-диссоциации оксидных группировок. Изменение вязкости с температурой можно описать уравнением [19]:

$$\ln \eta = A + E_{\eta}^0 / RT^2. \quad (5)$$

Вид кривых в координатах $\ln \eta - 1/RT^2$ зависит от состава расплава. В боратной системе CaO- B_2O_3 (образцы 1 и 4) зависимости изменения вязкости расплавов в коор-

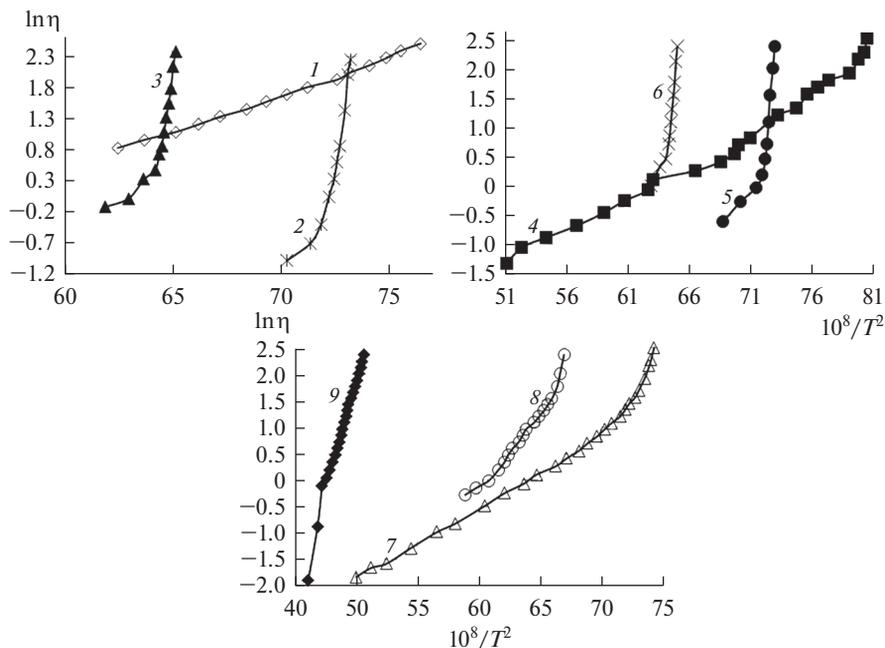


Рис. 5. Изменение вязкости расплавов $B_2O_3-CaO-FeO$ в интервале температур T_2-T_{min} (участок III) в координатах $\ln \eta - 10^8/T^2$.

динах $\ln \eta - 1/T^2$ (участок III) имеют линейный вид (рис. 5) во всем рассмотренном интервале температур. В образце 7 линейная зависимость наблюдается до температуры близкой к 1228 К. Далее имеет место резкое увеличение значений $\ln \eta$, что указывает на начало процесса кристаллизации, т.е. происходит образование гетерогенного расплава в низкотемпературной области, подтверждающееся данными, полученными при изучении термических свойств образцов.

Таким образом, для вязкости расплавов системы B_2O_3-CaO в области температур выше ликвидуса, в координатах $\ln \eta - 1/T$ характерны линейные высоко- и низкотемпературные участки. Величины энергий активации вязкого течения в этих областях существенно отличаются. Ниже температуры ликвидуса имеет место нелинейное изменение вязкости в координатах $\ln \eta - 1/T$, что связано с полимеризацией расплава. Повышение температуры ведет к распаду полимерной сетки бороксольных колец, увеличению количества структурных треугольников BO_3 , при преимущественно статистическом их распределении, и последующему их разукрупнению. В связи с изменением структуры расплава меняются размеры единиц вязкого течения [9].

Для расплавов систем $B_2O_3-CaO-FeO$ на участке III полимеризация расплава (линейная зависимость) отсутствует. Происходит кристаллизация расплава в интервале 1051–1235 К. Для расплавов с долей FeO (более 59%), кристаллизация протекает в области повышенных температурах в сравнении с содержащими 43.2–54.0% FeO.

ВЫВОДЫ

Получены новые данные о термических и структурно-чувствительных свойствах расплавов систем $B_2O_3-CaO-Al_2O_3$ и $B_2O_3-CaO-FeO$ в широком температурном ин-

тервале. Определены вязкость, поверхностное натяжение и плотность расплавов. Рассчитаны энергии активации вязкого течения. Определены коэффициенты уравнений, описывающих изменение поверхностного натяжения и плотности с температурой.

Установлено наличие высоко- и низкотемпературных участков, в которых расплавы обладают свойствами ньютоновских жидкостей. Охлаждение приводит к полимеризации и стеклованию расплавов или их кристаллизации, что характерно для образцов с повышенной долей FeO. Данные термического анализа образцов позволили установить температуры стеклования и кристаллизации изученных расплавов.

Полученные результаты полезны для обоснования состава оксидных расплавов используемых при рафинировании металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 18-29-24093мк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобкова Н.М. Боратные стекла как основа легкоплавких малосвинцовых глазурей, флюсов и припоев // Известия Национальной академии наук Беларуси. Сер. химических наук. 2002. № 4. С. 14–17.
2. Пастухов Э.А., Денисов В.М., Бахвалов С.Г. Физико-химические свойства флюсов, используемых для выращивания монокристаллов разлагающихся полупроводниковых соединений // В сб. Физическая химия и технология в металлургии. Екатеринбург: УрО РАН. 1996. С. 176–183.
3. Оганесян Р.М., Князян Н.Б., Костанян К.А. Стекла и стеклокристаллические материалы на основе алюмоборатов // Химический журн. Армении. 2007. 60. № 4. С. 648–663.
4. Белоусов А.А., Селиванов Е.Н., Беляев В.В., Литовских С.Н. Применение борсодержащих флюсов для повышения качества черновой меди // Цветная металлургия. 2003. № 10. С. 13–17.
5. Ким А.С., Акбердин А.А., Султангазиев Р.Б., Киреева Г.М. Оценка эффективности использования высокоосновных борсодержащих шлаков при выплавке экономнолегированных борсодержащих сталей // Металлург. 2018. № 1. С. 40–44.
6. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. СПб.: Наука, 2008.
7. Денисов В.М., Белоусова Н.В., Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Пастухов Э.А. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999.
8. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995.
9. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. // Defect and Diffusion Forum. 2020. 400. P. 186–192.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.400.186>
10. Князян Н.Б. Особенности строения боратных и алюмоборатных стекол // Химический журн. Армении. 2001. 54. № 1–2. С. 36–46.
11. Михайлов Г.Г., Макровец Л.А., Смирнов Л.А. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в оксидных системах, содержащих В₂O₃ // Вестник ЮУрГУ. Сер. “Металлургия”. 2014. 14. № 4. С. 11–16.
12. Chong J., Shen Y., Yang P., Tian J., Zhang W., Tang X. and Du X. // Materials. 2020. 13. № 5. P. 1214–1225.
<https://doi.org/10.3390/ma13051214>
13. Селиванов Е.Н., Тюшняков С.Н. Влияние степени окисленности железа на вязкость расплавов FeO_x-CaO // Металлы. 2013. № 5. С. 18–23.
14. Seetharaman S., Mukai K., Du Sichen Viscosities of slags – an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts. The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 31–41.
15. Истомин С.А., Рябов В.В., Хохряков А.А., Иванов А.В., Корчемкина Н.В. Вязкость натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды тяжелых лантанидов // Расплавы. 2016. № 6. С. 476–482.
16. Иванов А.В., Рябов В.В. Вязкость натриевооборотных расплавов, содержащих механоактивированные оксиды самария, европия, эрбия и тулия // Расплавы. 2020. № 4. С. 393–398.
17. Вусихис А.С., Ченцов В.П., Кудинов Д.З., Леонтьев Л.И., Селиванов Е.Н. Формирование металлической фазы при барботаже газом-восстановителем многокомпонентного оксидного расплава. Сообщение 2. Плотность и поверхностные свойства / Известия ВУЗов Черная металлургия. 2017. 60. № 1. С. 48–53.
18. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.

19. Гуляев Ю.А. Физико-химические основы технологии стекла. Владимир: Транзит-ИКС, 2008.

STRUCTURE-SENSITIVE PROPERTIES OF MELTS OF THE B₂O₃–CaO–FeO SYSTEM

E. N. Selivanov¹, A. S. Vusikhis¹, S. V. Sergeeva¹, R. I. Gulyaeva¹,
V. P. Chentsov¹, V. V. Ryabov¹

¹*Institute of Metallurgy of the UB RAS, Ekaterinburg, 620016 Russia*

Boron oxide-based systems are used in the manufacture of glass, glassware, ceramics and various fluxes for refining metals in pyrometallurgical units for ferrous and non-ferrous metallurgy, as well as in the modelling of various metallurgical processes. The results of measurements of the viscosity, density and surface tension of the melts of the B₂O₃–CaO system are given in the work, with the ratio B₂O₃/CaO varying between 1.6–3.2, with the additives FeO (up to 67%) in a wide temperature range, as well as the thermal parameters of the solid samples during heating and cooling. Vibration viscosimetry is used to measure the viscosity of the melt, and the density and surface tension of the drop is used to measure the viscosity of the melt. It has been found that the temperature intervals ($T_{\max}-T_1$) and (T_1-T_2) corresponding to the high and low temperature homogeneity zones of the melt logarithm of viscosity in the coordinates $\ln \eta - 1/T$ and $\ln \alpha - 1/T$ change linearly at these sites, and the activation energies of the viscous current have been determined. In the temperature range (T_2-T_{\min}) the areas of glazing of the melts B₂O₃–CaO, as well as crystallization, have been identified, in addition to FeO. The coefficients of equations describing changes in surface tension and density with temperature are determined. The thermal analysis of the samples was performed on the Netzsch STA 449C Jupiter instrument designed for combined thermal and differential scanning calorimetry. The data obtained made it possible to establish the glazing and crystallization temperatures of the melts studied. The data obtained are useful for validation of melt composition for refining metals in pyrometallurgical units.

Keywords: oxide melt, borate glasses, viscosity, density, surface tension, structure, thermal analysis

REFERENCES

1. Bobkova N.M. Boratnye stekla kak osnova legkoplavkikh malosvincovykh glazurej, flyusov i pripoev [Borate glasses as a basis for low-melting low-lead glazes, fluxes and solders] // Izvestiya Nacional'noj akademii nauk Belarusi. Seriya himicheskikh nauk. 2002. № 4. P. 14–17. [In Russian].
2. Pastuhov E.A., Denisov V.M., Bahvalov S.G. Fiziko-himicheskie svojstva flyusov, ispol'zuemyh dlya vyrashchivaniya monokristallov razlagayushchih poluprovodnikovyh soedinenij [Physico-chemical properties of fluxes used for growing single crystals of decomposing semiconductor compounds] // V sb. Fizicheskaya himiya i tekhnologiya v metallurgii. Ekaterinburg: UrO RAN. 1996. P. 176–183. [In Russian].
3. Oganessian R.M., Knyazyan N.B., Kostanyan K.A. Stekla i steklokristallicheskie materialy na osnove alyumoboratorov [Glasses and glass-crystalline materials based on aluminoborates] // Himicheskij zhurnal Armenii. 2007. 60. № 4. P. 648–663. [In Russian].
4. Belousov A.A., Selivanov E.N., Belyaev V.V., Litovskih S.N. Primenenie borsoderzhashchih flyusov dlya povysheniya kachestva chernovoj medi [The use of boron fluxes to improve the quality of blister copper] // Cvetnaya metallurgiya. 2003. № 10. P. 13–17. [In Russian].
5. Kim A.S., Akberdin A.A., Sultangaziev R.B., Kireeva G.M. Ocenka effektivnosti ispol'zovaniya vysokoosnovnyh borsoderzhashchih shlakov pri vyplavke ekonomnolegirovannyh borsoderzhashchih stalej [Evaluation of the efficiency of using highly basic boron-containing slags in the smelting of economically alloyed boron-containing steels] // Metallurg. 2018. № 1. P. 40–44. [In Russian].
6. Bubnova R.S., Filatov S.K. Vysokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i borosilikatov [High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates]. SPb.: Nauka, 2008. [In Russian].
7. Denisov V.M., Belousova N.V., Istomin S.A., Bahvalov S.G., Pastuhov E.A. Stroenie i svojstva rasplavlennykh oksidov [Structure and properties of molten oxides]. Ekaterinburg: UrO RAN, 1999. [In Russian].

8. Slag Atlas. 2nd Edition. Edited by Verien Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh).-Düsseldorf: Verlag Stahleisen GmdH. 1995.
9. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. // Defect and Diffusion Forum. 2020. **400**. P. 186–192.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.400.186>
10. Knyazyan N.B. Osobennosti stroeniya boratnyh i alyumoboratnyh stekol [Features of the structure of borate and aluminum borate glasses] // Himicheskij zhurnal Armenii. 2001. **54**. № 1–2. P. 36–46. [In Russian].
11. Mihajlov G.G., Makrovec L.A., Smirnov L.A. Termodinamicheskoe modelirovanie fazovyh ravnovesij v oksidnyh sistemah, sodержashchih B_2O_3 [Thermodynamic modeling of phase equilibria in oxide systems containing B_2O_3] // Vestnik YUUrGU. Ser. “Metallurgiya”. 2014. **14**. № 4. P. 11–16. [In Russian].
12. Chong J., Shen Y., Yang P., Tian J., Zhang W., Tang X. and Du X. // Materials. 2020. 13. № 5. P. 1214–1225.
<https://doi.org/10.3390/ma13051214>
13. Selivanov E.N., Tyushnyakov S.N. Vliyanie stepeni oksislennosti zheleza na vyazkost' rasplavov FeO_x –CaO [Influence of the oxidation state of iron on the viscosity of FeO_x –CaO melts] // Metallurgiya. 2013. № 5. P. 18–23. [In Russian].
14. Seetharaman S., Mukai K., and Du Sichen Viscosities of slags – an overview. VII International Conference on Molten Slags Fluxes and Salts, The South African Institute of Mining and Metallurgy, 2004. P. 31–41.
15. Istomin S.A., Ryabov V.V., Hohryakov A.A., Ivanov A.V., Korchemkina N.V. Vyazkost' natrievoboratnyh rasplavov, sodержashchih mekhanoaktivirovannye oksidy tyazhelyh lantanidov [Viscosity of sodium borate melts containing mechanically activated oxides of heavy lanthanides] // Rasplavy. 2016. № 6. P. 476–482. [In Russian].
16. Ivanov A.V., Ryabov V.V. Vyazkost' natrievoboratnyh rasplavov, sodержashchih mekhanoaktivirovannye oksidy samariya, evropiya, erbiya i tuliya [Viscosity of sodium borate melts containing mechanically activated oxides of samarium, europium, erbium, and thulium] // Rasplavy. 2020. № 4. P. 393–398. [In Russian].
17. Vusikhis A.S., Chencov V.P., Kudinov D.Z., Leont'ev L.I., Selivanov E.N. Formirovanie metallicheskoj fazy pri barbotazhe gazom-vosstanovitelem mnogokomponentnogo oksidnogo rasplava. Soobshchenie 2. Plotnost' i poverhnostnye svoystva [Formation of a metal phase during bubbling of a multicomponent oxide melt with a reducing gas. Message 2. Density and surface properties] // Izvestiya VUZov Chernaya metallurgiya. 2017. **60**. № 1. P. 48–53. [In Russian].
18. NETZSCH Proteus Software. Thermal Analysis. Version 4.8.3.
19. Guloyan Yu.A. Fiziko-himicheskie osnovy tekhnologii stekla [Physicochemical fundamentals of glass technology]. Vladimir: Tranzit-IKS, 2008. [In Russian].

УДК 661.852:669.643:66.048.1–982

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ ДЛЯ Zn–Ag СПЛАВА
ПРИ ВАКУУМНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ**© 2021 г. А. А. Королев^а, К. Л. Тимофеев^{а, б}, Г. И. Мальцев^{а, *}^аАкционерное общество “Уралэлектромедь”, Верхняя Пышма, Россия^бНегосударственное частное образовательное учреждение высшего образования
“Технический университет УГМК”, Верхняя Пышма, Россия

*e-mail: maltsewg@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

После доработки 04.12.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

При рафинировании черного свинца от примесей металлическим цинком на поверхности жидкого расплава образуется серебристая пена (СП), содержащая свинец, цинк и серебро. Для разделения компонентов СП возможно применить вакуумную перегонку, являющуюся одной из самых экологически безопасных и высокопроизводительных технологий в пирометаллургии. Для предварительного выбора температуры и давления системы, оценки эффективности разделения компонентов при вакуумной перегонке используют фазовые диаграммы. Цель работы состоит в расчете равновесных состояний “газ–жидкость” *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), включая зависимости состава фаз от температуры (*T–x*) при заданном давлении для бинарных сплавов Zn–Ag при вакуумной перегонке на основе моделей *MIVM* (*molecular interaction volume model*) и упрощенной – *SMIVM* (*simple molecular interaction volume model*), включающей меньшее число изменяющихся параметров системы, в частности, при фиксированных значениях координационных чисел Z_i и молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов. В результате подтверждена адекватность модели *SMIVM* в используемом расчетном методе. Получена оригинальная информация о влиянии температуры и остаточного давления в системе на степень возгонки и разделения металлов из Zn–Ag сплавов переменного состава. Определены величины давления насыщенного пара (Па) для цинка $p_{Zn}^* = 5.79 \cdot 10^2 - 3.104 \cdot 10^4$ и серебра $p_{Ag}^* = 5.25 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ при $T = 823 - 1073$ К. Большие различия в величинах p_{Zn}^* и p_{Ag}^* обуславливают высокие значения коэффициента разделения $\lg \beta_{Zn} = 8.32 - 12.18$ и предполагают возможность отдельного выделения возгонкой цинка в газовую фазу ($\beta_{Zn} > 1$) и концентрирование серебра в жидкой фазе. Увеличение содержания мольных долей серебра в составе сплава от 0.1 до 0.9 и температуры системы с 823 до 1073 К приводит к росту мольной доли серебра в газовой фазе с $1 \cdot 10^{-15}$ до $8.5 \cdot 10^{-7}$. Для равновесного состояния жидкой и газовой фаз системы Zn–Ag рассчитаны величины термодинамических функций: $G_m^E = 0.08 - 1.36$ кДж/моль; $-H_m^E = 1.52 - 5.73$ кДж/моль; $S_m^E = 1.57 - 5.38$ Дж/моль · К. Равновесные фазовые диаграммы *VLE* Zn–Ag сплава могут быть использованы на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного оборудования для технологии вакуумной перегонки, а также для выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения Zn- и Ag-содержащих продуктов заданного состава.

Ключевые слова: цинк, серебро, равновесная фазовая диаграмма, вакуумная дистилляция, обычная (*MIVM*) и упрощенная (*SMIVM*) модели взаимодействия

DOI: 10.31857/S0235010621020043

ВВЕДЕНИЕ

При очистке черногого свинца от примесей металлическим цинком на поверхности жидкого расплава образуется серебристая пена (СП), содержащая свинец, цинк и серебро. Для разделения компонентов СП возможно применить вакуумную перегонку, являющуюся одной из самых экологически безопасных и высокопроизводительных технологий в пирометаллургии [1, 2]. Предварительный анализ поведения полиметаллических сплавов в процессе дистилляции, в частности, состав продуктов возгонки и степень разделения компонентов сплава при заданных значениях температуры и давления осуществляют при помощи рассчитанных равновесных фазовых диаграмм *VLE* (*vapor liquid equilibrium*), например, температура–состав “*T–x*” и давление–состав “*P–x*”. Возможность разделения компонентов сплавов методом возгонки обусловлена различием в давлении насыщенных паров чистых металлов (P^*) при одинаковой температуре и характеризуется коэффициентами разделения (β) при распределении металлов между газовой и жидкой фазами [3]. Для определения β необходимо рассчитать коэффициенты активности компонентов (γ_i, γ_j) в зависимости от температуры и состава сплава [4] с использованием соответствующей модели *MIVM* [5]. При расчете используют значения координационных чисел (Z), молярных объемов (V_m) и потенциальных энергий парного взаимодействия (B) компонентов сплава [6]. Диаграммы *VLE* помогают выявить вероятностные диапазоны температуры и давления процесса дистилляции, соответствующие заданной степени разделения компонентов исходного сплава и составу образующихся конденсата и огарка. В ряде предыдущих исследований [7–9] *MIVM* использовали для прогнозирования термодинамических свойств сплавов, с констатацией их надежности для различных цветных металлов – компонентов сплавов. Поскольку процесс расчета *MIVM* является относительно сложным, особенно расчет первых координационных чисел Z_i и молекулярного объема V_{mi} компонентов сплавов, использовали метод прогнозирования, включающий меньшее число параметров системы, так называемый упрощенный *MIVM* или *SMIVM*. Таким образом, в данной работе активность компонентов сплавов Zn–Ag и фазовые диаграммы *VLE* были рассчитаны с использованием двух моделей – *MIVM* и *SMIVM*. Важно подтвердить возможность использования модели *SMIVM* в расчетном методе, позволяющем точно и быстро определять *VLE* при вакуумной перегонке. Фазовые диаграммы *VLE*, полученные в этом исследовании, обеспечивают интуитивно понятный и простой способ прогнозирования распределения компонентов Zn–Ag сплавов между фазами, в зависимости от состава изделий, температуры и давления в системе вакуумной перегонки. Оптимальные параметры процесса можно оперативно получить из *VLE* фазовых диаграмм.

Целью работы являлось исследование влияния температуры и давления в системе на полноту извлечения и степень разделения цинка и серебра из состава СП, а также прогнозирование качественного и количественного составов фаз вакуумной возгонки компонентов Zn–Ag сплава посредством расчета равновесных диаграмм “жидкость–газ”, учитывающих зависимость состава образующихся продуктов возгона от температуры (*T–x*), с применением *MIVM* и *SMIVM*.

МЕТОДИКИ РАСЧЕТА

Летучесть (фугитивность) каждого компонента в газовой и жидкой фазах равны, когда система достигает равновесия. Соотношение общего равновесия для *VLE* может быть выражено следующим образом [10]:

$$\hat{\phi}_i(y_i p) = \phi_i^{\text{sat}}(x_i \gamma_i) \exp \left[\frac{V_i^L (P - P_i^{\text{sat}})}{RT} \right], \quad (1)$$

где ϕ_i^{\wedge} и ϕ_i^{sat} – коэффициенты летучести (фугитивности) i -компонента в газовой фазе и при давлении насыщенного пара; x_i и y_i – молярные доли жидкой и газовой фазы i -компонента; p и T – общее давление и температура в равновесной системе; γ_i – коэффициент активности в жидкой фазе; p_i^{sat} – давление насыщенного пара чистого i -компонента при температуре T ; V_i^L – молярный объем жидкости; R – универсальная газовая постоянная.

При низком давлении ($p \leq 1330$ Па), используемом в данном исследовании, коэффициент Пойнтинга $\exp\left[\frac{V_i^L(P - P_i^{\text{sat}})}{RT}\right] \approx 1$. В добавлении, газовая фаза может рассматриваться как идеальный газ и зависимостью фугитивности жидкой фазы от давления можно пренебречь. Уравнение (1) может быть выражено следующим образом:

$$y_i p = x_i \gamma_i p_i^{\text{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N). \quad (2)$$

Если жидкая смесь идеальна, то по закону Рауля $\gamma_i = 1$. Для бинарного сплава i - j :

$$x_i + x_j = 1, \quad y_i + y_j = 1, \quad (3)$$

$$p = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j x_j = p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i + p_j^{\text{sat}} \gamma_j (1 - x_i). \quad (4)$$

Из уравнений (2) и (4) можно выразить x_i и y_i , как:

$$x_i = \frac{P - p_j^{\text{sat}} \gamma_j}{p_i^{\text{sat}} \gamma_i - p_j^{\text{sat}} \gamma_j}, \quad y_i = \frac{p_i^{\text{sat}} \gamma_i x_i}{P}. \quad (5)$$

Модель *MIVM* считается одной из наиболее удобных и надежных [11–13]. Однако, до сих пор ее практическое применение было затруднено из-за сложного процесса расчета координационных чисел (Z) и отсутствия молярных объемов в жидком состоянии (V_i^L) некоторых компонентов (например, С, Та, V_2O_5 , Cu_2S , $CaSiO_3$). Упрощение *MIVM* достигнуто путем придания обоим Z_i и Z_j значений, равных 10, и заменой молярного объема i -компонента в жидком состоянии на его молярный объем в твердом состоянии (V_i) [14, 15].

При расчете *VLE* коэффициент активности компонента в жидкой фазе является существенным параметром. Согласно *MIVM*, молярный избыток энергии Гиббса G_m^E жидкой смеси i - j можно представить, как [16, 17]:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln\left(\frac{V_{mi}}{x_i V_{mi} + x_j V_{mj} B_{ji}}\right) + x_j \ln\left(\frac{V_{mj}}{x_j V_{mj} + x_i V_{mi} B_{ij}}\right) - \frac{x_i x_j}{2} \left(\frac{Z_i B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{Z_j B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}}\right), \quad (6)$$

где x_i и x_j – молярные доли i - и j -компонентов; Z_i и Z_j – первые координационные числа, V_{mi} и V_{mj} – молярные объемы i - и j -компонентов в жидкой фазе; B_{ij} и B_{ji} – параметры потенциальной энергии парного взаимодействия (ур. (7)); R – универсальная газовая постоянная.

Значения B_{ij} и B_{ji} из уравнения (6) определяются выражениями:

$$B_{ij} = \exp\left[-\left(\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{kT}\right)\right], \quad B_{ji} = \exp\left[-\left(\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{kT}\right)\right], \quad (7)$$

где k – константа Больцмана; ϵ_{ij} , ϵ_{ii} и ϵ_{jj} – потенциальные энергии парного взаимодействия i - j , i - i , j - j систем, где $\epsilon_{ij} = \epsilon_{ji}$.

Координационное число определяли следующим образом [18]:

$$Z_i = \frac{4\sqrt{2\pi}}{3} \left(\frac{r_{mi}^3 - r_{oi}^3}{r_{mi} - r_{oi}} \right) \rho_i r_{mi} \exp\left(\frac{\Delta H_{mi}(T_{mi} - T)}{Z_c R T T_{mi}} \right), \quad (8)$$

где $\rho_i = N_i/V_i = 0.6022$ – молекулярная плотность; V_i – мольный объем и N_i – число молекул, ΔH_{mi} – энтальпия плавления; T_{mi} – температура плавления; $Z_c = 12$ – координационное число плотной упаковки, T – температура жидкого металла, K ; R – газовая постоянная; $r_{oi} = 0.918d_{covi}$ – доля атомного ковалентного диаметра (d_{covi}); $r_{mi} = \sigma_i$, где σ_i – атомный диаметр.

Для бинарной смеси i – j , с помощью термодинамического соотношения $(\partial G_m^E/\partial x_i)_{T,p,x_j \neq i}$, коэффициенты активности i - и j -компонентов могут быть получены из уравнения (6), соответственно, как:

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{V_{m,i}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) + x_j \left(\frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} - \frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) - \frac{x_j^2 \left[\frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right]}{2}, \quad (9)$$

$$\ln \gamma_j = \ln \left(\frac{V_{m,j}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} \right) + x_i \left(\frac{V_{m,i} B_{ij}}{x_j V_{m,j} + x_i V_{m,i} B_{ij}} - \frac{V_{m,j} B_{ji}}{x_i V_{m,i} + x_j V_{m,j} B_{ji}} \right) - \frac{x_i^2 \left[\frac{Z_j B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{Z_i B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right]}{2}. \quad (10)$$

Необходимые двоичные параметры B_{ij} и B_{ji} могут быть рассчитаны из уравнений (10) и (11) с помощью метода Ньютона–Рафсона, если коэффициенты активности бесконечного разбавления, а именно: γ_i^∞ и γ_j^∞ , бинарных жидких сплавов и соответствующие параметры их компонентов, например, V_{mi} и Z_i , доступны.

Значения B_{ij} и B_{ji} при любой температуре могут быть рассчитаны из уравнения (11) предполагая, что $-\left(\frac{\epsilon_{ij} - \epsilon_{jj}}{k}\right)$ и $-\left(\frac{\epsilon_{ji} - \epsilon_{ii}}{k}\right)$ в уравнении (7) не зависят от температуры:

$$B_{ij(2)} = B_{ij(1)}^{T(1)/T(2)}, \quad B_{ji(2)} = B_{ji(1)}^{T(1)/T(2)}. \quad (11)$$

Координационное число Z_i жидких металлов может быть рассчитано из уравнения (8), однако, это несколько сложнее, поскольку ряд параметров, включая молекулярные объемы для некоторых компонентов, отсутствует в литературе. Следовательно, упрощение $MIVM$ необходимо для расширения области его применения, поскольку метод прогнозирования, включающий только некоторые параметры, является необходимым.

Фактически, в решеточной теории растворов Z имеет одно и то же постоянное значение между 6 и 12. Кроме того, $Z \approx 10$ для типичных жидкостей в обычных условиях [11, 15, 17, 19]. Установлено, что разница между координационными числами компонентов незначительно влияет на точность прогнозирования $MIVM$ [11]. Однако лучшие результаты получены, когда Z близко к 10. Таким образом, в целях упрощения $MIVM$ значения Z_i и Z_j могут быть равны 10. Кроме того, молярный объем i -компонента в жидком состоянии V_{mi} может быть заменен его молярным объемом в твердом со-

стоянии V_i [11, 12], поскольку разность плотностей для вещества между жидким и твердым состояниями небольшая, то уравнение (7) можно упростить:

$$\frac{G_m^E}{RT} = x_i \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) + x_j \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_i x_j \left(\frac{B_{ji} \ln B_{ji}}{x_i + x_j B_{ji}} + \frac{B_{ij} \ln B_{ij}}{x_j + x_i B_{ij}} \right). \quad (12)$$

Уравнения (9) и (10) также можно упростить до следующего вида:

$$\ln \gamma_i = 1 + \ln \left(\frac{V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - \left(\frac{x_i V_i}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} + \frac{x_j V_i B_{ij}}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - 5x_j^2 \left(\frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} + \frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} \right), \quad (13)$$

$$\ln \gamma_j = 1 + \ln \left(\frac{V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} \right) - \left(\frac{x_j V_j}{x_j V_j + x_i V_i B_{ij}} + \frac{x_i V_j B_{ji}}{x_i V_i + x_j V_j B_{ji}} \right) - 5x_i^2 \left(\frac{B_{ij}^2 \ln B_{ij}}{(x_j + x_i B_{ij})^2} + \frac{B_{ji}^2 \ln B_{ji}}{(x_i + x_j B_{ji})^2} \right). \quad (14)$$

Уравнения (13), (14), относящиеся к *SMIVM*, не содержат координационного числа чистого компонента, что делает эту модель более удобной, по сравнению с *MIVM*.

Давление насыщенных паров чистых компонентов, необходимое для расчета *VLE*, может быть получено следующим образом [3–5]:

$$\lg p^{\text{sat}} = AT^{-1} + B \lg T + CT + D, \quad (15)$$

где p^{sat} – давление насыщенных паров чистого компонента в Па; T – абсолютное значение температуры, К; коэффициенты A – D являются константами испарения [20].

Сравнили значения содержания компонентов сплавов в жидкой и газовой фазах, полученных по моделям *SMIVM* и *MIVM*. Для этого были вычислены показания среднего относительного (S_i) и среднего квадратичного отклонений (S_i^*):

$$S_i = \pm \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{x(y)_{i,SMIVM} - x(y)_{i,MIVM}}{x(y)_{i,SMIVM}} \right| \cdot 100\%, \quad (16)$$

$$S_i^* = \pm \left[\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [x(y)_{i,SMIVM} - x(y)_{i,MIVM}]^2 \right]^{0.5}, \quad (17)$$

где $x(y)_{i,SMIVM}$ и $x(y)_{i,MIVM}$ – значения содержания i -компонента в жидкой (x) и газовой (y) фазах, рассчитанные по моделям *SMIVM* и *MIVM*; n – количество рассчитанных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходные характеристики Zn–Ag сплава приведены в табл. 1.

Цинк легко возгоняется (высокие значения $p_{\text{Zn}}^* = 5.8 \cdot 10^2 - 3.1 \cdot 10^4$ Па) в отличие от серебра (низкие значения $p_{\text{Ag}}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ Па), которое концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией (табл. 2). Возможность отделения Zn от Ag из их сплава вакуумной дистилляцией характеризуется коэффициентом разделения (β), для расчета которого используют коэффициенты активности (табл. 3, 4).

Таблица 1. Значения параметров $\gamma_i^\infty, \gamma_j^\infty, B_{ij}, B_{ji}, Z_i, Z_j, p_i^*, p_j^*, V_{m(i,j)}$ сплава Zn–Ag

<i>i–j</i> сплав	<i>T</i> , К	$\gamma_{Zn}^\infty / \gamma_{Ag}^\infty$		<i>B</i>		<i>Z</i>	
				<i>B</i> _{Zn–Ag}	<i>B</i> _{Ag–Zn}	Zn	Ag
Zn/Ag	1300	1.03/1.53		0.5236	1.395	11.04	10.61
Металл	– <i>A</i>	– <i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>V_m</i> = <i>f</i> (<i>T</i>), см ³ /моль		
Zn	6620	1.255	–	14.465	9.2[1 + 2.065 · 10 ^{–4} (<i>T</i> – 273)]		
Ag	14400	0.85	–	11.7	11.6[1 + 0.98 · 10 ^{–4} (<i>T</i> – 234)]		

Таблица 2. Рассчитанные давления паров Zn и Ag

<i>T</i> , К	<i>p</i> _{Zn} [*] , Па	<i>p</i> _{Ag} [*] , Па	<i>p</i> _{Zn} [*] / <i>p</i> _{Ag} [*]
823	5.79 · 10 ²	5.31 · 10 ^{–9}	1.09 · 10 ¹¹
923	3.73 · 10 ³	3.79 · 10 ^{–7}	9.84 · 10 ⁹
1023	1.65 · 10 ⁴	1.16 · 10 ^{–5}	1.42 · 10 ⁹
1073	3.10 · 10 ⁴	5.05 · 10 ^{–5}	6.14 · 10 ⁸

Значения $\beta_{Zn} > 1$, поскольку содержание Zn в газовой фазе больше, чем в жидкой ($y_{Zn} \gg x_{Zn}$). Цинк концентрируется в газовой фазе, а серебро – в кубовом остатке ($x_{Ag} \gg y_{Ag}$), что разделяет исходный сплав Zn–Ag на цинк и серебро.

Коэффициент разделения цинка и серебра возрастает ($\lg \beta_{Zn} = 8.32–12.2$) по мере снижения температуры процесса (1073–823 К) и доли серебра ($x_{Ag} = 0.9–0.1$) в составе бинарного сплава (рис. 1). Данные по количественному составу продуктов дистилляции представлены на рис. 2 и в табл. 5.

Цинк можно отделить от серебра возгонкой при температуре $\leq 550^\circ\text{C}$. Исходя из состава сплава (x_{Ag}) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси серебра в конденсированном цинке не будет превышать заданную величину: для x_{Ag} (ат. %/мас. %) равного 10/16.5 при 600°C значения y_{Ag} (ат. %/мас. %) составляют $24 \cdot 10^{-12}/39.6 \cdot 10^{-12}$, а для 800°C – y_{Ag} (ат. %/мас. %) достигает $1300 \cdot 10^{-12}/$

Таблица 3. Рассчитанные значения коэффициентов активности Zn и Ag в расплаве

<i>T</i> , К	γ	<i>x</i> _{Zn}				
		0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	γ_{Zn} γ_{Ag}	0.149	0.271	0.475	0.751	0.972
		0.966	0.733	0.460	0.189	0.070
923		0.218	0.364	0.576	0.819	0.982
		0.981	0.824	0.558	0.307	0.180
1023		0.295	0.456	0.663	0.870	0.989
		0.984	0.859	0.643	0.430	0.333
1073		0.334	0.500	0.701	0.891	0.992
		0.986	0.874	0.681	0.490	0.418

Таблица 4. Рассчитанные значения коэффициента разделения Zn и Ag ($\lg \beta_{Zn}$)

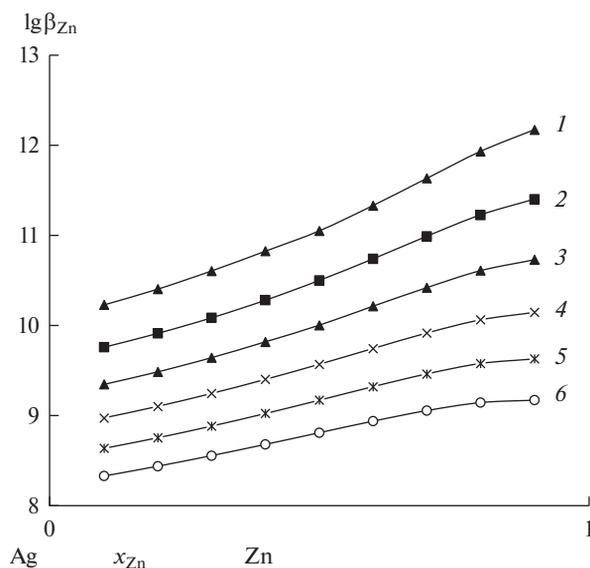
T, K	x_{Zn}				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	10.2	10.6	11.1	11.6	12.2
923	9.34	9.64	10.0	10.4	10.7
1023	8.63	8.88	9.16	9.46	9.62
1073	8.32	8.55	8.80	9.05	9.16

Таблица 5. Рассчитанные значения $y_{Ag} \cdot 10^{-11}$ сплава Zn–Ag

T, K	x_{Zn}				
	0.01	0.03	0.05	0.07	0.09
823	1.1	0.9	0.7	0.5	0.3
923	9.9	8.9	7.9	6.9	5.9
1023	80	75	70	65	60
1073	200	184	165	147	130

$2145 \cdot 10^{-12}$. В этом случае, при увеличении температуры возгонки на 200°C содержание серебра в конденсате цинке возрастает более, чем в 50 раз.

Активности Zn и Ag (a_{Zn} , a_{Ag}) в расплаве определены с использованием рассчитанных значений коэффициентов активности этих компонентов (γ_{Zn} , γ_{Ag}) (рис. 3, табл. 3) [19, 20].

**Рис. 1.** Значения $\lg \beta_{Zn}$ при вакуумной дистилляции бинарного сплава при T, K: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6).

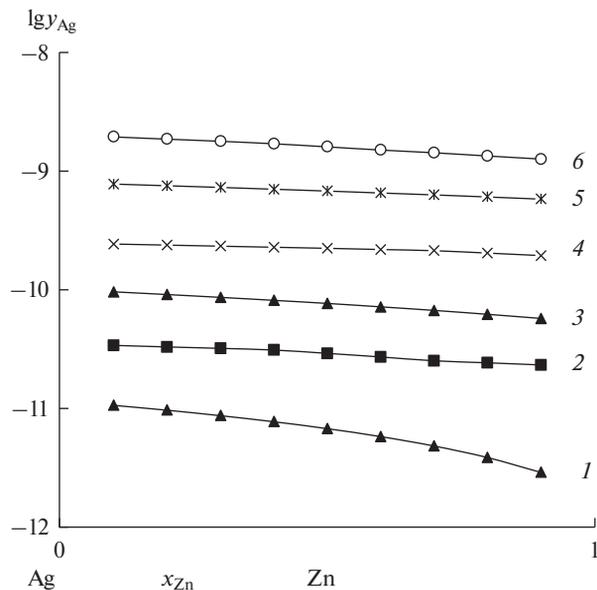


Рис. 2. Равновесная диаграмма “жидкость–газ” Zn–Ag сплава при T , К: 823 (1); 873 (2); 923 (3); 973 (4); 1023 (5); 1073 (6).

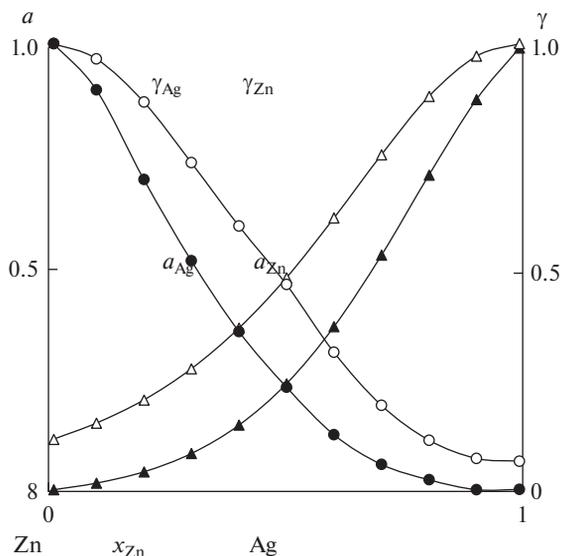


Рис. 3. Активности (a) и коэффициенты активности (γ) компонентов Zn–Ag сплава при температуре 823 К.

При построении “ T – x ” диаграммы бинарной системы Zn–Ag для каждой фиксированной температуры подбирали состав сплава (x_{Zn}), при котором сумма парциальных давлений цинка и серебра уравнивала внешнее давление (табл. 6, рис. 4а) [21–26].

Таблица 6. Рассчитанные значения $T_{\text{liq}}, y_{\text{Ag}}$ Zn–Ag сплава для “ $T-x$ ” диаграмм

P , Па	x_{Zn}	0.01	0.03	0.05	0.90	0.95	0.97	0.99
133	T_{liq}, K	1103	1027	993	764	761	760	759
	y_{Ag}	$(85.2-3.2) \cdot 10^{-8}$			$\leq 6.2 \cdot 10^{-15}$			
13.3	T_{liq}, K	961	903	876	682	678	677	676
	y_{Ag}	$(11.3-0.42) \cdot 10^{-8}$			$\leq 1 \cdot 10^{-15}$			
1.33	T_{liq}, K	852	806	785	615	612	611	610
	y_{Ag}	$(15.3-0.56) \cdot 10^{-9}$			$\leq 1 \cdot 10^{-16}$			

Установлено, что при увеличении глубины вакуума переход из жидкой в газовую фазу происходит в более узком диапазоне температур и способствует разделению Zn и Ag: для получения конденсата цинка при давлении 133 Па · с содержанием серебра не более $8.5 \cdot 10^{-8}$ достаточно температуры ~ 1100 К. При давлении не более 13 Па и температуре 960 К количество серебра в жидкой фазе (x_{Ag}) больше, чем при $13 \leq P \leq 133$ Па

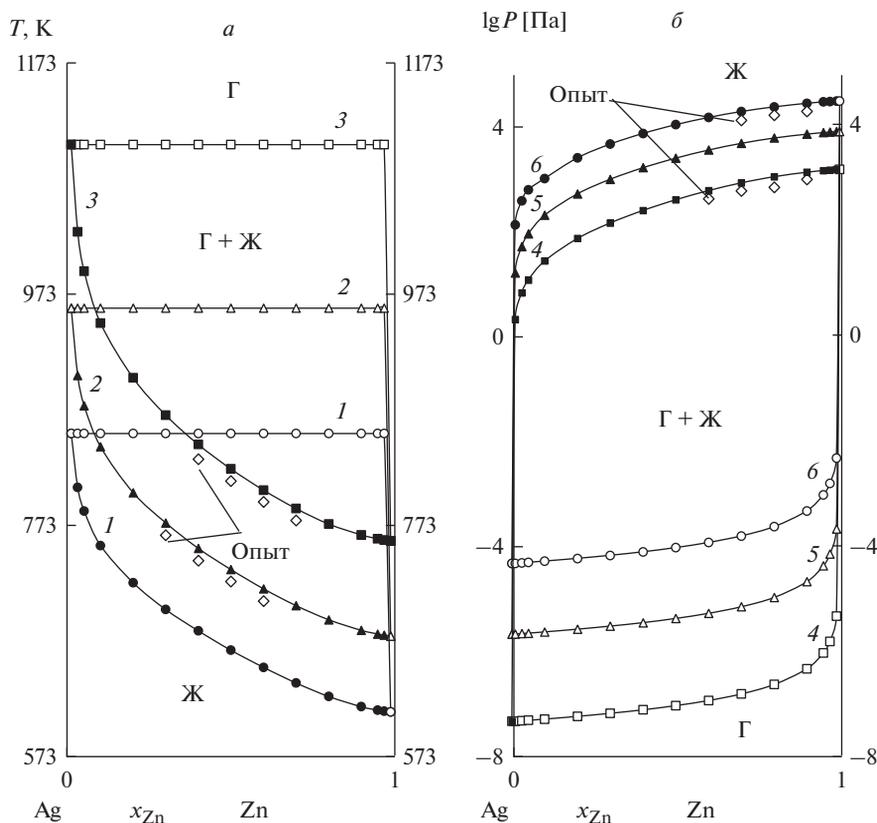


Рис. 4. Фазовые диаграммы “ $T-x$ ” (а) и “ $P-x$ ” Zn–Ag сплава при давлении, Па: 1.33 (1); 13.33 (2); 133.3 (3), и температуре, К: 873 (4); 973 (5); 1073 (6).

Таблица 7. Рассчитанные значения $P_i \cdot 10^3$ (Па) Zn–Ag сплава

T, К	x_{Zn}				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
873	0.028	0.148	0.409	0.856	1.37
973	0.21	1.01	2.53	4.83	7.23
1073	1.04	4.66	10.9	19.4	27.7

Таблица 8. Значения y_{Zn} , P_g (Па), γ_{Zn} , $\gamma_{Ag} = 1.0$ для “P–x” диаграмм Zn–Ag сплава

T, К	y_{Zn}	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
873	$x_{Zn} \cdot 10^{-11}$	3.5	13.5	31.5	73.5	284.0
	γ_{Zn}	0.104				
	$P_g \cdot 10^{-7}$	0.564	0.725	1.02	1.69	5.09
973	$x_{Zn} \cdot 10^{-10}$	1.23	4.75	11.1	25.8	99.2
	γ_{Zn}	0.255				
	$P_g \cdot 10^{-6}$	2.55	3.28	4.59	7.66	22.9
1073	$x_{Zn} \cdot 10^{-10}$	4.0	15.4	35.9	83.8	322
	γ_{Zn}	0.455				
	$P_g \cdot 10^{-5}$	5.62	7.23	10.1	16.9	50.6

и $960 \leq T \leq 1103$ К, что свидетельствует о благоприятном воздействии низкого остаточного давления в системе на эффективность возгонки цинка при заданной температуре.

Для кубового остатка серебра ($x_{Ag} \geq 0.99$, $x_{Zn} \leq 0.01$) по мере снижения давления в последовательности 133/13.3/1.33 Па температура дистилляции также уменьшается до значений 1103/961/852 К, соответственно. Неизменными при этом остаются составы продуктов возгонки, а именно: цинкового конденсата ($y_{Zn} \geq 0.99$, $y_{Ag} \leq 0.01$) и кубового остатка серебра ($x_{Ag} \geq 0.99$, $x_{Zn} \leq 0.01$). При увеличении содержания цинка в сплаве (x_{Zn}) в пределах 0.01–0.99) и по мере снижения давления от 133 до 13.3 Па исходная температура возгонки металлов из состава сплава закономерно снижается от 759 до 610 К, постепенно увеличиваясь по мере возгонки цинка и росте доли серебра в кубовом остатке.

Определены значения относительного ($S_i = 1.42\%$) и квадратичного ($S_i^* = 7.54$ К) отклонений, между вычисленными и опытными значениями температур. Относительно невысокие абсолютные значения вычисленных средних отклонений свидетельствуют об адекватности модели процесса вакуумной дистилляции бинарного сплава в исследованных интервалах изменения давления (P) и температуры (T).

Расчет диаграмм “P–x” подобен “T–x” диаграммам (рис. 4б, табл. 7, 8).

Значения γ_{Zn} , γ_{Ag} определены для серии величин x_{Zn} при заданной температуре системы, как и давления насыщенных паров p_{Zn}^* и p_{Ag}^* (табл. 1). Затем рассчитаны значения давления (p) в системе для x_{Zn} , x_{Ag} , γ_{Zn} , γ_{Ag} , p_{Zn}^* , p_{Ag}^* , после чего определены величины y_{Zn} . Фазовая диаграмма “P–x” отражает состав получаемых продуктов возгонки в зависимости от температуры и давления: кривые “P–x” при 1073 К и давлении $(0.5–5) \cdot 10^{-4}$ Па свидетельствуют о высокой степени разделения возгона и остатка,

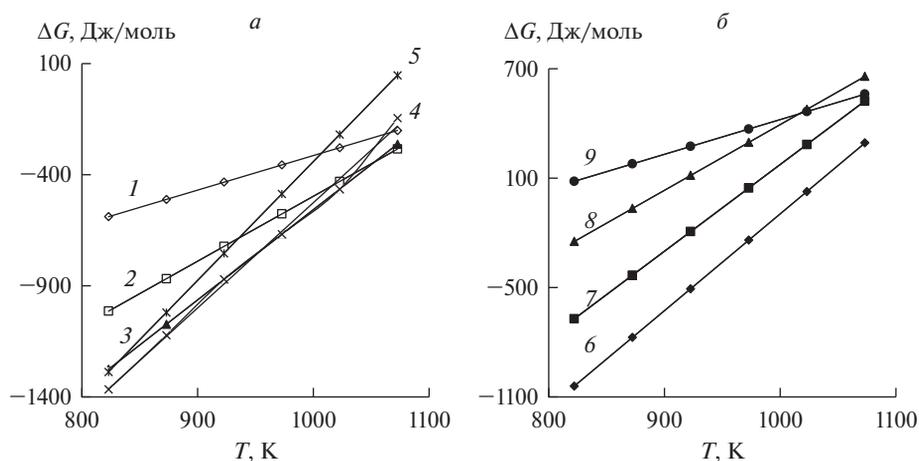
Таблица 9. Рассчитанные значения G_m^E , H_m^E , S_m^E Zn–Ag сплава

T, К	G_m^E , кДж/моль				
	x_{Zn}				
	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
823	–0.582	–1.27	–1.28	–0.674	0.081
923	–0.427	–0.865	–0.748	–0.196	0.273
1023	–0.272	–0.459	–0.212	0.283	0.464
1073	–0.194	–0.256	0.055	0.522	0.560
(H_m^E) , кДж/моль	–1.86	–4.61	–5.72	–4.61	–1.53
S_m^E , Дж/моль · К	1.57	4.06	5.38	4.78	1.92

а именно: содержание цинка в остатке $x_{Zn} \leq 3.22 \cdot 10^{-8}$ при давлении $P_g \leq 5.06 \cdot 10^{-4}$ Па. Данные “P–x” диаграмм дополняют сведения “T–x” диаграмм бинарного сплава.

Термодинамические параметры Zn–Ag сплава приведены в табл. 9 и на рис. 5. Энергия Гиббса G_m^E для бинарной смеси Zn–Ag определяется процессом удерживания вещества в пограничном слое фаз при переходе “жидкость–газ”, который обусловлен соотношением компонентов в сплаве и температурой системы.

Величина энтальпии пограничного слоя (H_m^E) определяется энергией Гиббса и тепловой образования поверхности (TS_m^E), где S_m^E – энтропия. Значения $H_m^E < 0$ свидетельствуют об экзотермическом процессе дистилляции компонентов Zn–Ag сплава. Небольшие значения $G_m^E \leq 1.52$ кДж/моль отражают слабое взаимодействие между атомами цинка и серебра в жидком сплаве, что на два порядка меньше энергии межатомного взаимодействия в твердой фазе [27–29].

**Рис. 5.** Зависимость “ΔG–T” для сплава Zn–Ag при x_{Zn} : 0.1–0.9 (1–9).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Для температур 823–1073 К рассчитаны давления насыщенного пара для цинка ($p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 - 3.1 \cdot 10^4$ Па) и серебра ($p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ Па). Цинк легко возгоняется вследствие высоких значений $p_{Zn}^* = 5.8 \cdot 10^2 - 3.1 \cdot 10^4$ Па в отличие от серебра с низкими значениями $p_{Ag}^* = 5.3 \cdot 10^{-9} - 5.1 \cdot 10^{-5}$ Па, которое концентрируется в жидкой фазе, что позволяет достаточно полно их разделить вакуумной дистилляцией.

2. Исходя из состава сплава (x_{Ag}) можно прогнозировать температуру, при которой количество возгоняемой примеси серебра в конденсированном цинке (y_{Ag}) не будет превышать заданную величину, например: для $x_{Ag(ат. \%)} = 10$ при 600°C значение $y_{Ag(ат. \%)} = 24 \cdot 10^{-12}$; при возрастании температуры до 800°C величина $y_{Ag(ат. \%)} = 13 \cdot 10^{-10}$, изменяется в большую сторону, практически, на два порядка.

3. Для пограничного слоя “жидкость–газ” системы Zn–Ag вычислены термодинамические функции, кДж/моль: $G_m^E = 0.08 - 1.36$; $-H_m^E = 1.53 - 5.72$; $S_m^E = (1.57 - 5.38) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

4. Равновесные диаграммы “ $T-x$ ” и “ $P-x$ ” для системы Zn–Ag можно использовать, в частности, на предварительных этапах проектирования опытно-промышленного оборудования для вакуумной дистилляции, а также для обоснования выбора диапазонов температуры и давления в системе с целью получения продуктов возгонки необходимого состава, минимизируя количество установочных опытов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen W.M., Yang B., Chai L., Min X., Dai Y., Zhang C. Vacuum distillation refining of crude lithium (I) // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2001. **11**. № 6. P. 937–941.
2. Kong X.-f., Yang B., Xiong H., Kong L.-x. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. **24**. № 6. P. 1946–1950.
3. Barbin N., Terentiev D., Alexeev S., Barbina T. // Computational Materials Science. 2013. **66**. P. 28–33.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.06.013>
4. Dai Y.N. Vacuum distillation and separation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1977. **9**. P. 24–30.
5. Dai Y.N. Vacuum distillation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1980. **32**. P. 73–79.
6. Dai Y.N., He A.P. Vacuum distillation of lead-tin alloy // J. Kunming Inst. Technol. 1989. **14**. P. 16–27.
7. Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. Liquid-vapour phase equilibrium in metal systems and parameters of vacuum distillation processes forecasting // Non-ferrous Metals. 2011. № 1. P. 38–42.
8. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. Термодинамика равновесия жидкость–пар. Ленинград: Химия, 1989.
9. Volodin V.N., Khrapunov V.E., Burabaeva N.M., Marki I.A. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2010. **51**. № 3. P. 205–211.
<https://doi.org/10.3103/S1067821210030028>
10. Zhang Y., Deng J., Jiang W., Mei Q., Liu D. Application of vacuum distillation in refining crude lead // Vacuum. 2018. **148**. P. 140–148.
11. Deng J., Zhang Y., Jiang W., Mei Q., Liu D. Harmless, industrial vacuum-distillation treatment of noble lead // Vacuum. 2018. **149**. P. 306–312.
12. Ding J.C., Zhang T.F., Mane R.S., Kim K.-H., Kang M.C., Zou C.W., Wang Q.M. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering // Vacuum. 2018. **149**. P. 284–290.
13. Chen S., Fu D., Luo H., Wang Y., Teng J., Zhang H. Hot workability of PM 8009Al/Al₂O₃ particle-reinforced composite characterized using processing maps // Vacuum. 2018. **149**. P. 297–305.
14. Gerold V., ed. Materials science and technology: a comprehensive treatment. **1**. Structure of solids. Weinheim. VCH. 1993.

15. Afanasieva I.A., Bobkov V.V., Gritsyna V.V., Logachev Yu. E., Okseniuk I.I., Skrypnyk A.A., Shevchenko D.I. On excited particle formation in crossed $E \times H$ fields // *Vacuum*. 2018. **149**. P. 124–128.
16. Shi M., Zhu C., Wei M., He Z., Lu M. Dy³⁺-, Tb³⁺-, and Eu³⁺-activated NaCa₄(BO₃)₃ phosphors for lighting based on near ultraviolet light emitting diodes // *Vacuum*. 2018. **149**. P. 343–349.
17. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Равновесные системы “газ–жидкость” для сплава Sb–Ag при вакуумной дистилляции // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2017. **4**. № 77. С. 68–83.
18. Королев А.А., Мальцев Г.И., Тимофеев К.Л., Лобанов В.Г. // *Обработка металлов (технология, оборудование, инструменты)*. 2018. № 1. С. 6–21.
<https://doi.org/10.17212/1994-6309-2018-20.1-6-21>
19. Chakraborty M., Bhattacharyya S. Air-annealed growth and characterization of Cd_{1-x}Zn_xTe thin films grown from CdTe/ZnTe/CdTe multi-stacks // *Vacuum*. 2018. **149**. P. 156–167.
20. Liang L., Dachun L., Heli W., Kaihua L., Juhai D., Wenlong J. Removal of chloride impurities from titanium sponge by vacuum distillation // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 166–172.
21. Trigueiro J., Bundaleski N., Teodoro O.M.N.D. Monitoring dynamics of different processes on rutile TiO₂(110) surface by following work function change // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 327–329.
22. Deng L., Lu S., Tang B., Lin Y. Effect of Si on thermal stability of Nb–22.5Cr alloy // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 312–318.
23. Wang L., Guo P., Zhao P., Kong L., Tian Z. Thermodynamic and experimental study of C–S system and C–S–Mo system // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 330–336.
24. Baránková H., Bardos L., Silins K., Bardos A. Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 123–127.
25. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Volodin V.A., Sharafutdinov M.R., Khmel S.Ya. Effect of annealing in oxidizing atmosphere on optical and structural properties of silicon suboxide thin films obtained by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 319–326.
26. Hu S.P., Hu T.Y., Lei Y.Z., Song X.G., Liu D., Cao J., Tang D.Y. Microstructural evolution and mechanical properties of vacuum brazed Ti₂AlNb alloy and Ti₆₀ alloy with Cu₇₅Pt filler metal // *Vacuum*. 2018. **152**. P. 340–346. 27.
27. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. // *Вестник ЮУрГУ. Серия “Металлургия”*. 2017. **17**. № 2. С. 22–33.
<https://doi.org/10.14529/met170203>
28. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. // *Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение*. 2017. **19**. № 3. С. 75–99.
<https://doi.org/15593/2224-9877/2017.3.05>
29. Королев А.А., Краюхин С.А., Мальцев Г.И. Фазовые равновесия для Pb–Zn–Ag сплава при вакуумной дистилляции // *Расплавы*. 2017. № 5. С. 435–450.

PHASE EQUILIBRIUM FOR Zn–Ag ALLOY DURING VACUUM DISTILLATION

A. A. Korolev¹, K. L. Timofeev^{1,2}, G. I. Maltsev¹

¹Joint stock company “Uralelectromed”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

²Private higher education institution “The technical University of UMMC”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

Object of research: when refining rough lead from metallic zinc impurities, a silver foam (SF) containing lead, zinc and silver is formed on the surface of the liquid melt. To separate the components of the joint venture it is possible to apply vacuum distillation – environmentally friendly and high-performance technologies in pyrometallurgy. A preliminary analysis of the behavior of the polycrystalline alloy in the process of distillation, in particular, the composition of the products of sublimation and the degree of separation of the alloy components at specified temperature and pressure is carried out using calculated equilibrium phase diagrams VLE (vapor liquid equilibrium), for example, the temperature–composition “ $T-x$,” pressure–composition “ $P-x$ ”. **Objective:** the calculation of the equilibrium “gas–liquid” for binary Zn–Ag alloy. **Methods and approaches:** when constructing the VLE, the activity coefficients of the Zn–Ag alloy components are calculated according to the volumetric model of molecular interaction molecular interaction volume model (MIVM). **Novelty:** the original information about the influence of temperature and residual pressure in the system on the degree of distillation and separation of metals from Zn–Ag alloys of variable composition is obtained. **Main results:** saturated steam pressures for Zn ($5.79 \cdot 10^2$ – $3.104 \cdot 10^4$) and Ag

$(5.30 \cdot 10^{-9} - 5.05 \cdot 10^{-5})$ were calculated in the temperature range 823–1073 K. High values of $p_{Zn}^*/p_{Ag}^* = 1.09 \cdot 10^{11} - 6.14 \cdot 10^8$ ratio and separation coefficient $\log \beta_{Zn} = 8.318 - 12.180$ create theoretical prerequisites for separation, when zinc suggest the possibility of separate extraction by sublimation of the zinc in gas phase ($\beta_{Zn} > 1$) and the concentration of silver in the liquid phase. The increase in the content of molar fractions of silver in the alloy from 0.1 to 0.9 and the system temperature from 823 to 1073 K leads to an increase in the molar fraction of silver in the gas phase from $1 \cdot 10^{-15}$ to $8.5 \cdot 10^{-7}$. The values of thermodynamic functions are calculated for the equilibrium state of the liquid and gas phases of the Zn–Ag system: $G_m^E = 0.08 - 1.36$ kJ/mol; $-H_m^E = 1.52 - 5.73$ kJ/mol; $S_m^E = 1.57 - 5.38$ J/mol · K are determined for the interface of liquid–gas Zn–Ag alloy. **Practical relevance:** equilibrium phase diagrams VLE Zn–Ag alloy is used in the preliminary stages of designing of experimental–industrial equipment for vacuum distillation technology, and to select ranges of temperature and pressure in the system with the purpose of obtaining a Zn- and Ag-containing products of a given composition.

Keywords: zinc, silver, equilibrium phase diagram, vacuum distillation, conventional (MIVM) and simplified (SMIVM) interaction models

REFERENCES

- Chen W.M., Yang B., Chai L., Min X., Dai Y., Zhang C. Vacuum distillation refining of crude lithium (I) // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2001. **11**. № 6. P. 937–941.
- Kong X.-f., Yang B., Xiong H., Kong L.-x. Thermodynamics of removing impurities from crude lead by vacuum distillation refining // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 2014. **24**. № 6. P. 1946–1950.
- Barbin N., Terentiev D., Alexeev S., Barbina T. Thermodynamic modeling of the Pb + Bi melt evaporation under various pressures and temperatures // Computational Materials Science. 2013. **66**. P. 28–33.
- Dai Y.N. Vacuum distillation and separation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1977. **9**. P. 24–30.
- Dai Y.N. Vacuum distillation of Pb–Sn alloy // Nonferrous Metal. 1980. **32**. P. 73–79.
- Dai Y.N., He A.P. Vacuum distillation of lead–tin alloy // J. Kunming Inst. Technol. 1989. **14**. P. 16–27.
- Volodin V.N., Isakova R.A., Khrapunov V.E. Liquid–vapour phase equilibrium in metal systems and parameters of vacuum distillation processes forecasting // Non-ferrous Metals. 2011. **1**. P. 38–42.
- Morachevskiy A.G., Smirnova N.A., Piotrovskaya E.M. and et al. Termodinamika ravnovesiya zhidkost–par [Thermodynamics of liquid–vapor equilibrium]. Leningrad: Khimiya, 1989. [In Russian].
- Volodin V.N., Khrapunov V.E., Burabaeva N.M., Marki I.A. Liquid–vapor phase equilibrium in the stratifying thallium–zinc system // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2010. **51**. № 3. P. 205–211.
- Zhang Y., Deng J., Jiang W., Mei Q., Liu D. Application of vacuum distillation in refining crude lead // Vacuum. 2018. **148**. P. 140–148.
- Deng J., Zhang Y., Jiang W., Mei Q., Liu D. Harmless, industrial vacuum–distillation treatment of noble lead // Vacuum. 2018. **149**. P. 306–312.
- Ding J.C., Zhang T.F., Mane R.S., Kim K.-H., Kang M.C., Zou C.W., Wang Q.M. Low-temperature deposition of nanocrystalline Al₂O₃ films by ion source-assisted magnetron sputtering // Vacuum. 2018. **149**. P. 284–290.
- Chen S., Fu D., Luo H., Wang Y., Teng J., Zhang H. Hot workability of PM 8009Al/Al₂O₃ particle-reinforced composite characterized using processing maps // Vacuum. 2018. **149**. P. 297–305.
- Gerold V., ed. Materials science and technology: a comprehensive treatment. **1**. Structure of solids. Weinheim. VCH. 1993.
- Afanasieva I.A., Bobkov V.V., Gritsyna V.V., Logachev Yu. E., Okseniuk I.I., Skrypyk A.A., Shevchenko D.I. On excited particle formation in crossed $E \times H$ fields // Vacuum. 2018. **149**. P. 124–128.
- Shi M., Zhu C., Wei M., He Z., Lu M. Dy³⁺-, Tb³⁺-, and Eu³⁺-activated NaCa₄(BO₃)₃ phosphors for lighting based on near ultraviolet light emitting diodes // Vacuum. 2018. **149**. P. 343–349.
- Korolev A.A., Krajuhina S.A., Mal'cev G.I. Ravnovesnye sistemy “gaz–zhidkost” dlja splava Sb–Ag pri vakuurnoj distilljacii [Equilibrium systems “gas–liquid” for the alloy Sb–Ag during vacuum distillation] // Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty). 2017. № 4. P. 68–83. [In Russian].

18. Korolev A.A., Mal'cev G.I., Timofeev K.L., Lobanov V.G. Pererabotka sur'myanisto-olovyannyh koncentratov vakuumnoj distillyaciej [Processing of antimony-tin concentrates by vacuum distillation] // Obrabotka metallov (tehnologija, oborudovanie, instrumenty). 2018, № 1. P. 6–21. [In Russian].
19. Chakraborty M., Bhattacharyya S. Air-annealed growth and characterization of $Cd_{1-x}Zn_xTe$ thin films grown from CdTe/ZnTe/CdTe multi-stacks // Vacuum. 2018. **149**. P. 156–167.
20. Liang L., Dachun L., Heli W., Kaihua L., Juhai D., Wenlong J. Removal of chloride impurities from titanium sponge by vacuum distillation // Vacuum. 2018. **152**. P. 166–172.
21. Trigueiro J., Bundaleski N., Teodoro O.M.N.D. Monitoring dynamics of different processes on rutile $TiO_2(110)$ surface by following work function change // Vacuum. 2018. **152**. P. 327–329.
22. Deng L., Lu S., Tang B., Lin Y. Effect of Si on thermal stability of Nb–22.5Cr alloy // Vacuum. 2018. **152**. P. 312–318.
23. Wang L., Guo P., Zhao P., Kong L., Tian Z. Thermodynamic and experimental study of C–S system and C–S–Mo system // Vacuum. 2018. **152**. P. 330–336.
24. Baránková H., Bardos L., Silins K., Bardos A. Reactive deposition of TiN films by magnetron with magnetized hollow cathode enhanced target // Vacuum. 2018. **152**. P. 123–127.
25. Zamchiy A.O., Baranov E.A., Merkulova I.E., Volodin V.A., Sharafutdinov M.R., Khmel S.Ya. Effect of annealing in oxidizing atmosphere on optical and structural properties of silicon suboxide thin films obtained by gas-jet electron beam plasma chemical vapor deposition method // Vacuum. 2018. **152**. P. 319–326.
26. Hu S.P., Hu T.Y., Lei Y.Z., Song X.G., Liu D., Cao J., Tang D.Y. Microstructural evolution and mechanical properties of vacuum brazed Ti_2AlNb alloy and Ti_{60} alloy with $Cu_{75}Pt$ filler metal // Vacuum. 2018. **152**. P. 340–346.
27. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Fazovye ravnovesija v sisteme Pb–Ag pri pirometallurgicheskoj vozgonke [Phase equilibria in the Pb–Ag system during pyrometallurgical sublimation] // Vestnik JuUrGU. Serija “Metallurgija”. 2017. **17**. № 2. P. 22–33. [In Russian].
28. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Ravnovesnye sistemy gaz–zhidkost' dlja splava Pb–Sb pri vakuumnoj distilljácii [Equilibrium gas-liquid systems for Pb–Sb alloy in vacuum distillation] // Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie. 2017. **19**. № 3. P. 75–99. [In Russian].
29. Korolev A.A., Krajuhin S.A., Mal'cev G.I. Fazovye ravnovesija dlja Pb–Zn–Ag splava pri vakuumnoj distilljácii [Phase equilibria for Pb–Zn–Mg alloy in vacuum distillation] // Rasplavy. 2017. № 5. P. 435–450. [In Russian].

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРОВЫДЕЛЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl-K_2SiF_6$ **© 2021 г. Т. А. Гевел^{a, b, *}, С. И. Жук^{a, b}, Ю. А. Устинова^a,
А. В. Суздальцев^{a, b}, Ю. П. Зайков^{a, b}**^aУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: Timofey.Gevel@at.urfu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2020 г.

После доработки 03.12.2020 г.

Принята к публикации 07.12.2020 г.

В работе изучена возможность применения системы $KCl-K_2SiF_6$ для электролитического получения кремния. При помощи комплекса электрохимических методов анализа (циклическая хроновольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, хроноамперометрия) исследована кинетика электровосстановления ионов кремния на стеклоуглероде в расплаве KCl с добавкой 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре 790°C. Показано, что электровосстановление кремния в условиях эксперимента протекает в одну обратимую 4-х электронную стадию. Были определены формально-кинетические параметры электровосстановления кремния в условиях нестационарной поляризации. По уравнению Берзинса–Делахея для электрохимически обратимого процесса оценен коэффициент диффузии электроактивных ионов, который составил $1.87 \cdot 10^{-6}$ см²/с. На основании электрохимических измерений выбраны параметры электроосаждения кремния волокнистой структуры из исследуемых расплавов. Электроосаждение кремния на стеклоуглеродной подложке проводили в потенциостатическом режиме при потенциале от –0.1 до –0.25 В относительно кремниевого электрода сравнения. В результате были получены осадки кремния развитой структуры со средним размером частиц 200–300 нм.

Ключевые слова: кремний, волокна, электрохимический анализ, электроосаждение, расплав хлорида калия

DOI: 10.31857/S0235010621020031

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время кремний находит все большее применение в чистых и относительно безопасных отраслях возобновляемой и малой энергетики [1–3]. В частности, активно проводятся теоретические и экспериментальные работы, направленные на разработку литий-ионных аккумуляторов с анодами на основе кремниевых наноконструктивных структур, которые обладают улучшенными эксплуатационными характеристиками [4–7]. Одним из перспективных способов получения кремния с управляемыми размерами и морфологией является его электроосаждение из расплавленных солей. Известны способы получения микро- и наноразмерных осадков кремния из расплавленных солей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов в широком диапазоне температур (500–1400°C) с применением в качестве источника кремния коммерческого кремния *n*-типа, гексафторсиликата калия, тетрахлорида кремния, диоксида кремния и других соединений [7–15]. Наиболее эффективной системой для работы с диоксидом кремния считается $FLiNaK$, однако компоненты данной системы практически нерастворимы в воде и, ввиду относительно высоких температур

кипения, не могут быть отделены от катодного осадка кремния без его плавления с использованием вакуумной дистилляции. В качестве водорастворимой для получения кремния позиционируется система $KCl-KF$ с мольной долей KF до 66% [7–12], которая является хорошим растворителем как для K_2SiF_6 , так и для SiO_2 . Показано, что при электролизе данной системы могут быть получены как сплошные осадки дендритной и эпитаксиальной формы, так и микро- и наноразмерные осадки с развитой поверхностью. Из недостатков способов получения кремния при электролизе данной системы стоит отметить: агрессивность KF к материалам реакторов, необходимость удаления примесей типа H_2O , HF из KF при подготовке расплавленной смеси $KCl-KF$ и термическая неустойчивость тетрафторида кремния. Все этих факторы могут приводить к нестабильности состава расплава, появлению примесей в получаемом кремнии и необходимости дополнительного контроля с целью регулирования морфологией осадка при электролизе. Для устранения этих недостатков ведется поиск альтернативных сред для получения кремния с пониженным содержанием фторида в системе [16–18], а также сред, не содержащих химически агрессивные фториды.

В настоящей работе при помощи комплекса электрохимических методов анализа и электролизных испытаний изучена принципиальная возможность электролитического получения кремния из расплава KCl с добавкой 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре $780^\circ C$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление расплавов. Электролиты с содержанием K_2SiF_6 5 мас. % готовили путем смешения индивидуальных солей квалификации “х. ч.” (Реахим, Россия) и их последующего плавления в стеклоуглеродном тигле непосредственно перед экспериментами. В работах [19, 20] было показано, что используемый хлорид калия квалификации “х. ч.” по чистоте близок к перекристаллизованной соли. Вследствие этого дополнительную очистку приготовленного расплава от электроположительных примесей не проводили.

Описание установки. Электрохимические измерения и электролизные испытания проводили в трехэлектродной герметичной кварцевой ячейке в атмосфере высокочистого аргона при температуре $790^\circ C$ (рис. 1).

Рабочую ячейку размещали в кварцевой реторте, стенки которой изнутри защищали от фторсодержащих возгонов никелевыми экранами. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым расплавом размещали на дне реторты, которую герметично закрывали фторопластовой крышкой. В крышке были выполнены отверстия с выходными штуцерами, в которых крепили экранированные кварцевыми трубками рабочий электрод (стеклоуглерод), кремниевый противоэлектрод и кремниевый квазиэлектрод сравнения. Дополнительно в крышке были предусмотрены отверстия для термопары, подачи газа или загрузки кремнийсодержащих добавок, а также для дополнительного рабочего электрода. Герметизацию осуществляли при помощи пробок из вакуумной резины, а также стальных и пластиковых хомутов.

Электрохимические измерения. Электрохимические измерения проводили методами циклической хроновольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хроноамперометрии с использованием PGSTAT AutoLAB 302Ni ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды). Перед измерением электроды выдерживали в течение 30 мин в расплаве для установления стабильной (в пределах ± 5 мВ) разницы потенциалов между рабочим электродом и квазиэлектродом сравнения. С целью определения и компенсации омического падения напряжения в измерительной использовали методы импедансометрии и прерывания тока (I-Interrupt).

Электроосаждение кремния проводили в потенциостатическом режиме на стеклоуглеродные пластины площадью 2 см^2 с использованием PGSTAT AutoLAB 302N. Анодом служил монокристаллический кремний n -типа.

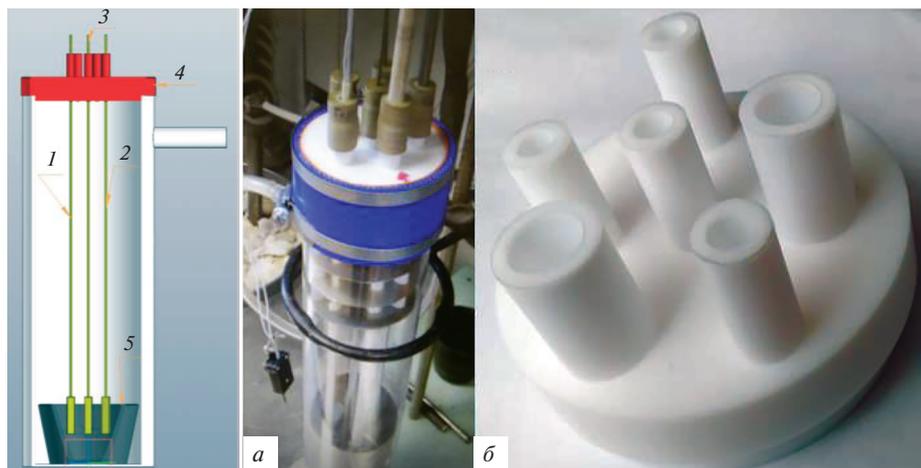


Рис. 1. Схема и фотографии экспериментальной ячейки и фторопластовой крышки: 1 – электрод сравнения; 2 – противэлектрод; 3 – рабочий электрод; 4 – фторопластовая крышка; 5 – стеклоуглеродный стакан.

Анализ осадка. По окончании электролизных испытаний осадки поднимали над расплавом, выдерживали в течение 30 мин в аргоне с целью стекания расплава, после чего охлаждали до комнатной температуры и извлекали из ячейки. Осадок счищали с подложки и многократно промывали в бидистилляте. Для диспергирования осадка применяли ультразвуковой диспергатор SONOPULS UW mini 20. Диспергирование проводили в периодическом режиме при заданной мощности 0.995 кДж длительностью импульса 90 с. Содержание кремния в расплаве до и после электрохимических измерений и электролизных испытаний определяли атомно-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo Spectrometer (Thermo Scientific, США). Структурные характеристики катодного осадка определяли на сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX (Phenom-World, Нидерланды), анализаторе адсорбции азота SORBI No 41 (Россия) и лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Хроновольтамперометрия. На рисунке 2 приведены циклические хроновольтамперограммы, полученные при разной скорости развертки потенциала в расплаве KCl с добавкой 5 мас. % K₂SiF₆ при температуре 790°C. На них виден один пик электровосстановления кремния (кремнийсодержащих ионов), а также один пик электроокисления кремния в области потенциалов около –0.12 и 0.08 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения, соответственно. Из этого можно предположить, что электровосстановление кремния протекает в одну стадию по реакции:



Для уточнения особенностей механизма электровосстановления кремния на стеклоуглероде из исследуемого расплава на рис. 3 приведены критериальные зависимости $i_p - \nu^{0.5}$ и $E_p - \ln \nu$ [21].

Из приведенных хроновольтамперограмм и зависимостей $i_p - \nu^{0.5}$ и $E_p - \ln \nu$ можно отметить следующее [21]:

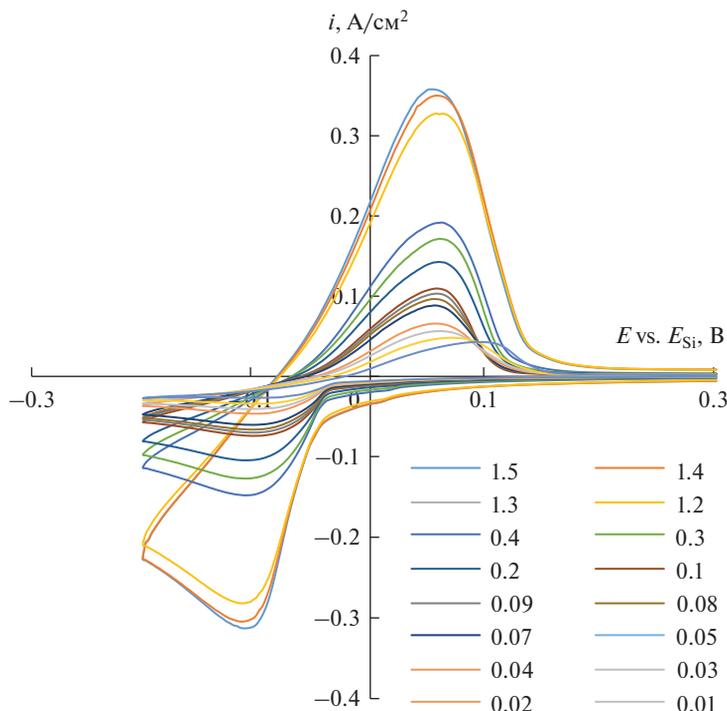


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглеродном электроде в расплаве KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре $790^\circ C$ и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1.5 В/с.

– постоянство потенциала пика электровосстановления кремния при изменении скорости развертки потенциала ($E_p - \ln v$) свидетельствует об электрохимической обратимости исследуемого процесса;

– плотность тока пика линейно меняется в зависимости от квадратного корня скорости развертки потенциала, что характерно для процесса, контролируемого диффузией.

В результате анализа для оценки коэффициента диффузии использовали уравнение Берзинса–Делахеза для электрохимически обратимого процесса, контролируемого линейной диффузией [21]:

$$i_p = \frac{1.082z^{1.5}F^{1.5}D_{Ox}^{0.5}C_{Ox}^0v^{0.5}}{(\pi RT)^{0.5}}, \quad (2)$$

где z – число электронов, $z = 4$; F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; D_{Ox} – коэффициент диффузии окисленной формы, cm^2/s ; i_p – плотность тока пика, A/cm^2 ; C_{Ox}^0 – объемная концентрация окисленной формы, моль/ cm^3 ; v – скорость развертки потенциала, В/с; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(К · моль); T – температура, К. Число электронов принимали равным 4 на основании результатов изучения электровосстановления кремния из расплавов KF–KCl– K_2SiF_6 в области температур 700 – $750^\circ C$ [7–9].

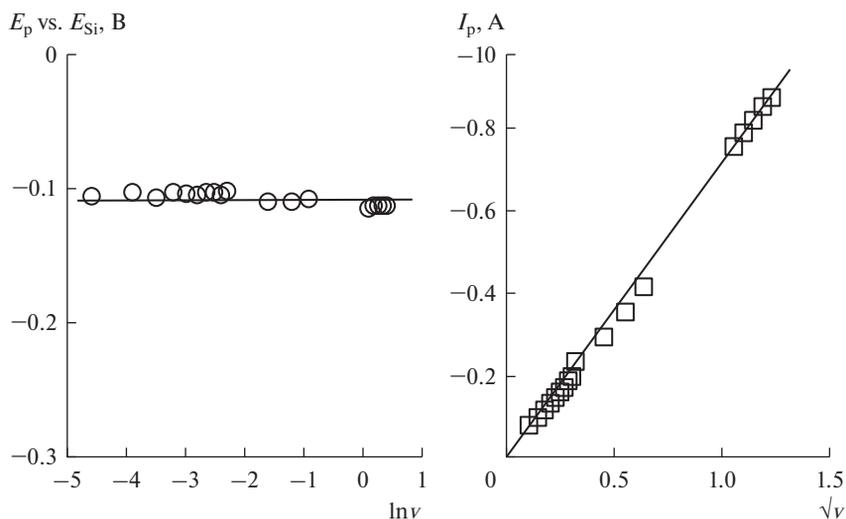


Рис. 3. Зависимости $E_p - \ln v$ и $i_p - v^{0.5}$, полученные в результате вольтамперных измерений на стеклоуглероде в системе KCl с добавкой 5 мас. % K₂SiF₆ при температуре 790°C.

Концентрацию C_{Ox}^0 рассчитывали по формуле $C_{Ox}^0 = \omega\rho/M$, где ω – массовая доля K₂SiF₆; ρ – плотность расплава, $\rho_t = 1.539 - 0.00059(t - 750)$, г/см³ [16, 22]; M – молярная масса K₂SiF₆, г/моль; t – температура, °C. В первом приближении считали, что добавка 5 мас. % K₂SiF₆ не оказывает влияния на плотность расплава, а концентрация K₂SiF₆ на протяжении электрохимических измерений оставалась постоянной и составляла $2.96 \cdot 10^{-5}$ моль/см³. Величина коэффициента диффузии составила $1.87 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Кватерно-волновая вольтамперометрия. Помимо использования классической циклической хроновольтамперометрии с целью уточнения кинетических параметров процесс электровосстановления кремния из расплава KCl–K₂SiF₆ был исследован методом квадратно-волновой вольтамперометрии [23]. Вольтамперные зависимости получали в интервале частот от 40 до 100 Гц (скорость развертки потенциала от 0.2 до 0.5 В/с) с амплитудой 0.02 В. Полученные вольтамперные зависимости приведены на рис. 4. На них виден один четкий пик электровосстановления кремния при потенциале около –0.1 В, что также указывает на одностадийность исследуемого электродного процесса. Зависимости пика плотности тока от квадратного корня частоты имеют линейный вид (рис. 5), что указывает на диффузионный характер затруднений процесса. В этом случае из ширины полупика ($W_{1/2}$) по уравнению (3) может быть оценено число электронов, принимающих участие в электродном процессе [21].

$$W_{1/2} = 3.52 RT/zF. \tag{3}$$

Число электронов, участвующих в электродном процессе при потенциале около –0.1 В, рассчитанное по уравнению (3) составило $z = 3.83 \rightarrow z = 4$, что подтверждает электровосстановление кремния по реакции (1).

Хроноамперометрия. Для выявления затруднений, связанных с зарождением новой фазы, процесс электровосстановления кремния на стеклоуглероде в расплаве KCl–K₂SiF₆ был исследован методом хроноамперометрии. На рис. 6 представлены хроноамперограммы, полученные при импульсах катодного потенциала от –0.03 до –0.15 В

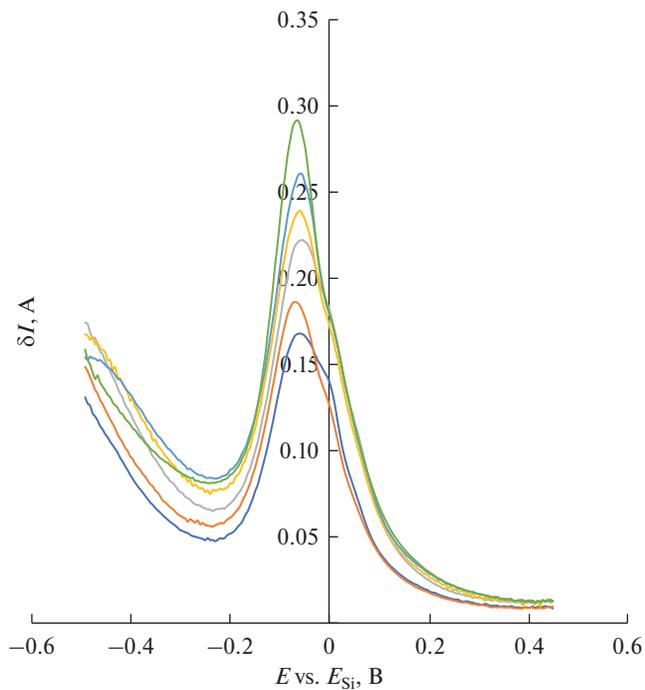


Рис. 4. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на стеклоуглероде в расплаве KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре 790°C и разной частоте реверса потенциала.

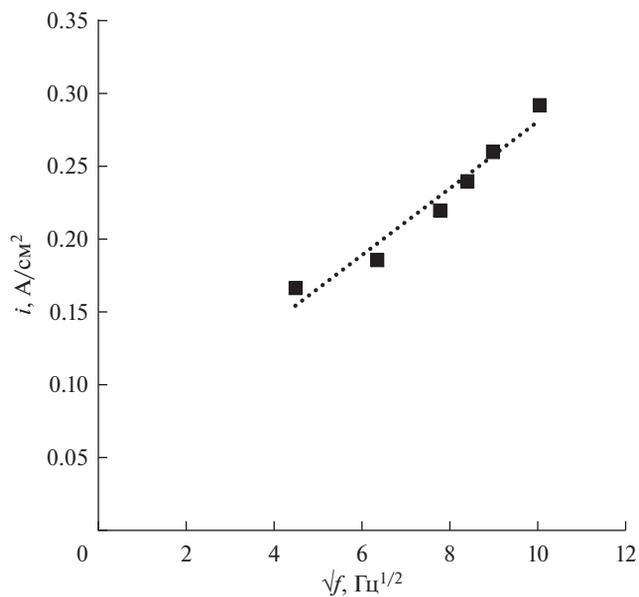


Рис. 5. Зависимость пикового значения тока от корня квадратного частоты реверса потенциала на вольтамперограммах, полученных методом квадратно-волновой вольтамперометрии.

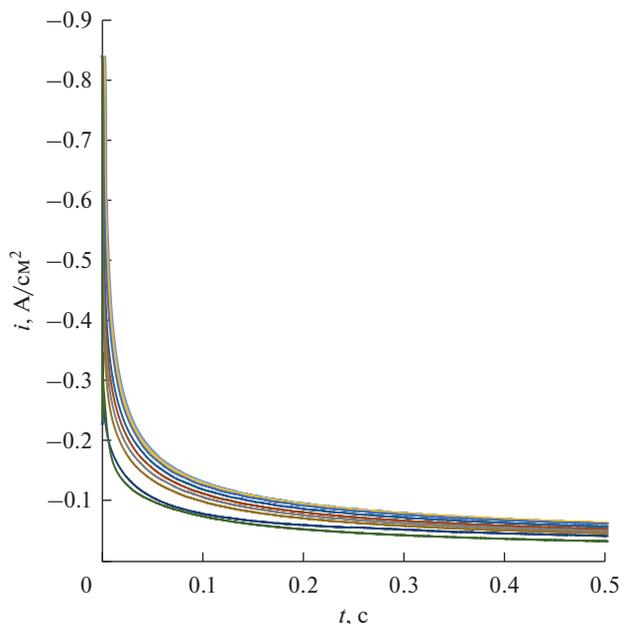


Рис. 6. Хроноамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KCl с 5 мас. % K₂SiF₆ при температуре 790°C при разном импульсе перенапряжения.

относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения. Диапазон потенциалов выбрали на основании результатов вольтамперных измерений. На полученных хроноамперограммах отсутствуют пики в области времен 0.1–0.2 с, характерные для протекания исследуемого процесса в условиях замедленного зарождения новой фазы [9, 24].

Электролизные испытания. Электролизные испытания проводили с использованием катодов – пластин из стеклоуглерода в расплаве KCl с содержанием 5 мас. % K₂SiF₆ при 790°C. На основании имеющихся литературных представлений и полученных нами результатов было предположено, что повышение катодного перенапряжения (разности потенциалов между рабочим электродом и кремниевым квазиэлектродом сравнения) будет способствовать электроосаждению более крупных дендритов кремния. Поэтому электроосаждение проводили в диапазоне значений катодного перенапряжения от 0.1 до 0.25 В в течение 10 ч. Параметры и результаты электролизных испытаний приведены в табл. 1.

На рис. 7 представлены фотографии осадков, полученных в ходе электролиза расплава KCl–K₂SiF₆ при разном катодном перенапряжении. Во всех случаях были полу-

Таблица 1. Параметры электрохимического синтеза кремния в расплаве (мас. %) 95KCl–5K₂SiF₆ при температуре 790°C

	Катодное перенапряжение, В	Плотность тока, mA/cm ²	Осадок	Средний размер, мкм
1	0.25	30–0.2	Волокна, дендриты	0.2–1
2	0.15	25–0.2	Волокна	0.2–0.3
3	0.1	18–0.2	Волокна	0.2–0.3



Рис. 7. Фотографии катодных осадков кремния, полученных при электролизе расплава KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре $790^\circ C$ на стеклогуглероде при катодном перенапряжении 0.25 (1), -0.15 (2) и -0.10 (3) В.

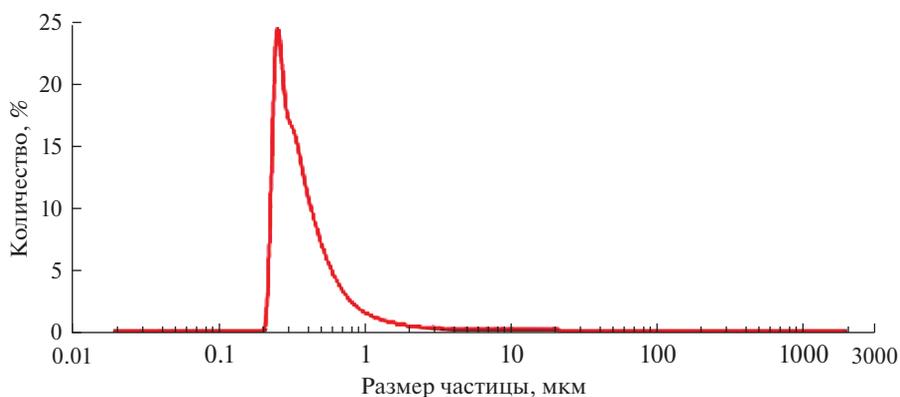


Рис. 8. Гранулометрический состав осадков, полученных при электролизе расплава KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре $790^\circ C$ на стеклогуглероде.

чены осадки, плохо адгезированные к поверхности подложки. При этом по характерному цвету (от коричневого до бежевого) можно сделать предположение, что они были представлены дендритными микро- и субмикроразмерными структурами.

С целью ускорения отмывки осадка от остатков соли дополнительно применяли многократное диспергирование осадков. Для анализа структуры и размерных характеристик был выбран осадок с наименьшей скоростью осаждения в бидистилляте, который был получен при электролизе с катодным перенапряжением 100 мВ. На рис. 8 приведен гранулометрический состав полученного осадка, а на рис. 9 – его микрофотографии. По структурным особенностям полученный в данной работе осадок схож с осадками, полученными ранее в работе [7].

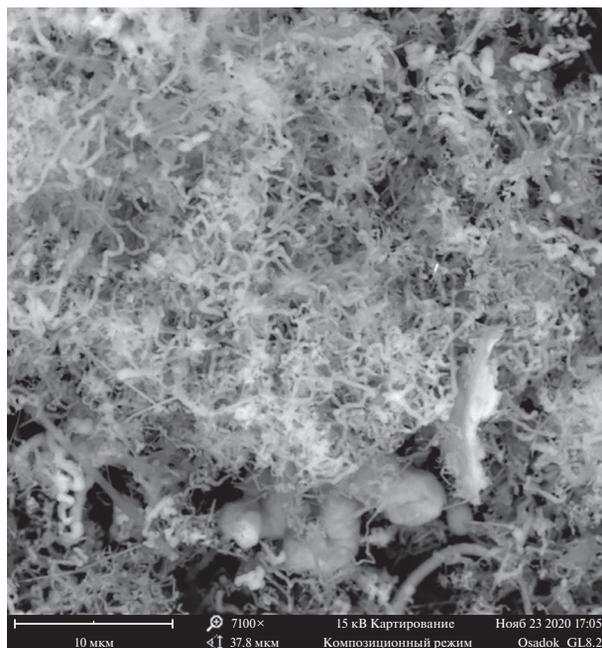


Рис. 9. Микрофотография осадка кремния, полученного при электролизе расплава KCl с 5 мас. % K_2SiF_6 на стеклоуглероде при катодном перенапряжении 0.10 В.

ВЫВОДЫ

В работе при помощи комплекса электрохимических методов анализа изучена кинетика электровосстановления кремния на стеклоуглероде из расплавленной системы KCl с добавкой 5 мас. % K_2SiF_6 при температуре 790°C . Определены формально-кинетические параметры электровосстановления кремния в условиях нестационарной поляризации и показано, что исследуемый процесс является электрохимически обратимым, при этом в условиях эксперимента протекает в одну 4-х электронную стадию. Для электрохимически обратимого процесса по уравнению Берзинса–Делахея оценен коэффициент диффузии электроактивных ионов, который составил $1.87 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

На основании электрохимических измерений выбраны параметры для электроосаждения кремния волокнистой структуры из исследуемых расплавов. Электроосаждение кремния на стеклоуглеродной подложке проводили в потенциостатическом режиме при потенциале от -0.1 до -0.25 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения. В результате были получены осадки кремния развитой структуры со средним размером частиц 200–300 нм.

Из представленных результатов следует, что система $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$, наряду с рекомендованной ранее системой $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$, может быть использована для электролитического получения кремния.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (№ темы 0836-2020-0037). Состав расплавов и структура осадков были изучены на оборудовании ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы выражают благодарность А.Е. Вахромеевой, Н.Г. Молчановой и Д.М. Солодянкиной за выполнение анализа кремния.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li G., Jin Y., Akram M.W., Chen X. Research and current status of the solar photovoltaic water pumping system – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. **79**. P. 440–458.
2. Liu Z., Sofia S.E., Laine H.S., Woodhouse M., Wiegold S., Peters, I.M., Buonassisi T. Revisiting thin silicon for photovoltaics: A technoeconomic perspective // *Energy and Environmental Science*. 2020. **13**. P. 12–23.
3. Juzeliūnas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts // *Chemical Reviews*. 2020. **120**. P. 1690–1709.
4. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edstrom K., Ekberg Ch., Guyomard D., Lestriez B., Novak P., Petranikova M., Porcherl W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – current state of the art and anticipated developments // *J. Power Sources*. 2020. **479**. 228708.
5. Ren W., Zhou Y., Li J.-T., Huang L., Sun Sh.-G. Si anode for next-generation lithium-ion battery // *Current Opinion in Electrochem*. 2019. **18**. P. 46–54.
6. Galashev A.Y., Suzdaltsev A.V., Ivanichkina K.A. Design of the high performance Microbattery with silicene anode // *Mat. Sci. & Eng. B*. 2020. **261**. № 114718.
7. Зайков Ю.П., Исаков А.В., Аписаров А.П., Чемезов О.В. Получение кремния электролизом галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов // *Цветные металлы*. 2013. № 2. С. 58–62.
8. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc*. 2015. **162**. № 9. P. D444–D448.
9. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K₂SiF₆ // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–454.
10. Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // *Расплавы*. 1993. № 5. С. 42–49.
11. Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Электрохимическое поведение редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF–K₂TiF₆ в присутствии катионов щелочноземельных металлов // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 208–220.
12. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF–KCl–K₂SiF₆ melts // *J. Electrochem. Soc*. 2017. **164**. № 8. P. H5135–H5138.
13. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. **45**. С. 797–803.
14. Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO₂ in molten BaCl₂–CaCl₂–NaCl // *J. Alloys and Comp*. 2017. **695**. P. 2131–2135.
15. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a p-n junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Amer. Chem. Soc*. 2017. **139**. P. 16060–16063.
16. Худорожкова А.О., Исаков А.В., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Плотность расплавов KF–KCl–KI // *Расплавы*. 2020. № 3. С. 291–301.
17. Худорожкова А.О., Исаков А.В., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Температуры ликвидуса расплавов KF–KCl–KI // *Расплавы*. 2019. № 4. С. 375–383.
18. Vorob'ev A.S., Isakov A.V., Kazakovtseva N.A., Khudorozhkova A.O., Galashev A.E., Zaikov Yu.P. Calculations of silicon complexes in KF–KCl–KI–K₂SiF₆ and KF–KCl–KI–K₂SiF₆–SiO₂ molten electrolytes // *AIP Conference Proceedings*. 2019. **2174**. 020072.
19. Ковров В.А., Муллабаев А.Р., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Растворимость Li₂O в расплаве LiCl–KCl // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 61–68.
20. Николаев А.Ю., Муллабаев А.Р., Суздальцев А.В., Ковров В.А., Холкина А.С., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива // *Атомная энергия*. 2020. (в печати).
21. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
22. Минченко М.В., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: Уро РАН. 2008. С. 338.
23. Филатов А.А., Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Кинетика электровыделения циркония и алюминия из расплавов KF–AlF₃–ZrO₂ // *Расплавы*. 2019. № 3. С. 287–304.
24. Исаев В.А., Гришенкова О.В., Зайков Ю.П. Потенциостатические транзиенты тока при диффузионном контроле роста новой фазы // *Расплавы*. 2018. № 4. С. 420–427.

SILICON ELECTROREDUCTION FROM THE KCl–K₂SiF₆ MELTT. A. Gevel^{1, 2}, S. I. Zhuk^{1, 2}, Yu. A. Ustinova¹, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaykov^{1, 2}¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia²Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

In this work, the possibility of using KCl–K₂SiF₆ system for the silicon electrodeposition has been studied. Using a complex of electrochemical methods of analysis (cyclic voltammetry, square-wave voltammetry, chronoamperometry), the kinetics of electroreduction of silicon ions on glassy carbon in the KCl melt with the addition of 5 wt % K₂SiF₆ at a temperature of 790°C was studied. It was shown that the silicon electroreduction is a reversible process which proceeds in a single 4-electron stage under the experimental conditions. Formal kinetic parameters of silicon electroreduction under conditions of nonstationary polarization were determined. According to the Berzins–Delahey equation for an electrochemically reversible process, the diffusion coefficient of electroactive ions was estimated, which was $1.87 \cdot 10^{-6}$ cm²/s. On the basis of electrochemical measurements, the parameters of silicon electrodeposition from the melts under study were selected. The silicon electrodeposition on a glassy carbon substrate was carried out in a potentiostatic mode at a potential from –0.1 to –0.25 V relative to the silicon quasireference electrode. As a result, silicon deposits of a fiber structure with an average particle size of 200–300 nm were obtained.

Keywords: silicon, fibers, electrochemical analysis, electrodeposition, KCl melt

REFERENCES

1. Li G., Jin Y., Akram M.W., Chen X. Research and current status of the solar photovoltaic water pumping system – A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2017. **79**. P. 440–458.
2. Liu Z., Sofia S.E., Laine H.S., Woodhouse M., Wieghold S., Peters, I.M., Buonassisi T. Revisiting thin silicon for photovoltaics: A technoeconomic perspective // *Energy and Environmental Science*. 2020. **13**. P. 12–23.
3. Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts // *Chemical Reviews*. 2020. **120**. P. 1690–1709.
4. Armand M., Axmann P., Bresser D., Copley M., Edstrom K., Ekberg Ch., Guyomard D., Lestriez B., Novak P., Petranikova M., Porcherl W., Trabesinger S., Wohlfahrt-Mehrens M., Zhang H. Lithium-ion batteries – current state of the art and anticipated developments // *J. Power Sources*. 2020. **479**. 228708.
5. Ren W., Zhou Y., Li J.-T., Huang L., Sun Sh.-G. Si anode for next-generation lithium-ion battery // *Current Opinion in Electrochem*. 2019. **18**. P. 46–54.
6. Galashev A.Y., Suzdaltsev A.V., Ivanichkina K.A. Design of the high performance Microbattery with silicene anode // *Mat. Sci. & Eng. B*. 2020. **261**. № 114718.
7. Zaykov Yu.P., Isakov A.V., Apisarov A.P., Chemezov O.V. Polucheniye kremniya elektrolizom galogenidnykh i oksidno-galogenidnykh rasplavov [Production of silicon by electrolysis of halide and oxide-halide melts] // *Tsvetnye Metally*. 2013. №2. P. 58–62. [In Russian].
8. Maeda K., Yasuda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. Silicon electrodeposition in water-soluble KF–KCl molten salt: Investigations on the reduction of Si(IV) ions // *J. Electrochem. Soc*. 2015. **162**. № 9. P. D444–D448.
9. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz raspava KF–KCl–Kl–K₂SiF₆ [Silicon electrodeposition from the KF–KCl–Kl–K₂SiF₆ melt] // *Raspavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
10. Frolenko D.B., Martemyanova Z.S., Baraboshkin A.N., Plaksin S.V. Elektroosazhdeniye kremniya iz ftoridno-khlordnykh rasplavov [Silicon electrodeposition from the fluoride-chloride melts] // *Raspavy*. 1993. № 5. P. 42–49. [In Russian].
11. Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Electrochemical behavior of the Ti(IV)/Ti(III) redox couple in the KCl–KF–K₂TiF₆ melt in the presence of alkaline earth metal cations // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 904–909.
12. Zhuk S.I., Isakov A.V., Apisarov A.P., Grishenkova O.V., Isaev V.A., Vovkotrub E.G., Zaykov Y.P. Electrodeposition of continuous silicon coatings from the KF–KCl–K₂SiF₆ melts // *J. Electrochem. Soc*. 2017. **164**. № 8. P. H5135–H5138.
13. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon in a chloride-fluoride melt // *Russian J. Electrochemistry*. 2009. **45**. № 7. P. 742–748.

14. Sakanaka Y., Murata A., Goto T., Hachiya K. Electrodeposition of porous Si film from SiO₂ in molten BaCl₂–CaCl₂–NaCl // *J. Alloys and Comp.* 2017. **695**. P. 2131–2135.
15. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a p–n junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. **139**. P. 16060–16063.
16. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaykov Yu.P. Density of KF–KCl–KI melts // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 918–924.
17. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. Liquidus temperatures of KF–KCl–KI melts // *Russian metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.
18. Vorob'ev A.S., Isakov A.V., Kazakovtseva N.A., Khudorozhkova A.O., Galashev A.E., Zaikov Yu.P. Calculations of silicon complexes in KF–KCl–KI–K₂SiF₆ and KF–KCl–KI–K₂SiF₆–SiO₂ molten electrolytes // *AIP Conference Proceedings*. 2019. **2174**. 020072.
19. Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. Solubility of Li₂O in an LiCl–KCl melt // *Russian metallurgy*. 2018. № 2. P. 169–173.
20. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkona A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkaline metal chlorides via zone recrystallization for use in pyrochemical reprocessing of spent nuclear fuel // *Atomic Energy*. 2020 (in press).
21. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.
22. Minchenko M.V., Stepanov V.P. Ionnyye rasplavy: uprugkiye i kaloricheskiye svoystva [Ionic melts: Elastic and caloric properties] // UrO RAN, Yekaterinburg, 2008. [In Russian].
23. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Kinetika elektrovydeleniya tsirkoniya i alyuminiya iz rasplavov [Kinetic of zirconium and aluminium electrowinning from the KF–AlF₃–ZrO₂ melts] // *Rasplavy*. 2019. №3. P. 287–304. [In Russian].
24. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Zaikov Y.P. Potentiostatic current transients during the diffusion-controlled growth of a new phase // *Russian metallurgy*. 2018. № 8. P. 758–762.

УДК 538.91

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА ЖИДКОГО ВИСМУТА МЕТОДОМ МНОГОГРАННИКОВ ВОРОНОГО ПО ДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. Б. Р. Гельчинский^а, А. А. Юрьев^{а, *}, Е. М. Жилина^а, К. В. Бельтюкова^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yurev_anatolii@mail.ru

Поступила в редакцию 28.11.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 05.12.2020 г.

В жидком состоянии висмут является актуальным объектом для исследования ввиду особенностей, обнаруженных экспериментально на температурной зависимости ряда свойств, природа которых до сих пор является дискуссионной. Ранее нами методом первопринципной молекулярной динамики были проведены расчеты температурной зависимости ряда свойств жидкого висмута, которые продемонстрировали немонотонное поведение. Атомные координаты, полученные методом молекулярной динамики, были использованы в настоящей работе для дальнейшей исследования особенностей структуры методом многогранников Вороного (МВ). Эти многогранники (полиэдры), строятся таким образом, что заполняют пространство внутри неупорядоченной структуры без зазоров и перекрытий, являются фундаментальными геометрическими фигурами, которые позволяют провести анализ атомной структуры в терминах точных топологических и метрических характеристик. Рассчитаны следующие характеристики: распределение по расстояниям до ближайших соседей, распределение по числу граней МВ, распределение по числу пятиугольных граней и др. Анализ полученных характеристик МВ позволил проследить тенденцию изменения структуры расплава Вi при температурах выше температуры плавления и выявить отклонения от монотонного поведения на температурных зависимостях. В частности, интересно немонотонное поведение числа многогранников с пятиугольными гранями, которое резко возрастает при перегреве примерно на 150 К над точкой плавления. В целом результаты позволяют сделать заключение, что в жидком Вi при небольших перегревах происходит плавная перестройка структуры ближнего порядка, которая и отражается на поведении температурной зависимости свойств.

Ключевые слова: жидкий висмут, первопринципная молекулярная динамика, структура ближнего порядка, многогранники Вороного, температурные аномалии свойств

DOI: 10.31857/S023501062102002X

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства жидкого Вi исследовались, начиная с 50-х гг. прошлого века, когда были проведены первые дифракционные измерения структурного фактора [1, 2]. При плавлении, в отличие от большинства металлов, плотность висмута увеличивается и на правом склоне первого пика структурного фактора и функции радиального распределения атомов (ФРРА) обнаружено плечо, которое постепенно сглаживается с ростом температуры. В последние годы интерес к Вi в жидком состоянии только усилился, что связано как с появлением новых экспериментальных данных [3–7], так и с новыми возможностями теоретических расчетов [8]. При исследовании физико-химических свойств Вi обнаружены аномалии на температурной зависимости некото-

рых свойств при небольших перегревах над точкой плавления, и даже найден фазовый переход жидкость–жидкость при более высоких температурах [9–11]. В нашей предыдущей работе [12] были теоретически исследованы некоторые свойства жидкого Vi и на температурных зависимостях положения первого пика ФРРА и коэффициенте самодиффузии обнаружено немонотонное поведение при небольшом перегреве над температурой плавления. Нами было сделано предположение, что аномалии на температурной зависимости свойств связаны с особенностями атомной структуры, поскольку электронная структура не изменялась. Для статистико-геометрического анализа и определения основных геометрических характеристик структуры ближнего порядка был разработан метод многогранников Вороного (МВ) [13], который позже был использован в наших работах [14–16] для изучения жидких щелочных металлов.

Целью данной статьи является более детальный анализ структуры ближнего порядка жидкого Vi в зависимости от температуры методом многогранников Вороного (МВ), используя полученные нами методом первопринципной молекулярной динамики координаты атомов.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

При исследовании неупорядоченной структуры методом МВ [13–15] строится полиэдр, являющийся результатом пересечения плоскостей, проведенных перпендикулярно линиям, соединяющим центральный атом с его ближайшими соседями, через их середину. Многогранник Вороного для данного центрального атома определяется как фигура, в которой содержатся все точки пространства, ближайшие именно к нему, а не к другим атомам. Число граней полиэдра совпадает с числом соседей, его окружающих. Полиэдры Вороного, заполняющие пространство внутри неупорядоченной структуры без зазоров и перекрытий, являются фундаментальными геометрическими фигурами, которые позволяют провести анализ атомной структуры в терминах точных топологических и метрических характеристик. Эти характеристики отчасти согласуются с информацией, заключенной в ФРРА, получаемых либо методом Фурье-преобразования данных дифракционного эксперимента, либо теоретически, однако применение многогранников Вороного позволяет дать более однозначную трактовку структуры ближнего порядка жидкости (координационное число, объем, занимаемый атомом и т.д.), поскольку являются результатом математически точных геометрических построений.

Методом первопринципной молекулярной динамики (ППМД) [12] были получены массивы координат 250 атомов Vi в суперячейке. Моделирование проведено для температур 544, 700, 900, 1200, 1500 К, для каждой температуры выполнено 1000 шагов, один шаг выбран равным $2 \cdot 10^{-15}$ с. Плотность Vi была взята из электронной базы данных [17], и она имеет линейную зависимость от температуры без каких-либо особенностей. Молекулярно-динамические расчеты проведены с использованием программного пакета SIESTA на суперкомпьютере “Уран” ИММ УрО РАН.

Анализ структуры ближнего порядка жидкого Vi проведен при помощи программы для исследования многогранников Вороного, успешно примененной ранее [13–16]. Эта программа позволяет определять две группы характеристик МВ:

Топологические характеристики:

M – распределение по числу углов МВ;

N – распределение по числу граней МВ; среднее число граней многогранника, что является аналогом числа ближайших соседей на расстоянии порядка 1–2 координационных сфер.

$N5$ – распределение по числу пятиугольных граней; доля МВ, содержащих много пятиугольных граней $N5$. Эта характеристика является присущей только неупорядоченным системам (жидкости, аморфные тела) и отражает икосаэдрический тип строения многогранников;

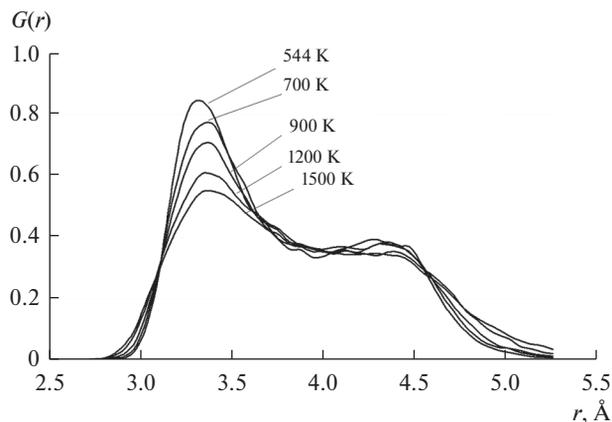


Рис. 1. Распределение $G(r)$ для жидкого висмута.

$N4N5N6$ – распределение по числу МВ с данным набором топологических индексов; этот тип МВ соответствует более “правильным” многогранникам и является определенной мерой упорядоченности системы.

Метрические характеристики:

G – распределение по расстояниям до ближайших соседей;

V – распределение по объемам МВ;

S – распределение по площадям граней;

E – распределение по длинам ребер.

C – коэффициент сферичности; определяется соотношением $C = 36\pi(V^2/S^3)$, где V – объем, а S – площадь поверхности данного многогранника. Характерные значения коэффициента сферичности: $C = 1$ – для сферы, $C = 0.8288$ – для икосаэдра, $C = 0.5236$ – для куба, $C = 0.3023$ – для тетраэдра.

Все характеристики были определены для координат на каждом шаге и затем проведено усреднение по 1000 шагов. Полученные результаты и их анализ приведены ниже.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Начнем анализ с G -распределения. На рис. 1 представлены зависимости $G(r)$ для разных температур, где r – расстояние до ближайших соседей. Эта величина аналогична числу соседей, находящихся в сферическом слое от r до $r + \Delta r$, $N_r = 4\pi\rho g(r)r^2\Delta r$, где ρ – атомная плотность и $g(r)$ – ФРРА, но учитывает только тех соседей, которые образуют полиэдр Вороного. Характерной особенностью функции $G(r)$ является наличие двух пиков примерно при 3.3 и 4.3 Å, в то время как для простых металлов, например, для Cs, присутствует только один пик [16]. Наличие двух расстояний проявляется на ФРРА как плечо на правом склоне главного пика.

С ростом температуры высота первого пика $G(r)$ уменьшается, а второй пик превращается в ступеньку без четко определенного положения, но, тем не менее, можно утверждать, что сложная структура ближнего порядка сохраняется, по-видимому, до температуры кипения, равной 1833 К.

Статистический анализ методом многогранников Вороного позволил проследить изменение локальных характеристик структуры жидкости при температурах выше точки плавления и позволил выявить отклонения от монотонного поведения на температурных зависимостях. В частности, немонотонное поведение можно наблюдать на $N5$ -распределении при анализе многогранников, содержащих, по крайней мере,

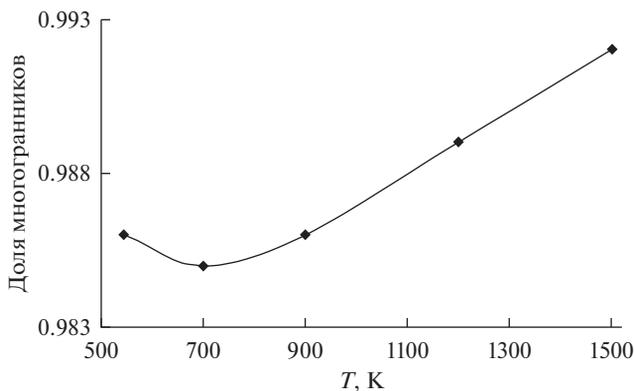


Рис. 2. Температурная зависимость доли МВ, содержащих хотя бы одну пятиугольную грань ($N5 \geq 1$ -распределение).

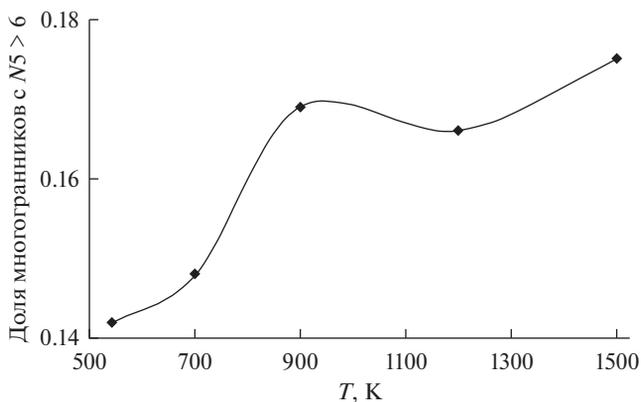


Рис. 3. Температурная зависимость доли МВ, имеющих больше шести пятиугольных граней ($N5 > 6$ -распределение).

один пятиугольник, приведенное на рис. 2. Видно, что доля таких многогранников высока, при этом значение слабо меняется в интервале от температуры плавления до 700 К и даже слегка уменьшается, а при перегреве выше, чем 700 К наблюдается резкое повышение доли таких многогранников, что говорит о росте разупорядочения в системе. На рис. 3 приведена кривая, показывающая долю многогранников, в которых число пятиугольных граней больше шести ($N5 > 6$ -распределение). Анализ этих данных говорит о том, что при перегреве на 150 градусов выше температуры плавления наблюдается резкое увеличение доли многогранников с пятиугольными гранями и, соответственно, разупорядоченности системы. Количество таких многогранников после 900 К изменяется незначительно, хотя, необходимо отметить, немонотонно.

Укажем, что хотя немонотонное поведение кривых, приведенных на рис. 2 и 3 четко проявляется, абсолютные изменения при этом невелики, что должно приводить к слабому проявлению на некоторых свойствах в конечном интервале температур.

На рис. 4 представлена температурная зависимость значения r_{\max} — положения максимума первого пика $G(r)$. При ее построении были взяты наборы значений $G(r)$ в точках, находящихся вблизи максимума, и по ним построены параболические кривые, по которым определено положение максимума у каждой кривой. Из рисунка видно, что

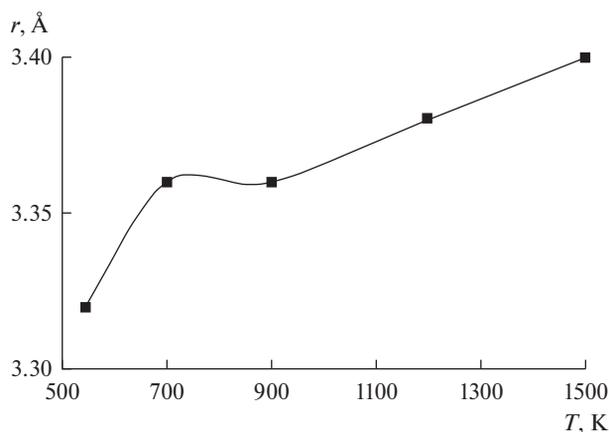


Рис. 4. Температурная зависимость положения максимума первого пика $G(r)$.

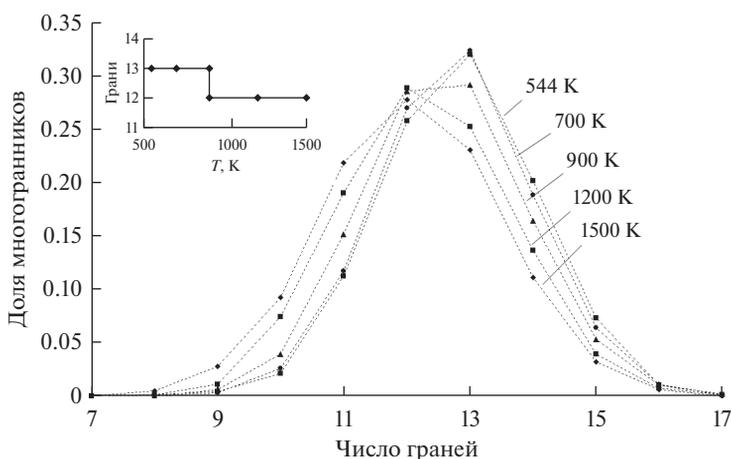


Рис. 5. N -распределения для жидкого висмута для разных температур. На вставке показана зависимость от температуры количества граней МВ, имеющих наибольшую долю.

изменение положения максимумов при увеличении температуры для висмута претерпевает немонотонное изменение в интервале температур 600–850 К, после чего наблюдается почти линейная зависимость. Полученные особенности коррелируют с данными на рис. 2 и 3 и подтверждают предположение о том, что в этом интервале температуры наблюдается изменение структурных параметров в жидком висмуте.

В частности, немонотонное изменение среднего расстояния между ближайшими соседями может быть обусловлено изменением сил межатомного взаимодействия, что также может отразиться на температурной зависимости свойств, например, скорости звука [11].

На рис. 5 представлено N -распределение по числу граней МВ для разных температур. В целом, основную долю составляют МВ с числом граней от 10 до 15, при этом с ростом температуры число МВ с большим числом граней уменьшается, и наоборот, число МВ с малым количеством граней увеличивается. Это говорит об уменьшении плотности упаковки при повышении температуры. Видно, что максимальную долю имеют многогранники с 12 и 13 гранями, причем для низких температур больше три-

надцатигранников, а для высоких – двенадцатигранников, при этом для температур вблизи 900 К в равной степени характерно наличие 12- и 13-гранных многогранников (см. вставку на рис. 5).

Если рассмотреть зависимость доли 12- и 13-гранников, приведенных на рис. 5, от температуры, то видно, что она также окажется немонотонной и имеет особенности, что также может приводить к аномалиям на температурной зависимости свойств.

При исследовании распределения по числу углов МВ, а также метрических характеристик (E , S , C и V -распределений) каких-либо серьезных изменений в температурных зависимостях не обнаружено.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Детальный анализ структуры ближнего порядка методом многогранников Вороного показал, что жидкий висмут имеет сложную структуру, которая сохраняется вплоть до точки кипения. Так G -распределение свидетельствует о наличии двух выделенных расстояний вблизи 3.4 и 4.3 Å в жидком Вi, при этом с ростом температуры высота первого пика уменьшается, а второй сильно размывается и не имеет четкого максимума. Зависимость от температуры положения максимумов пиков имеет особенности на температурной зависимости в области примерно на 150 К выше точки плавления.

Другие характеристики также показывают, что при перегреве примерно на 150 К выше точки плавления происходит изменение в структуре ближнего порядка жидкого висмута, а именно резко увеличивается число многогранников с пятиугольными гранями, что свидетельствует о переходе к более разупорядоченной структуре. Такая тенденция наблюдается до температуры 900 К, после чего резкое изменение доли МВ с пятиугольными гранями прекращается и далее происходит лишь незначительное изменение. Данные по изменению с температурой доли многогранников с разным числом граней также имеют немонотонный характер и указывают на то, что в данном интервале температур имеются структурные изменения.

На переход к более разупорядоченной структуре после 900 К указывает то, что при этой температуре равновероятно образование многогранников как с 12, так и с 13 гранями, при этом при более низких температурах преобладают 13-гранники, а при высоких более симметричные 12-гранники (искаженные додекаэдры). По-видимому, после плавления имеются остатки ковалентных образований, которые при сильном перегреве окончательно распадаются и вероятность их образования практически нулевая.

В целом результаты позволяют сделать заключение, что в жидком Вi при небольших перегревах происходит плавная перестройка структуры ближнего порядка, которая и отражается на поведении температурной зависимости свойств. Исследованные нами характеристики МВ изменяются незначительно по абсолютной величине. Поэтому, по-видимому, и аномалии на свойствах должны быть слабо выраженными, на что указывают приведенные ранее экспериментальные данные.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00370А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Caspi E.N., Greenberg Y., Yahel E. et al. What is the structure of liquid Bismuth? // J. Physics: Conference Series. 2012. № 340. P. 1–9.
2. Попель С.И., Спиридонов М.А., Жукова Л.А. Атомное упорядочение в расплавленных и аморфных металлах / Екатеринбург: УГТУ, 1997.
3. Mistonov A.A., Chumakov A.P., Ermakov R.P. et al. Electronic structure studies of bismuth compounds using high energy resolution X-ray spectroscopy and ab initio calculations // Journal of Alloys and Compounds. 2018. 753. P. 646–654.

4. Cheng L., Liu H.J., Zhang J. et al. Effects of topological edge states on the thermoelectric properties of Bi nanoribbons // *Physics Letters A*. 2017. **381**. P. 3167–3172.
5. Li X.-F., Zu F.-Q., Liu L.-J. et al. Hump phenomenon on resistivity–temperature curve in liquid Bi, Sb and their alloys // *Physics and Chemistry of Liquids: An International Journal*. 2007. **45**. № 5. P. 531–539.
6. Ofitserov A.V., Edelman V.S. STS study of spectrum of surface electronic states in bismuth // *Physica B*. 2003. **329–333**. P. 1094–1095.
7. Sani L., Bove L.E., Petrillo C., Sacchetti F. High frequency dynamics of liquid bismuth // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**. P. 3139–3144.
8. Гельчинский Б.Р., Мирзоев А.А., Воронцов А.Г. Вычислительные методы микроскопической теории металлических расплавов и нанокластеров / М. ФИЗМАТЛИТ, 2011.
9. Oshima Y., Takayanagi K., Hirayama H. Structural anomaly of fine bismuth particles observed by ultra high-vacuum TEM // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1997. **40**. P. 534–538.
10. Greenberg Y., Yahel E., Caspi E.N. et al. Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth // *Europhysics Letters*. 2009. **86**. P. 36004.
11. Borisenko A.V., Yagodin D.A., Filippov V.V. et al. // *Rus. Metallurgy*. 2012. № 8. P. 659–666.
12. Юрьев А.А., Гельчинский Б.Р., Ватолин Н.А. Первопринципное молекулярно-динамическое моделирование особенностей температурной зависимости некоторых свойств жидкого висмута // *ДАН*. 2018. **479**. № 1. С. 21–24.
13. Medvedev N.N. The algorithm for three-dimensional Voronoi polyhedra // *J. Compt. Phys*. 1986. **67**. № 1. P. 223–229.
14. Гельчинский Б.Р., Анчарова Л.П., Анчаров А.И., Шатманов Т.Ш. Некоторые экспериментальные и численные методы исследования структуры ближнего порядка. Фрунзе: Илим, 1987.
15. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedral method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte Carlo modeling // *J. Non-Crystalline Solids* 1999. **250–252**. P. 40–44.
16. Smolin N.P., Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Dyuldina E.V. The analysis of the short-range-order atomic structure of liquid metals by the Voronoi polyhedron method and a check of the adequacy of the results gained by the RMC method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. **312–314**. P. 90–94.
17. Сетевая База данных по свойствам металлов: <http://metalldb.uran.ru>.

INVESTIGATION OF SHORT-RANGE ORDER STRUCTURE OF BISMUTH MELT BY THE VORONOI POLYHEDRA METHOD BASED ON FIRST-PRINCIPLE MOLECULAR DYNAMICS DATA

B. R. Gelchinski¹, A. A. Yuryev¹, E. M. Zhilina¹, K. V. Beltyukova¹

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, 620016 Russia*

Liquid Bi is a promising object for investigation due to the experimentally found features on the temperature dependence of properties, the nature of which is still debatable. Earlier, using the method of the first-principle Molecular Dynamics (FPMD) we calculated the temperature dependence of some properties of liquid Bi that demonstrated the nonmonotonic behavior. Atomic coordinates obtained by the FPMD method were used in this paper for further study of the structural features by the Voronoi Polyhedrons (VP) method. These polyhedrons, constructed in such a way that they fill the space within the disordered structure without gaps or overlaps, are fundamental geometric figures that allow the analysis of atomic structure in terms of precise topological and metric characteristics. The following characteristics are calculated: distribution by distances to the nearest neighbors, distribution by the number of VP faces, distribution by the number of pentagonal faces, etc. The analysis of the obtained VP characteristics allowed us to trace the tendency of the Bi melt structure variation at temperatures above the melting point and to reveal deviations from monotonic behavior on temperature dependences. In particular, it is interesting to observe the nonmonotonic behavior for the number of polyhedra with pentagonal faces, which increases sharply when overheated by about 150 K above the melting point. In general, the results allow us to conclude that in liquid Bi with small overheats takes place a smooth rearrangement

of the short-range order structure, which is reflected in the behavior of the temperature dependence of the properties.

Keywords: disordered systems, metals and alloys, energy storage materials, atomic scale structure, computer simulations, molecular dynamics simulations

REFERENCES

1. Caspi E.N., Greenberg Y., Yahel E. et al. What is the structure of liquid Bismuth? // *J. Physics: Conference Series*. 2012. № 340. P. 1–9.
2. Popel' C.I., Spiridonov M.A., Zhukova L.A. Atomnoe uporyadochenie v rasplavlennyh i amorfnyy metallah. [Atomic ordering in molten and amorphous metals] Ekaterinburg: UGTU, 1997. [In Russian].
3. Mistonov A.A., Chumakov A.P., Ermakov R.P. et al. Electronic structure studies of bismuth compounds using high energy resolution X-ray spectroscopy and ab initio calculations // *J. Alloys and Compounds*. 2018. **753**. P. 646–654.
4. Cheng L., Liu H.J., Zhang J. et al. Effects of topological edge states on the thermoelectric properties of Bi nanoribbons // *Physics Letters A*. 2017. **381**. P. 3167–3172.
5. Li X.-F., Zu F.-Q., Liu L.-J. et al. Hump phenomenon on resistivity–temperature curve in liquid Bi, Sb and their alloys // *Physics and Chemistry of Liquids: An International J.* 2007. **45**. № 5. P. 531–539.
6. Ofitserov A.V., Edelman V.S. STS study of spectrum of surface electronic states in bismuth // *Physica B*. 2003. **329–333**. P. 1094–1095.
7. Sani L., Bove L.E., Petrillo C., Sacchetti F. High frequency dynamics of liquid bismuth // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. **353**. P. 3139–3144.
8. Gel'chinskij B.R., Mirzoev A.A., Voroncov A.G. Vychislitel'nye metody mikroskopicheskoy teorii metallicheskih rasplavov i nanoklasteroev [Computational methods of the microscopic theory of metal melts and nanoclusters]. M. FIZMATLIT, 2011. [In Russian].
9. Oshima Y., Takayanagi K., Hirayama H. Structural anomaly of fine bismuth particles observed by ultra high-vacuum TEM // *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*. 1997. **40**. P. 534–538.
10. Greenberg Y., Yahel E., Caspi E. N. et al. Evidence for a temperature-driven structural transformation in liquid bismuth // *Europhysics Letters*. 2009. **86**. P. 36004.
11. Borisenko A.V., Yagodin D.A., Filippov V.V. et al. // *Rus. Metallurgy*. 2012. № 8. P. 659–666.
12. Yur'ev A.A., Gel'chinskij B.R., Vatolin N.A. Pervoprincipnoe moleulyarno-dinamicheskoe modelirovanie osobennostej temperaturnoj zavisimosti nekotoryh svojstv zhidkogo vismuta [First-principle molecular dynamics modeling of the features of the temperature dependence of some properties of liquid bismuth] // *DAN*. 2018. **479**. № 1. P. 21–24. [In Russian].
13. Medvedev N.N. The algorithm for three-dimensional Voronoi polyhedra // *J. Compt. Phys.* 1986. **67**. № 1. P. 223–229.
14. Gel'chinskij B.R., Ancharova L.P., Ancharov A.I., Shatmanov T.Sh. Nekotorye eksperimental'nye i chislennyye metody issledovaniya struktury blizhnego poryadka [Some experimental and numerical methods for studying the short-range order structure]. Frunze: Ilim, 1987. [In Russian].
15. Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Belaschenko D.K., Winter R. Use of the Voronoi polyhedral method for analyzing short-range-order of liquid cesium and its reproducibility in reverse Monte Carlo modeling // *J. Non-Crystalline Solids* 1999. **250–252**. P. 40–44.
16. Smolin N.P., Gelchinski B.R., Mirzoev A.A., Dyuldina E.V. The analysis of the short-range-order atomic structure of liquid metals by the Voronoi polyhedron method and a check of the adequacy of the results gained by the RMC method // *J. Non-Crystalline Solids*. 2002. **312–314**. P. 90–94.
17. WEB Data Base of Metals Properties: <http://metalldb.uran.ru>.

УДК 541.135

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СУБМИКРО- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ
КАРБИДА МОЛИБДЕНА ИЗ КАРБОНАТНО-МОЛИБДАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

© 2021 г. Х. Б. Кушхов^{а, *}, Р. Х. Карацуква^а, М. Н. Лигидова^а, А. А. Хотов^а,
Ж. З. Али^а, З. А. Жаникаева^а, М. Х. Маржохова^а

^аФБГОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»,
Нальчик, Россия

*e-mail: hasbikushchov@yahoo.com

Поступила в редакцию 12.10.2020 г.

После доработки 26.10.2020 г.

Принята к публикации 11.11.2020 г.

Установлены закономерности совместного электровыделения углерода и молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов в диапазоне температур 1023–1123 К. Показано, что в карбонатно-молибдатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы (K^+ и Na^+), карбонат- и молибдат-ионы не участвуют в процессах катодного восстановления вплоть до потенциалов выделения щелочных металлов. В расплавленной системе $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3-Li_2MoO_4$, содержащей катион Li^+ , за счет кислотно-основных взаимодействий и последующего образования катионизированных комплексов $Li_xMoO_4^{(x-2)}$ и $Li_xCO_3^{(x-2)}$ происходит их электровосстановление до металлического молибдена и углерода на катоде, а последующее их взаимодействие на атомарном уровне – к образованию карбида молибдена. Основываясь на результатах электрохимической диагностики методом вольтамперометрии, проведено электроосаждение карбида молибдена в широком интервале температур 1023–1073 К, плотности тока 0.5–3.0 А/см², в зависимости от состава электролита. Установлено, что с повышением температуры содержание фаз примеси (МоС и С) уменьшается, и при 1173 К эти фазы в продукте не обнаруживаются. Исследован элементный и гранулометрический состав, морфология и микроструктура частиц порошка карбида молибдена. Результаты этих исследований свидетельствуют, что размер частиц порошка карбида молибдена, полученного методом электрохимического синтеза, находится в субмикро- и микродиапазоне.

Ключевые слова: расплавы карбонатов щелочных металлов, электросинтез, электровосстановление, карбид молибдена, кислотно-основные взаимодействия

DOI: 10.31857/S0235010621020055

ВВЕДЕНИЕ

Ранее в работах [1–5] были разработаны физико-химические основы высокотемпературного электрохимического синтеза высокодисперсных (нано-, субмикро-, микродисперсных) порошков карбида молибдена и вольфрама в хлоридно-оксидных расплавах под избыточным давлением диоксида углерода (в качестве источника углерода) и в кислородсодержащих (вольфраматно-молибдатно-карбонатных) расплавах. Вследствие низкой растворимости CO_2 в хлоридно-оксидных, смешанных галогенидно-кислородсодержащих расплавах [6–8] данный способ позволяет осуществлять процесс синтеза при сравнительно низкой плотности тока (оптимальное значение

0.1 А/см²). Вольфраматно-молибдатно-карбонатные расплавы позволяют реализовать более чем на порядок высокие скорости процесса (до 3.0 А/см²). Однако эти расплавленные электролиты (N₂WO₄–Li₂MoO₄–Li₂CO₃) содержат до 85 мол. % дорогостоящего вольфрамата натрия, на фоне которого происходит совместное электровыделение молибдена и углерода на катоде, а также последующее взаимодействие на атомарном уровне с образованием высокодисперсных порошков карбида молибдена.

Электрохимические процессы в расплавах карбонатов щелочных металлов в атмосфере воздуха и диоксида углерода под избыточным давлением изучены нами в работе [9]. Эти исследования показали, что в эвтектическом расплаве K₂CO₃–Na₂CO₃ карбонат-ион устойчив и не проявляет электрохимическую активность в катодной области до потенциалов разряда катионов щелочных металлов. Добавление карбоната лития, содержащего катион с большей поляризующей силой в расплав K₂CO₃–Na₂CO₃ смещает кислотно-основное равновесие в сторону образования CO₂ и влияет на электрохимическое поведение карбонатных расплавов, приводя к появлению катодной волны восстановления CO₂ до элементарного углерода.

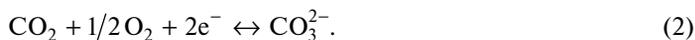
С целью упрощения и удешевления процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена нами в настоящей работе изучена возможность осуществления совместного электровосстановления молибдат- и карбонат-ионов на фоне эквимольного расплава смеси карбонатов калия и натрия, и реализация с использованием этих расплавленных систем процесса электрохимического синтеза высокодисперсных порошков карбида молибдена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для решения поставленных задач нами использованы метод циклической вольтамперометрии, гальвано- и потенциостатический электролиз. Вольтамперные исследования и электролиз проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке из коррозионностойкой нержавеющей стали, которая позволяла проводить измерения при температурах до 1173 К. Измерения потенциалов проводили относительно кислородно-карбонатного электрода сравнения (золото). На этом электроде в воздушной атмосфере при температурах ниже температуры термической устойчивости карбонатного расплава устанавливается равновесие:



При температурах выше термического разложения расплава смеси карбонатов щелочных металлов функция электрода может изменяться, и он работает как кислородно-карбонатный электрод.



Обратимость такого электрода в карбонатных расплавах обоснована в работах [10–12]. В качестве рабочих электродов использовали электроды из золота 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 фонового электролита, с целью снижения температуры была выбрана эквимольная смесь K₂CO₃–Na₂CO₃. Для ее приготовления использовали химически чистые карбонаты калия и натрия. В работе также были использованы химически чистые карбонат лития, молибдаты натрия и лития. Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном шкафу при температуре 473 К в течение 5 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 4 ч при температуре 673°C. Все реактивы хранили в сухом перчаточном боксе LabStar (Германия). Для поддержания необходимого режима рабочей температуры 973–1173 К применяли печь сопротивления шахтного ти-

па, в качестве нагревательных элементов которой использовали силитовые стержни. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН-ТРМ-1, использовалась хромель-алюмелевая термопара (точность поддержания температуры ± 1 К). Для получения вольтамперных зависимостей использовали электрохимический комплекс Autolab Nova 2013 (Голландия), согласованного с компьютерной системой управления. В качестве источника питания для проведения электролиза применяли источник тока БП-5А.

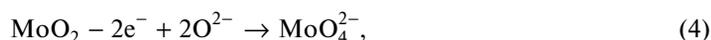
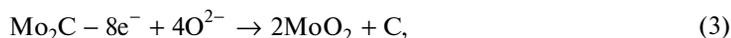
Для определения фазового, элементного, гранулометрического состава, микроструктуры катодных осадков использовали рентгеновские дифрактометры D2 Phaser (Германия), XRD-7000 фирмы Shimadzu (Япония), рентгенофлуорисцентный спектрометр Спектроскон МАКС GV (Россия), лазерный анализатор размера частиц Fritsch Analisette-22 Nano Tech plus (Германия), сканирующий электронный микроскоп Vega 3 LMN (Чехия) с системой для рентгеновского микроанализа X-Max (Великобритания).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены циклические вольтамперограммы расплава эквимольной смеси $K_2CO_3-Na_2CO_3$, содержащей 3.0 мол. % Li_2CO_3 и 5.0 мол. % Li_2MoO_4 , на золотом электроде относительно кислородного электрода сравнения при температуре 1023 К. На катодной ветви при потенциалах отрицательнее -1.5 В (до потенциалов выделения щелочных металлов) наблюдается растянутая по оси потенциалов волна восстановления А. Если поляризация катода проводилась до -2.0 В, то на анодной ветви при потенциалах положительнее -1.15 В наблюдается три волны окисления продукта катодного процесса. Если поляризацию катода проводить до -2.2 В и более, то в катодной ветви до потенциала выделения щелочного металла изменений в характере катодной ветви не наблюдается. Напротив, в этих условиях, все волны на анодной ветви практически сливаются в одну растянутую по оси потенциалов. При этом волна Б практически остается постоянной по высоте, волна В увеличивается по высоте, а волна Г уменьшается. При повышении концентрации молибдата лития до 10.0 мол. % на вольтамперной кривой в катодном цикле наблюдается тенденция к раздвоению катодной волны А, а на анодной ветви характер вольтамперной зависимости сохраняется с той лишь разницей, что все волны смещены на 150–200 мВ в положительную область потенциалов. Это смещение волн, по-видимому, вызвано увеличением концентрации молибдата в расплаве и изменением потенциала электрода сравнения с повышением концентрации молибдата натрия в расплаве.

Рентгенофазовый анализ продукта потенциостатического электролиза при потенциалах $-1.75...-2.2$ В (область потенциалов волны А) показал, что катодный осадок состоит из фазы карбида молибдена Mo_2C с примесями фазы свободного углерода.

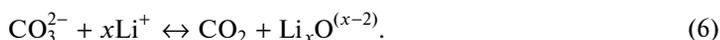
Волны Б и В на анодной ветви мы связываем с растворением фазы карбида молибдена и образованием молибдат-иона соответственно по реакциям:



а в расплаве происходит окисление углерода до карбонат-иона



Оксид-ион в карбонатном расплаве, содержащем катион Li^+ , образуется в результате Люксо-Флуодовских (кислотно-основных) равновесий



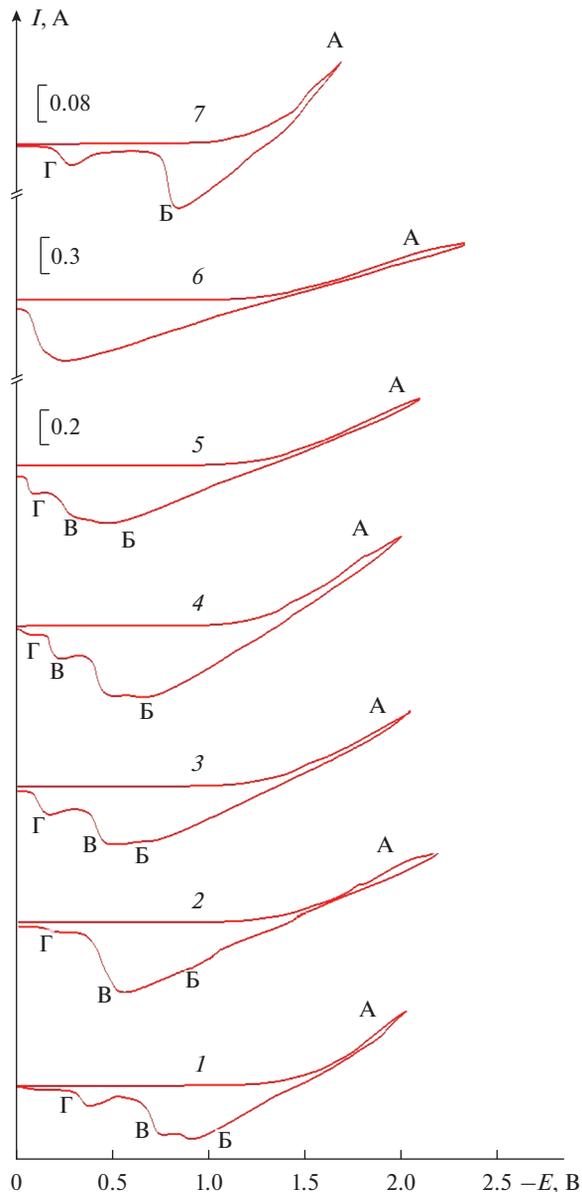
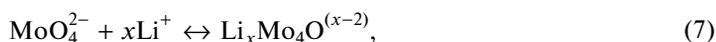


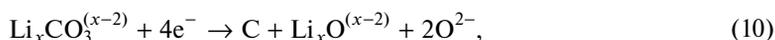
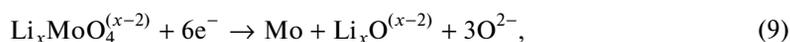
Рис. 1. Циклические вольтамперограммы эквимольного расплава $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, содержащего Li_2MoO_4 и Li_2CO_3 , $C_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = 3.0$ мол. %; $C_{\text{Li}_2\text{MoO}_4}$, мол. %: 1.2–5.0; (3–7) – 10.0. Катод – Au. Электрод сравнения – кислородный. $T = 1023$ К. Потенциал возврата, В: –1.6 (5 кривая); –2.0 (1, 3 кривые); –2.1 (4 кривая); –2.2 (2, 5 кривые); –2.5 (6 кривая).

При электролизе расплава смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4$, не содержащем карбонат лития, при температуре 1023 К карбид молибдена на катоде не выделяется. Электроосаждение карбида молибдена в расплавленной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--}$

$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$ можно объяснить на основе принципа катионного (кислотно-основного) катализа, определяющего процессы электровосстановления жестких оксион-ионов в ионных расплавах [13, 14]. В расплавленной системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--Li}_2\text{CO}_3$ катион лития Li^+ , вступая в кислотно-основное взаимодействие с молибдат- и карбонат-ионом, образует катионизированные частицы $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ и $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$ с более низкими значениями энергетических барьеров восстановления по реакциям:



Комплексные ионы $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ и $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$ являются более электрофильными частицами, чем ионы MoO_4^{2-} и CO_3^{2-} , и восстанавливаются с образованием металлического молибдена и углерода на катоде, а в результате последующего их взаимодействия на атомарном уровне образуются нано-, субмикроскопические и микродисперсные порошки карбида молибдена.



Именно этим процессам соответствует наблюдаемая на вольтамперной кривой, растянутая по оси потенциалов волна А на рис. 1.

Таким образом, в карбонатном расплаве, содержащем слабополяризующие катионы (K^+ и Na^+), карбонат- и молибдат-ионы в катодной области не проявляют электрохимическую активность до потенциалов выделения щелочных металлов. Поэтому в этих расплавленных системах электрохимический синтез карбида молибдена не удастся реализовать при температуре 1023 К. В расплавленной системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$ (5.0–10.0 мол. %)– Li_2CO_3 (30 мол. %), содержащей катион лития Li^+ за счет кислотно-основных взаимодействий и образования катионизированных комплексов $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ и $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$ происходит их электровосстановление с выделением металлического молибдена и углерода, при этом электросинтез карбида молибдена становится возможным.

Принимая во внимание результаты вольтамперометрических измерений, нами было проведено электроосаждение карбида молибдена в диапазоне температур 1023–1073 К в гальваностатическом режиме в широком интервале плотностей тока 0.5–3.0 А/см². Для этой цели в качестве катода использовали никелевый прутки диаметром 3.0 мм, площадью 2.0–4.0 см², а в качестве анода – графитовый тигель марки МПГ-7. Электролиз осуществляли в расплавленной эквимольной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$, содержащей Li_2MoO_4 1.0–15.0 и Li_2CO_3 – 1.0–5.0 мол. %. Продолжительность электролиза 60 мин. В процессе электролиза катодный осадок осаждается на никелевом электроде в виде карбидно-солевой “груши” (рис. 2), его отмывали от электролита в кипящей дистиллированной воде, центрифугировали, высушивали в сушильном шкафу при температуре 423 К и взвешивали.

В табл. 1 представлены состав электролизной ванны, условия проведения электролиза (плотность тока, температура), фазовый состав катодного продукта. На рентгенограммах катодных осадков (рис. 3–7) при различных температурах и плотностях тока,



Рис. 2. Внешний вид карбидно-солевой “груши”, полученной электролизом расплава $45\text{K}_2\text{CO}_3\text{--}45\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}1\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1023$ К. Плотность тока – 2.0 A/cm^2 .

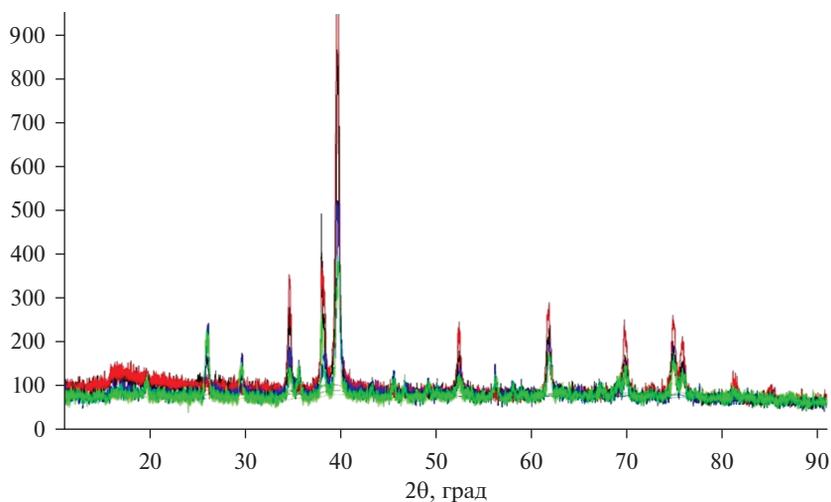


Рис. 3 Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $45\text{K}_2\text{CO}_3\text{--}45\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}1\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1023$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0, синяя – 2.0; зеленая – 3.0.

составе рабочего электролита присутствуют в основном характеристические линии фаз полукарбида молибдена Mo_2C , следы фазы карбида молибдена MoC и графита.

Из экспериментальных результатов, представленных в табл. 1 и на рис. 3–7, можно сделать заключение, что в широком интервале плотности тока ($0.5\text{--}3.0$) A/cm^2 , темпе-

Таблица 1. Зависимость фазового состава катодного осадка и напряжения на ванне от состава электролита, плотности тока и температуры

	Состав электролита, мол. %	<i>T</i> , К	<i>i</i> , А/см ²	<i>U</i> , В	Фазовый состав катодного осадка
1.	K ₂ CO ₃ – 45.0	1023	0.5	1.7–1.8	Mo ₂ C + следы С
	Na ₂ CO ₃ – 45.0		1.0	1.8–1.95	Mo ₂ C + следы MoC ₄ + С
	Li ₂ CO ₃ – 1.0		2.0	2.0–2.1	Mo ₂ C + следы MoC + С
	Li ₂ MoO ₄ – 9.0		3.0	2.2–2.4	Mo ₂ C + графит С
2.	K ₂ CO ₃ – 44.0	1023	0.5	1.6–1.7	Mo ₂ C + следы С
	Na ₂ CO ₃ – 44.0		1.0	1.9–2.0	Mo ₂ C + следы С
	Li ₂ CO ₃ – 2.2		2.0	2.2–2.4	Mo ₂ C + следы С
	Li ₂ MoO ₄ – 9.8		3.0	3.0–3.1	Mo ₂ C + следы MoC + С
3.	K ₂ CO ₃ – 44.0	1073	0.5	1.0–1.2	Mo ₂ C + следы MoC + С
	Na ₂ CO ₃ – 44.0		1.0	1.7–1.8	Mo ₂ C + следы MoC + С
	Li ₂ CO ₃ – 2.2		2.0	1.8–2.0	Mo ₂ C + следы MoC + С
	Li ₂ MoO ₄ – 9.8		3.0	2.1–2.3	Mo ₂ C + следы MoC + С
4.	K ₂ CO ₃ – 41.5	1073	0.5	1.0–1.0	Mo ₂ C + следы С
	Na ₂ CO ₃ – 41.5		1.0	1.3–1.4	Mo ₂ C + следы С
	Li ₂ CO ₃ – 2.0		2.0	1.5–1.7	Mo ₂ C + следы С
	Li ₂ MoO ₄ – 15.0		3.0	2.1–2.3	Mo ₂ C + следы MoC + С
5.	K ₂ CO ₃ – 43.0	1173	0.5	0.8–0.9	Mo ₂ C + следы С
	Na ₂ CO ₃ – 43.0		1.0	0.9–1.0	Mo ₂ C + следы С
	Li ₂ CO ₃ – 4.5		2.0	1.0–1.2	Mo ₂ C + следы С
	Li ₂ MoO ₄ – 9.5		3.0	1.3–1.5	Mo ₂ C + следы С

ратуры 1023–1173 К, составе электролизной ванны продукт электролиза представляет собой полукарбид молибдена Mo₂C, содержащий следы фаз свободного углерода (графита) и фазы карбида молибдена MoC. При увеличении температуры электролиза от 1023 до 1173 К содержание фазы свободного углерода уменьшается и на рентгенограмме (рис. 7) характеристические линии свободного углерода отсутствуют. Фаза MoC при температуре 1173 К в катодном осадке также практически не обнаруживается.

После того, как были определены фазы, входящие в состав образцов, по полученным исходным дифрактограммам было проведено оценочное уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда. В этом случае никакой другой предварительной обработки дифрактограмм, кроме определения фона, не производилось. Поиском по базе PDF-4+ обнаружена фаза Mo₂C (PDF № 04-003-2258), орторомбическая решетка, пр. группа Pbcn. По результатам уточнения Ритвельда помимо параметров решетки были также получены оценочные значения размера кристаллитов и микронапря-

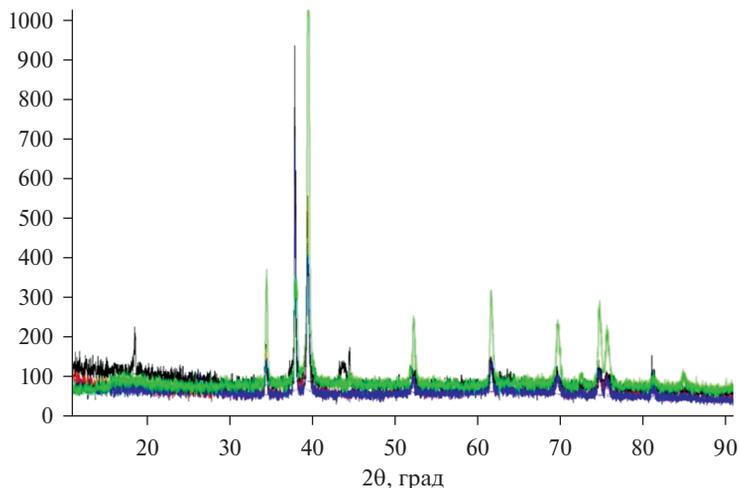


Рис. 4. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $45\text{K}_2\text{CO}_3-45\text{Na}_2\text{CO}_3-1\text{Li}_2\text{CO}_3-9\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1023$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0, синяя – 2.0; зеленая – 3.0.

жений. Кроме того, размер кристаллитов был также оценен путем расчета по формуле Дебая–Шеррера, по одному рефлексу 69.46° (плоскость (321)), в качестве инструментальной полуширины была взята полуширина пика 69.13° стандарта Si (табл. 2).

Проведены также исследования гранулометрического состава синтезированных порошков карбида молибдена. Размер частиц порошка определяли с помощью лазерного анализатора Frisch Analyzette-22 Nanotech. Результаты представлены на рис. 8. Эти измерения показывают бимодальное распределение размера частиц в синтезированном порошке карбида молибдена. С увеличением плотности тока с 1.0 до $3.0 \text{ A}/\text{cm}^2$ доля частиц размером меньше 1.0 мкм в порошке карбида молибдена существенно возрастает.

Таблица 2. Уточненные значения параметров решетки, а также значения R-факторов (факторов расходимости) уточнений

Параметры решетки				Объем ячейки $V, \text{Å}^3$	Оценочный размер зерен, нм	Оценочный размер кристаллитов по формуле Дебая–Шеррера (рефлекс 69.46° (321)), нм	Оценочный размер микронапряжений, %	R_p	R_{wp}	Goodness-of-Fit
$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha = \beta = \gamma$							
4.736(2)	6.029(9)	5.208(2)	90°	148.73	84	90	0.036	7.62	10.59	17.69

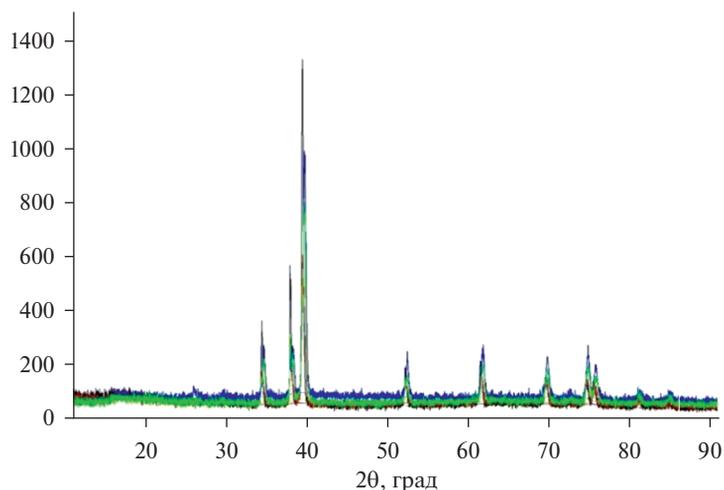


Рис. 5. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $44\text{K}_2\text{CO}_3-44\text{Na}_2\text{CO}_3-2.2\text{Li}_2\text{CO}_3-9.8\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1073$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0, синяя – 2.0; зеленая – 3.0.

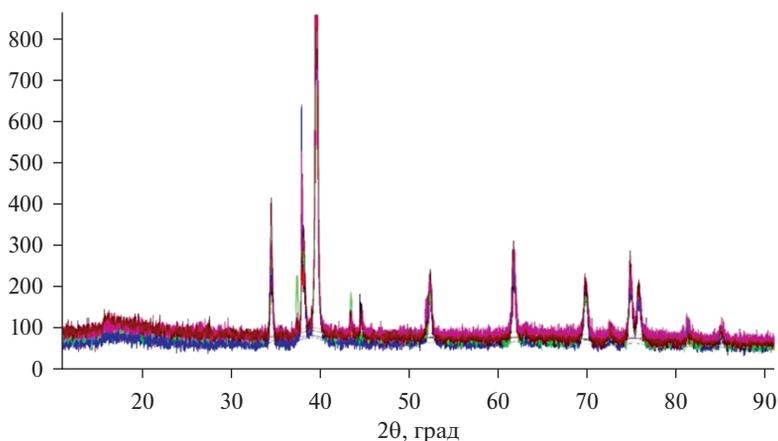


Рис. 6. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $41.5\text{K}_2\text{CO}_3-41.5\text{Na}_2\text{CO}_3-2.0\text{Li}_2\text{CO}_3-15\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1073$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; остальные – 1.0.

Исследована морфология и микроструктура частиц порошка, проведен элементный анализ (рис. 9), получена цветная карта распределения элементов в образце карбида молибдена (рис. 10). Результаты этих измерений также подтверждают возможность получения электролизом расплавленной смеси $\text{K}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{CO}_3$ субмикроскопических и микродисперсных порошков карбида молибдена.

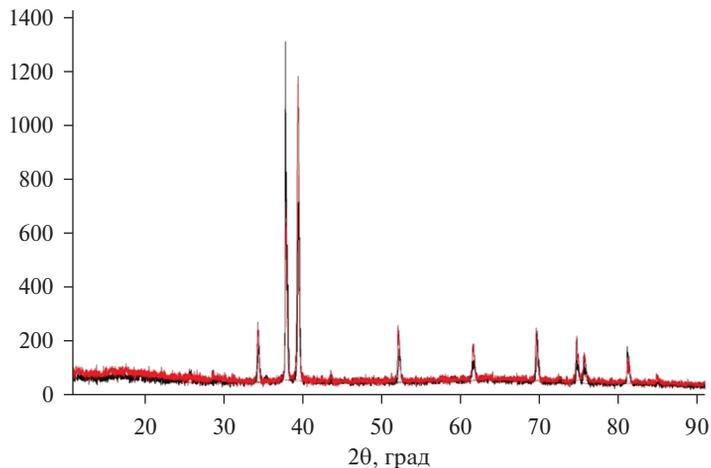


Рис. 7. Рентгенограмма порошка карбида молибдена полученного, электролизом расплава $43\text{K}_2\text{CO}_3$ – $43\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $4.5\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $9.5\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1173$ К. Плотность тока, A/cm^2 : черная линия – 0.5; красная линия – 1.0.

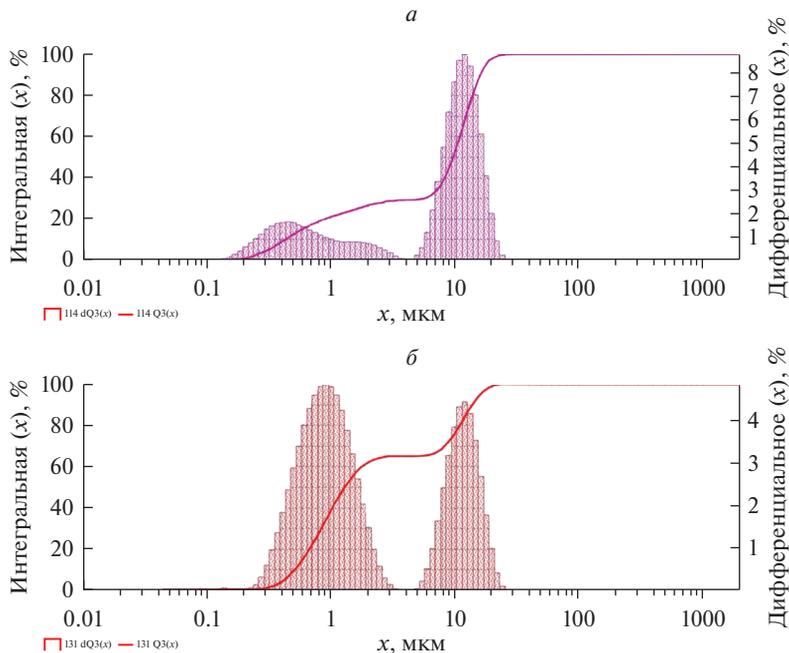


Рис. 8. Распределение по размерам частиц порошка карбида молибдена, полученного электролизом расплава $44\text{K}_2\text{CO}_3$ – $44\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $2.2\text{Li}_2\text{CO}_3$ – $9.8\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1073$ К. Плотность тока, A/cm^2 : а – 1.0; б – 3.0.

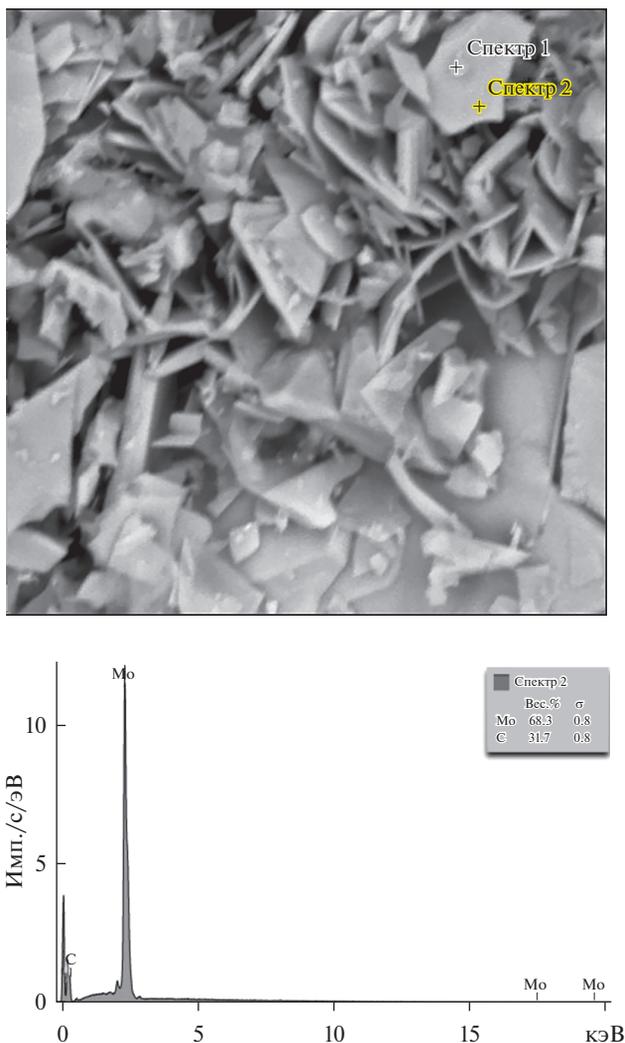


Рис. 9. (а) СЭМ фотографии и (б) результаты элементного анализа образца карбида молибдена, полученного электролизом расплава $43\text{K}_2\text{CO}_3\text{--}43\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--}4.5\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}9.5\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1173$ К. Плотность тока 1.0 A/cm^2 .

ВЫВОДЫ

1. Установлены закономерности совместного электровыделения углерода и молибдена из карбонатно-молибдатных расплавов в диапазоне температур 1023–1123 К. Показано, что в расплавленной системе $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$, содержащей катион Li^+ , за счет кислотно-основных взаимодействий и последующего образования катионизированных комплексов $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ и $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$ происходит их электровосстановление до металлического молибдена и углерода на катоде, а дальнейшее их взаимодействие на атомарном уровне приводит к образованию высокодисперсных порошков карбида молибдена.

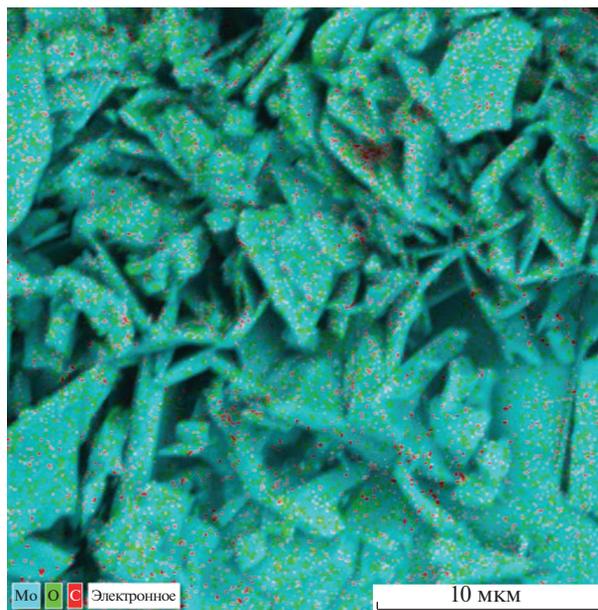


Рис. 10. Цветная карта распределения элементов в образце катодного осадка, полученного электролизом расплава $43\text{K}_2\text{CO}_3-43\text{Na}_2\text{CO}_3-4.5\text{Li}_2\text{CO}_3-9.5\text{Li}_2\text{MoO}_4$ (мол. %). $T = 1173$ К. Плотность тока 1.0 А/см².

2. Проведено электроосаждение карбида молибдена в интервале температур $1023-1073$ К, при плотностях тока $0.5-3.0$ А/см² и различном составе электролита. Установлено, что с повышением температуры содержание фаз примеси (MoC и C) уменьшается, и при 1173 К эти фазы в продукте не обнаруживаются.

3. Исследован элементный и гранулометрический состав, морфология и микроструктура частиц порошка карбида молибдена. Результаты этих исследований свидетельствуют, что размер частиц карбида молибдена, полученного методом электрохимического синтеза, находится в субмикрон- и микродиапазоне.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 19-03-00606.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // Журн. общей химии. 2004. **74**. № 8. С. 1233–1240.
2. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов IV–IV групп // Успехи химии. 1995. **64**. № 2. С. 133–140.
3. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Девяткин С.В., Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах // Теоретические основы химической технологии. 1997. **31**. № 3. С. 286–295.
4. Новоселова И.А., Малышев В.В., Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Высокотемпературный электрохимический синтез двух- и трехкомпонентных интерметаллических и тугоплавких соединений молибдена и вольфрама с кобальтом, никелем и углеродом // Журн. прикладной химии. 1997. **70**. № 8. С. 1282–1288.
5. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B., Shapoval V.J. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts // J. Applied Electrochemistry. 2002. P. 573–279.

6. 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.
7. Новожилов А.Л. Растворимость CO_2 в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Журн. неорганической химии. 1984. **20**. № 11. С. 2971–2973.
8. Ивановский Л.Е., Некрасов В.Н. Газы и ионные расплавы. М.: Наука, 1979.
9. Кушхов Х.Б., Лигидова М.Н., Али Ж.З., Хотов А.А., Тленкопачев М.Р., Карацукова Р.Х. Электрохимические процессы в расплавах карбонатов щелочных металлов под избыточным давлением диоксида углерода // Расплавы. 2020. № 4. С. 1–18.
10. Chery D., Albus V., Melendez-Cobillos A., Loiz V., Cossira M. Mechanistic approach of the electrochemical reduction of CO_2 into CO at a gold electrode in molten carbonates by cyclic voltammetry // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. **41**. № 41. P. 18 706–18 712.
11. Никитина Е.В., Кудяков В.Я., Малков В.Б., Плаксин С.В. Коррозионно-электрохимическое поведение никеля в расплаве карбонатов щелочных металлов в хлорсодержащей атмосфере // Расплавы. 2013. № 3. С. 44–50.
12. Кудяков В.Я., Жук В.И., Перин С.М., Малков В.Б. Коррозионное поведение сплава Х30Н45ЮТ и стали 20Х23Н18 в расплаве карбонатов лития и калия при анодной поляризации // Расплавы. 2011. № 5. С. 64–73.
13. Шаповал В.В., Кушхов Х.Б., Соловьев В.В. Катионный катализ электровосстановление карбонат-иона на фоне хлоридных расплавов // Укр. Хим. Журн. 1985. **51**. № 12. С. 1263–1266.
14. Кушхов Х.Б., Малышев В.В., Шаповал В.И., Исследование электровосстановления молибдат-иона в расплаве вольфрамата натрия, содержащем катионы натрия, лития, бария, магния и алюминия // Электрохимия. 1990. **26**. № 9. С. 1115–1119.

ELECTRODEPOSITION OF SUBMICRO- AND MICRODISPERSED MOLYBDENUM CARBIDE POWDERS FROM CARBONATE-MOLYBDATE MELTS

**Kh. B. Kushkhov¹, R. Kh. Karatsukova¹, M. N. Ligidova¹, A. A. Khotov¹,
J. Z. Ali¹, Z. A. Zhanikaeva¹, M. Kh. Marzhokhova¹**

¹*Kabardino-Balkarka State University named after Kh. M. Berbekova, Nalchik, Russia*

The regularities of joint electrowinning of carbon and molybdenum from carbonate-molybdate melts in the temperature range of 1023–1123 K have been established alkali metals. In the molten system $\text{K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{CO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4$, containing the Li^+ cation due to acid-base interactions and the formation of cationized complexes $\text{Li}_x\text{MoO}_4^{(x-2)}$ and $\text{Li}_x\text{CO}_3^{(x-2)}$, their electroreduction to metallic molybdenum and carbon at the cathode occurs, and the subsequent their interaction at the atomic level to the formation of molybdenum carbide. Based on the results of current-voltage measurements, we carried out the electrodeposition of molybdenum carbide in a wide temperature range of 1023–1073 K, current density 0.5–3.0 A/cm², and the composition of the electrolysis bath. It was found that with an increase in temperature, the content of impurity phases (MoC and C) decreases, and at 1173 K these phases are not detected in the product. The elemental and granulometric composition, morphology and microstructure of molybdenum carbide powder particles have been investigated. The results of these studies indicate that the particle size of the molybdenum carbide powder obtained by the method of electrochemical synthesis is in the submicro and micro ranges.

Keywords: melts of alkali metal carbonates, electrosynthesis, electroreduction, molybdenum carbide, acid-base interactions

REFERENCES

1. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts] // Zhurnal obshchey khimii. 2004. **74**. № 8. P. 1233–1240. [In Russian].
2. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov Kh.B. Sovremennyye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soedineniy perekhodnykh metallov IV–IV grupp

- [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of compounds of transition metals of IV–IV groups] // *Uspekhi khimii*. 1995. **64**. № 2. P. 133–140. [In Russian].
3. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B., Devyatkin S.V. Teoreticheskiye osnovy tekhnologiy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations of high-temperature electrochemical synthesis technologies in ionic melts] // *Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii*. 1997. **31**. № 3. P. 286–295. [In Russian].
 4. Novoselova I.A., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B. Vysokotemperaturnyy elektrokhimicheskyy sintez dvukh- i trekhkomponentnykh intermetallicheskikh i tugoplavkikh soyedineniy molibdena i vol'frama s kobal'tom, nikelom i uglerodom // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 1997. **70**. № 8. P. 1282–1288. [In Russian].
 5. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of IV-group metals in ionic melts // *J. Applied Electrochemistry*. 2002. P. 573–279.
 6. 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] // *Elektrokhiimiya*. 1987. **23**. № 7. P. 952–956. [In Russian].
 7. Novozhilov A.L. Rastvorimost' CO₂ v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Solubility of CO₂ in molten chlorides of alkali metals] // *Zhurnal neorganicheskoy khimii*. 1984. **20**. № 11. P. 2971–2973. [In Russian].
 8. Ivanovskiy L.Ye., Nekrasov V.N. Gazy i ionnyye rasplavy [Gases and ionic melts]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].
 9. Kushkhov Kh.B., Ligidova M.N., Ali Zh.Z., Khotov A.A., Tlenkopachev M.R., Karatsukova R.Kh. Elektrokhimicheskoye protsessy v rasplavakh karbonatov shchelochnykh metallov pod izbytochnym davleniyem dioksida ugleroda [Electrochemical processes in melts of alkali metal carbonates under excess pressure of carbon dioxide] // *Rasplavy*. 2020. № 4. P. 1–18. [In Russian].
 10. Chery D., Albus V., Melendez-Cobillos 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. **41**. № 41. P. 18706–18712.
 11. Nikitina Ye.V., Kudyakov V.Ya., Malkov V.B., Plaksin S.V. Korroziionno-elektrokhimicheskoye povedeniye nikelya v rasplave karbonatov shchelochnykh metallov v khlorosoderzhashchey atmosfere [Corrosion-electrochemical behavior of nickel in a melt of alkali metal carbonates in a chlorine-containing atmosphere] // *Rasplavy*. 2013. № 3. P. 44–50. [In Russian].
 12. Kudyakov V.Ya., Zhuk V.I., Perin S.M., Malkov V.B. Korroziionnoye povedeniye splava Kh₃₀N₄₅YuT i stali 20Kh₂₃N₁₈ v rasplave karbonatov litiya i kaliya pri anodnoy polarizatsii [Corrosion behavior of alloy Kh₃₀N₄₅YuT and steel 20Kh₂₃N₁₈ in a melt of lithium and potassium carbonates at anodic polarization] // *Rasplavy*. 2011. № 5. P. 64–73. [In Russian].
 13. Shapoval V.V., Kushkhov Kh.B., Solov'yev V.V. Kationnyy kataliz elektrovosstanovleniya karbonat-iona na fone khloridnykh rasplavov [Cationic catalysis of the carbonate ion electroreduction against the background of chloride melts] // *Ukr. Khim. Zhurn.* 1985. **51**. № 12. P. 1263–1266. [In Russian].
 14. Kushkhov Kh.B., Malyshev V.V., Shapoval V.I., Issledovaniye elektrovosstanovleniya molibdat-iona v rasplave vol'framata natriya, sodershashchem kationy natriya, litiya, bariya, magniya i alyuminiya [Investigation of the electroreduction of molybdate ion in a sodium tungstate melt containing sodium, lithium, barium, magnesium and aluminum cations] // *Elektrokhiimiya*. 1990. **26**. № 9. P. 1115–1119. [In Russian].