СОДЕРЖАНИЕ

Физико-химическое исследование возможности использования отходов дробеметной зачистки лигатур Al—V для получения функциональных материалов на основе алюминия	
М. Н. Бакланов, Д. А. Еселевич, В. Г. Шевченко	3
Сравнительный анализ характеристик мембранных аморфных, нано- и кристаллических сплавов	
В. А. Полухин, Н. И. Сидоров, Е. Д. Курбанова, Р. М. Белякова	12
Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl–KCl–CsCl	
О.Б. Павленко, Ю.А. Устинова, С.И. Жук, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков	49
Катодные процессы в расплаве KF–AlF ₃ –Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃	
А. А. Филатов, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков	61
Электронные спектры поглощения ионов Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов	
О. А. Тропин, В. А. Волкович	73
Синтез и свойства сплавов алюминия с переходными металлами V группы	
В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, С. А. Бибанаева, И. С. Медянкина, В. Т. Суриков, Н. А. Сабирзянов	82
Удаление элементов из расплава Fe–C (3 мас. %) в гелии при воздействии электрического поля	
А. В. Кайбичев, И. А. Кайбичев	90
Плотность расслаивающихся солевых расплавов в двухфазной области	
В. П. Степанов	99

Physical and chemical study of the possibility of using shot blasting waste Al–V ligatures for obtaining functional materials based on aluminum	
M. N. Baklanov, D. A. Eselevich, V. G. Shevchenko	3
Comparative analysis of characteristics of membrane amorphous, nano- and crystalline alloys V. A. Polukhin, N. I. Sidorov, E. D. Kurbanova, R. M. Belyakova	12
Electrodeposition of silicon from melts based on the low-melting system LiCl-KCl-CsCl O. B. Pavlenko, Y. A. Ustinova, S. I. Zhuk, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov	49
Cathode processes in the KF–AlF ₃ –Al ₂ O ₃ –B ₂ O ₃ melt A. A. Filatov, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov	61
Electronic absorption spectra of Yb(II) ions in fused alkali chlorides O. A. Tropin, V. A. Volkovich	73
Synthesis and properties of aluminum alloys with transition metals of group V	
V. M. Skachkov, L. A. Pasechnik, S. A. Bibanaeva, I. S. Medyankina, V. T. Surikov, N. A. Sabirzyanov	82
Removal of elements from melt Fe–C (3 wt %) in helium under exposure to an electric field <i>A. V. Kaibichev, I. A. Kaibichev</i>	90
Density of dissolving salt melts in the two-phase region	
V. P. Stepanov	99

УДК 546.62:669.094.3:548.73

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ДРОБЕМЕТНОЙ ЗАЧИСТКИ ЛИГАТУР АІ–V ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

© 2022 г. М. Н. Бакланов^а, Д. А. Еселевич^а, В. Г. Шевченко^{а, *}

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

> Поступила в редакцию 15.04.2021 г. После доработки 05.07.2021 г. Принята к публикации 11.08.2021 г.

В работе выполнена аттестация продуктов дробеметной зачистки (пыль дробеметная ПД) слитков лигатуры на основе системы Al–V. Исходя из полученных данных по фазовому и химическому анализу, морфологии и распределения по размерам продуктов зачистки, получены прессованные образцы смеси порошков алюминия и ПД. Осуществлен отжиг полученных образцов в среде аргона при температурах 750 и 1050°С, проведен электронномикроскопический и рентгеновский фазовый анализ. Установлено, что после отжига таблетки 95 мас. % Al + 5 мас. % ПД образец содержит в своем составе только металлические фазы: 49.9% Al; 31.9% Al₄₅V₇; 14.3% Al₃V и 3.9% Fe₄Al₁₃, что говорит о перспективности использования ПД для отработки режимов получения композиционных материалов на основе алюминиевой матрицы.

Ключевые слова: алюминий, лигатура Al–V, продукты зачистки слитков, прессование, спекание, металломатричный композит

DOI: 10.31857/S0235010622010029

введение

Алюминиевые сплавы и композиты на его основе широко применяются в различных областях машиностроения для изготовления деталей с повышенными эксплуатационными характеристиками. В основном сплавы Al-V используются в качестве лигатуры при производстве жаропрочных, износостойких, с высокой коррозионной стойкостью титановых сплавов. На АО "Уралредмет" освоено высокоэффективное промышленное производство лигатур для титановых сплавов, которые используются при изготовлении деталей авиакосмической промышленности, оборонной техники, судостроения и химического машиностроения [1, 2]. Лигатура ВнАл-65 (V = 60-65%, ост. Al) и ВнАл-1 (V = 70 - 75%, ост. Al), выпускаемая на данном предприятии, является основным продуктом для получения титанового сплава марки Ti-6Al-4V, широко применяющегося для биомедицинских целей в качестве имплантатов [3]. Сплавы системы Al-V имеют коммерческое применение в производстве изделий с высокими эксплуатационными характеристиками, металломатричных композитов в автомобилестроении и других областях техники [4-8]. Так в работе [7] получен композиционный сплав Al–Al₃V, где алюминий выступает в роли матрицы, а интерметаллид Al₃V – в роли армирующего компонента. Алюминиевые сплавы с добавлением V используют в производстве гидросамолетов и глиссеров ввиду высокой твердости, эластичности и устойчивости к влаге [9]. Известен алюминиевый деформируемый сплав 1201 с содержанием Al = 91-93%, V = 0.05-0.1%, остальное Cu, Mn, Zr.

Из приведенного анализа следует, что номенклатура сплавов и материалов, в которых используется Al и V, постоянно расширяется. Увеличивающиеся объемы производства сплавов Al–V приводят к накоплению на предприятиях и, в частности, на AO "Уралредмет", большого количества отходов, которые до настоящего времени не нашли применения.

Целью настоящей работы является разработка способов использования отходов производства лигатур на основе Al для получения композиционных и иных материалов с высокими функциональными свойствами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОДГОТОВКИ ОБРАЗЦОВ

Рентгенофазовый анализ проводили с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра STADI-P (STOE, Germany) в Cu $K\alpha_1$ -излучении с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 2009).

Морфологию поверхности порошков и синтезированных материалов изучали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390LA (Jeol, Япония) с энергодисперсионным рентгеновским анализатором (EDX).

Размер частиц определяли на лазерном анализаторе Horiba LA 950 (Horiba, Япония) методом рассеяния и детектирования отраженного/преломленного лазерного света.

Химический (элементный) анализ проводили методом атомной эмиссии на спектроанализаторе с индуктивно связанной плазмой ЈУ-48.

Для размола использовали планетарно-центробежную мельницу-активатор ГЕФЕСТ-2. В качестве материала футеровки барабанов, а также мелющих шаров диаметром 6 мм, использовали оксид циркония.

Прессование проводили на ручном гидравлическом прессе ПГД-400 с усилием 7 т (давление 180 бар) в пресс-форме диаметром 10 мм.

Спекание проводили в лабораторной вакуумной печи под вакуумом 10⁻⁶ мм рт. ст. В качестве инертного газа использовали аргон высокой чистоты марки ВЧ.

МАТЕРИАЛЫ И ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Лигатуры системы Al–V получают внепечной плавкой методом алюмотермического восстановления оксидов V_2O_5 и V_2O_3 в керамических тиглях, футерованных алюмотермическим шлаком. Основная составляющая шлака – Al₂O₃ с размером частиц менее 6 мм. Масса получаемого слитка составляет 800 кг. В процессе подготовки шихты используют порошки алюминия марки AПЖ и ПАЖ с размером частиц не более 2–2.5 мм и содержанием активного алюминия 96%. По данным [10] лигатура представляет собой интерметаллид V₃Al, которого нет на равновесной диаграмме состояния системы V–Al [11], что авторы объясняют присутствием кремния в количестве до 0.5 мас. %, стабилизирующего V₃Al. Для удаления с поверхности слитка шлаковых включений и оксидных пленок используется автоматизированная зачистка в дробеметной установке HB 12\16 (Wheelabrator, Германия). В качестве абразивного материала выступает дробь стальная колотая марки WG-040; 050 крупностью 0.5–0.7 мм.

Пыль дробеметная (ПД) улавливается фильтрами. Она считается отходом при производстве лигатур и хранится на складах предприятия, не участвуя в дальнейшем производственном процессе. При этом количество образующихся отходов достигает 500— 1000 кг ежемесячно.

Исходя из состава лигатур системы V–Al, футеровки и материала дроби, химический и фазовый состав отходов ПД должен представлять собой смесь частиц лигатуры, оксида алюминия и железа, или его оксида.



Рис. 1. Микрофотографии ПД при различном увеличении: a - 100; $\delta - 1000$ раз.



Рис. 2. Размер частиц дробеметной пыли.

На рис. 1 представлены микрофотографии ПД при различном увеличении, соответствующие лигатуре ВнАл-65. Согласно данным анализатора частиц (рис. 2) средний их размер составляет 20 мкм.

Однако на рис. 1*а* видно, что наряду с большим количеством мелких фракций пыли, имеются частицы с размерами более нескольких десятков микрометров. Частицы имеют осколочную форму. Для крупных частиц характерно пластинчатое строение, что видно при большем увеличении.

Рентгенофазовый анализ с использованием библиотеки рентгеноструктурных данных РФС-2 (Release 209) показал наличие в ПД следующих фаз, мас. %: $52Al_2O_3$, 36 интерметаллида V₃Al, 8Fe и 4Fe₂O₃. Усредненные результаты анализа пыли дают следующий результат, мас. %: $65Al_2O_3$, 30 интерметаллида, 3Fe и 2Fe₂O₃ (рис. 3).

Химический анализ лигатуры ВнАл-65 методом атомной эмиссии показал содержание V около 64 мас. %, остальное алюминий и сопутствующие примеси на уровне нескольких сотых процента.

На рис. 4 представлена реальная поверхность лигатуры, полученная на растровом электронном микроскопе, при увеличении 2500 раз. Видно, что лигатура имеет однофазную структуру на поверхности разлома с дефектами по границам зерен или самими границами, имеющими определенную направленность, связанную с условиями



Рис. 3. Дифрактограмма ПД.



Рис. 4. Морфология поверхности лигатуры ВнАл-65.

кристаллизации. Точечный анализ и анализ с определенной площади поверхности образца лигатуры методом EDX дает содержание ванадия около 80 мас. %.

Полнопрофильный рентгеновский фазовый анализ лигатуры ВнАл-65 показал наличие одной лишь фазы: Al_8V_5 .



Рис. 5. Дифрактограмма композита Al-ПД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

На рис. 5 представлены результаты рентгеновского фазового анализа образца, полученного спеканием ПД и Al в соотношении, мас. %: 30Al и 70 ПД, спрессованного и отожженного при 1050°C в течение 30 мин в атмосфере аргона. Из результатов анализа следует, что интерметаллид Al₈V₅, отвечающий составу лигатуры, с которой получена ПД в процессе обработки слитка, перешел в Al₃V с меньшим содержанием V. Это связано с добавкой металлического алюминия, который при нагреве до 1050°C и выдержке при этой температуре в жидкой фазе, растворил часть V, что соответствует диаграмме состояния системы Al–V [12].

Следующим шагом в поиске условий получения материала на основе алюминия с использованием ПД был переход в область малых концентраций пыли. Учитывая морфологию частиц исходной пыли, была проведена дополнительная обработка ПД в планетарной шаровой мельнице. Суммарное время размола составляло 8 мин: в режиме вращения 4 мин со скоростью 1000 об./мин и 4 мин при скорости 1400 об./мин.

Аттестация образца ПД с помощью лазерного анализатора Horiba LA950 показала снижение среднего размера частиц после размола до 14 мкм. Этот материал тщательно перемешивали с порошком алюминия. Полученную смесь подвергали прессованию при давлении 7 т (180 бар) с выдержкой 2.5 мин. Образец в виде таблетки нагревали в вакуумной печи после откачки рабочего пространства до давления 10^{-6} мм рт. ст. и напускали аргон. Поднимали температуру до 750°С, выдерживали 30 мин, затем охлаждали печь с образцом до комнатной температуры. Таблетку разрезали и готовили два шлифа: 1 – в плоскости таблетки; 2 – в вертикальной плоскости разреза. На рис. 6 представлены микрофотографии шлифов, полученные на сканирующем электронном микроскопе при содержании в смеси порошков 5 мас. % ПД и 95 мас. % Al.

Из рис. 6 следует, что микроструктура полученного материала однородна в горизонтальном и вертикальном направлениях. Энергодисперсионный анализ, проведенный при увеличении 2500 раз, показал наличие областей существования структурных составляющих с различной концентрацией Al, V, Fe.



Рис. 6. Морфология шлифа ПД-Аl в горизонтальной и вертикальной плоскости шлифа при увеличении: *a* – 100; *δ* – 500 раз.

Рентгеновский фазовый анализ полученного материала (рис. 7) обнаружил наличие в нем 49.9% металлического алюминия, 31.9% Al₄₅V₇, 14.3% Al₃V и 3.9% Fe₄Al₁₃. Наличие оксидных фаз не обнаружено, однако по данным EDX имеются одиночные, мелкие фрагменты структуры, в которых фиксируется кислород.

Отсутствие в структуре образца оксида железа Fe_2O_3 , как это отмечено выше, говорит о том, что прошла термитная реакция жидкого алюминия с Fe_2O_3 [13]:

$$2Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe. \tag{1}$$

Металлическое железо прореагировало с жидким алюминием с образованием интерметаллида состава Fe₄Al₁₃ [14].

Таким образом, получен материал, практически не содержащий в своей структуре оксидных фаз. Однако, анализ микроструктуры образца 5% ПД + 95% Al, представленный на рис. 8, свидетельствует о том, что для повышения однородности по размерам интерметаллических включений, их форме, наличию различий контрастов по границам зерен интерметаллических фаз, необходимо повысить температуру отжига и времени выдержки образцов для получения материала со стабильной микроструктурой и физико-механическими свойствами.



Рис. 7. Дифрактограмма композита ПД-АІ.



Рис. 8. Морфология образца 5% ПД + 95% Al.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Института химии твердого тела УрО РАН № АААА-А19-119031890028-0 (Структурное подразделение № 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Лигатуры алюминиевые. ГОСТ Р 53777-2010. М.: Стандартинформ., 2010.
- Лигатуры на основе тугоплавких редких металлов для титановых сплавов на основе ванадия. ТУ1761-022-25087982-98 (с изм. 1–4), АО Уралредмет.: Екб.
- Matsumoto H., Yoshida K., Lee S.H., Ono Y., Chiba A. Ti-6Al-4V alloy with an ultrafine-grained microstructure exhibiting low-temperature-high-strain-rate superplasticity // Mater. Lett. 2013. 98. P. 209-212.
- 4. Omran A.M. Preparation of Al–V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. 2. № 6. P. 36–44.
- 5. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // Jornal of Materials Science. 1987. 22. № 8. P. 2933–2936.
- 6. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of al matrix composite reinforced with submicrometr-sized Al₂O₃ particles formed by combustion reaction between HEMM Al and V₂O₅ composite particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. **16**. № 2. P. 213–218.
- 7. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al₃V intermetallic compounds // E3 J. Scientific Research. 2014. **2**. № 2. P. 26–34.
- 8. Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2012. 33. № 6. P. 491.
- 9. Неорганическая химия: Учеб. Для технол. Спец. Вузов. М.: Высш. Шк., 1989.
- 10. Чумарев В.М., Марьевич В.П., Ченцов В.П., Паздников И.П., Паньков И.А., Бакланов М.Н. Фазовый состав и температуры плавления алюминотермических лигатур редких тугоплавких металлов // Расплавы. 2009. № 3. С. 29–35.
- 11. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47. The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.
- Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique // Combustion and Flame. 2005. 140. P. 299–309.
- 14. Black P.J. The Structure of FeAl₃ // Acta Crystallographica. 1955. 8. № 1. P. 43–48.

PHYSICAL AND CHEMICAL STUDY OF THE POSSIBILITY OF USING SHOT BLASTING WASTE AI–V LIGATURES FOR OBTAINING UNCTIONAL MATERIALS BASED ON ALUMINUM

M. N. Baklanov¹, D. A. Eselevich¹, V. G. Shevchenko¹

¹Institute of Solid State Chemistry, UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

In this work, the certification of shot blasting products (shot blasting dust PD) of alloy ingots based on the Al-V system was carried out. Based on the data obtained on the phase and chemical analysis, morphology and size distribution of the cleaning products, pressed samples of a mixture of aluminum and PD powders were obtained. The obtained samples were annealed in argon at temperatures of 750 and 1050°C, electron microscopic and X-ray phase analysis was carried out. It was found that after annealing the tablet with 95 wt % Al + 5 wt % PD, the sample contains only metallic phases: 49.9% Al; 31.9% Al₄₅V₇; 14.3% Al₃V and 3.9% Fe₄Al₁₃, which indicates that the use of PD is promising for working out the modes of obtaining composite materials based on an aluminum matrix.

Keywords: aluminum, Al–V ligature, stripping products of ingots, pressing, sintering, metalmatrix composite

REFERENCES

- 1. Ligatury alyuminiyevyye [Aluminum ligatures]. GOST R 53777-2010 M.: Standartinform., 2010. [in Russian].
- 2. Ligatury na osnove tugoplavkikh redkikh metallov dlya titanovykh splavov na osnove vanadiya [Master alloys based on refractory rare metals for titanium alloys based on vanadium]. TU1761-022-25087982-98 (as amended 1-4), JSC. Uralredmet.: Ekb. [in Russian].

- Matsumoto H., Yoshida K., Lee S.H., Ono Y., Chiba A. Ti-6Al-4V alloy with an ultrafine-grained microstructure exhibiting low-temperature-high-strain-rate superplasticity // Mater. Lett. 2013. 98. P. 209-212.
- 4. Omran A.M. Preparation of Al-V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. 2. № 6. P. 36–44.
- 5. Stolecki B., Borodziuk- Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // J. Materials Science. 1987. 22. № 8. P. 2933–2936.
- 6. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of al matrix composite reinforced with submicrometr-sized Al₂O₃ particles formed by combustion reaction between HEMM Al and V₂O₅ composite particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. 16. № 2. P. 213–218.
- 7. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al₃V intermetallic compounds // E3 J. Scientific Research. 2014. **2**. № 2. P. 26–34.
- 8. Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2012. 33. № 6. P. 491.
- Neorganicheskaya khimiya [Inorganic chemistry]: Textbook for technol. Specialist. Universities. M.: Vyssh. Shk., 1989. [in Russian].
- 10. Chumarev V.M., Maryevich V.P., Chentsov V.P., Pazdnikov I.P., Pankov I.A., Baklanov M.N. Fazovyy sostav i temperatury plavleniya alyuminotermicheskikh ligatur redkikh tugoplavkikh metallov [Phase composition and melting points of aluminothermic alloys of rare refractory metals] // Rasplavy. 2009. № 3. P. 29–35. [in Russian].
- Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47. The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
- Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem [Diagrams of the state of double metal systems]: Handbook: In 3 V.: Vol. 1. M.: Mechanical Engineering, 1996. [in Russian].
- Plantier K.B., Pantoya M.L., Gach A.E. Combustion wave speeds of nanocomposite Al/Fe₂O₃: the effects of Fe₂O₃ particle synthesis technique // Combustion and Flame. 2005. 140. P. 299–309.
- 14. Black P.J. The Structure of FeAl₃ // Acta Crystallographica. 1955. 8. № 1. P. 43–48.

УДК 544.022.22:[546.3-14:546.3-161]

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК МЕМБРАННЫХ АМОРФНЫХ, НАНО- И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

© 2022 г. В. А. Полухин^{а,} *, Н. И. Сидоров^а, Е. Д. Курбанова^а, Р. М. Белякова^а

^аИнститут Металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: p.valery47@yandex.ru

> Поступила в редакцию 21.06.2021 г. После доработки 19.07.2021 г. Принята к публикации 11.09.2021 г.

К настоящему времени разработанные мембранные и аккумуляторные составы сплавов для водородной энергетики удовлетворяют предъявляемым требованиям в получении сверхчистого водорода (>99.999%). Однако актуальной проблемой остается их низкая термическая стабильность и недостаточная механическая прочность (пластичность, твердость). В представленном материале акцент сделан на изучении процессов формирования разных типов дисперсных фаз в матрицах при охлаждении расплавов, определяющих свойства мембран, в том числе и нежелательной охрупчиваемости (интерметаллидной и гидридной). Устранение проблем достигнуто формированием в мембранах дуплексных и тройных матричных структур, в которых возможно содержание одновременно аморфных, нано- и квази-кристаллических дисперсных фаз. Из элементов 5-й группы и переходных металлов (Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ta + Zr, Ti, W, Mo с легирующими добавками Ti и Ta) изготовлены и исследованы различные составы мембранных сплавов. Некоторые из них показали отличную термостабильность, пластичность и диффузионную проницаемость водорода при эксплуатации мембран.

Ключевые слова: водород, аморфные и нанокристаллические сплавы, V, Ni, Ti, Zr, Nb, структуризация, селективность, растворимость, проницаемость, диффузия, гидриды, аккумуляция, термостабильность, хрупкость, кристаллизация, моделирование, икосаэдрические кластеры, нанофазы, дуплексная структура, фазы Лавеса **DOI:** 10.31857/S0235010622010078

введение

С применением специальных мембран активно развивается в последние годы отрасль водородной энергетики, связанная с получением и аккумуляцией сверхчистого водорода для использования его в качестве энергоносителя и электрогенерирующего элемента в водородных электрогенераторах и электродвигателях для транспорта. Решаются региональные и планетарные экологические проблемы, связанные с парниковым эффектом, а также активизируются фундаментальные научные исследования синергетики получения спин-поляризованных материалов [1]. Апробируются разнообразные технологии выделения (очистки) водорода и его хранения, в основном методом парогазового реформинга природных газов, содержащих примеси CO, CO_2 , CH_4 , включая и H_2O (газ) [2–4]. Мембранная технология получения сверхчистого водорода проводилась разработанными еще в 60-е годы мембранами на основе сплавов Pd–Ag, легированными Y, Au, Sc, In, Ru и др. [4, 5]. Однако Pd является дорогим металлом (около \$24000 за 1 кг). Стоимость автомобильного водородного электродвигателя средней мощностью 60 кВт согласно оценке, проведенной компанией Power and Energy (США), должна составлять не менее \$170000 [1, 2]. Кроме того, такие мембраны подвержены водородному охрупчиванию, что снижает их производительность [6–9].

Из исследуемых более дешевых мембран стоимостью не более \$50 за 1 кг на основе металлов 5-й группы и переходных металлов (Cu, Ni, V, Nb, Zr, Ti) некоторые аморфные и нанокристаллические мембраны демонстрируют приемлемые значения проницаемости, достаточно высокие прочностные характеристики и высокую селективность (>1000) [10–12]. Рабочие температурные диапазоны аморфных и кристаллических сплавов составляют 573–723 и 793–923 К соответственно. К недостаткам кристаллических мембран можно отнести охрупчивание, вызванное образованием интерметаллидных соединений и гидридов [8–10, 12].

Нежелательного охрупчивания из-за интерметаллизации и образования гидридов в кристаллических сплавах удалось избежать формированием специфической структуры мембран в бинарном сплаве Ni₆₄Zr₃₆ [8, 13], а также легированием Ti и других составов бинарных сплавах Cu–Zr и Ni–Zr, Nb–Zr [14]. Для этих сплавов достигнуты хорошие результаты по проницаемости ($\Phi \sim 10^{-9}$ моль/м · с · Па^{0.5}) и термостабильности вплоть до T = 673 К. Так что созданные тройные составы аморфных и нанокристаллических сплавов Zr–M–Ni (M = Ti, Hf, Nb) с легирующими элементами (Ta, Co, Ta, Sn, Si, Pd, Cu, Co и Al) и матричными структурами с объемно-центрированной кристаллической решеткой (ОЦК) [15–20] успешно применяются.

Однако перспективными представляются аморфные и нанокристаллические мембранные сплавы на основе металлов 5-й группы (V, Nb, Ta) [4–8, 11]. Надо учесть, что удаление с рабочих поверхностей оксидов (замедляющих абсорбцию молекул H₂ и десорбцию атомов H на выходе), и последующее напыление защитными пленками Ni и Al, или сплавами Pd [21–25], увеличивает интенсивность потока H₂. В настоящее время уже используются аморфные мембраны на основе сплавов: Ni–Al, V–Al, V–Ni–Al, Nb–Mo, Nb–Pd, Nb–Ti–Ni, V–Ti, V–Co, Zr–Ti–Ni. A с развитием новых методов и теорий [26–31] были разработаны многокомпонентные аморфные и нанокристаллические мембраны с рабочими температурами 475–673 K [32–34].

Недостатком аморфных мембран всегда считалась их склонность к кристаллизации (при температурах эксплуатации свыше 673–723 К) и охрупчиванию, вызванным гидридными образованиями и интерметаллидами (ОЦК-α и ОЦТ-β (объемно-центрированная тетрагональная фаза)). При частичной кристаллизации [8], если размер растущих зерен не выходит за нанометровый диапазон (<100 нм), они улучшают такие характеристики как, проницаемость, диффузия, прочность, термостабильность а также сорбционные каталитические свойства [37, 38]. Так, аморфные и нанокристаллические мембраны обладают более высокими пределами упругой деформации, термопластичности, стойкости к износу и коррозии, поскольку в них отсутствуют дальнодействующая трансляционная симметрия и межкристаллитные дефекты, но все же при длительной эксплуатации происходит уплотнение кластерных конфигураций среднего упорядочения с сокращением каналов для диффузии и транспорта водорода [39]. Поэтому при разработке каждой новой композиции для мембран необходимо анализировать следующие характеристики: устойчивость к образованию гидридов, пластичность, способность к диффузии элементов в процессе структуризации матриц, проницаемость водорода и коррозионную стойкость.

Большая часть аморфных и нанокристаллических мембран получены в виде лент быстрой закалкой расплава (разработки И.В. Салли и И.С. Мирошниченко, СССР 1959 г; В. Клемент и П. Дювез, США 1961 г.), а также прокаткой прутковых объемных аморфных сплавов. Техника и методология получения объемных аморфных и нанокристаллических сплавов разработана Ю.К. Ковнеристым [40] и А. Иноуэ [41] заливкой расплавов в медные кристаллизаторы. Для достижения наиболее важных параметров при формировании объемных аморфных мембран производится тщательный подбор состава элементов с соотношением размеров радиусов атомов не менее 12%, а также отрицательной теплотой смешения. Так были получены мембраны для сорбции и десорбции водорода из газовых смесей в рабочем диапазоне температур 475–673 К. Составы мембран включали триады Fe и других металлов – бинарных и тройных: Cu–Zr, Ni–Al, V–Al, V–N–iAl, Nb–Mo, Nb–Pd, Nb–Ti–Ni, V–Ti, V–Co, V–Cr–Ti, Zr–Ti–Ni и других, легированных металлами: Mo, Hf, W и Ta [10, 11, 18, 32, 42–44]. Наилучшие характеристики разделения газов (сравнивали с модельным эталоном Cu–Zr) продемонстрировали сплавы Nb–Ni и V–Ni, а также и сплав V–Cr–Ti [27].

В нано- и кристаллических сплавах на основе V изменением параметров решеток соответствующим легированием достигнуто наиболее благоприятное расширение междоузлий для транспорта водорода в среде при давлении газа 0.7 МПа и температурах, в зависимости от состава, от 673 до 923 К [36, 38]. Параметры решеток металлов Nb и Ta одинаковы и при замене атомов Nb на атомы Ta их влияние на растворимость водорода, водородопроницаемость и механические свойства оказываются несущественными, поэтому в этих сплавах для уширения каналов в решетках необходимы другие легирующие элементы. Исследования в этом направлении продолжаются.

Разработаны и используются аморфные мембраны составов Ni₃₀Nb₄₀Zr₃₀, Ni₆₀Nb₃₀Ti₁₀ и (Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{1-x}Zr_x [16], обладающие высокими значениями термостабильности, прочности на излом, стойкости к гидридообразованию и водородной проницаемости H (10^{-8} моль/м · с · Па^{0.5}), которые превосходят таковые для сплавов Ni₆₄Zr₃₆ и Pd₇₃Ag₂₇ [2, 7]. Характеристики сплавов Ta₇₇Nb₂₃ [10] и Ta_{94.9}W_{5.1} [38] значительно превысили характеристики сплава Pd₇₃Ag₂₇, а сплав Ta_{94.9}W_{5.1} превысил пятикратно значение про-ницаемости традиционного Pd₇₃Ag₂₇ [25].

Повышение свойств бинарных сплавов Cu–Zr достигалось легированием (Ti, Ni, Zr), термической обработкой для получения нанокристаллической структуры с сегрегацией зернограничных поверхностей, а также для улучшения термической стабильности, пластичности и ударной вязкости [45–48].

В настоящей статье приведены результаты проведенных экспериментов и исследований методом молекулярной динамики (МД) процессов аморфизации и нанокристаллизации, включая частичную кристаллизацию в аморфных прекурсорах. Кроме термоотжига аморфно-нанокристаллические сплавы также были получены физическим осаждением из паровой фазы (PVD) и электроосаждением. Во избежание кристаллизации и охрупчивания мембранных сплавов при их использовании необходимо соблюдение специального температурного режима для достижения более высокой растворимости водорода. От этих факторов зависит кинетика водорода – диффузия и проницаемость.

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРИДОВ В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ

Процесс появления гидридов в аморфных сплавах зависит от наличия гибридизованных связей. Многовариантными исследованиями влияния водорода как поверхностно-активного элемента на сплавы металлов [48–51] установлено, что полная энергия силовых полей при межатомном взаимодействии (Ме \leftrightarrow H) включает в себя энергию эффективного прямого кулоновского (+) и косвенного взаимодействия атомов H с ионами Me (H \leftrightarrow e⁻ \leftrightarrow Me⁺⁻), до 30% – фононные флуктуации экситонных пар электронного газа в зонах e⁻-e⁺ ($m_{\rm H} \ll m_{\rm Me}$) и эффекты квантовых взаимодействий. Водород, обладая исключительной теплопроводностью, растворимостью (в объеме Pd до 850 объемов H₂) и его диффузией почти через все металлы и сплавы, активизирует межатомные взаимодействия всех элементов в металлических системах "открытого типа". Стимулируются формирования разнообразных интерметаллидов и



Рис. 1. Диффузионное гало аморфного кластера ($Pd_{80}Si_{20}$) до (*a*) и после (*б*) гидрирования, иллюстрирующее появление четко выраженной светящейся окружности [8].

сложных фаз карбидов малоразмерных фазовых композиций, полиморфных перестроек в модификациях $\alpha \leftrightarrow \gamma \leftrightarrow \delta$. В материалах из молекулярных композиций слабая Ван-дер-Ваальсова связь между молекулами может быть усилена водородом на 2– 3 порядка. При переходах из состояний твердое \leftrightarrow жидкое в сплавах фиксировались самые высокие диффузионные торможения электрон экранированных протонов (H⁺) и образование водородсодержащей фазы.

Во взаимодействиях Me \leftrightarrow H со слабыми энергиями силовых полей водород с частичной ионизацией переходит в возбужденное состояние — "увеличенного атомного радиуса со связью H⁺—Me" и внедряется в междоузлия, увеличивая параметры решеток сплава. С энергиями силовых полей, достаточными для ионизации водорода, с металлической связью при эндотермических (Fe, Ni и др.) и экзотермических (Ti, Zr, Pd) взаимодействиях Me \leftrightarrow H в виде протонов водород может проникать в самые глубинные электронные оболочки металла или находиться с ним в соединениях гидридов. Так гидриды присутствуют в аморфных и в нанокристаллических сплавах, если в их составе содержатся металлоиды (например, в аморфном — Pd₈₀Si₂₀). Подобные формирования были выявлены экспериментальными исследованиями в кластерах Pd—Cu—P и в гидрированных кластерах H:Pd₈₀Si₂₀ с появлением ярко выраженной светящейся линии окружности (рис. 1*a*) [8], свидетельствующей о формировании дальнего упорядочения сетью связей Si—H. После термообработки структура возвращалась в исходное аморфное состояние.

Компьютерными исследованиями МД-методом с включением квантовых расчетов потенциальных функций для кластеров ($Pd_{10.8}Si_{0.2}$, $Fe_{1-x}P_x$) при T = 70 К и $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ при T = 300 К построены представленные на рис. 2 функции радиального распределения (ΦPP) и соответствующие им структурные факторы S(k) [51]. Для формирования аморфно-кластерных конфигураций проводится специальная термическая обработка исходного сплава, включающая плавление, закалку расплава, аморфизацию, термоотжиг. В результате термоотжига происходит изменение кластерных состояний с приобретением ими избыточной энергии, вызывающей нестабильное состояние сплава. На построенных расчетных и экспериментальных кривых функций ΦPP и S(k) для кластеров в состояниях стекол $Pd_{10.8}Si_{0.2}$, $Fe_{1-x}P_x$ [51] и $Al_{90}Fe_xCe_{10-x}$ [8] зафиксированы изменения, вызванные переохлаждением расплава.

Были определены параметры, отвечающие необходимым условиям стабилизации полученного состояния, тормозящего начало процесса спонтанной гомогенной нуклеации. Так на кривых S(k) в жидкофазной коротковолновой (малоугловой) области



Рис. 2. Расчетные функции радиального распределения (ФРР) и структурные факторы S(k) стекла $Pd_{10.8}Si_{0.2}$: (*a*) расчетные ФРР сплава $Pd_{10.8}Si_{0.2}$ при T = 70 К для атомов I - Si, 2 - Pd, 3 - разноименных, <math>4 -общая; (δ) соответствующие им S(k) [51].

при высокоскоростном затвердевании расплава фиксировались предпики, а в интервалах нагрев \leftrightarrow плавление в той же области – гистерезис, сопутствующий кристаллизационной девитрификации в вышеуказанном цикле. На главном и последующих пиках функций (ФРР) и *S*(*k*) появлялись субпики, иллюстрирующие скопления, образованные межузельными атомами с зонами вакансионных стоков. В зонах переходных состояний кристалл \leftrightarrow расплав фиксировались полиморфные фазовые перестройки плотно-упакованных структур ОЦК-модификации, а также формирования структурных конфигураций квазикристалов [21, 26].

С развитием "зеленой" водородной энергетики активно используются именно аморфные и нанокристаллические мембраны, образованные комбинацией Ni с другими переходными металлами, благодаря их высокой производительности и спецификой структур, которые определяются многими параметрами при выборе составов и способов получения. Эти сплавы представляют особый интерес из-за их способности усиливать механизмы диффузии и устойчивости к повреждениям, благодаря наличию избыточных объемов между кластерными и нанокристаллическими конфигурациями, формирующимися непосредственно из расплавленного состояния при закалке расплава на поверхности быстро вращающегося барабана, либо заливкой в кокиль—холодильник. В работе [44] исследованы гидрированые мембраны на основе сплавов Fe и Ni с дуплексными аморфными и нанокристаллическими структурами. Особо важным аспектом в их изучении являлся механизм сочетания открытых аморфных и нанокристаллических ОЦК-структур. Исследованиями было выявлено, что при длительной эксплуатации вследствие возникновения плотных кластерных конфигураций среднего упорядочения сокращались диффузионные каналы и снижался поток транспорта водорода через них. Для диффузии и проницаемости водорода чрезвычайно необходимы формирования в кластерах нанокристаллических высокоплотных икосаэдрических интерметаллидных фаз Лавеса и Фриауфа, в ячейках которых локализуются по данным [27] до 16 атомов водорода.

КИНЕТИКА ВОДОРОДА В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ Fe-Ni

Для исследования кинетики диффузии водорода были проведены эксперименты следующими методами: закалка расплава на поверхности вращающегося барабана (диск-холодильник), заливка в кокиль, а также двухстадийная (частичная) нанокристаллизация [49-51]. В результате установлено, что структурирование в сплавах на основе Fe–Ni начинает формироваться непосредственно из расплава, а влияние на кинетику диффузии и проницаемости водорода оказывают образующиеся в них полиэдры и межатомные расстояния между ними. Понимание механизма структуризации матриц позволило нам создать МД-модели расплавов и аморфных чистых Fe и Ni, а также их сплавов [44, 51–53]. На основе межатомных потенциалов, рассчитанных квантово-механическими методами [54–56], в рамках этих моделей были определены не только структурные, но и кинетические характеристики – коэффициенты диффузии, оцененные по среднеквадратичным траекториям мигрирующих атомов, представленные таблицами, и функциональными температурными зависимостями Аррениуса: $D_{\text{at}} = (D_0 = 0.5) \cdot 10^{-5} \text{exp} ((-40.5 \pm 1.5)/RT) (m^2/c)$ в интервале охлаждения от 1/3 температуры плавления ($T_{пл}$) Fe до 300 K для моделируемых состояний. Экспериментально электролитическим гидрированием аморфных лент из легированных сплавов Fe-Ni дополнительно оценены и коэффициенты диффузии экранированных электронной плотностью протонов. Было установлено, что температурная зависимость коэффициентов диффузии водорода может быть описана формулой Аррениуса $D_{\rm H} = D_0 \cdot 10^{-8} \exp((-30.5 \pm 3.5)/RT)$ (м²/с) в аморфных металлах и их сплавах. Коэффициенты диффузии экранированных электронной плотностью протонов дополнительно оценены экспериментально электролитическим гидрированием аморфных лент из легированных сплавов Fe-Ni [44]. При сравнении значений с МД-моделями аморфных состояний (300-550 К) видно, что они незначительно отличаются от экспериментальных значений при электролитическом гидрировании, $D_{\rm m} = 4.2 \cdot 10^{-8} \exp((-35.5 \pm$ ± 2.9)/*RT*) (m²/c).

Проведенные исследования электрохимической проницаемости водорода, выполненные [57, 58] для аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{38}Mo_4B_{18}$ в диапазоне температур (313–353 K) с применением повышенного электрохимического потенциала зарядки катода (U = -2.0 B/SCE) и электролитом NaOH (0.1N), показали двойную сигмоидальную форму кривых проницаемости, что указывает на образование гидридов, поскольку концентрация водорода в сплаве увеличивалась в 100 раз по сравнению с растворимостью в исходной аморфной матрице. Обычно эффективность процессов газового разделения и транспорт водорода через аморфные мембранные сплавы, а также его проницаемость контролируются параметрами растворимости, диффузией. При этом в гидрированном сплаве эффективная диффузия ($D_{\rm H}$) остается такой же, как и в матричной фазе ($D_{\rm H}$) [59].

Несомненную ценность представляют также полученные нами данные с помощью рентгеновской дифракции и результатами МД-моделирования конфигурационного расположения атомов металлов для определения траекторий движения через междоузлия атомов водорода. Степень вероятности их зависания и оседлости (образования подвижных и захваченных водородом позиций—ловушек для водорода), включая фор-

мирования гидридов также оценивалась. В проводимых нами [49, 59] и другими авторами [60–63] экспериментах газового разделения эти параметры учитывались совместно с определением растворимости при относительно невысоких давлениях на входной мембранной поверхности (от 0.01 до 0.1 МПа) в температурных интервалах (473–1073 К), соответствующих формированию различных состояний – от аморфных до нано- и кристаллических [59]. В Fe, Ni и сплавах Fe–Ni фиксировались кинетические характеристики проницаемости (Φ) и диффузии ($D_{\rm H}$). Наши результаты моделирования фактически повторили данные работы [63]. В сплавах Fe–Ni (Ni до 30 ат. %) с существенным повышением температуры происходит известная трансформация фаз мартенситного типа ГЦК (гранецентрированная кубическая структура) $\rightarrow O \amalg K$, вызванная разным ходом в них аррениусовских кривых с небольшим изменением значений энергий (больше для ГЦК фазы). Изменение диффузии симбатно коррелирует с температурными зависимостями проницаемости и параметров решеток. Исследованиями также показано, что в мембранные сплавы допустимо добавлять металлоиды (бор, фосфор, а в более сложные (типа FINEMET) и кремний), активизирующие процессы аморфизации, несущественно влияющие на температуру кристаллизации и термическую стабильность аморфных мембран. При аморфизации сплавов на основе железа активно формируются первичные центрирующие кластеры для последующего структурирования нанофаз с ОШК-структурами. Атомы Nb. используются в качестве ингибиторов, тормозящих рост кристаллитов (принцип двухстадийной нанокристаллизации) [53]. В сплавах FINEMET атомы Nb (как наиболее крупные) стабилизируют наноструктуру матриц и препятствуют укрупнению нанокристаллов Fe. Для сравнительного анализа аморфных и нанокристаллических состояний, а также структурных изменений при гидрировании, как результат поглотительной способности водорода, его диффузии и проницаемости, нами проанализированы наиболее интересные аморфные сплавы на основе Fe, используемые в качестве прекурсоров для получения нанокристаллических состояний. Аморфные образцы лент шириной 25.4 мм и толщиной 25 мкм составов 2HCP (Fe₄₀Ni₄₈Mo₄B₄₈ [58] и Fe_{77.3}Ni_{1.1}B_{13.6}C_{0.2}P_{0.009} [59]) были получены быстрой закалкой расплавов. Затем проводились исследования методами дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC) и рентгенографии (дифрактометр ДРОН, Си Ка излучение) – до и после их гидрирования. Перед применением процедуры выделения сверхчистого водорода при T ~ 570 К проводилась дегазация мембранных образцов [65–69]. При последующей изотермической обработке в инертной атмосфере при 698 К в течение 30 мин изначально аморфная структура сплавов трансформировалась в нано-кристаллическую структуру с зернистостью менее 200 нм. При более длительной термообработке (до 40 мин) размеры зерен увеличивались свыше 1 мкм. При повышенной температуре и низком давления водорода (~1 МПа), видно, что все представленные кривые имеют сигмоидальную форму (рис. 3) без признаков гидридообразования. Процессы гидридообразования могут протекать в аморфных сплавах с определенным составом в температурном режиме, благоприятном для сорбции водорода. И только в отдельных случаях с повышением температуры фиксируется мгновенный переход твердого раствора в гидрид с ростом поглотительной способности водорода без выхода на плато давления [10]. При гидрировании же аморфных сплавов Pd₈₀Si₂₀ идет формирование регулярной сетки связей дальнего упорядочения с образованием гидридов, обнаруживаемое появлением четкой светящейся окружности на фоне диффузного гало аморфной матрицы, исчезающей при подогреве, рис. 1.

Для аморфного сплава $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ на рис. 5 представлены дифрактограммы до (рис. 5*a*) и после гидрирования (рис. 5*b*), иллюстрирующие отсутствие гидридов. После гидрирования форма второго максимума существенно изменилась. Произошла инверсия наблюдаемого правого плеча второго максимума на левую сторону, как результат перераспределения — с увеличением межатомных расстояний в кластерных



Рис. 3. (*a*) кинетическая зависимость водородной проницаемости (Φ) нанокристаллического сплава $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ (P = 1 Topp) при различных температурах [10]; (*b*) температурная зависимость Φ сплавов 2HCP ($Fe_{77,3}Ni_{1.1}B_{13.6}C_{0.2}P_{0.009}$ и $Fe_{77,3}Ni_{1.1}B_{13.6}C_{0.2}P_{0.009}$) (P = 1 МПа) в аморфном (кривая *I*) и нано-кристаллическом (кривая *2*) состояниях [4].

конфигурациях и междоузлиях, составляющих диффузионные каналы для транспорта водорода.

Изменение формы второго пика ФРР вызвано образованием типичных дефектов при прохождении через треугольный потенциальный барьер (его "седловую" точку) атомов водорода (протонов, эффективно экранируемых зарядовой электронной плотностью) [8, 54]. Этот эффект подтверждается и МД-моделированием парциальных функций радиального распределения (ФРР) Fe до и после наводороживания сплавов FINEMET (Fe_{73.5}Cu₁Nb₃Si_{13.5}B₉) [44].

Экспериментальное исследование характера проницаемости атомарного водорода проводились в температурном интервале 523–643 К с применением мембраны со специальной ячейкой, размещенной между двумя разделенными камерами. При напуске в камеру высокого давления водорода, сорбции и диффузии через мембрану в приемную камеру и мгновенным из нее удалением поддерживался необходимый перепад давлений, обеспечивающий поток водорода [57, 61, 70–77]. Для сплавов на основе Fe–Ni значения проницаемости при 643 K, составил 10⁻⁹ моль/м · с · Па^{0.5}. Эта вели-



Рис. 4. Логарифмическая зависимость диффузии водорода от обратной температуры для сплава $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ в аморфном состоянии (кривая *I*) и в нанокристаллическом состоянии (кривая *2*) в условиях: давление *P* = 1 МПа и *T* = 523–643 К [58]. Кривая *3* – теоретический расчет МД-моделирования.



Рис. 5. Дифрактограммы лент гидрированного (*a*) и негидрированного (*б*) аморфного сплава состава $Fe_{40}Ni_{38}B_{18}Mo_4$ [49, 54]. На вставках показан укрупненный фрагмент дифрактограмм с выраженным плечом справа (*a*) и слева (*б*) от второго аморфного максимума.

чипа сравнима с пропицаемостью летированных (гг или 21) меморанных сплавов на основе Ni–Nb (например, состава (Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{1-x}Zr_x, $x \ge 0.1$) и др. [31]. Однако практика показывает, что водородная проницаемость аморфных мембран Fe–Ni, легированных Si, B или P все же уступает проницаемости аморфных и нанокристаллических сплавов с преимущественными концентрациями металлов 5-й группы. Именно из-за наличия атомов металлоидов на рабочих поверхностях мембран, поскольку металлоиды затрудняют течение процессов адсорбции/десорбции водорода. Положительного эффекта можно достичь с помощью полировки и двухстороннего покрытия рабочих поверхностей защитных пленок металлов Pd, Ni и Al как при симметричном, так и при ассиметричном нанесении. На входную поверхность наносится пленка Pd (или Ni), на выходную достаточно нанесения пленки Al.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОЦЕССЫ МАТРИЧНОГО СТРУКТУРИРОВАНИЯ В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ

В настоящее время с применением вместо парных – многочастичных потенциалов, параметризованных в рамках EAM-метода (Embedded Atom Method) [65] значительно расширены возможности МД-моделирования [66]. Более точные комбинированные *ab initio* расчеты на основе МД-моделирования и теории функционала плотности (DFT – *D*ensity *F*unctional *T*heory) с высокой точностью еще раз подтвердили универсальность икосаэдрического ближнего порядка для переохлажденных чистых металлов Fe, Ni, Cu, Zr, Ti и др. [67] и сплавов [68].

Исследованиями свойств диффузии и вязкости в предкристаллизационных состояниях на стадиях переохлаждения и стеклования расплавов выявлены специфические переходы, механизм которых определяется динамикой поперечных мод, классифицируемых как динамические кроссоверы (T_D), предшествующие температурным интервалам структурных кроссоверов (T_A), непосредственно связанных с мезомасштабными процессами конфигурационных изменений (mediate ordering – средний порядок с интервалом L_{Med} [69]), за которыми следуют температурные интервалы стеклования $T_g \sim T_A/2$. Эти переходы четко фиксируются для металлических систем с наличием ковалентных гибридизующихся связей и ориентационного упорядочения при стекловании обычных стекол (к примеру, $Al_2O_3 - Y_2O_3$) и для аморфизующихся металлических систем. Эти трансформации, условно характеризуемые как "конфигурационно-энергетические" перестройки, связаны с изменениями не только структурных, но и с существенным изменением частотных спектров – появлением в них кратко-живущих или виртуальных мод (сетки мезомасштабных волновых возбуждений $k < 2\pi/L_{Med}$ – экситонов, в отличие от фононов с модами масштаба кристаллитов).

Взамен дорогостоящего Pd и сплавов на его основе, зарекомендовавших себя как превосходные мембранные материалы [2–5] для получения сверхчистого водорода, предложены и хорошо исследованы эквивалентные бинарные сплавы Cu₅₅Zr₄₅ и Cu₄₅Zr₅₅, и тройные Cu₆₄Zr₂₂Ti₁₄, Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀, Cu₅₅Zr₃₅Ti₁₀ [67, 70, 71]. Из анализа следует, что при равновесном охлаждении рассматриваемых расплавов фазы формируются последовательно: вблизи T = 1000 K формируется фаза Cu₅Zr₈, а при T = 985 K – фаза α -CuZr. При форсированных скоростях охлаждения $\Delta T/\Delta t \sim 10^4 - 10^7$ K/c в интервале их переохлаждения с разницей температур кристаллизации T_g и начала стеклования T_x наблюдается конкуренция процессов структурирования $\Delta T_x = T_x - T_g$, а для интервалов с наиболее низкими значениями отношения температур проявляется наиболее высокая способность объемной аморфизации расплавов. При таких скоростях охлаждения по данным на рис. 6 кинетической диаграммы "T-T-t" реализуется возможность обхода процессов кристаллических фазообразований [72, 73].



Рис. 6. Кинетическая диаграмма температурных и временных режимов ("T-T-t") быстрой закалки переохлаждения и аморфизации разливкой расплавов на быстровращающиеся диски-холодильники: (*a*) 1 – нуклеация-зародышеобразование; 2 – рост аморфной фазы; 3 –охлаждение; 4 – "режимом" закалки со скоростью 10^3 K/c; (δ) формирование в аморфной фазе нанокристаллической структуры, при одно- (1) и двухстадийной (2) кристаллизации с образованием дуплексной матричной микроструктуры [43, 53].

Из сплавов Cu₅₉Zr₃₃Ti₈ и Cu₆₄Zr₂₅Ti₁₁ при сочетании в их составах элементов Ti и Zr эффективно стабилизируются аморфные состояния и получаются высокотехнологичные мембраны. Так, при спиннинговании с относительно умеренными скоростями охлаждения расплава концентрационными вариациями вводимого Ti (и, частично, Zr) при заливке расплава в кокиль были получены образцы лент с шириной 16–17 мм и толщиной 6 мм, обеспечивающие эффективную объемную диффузию [72–75]. Цикл исследований фазобразований и термостабильности стеклообразующих сплавов Cu₅₀Zr_{50 – x}Ti_x (0 ≤ x ≤ 10) представлен в работе [76]. При исследовании определялись параметры стеклообразующих фаз с анализом термодинамических и калориметрических свойств. Так было выявлено, что легирование Ti сплавов Cu–Zr приводит к образованию метастабильных тройных фаз Лавеса Cu–Zr–Ti. При легировании Al подобные фазы не обнаруживались [74–78]. При этом в МД-моделях аморфных сплавов $Cu_{90.5}Zr_{7.5}Ti_2$ и $Cu_{90}Zr_8Ti_2$ на плоскостных срезах тройных диаграмм выявлены фазы Cu-Zr, соответствующие функциональным характеристикам "гипер-эвтектических составов" [74]. При заливке расплавов с высокими концентрациями Cu (до ~90%) фиксировались образования нано-кристаллических твердых фрагментов фаз Лавеса Cu-Zr, значительно снижающие активационную энергию для перехода в кристаллическое состояние. Присутствие Ti в сплавах стабилизирует не только аморфные фазы, но и существенно снижает рабочие температуры T_x , T_g и ΔT_x [75]. Следовательно, тщательным подбором состава для мембранных сплавов возможно целенаправленно управлять структурированием кластерных фрагментаций с получением устойчивых аморфных и нанокристаллических фаз в матрицах мембран.

В качестве эталонов для мембранной технологии рекомендованы базовые и близкие по составу бинарные сплавы ($Cu_{55}Zr_{45}$, $Cu_{45}Zr_{55}$) и тройные ($Cu_{64}Zr_{22}Ti_{14}$, Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀, Cu₅₅Zr₃₅Ti₁₀), полученные охлаждением расплавов с фиксацией первичных фаз – фазы Cu₅Zr₈ вблизи температуры 1000 К и фазы α-CuZr при 985 К. При скорости охлаждения $\Delta T/\Delta t \sim 10^4 - 10^7$ K/c в интервале переохлаждения ΔT_x ($T_x - T_g$) также наблюдается конкуренция процессов в районе ликвидуса (наиболее низких значений отношения температур кристаллизации и начала стеклования), определяющих высокую способность объемной аморфизации расплавов. По данным кинетической диаграммы "T-T-t" при таких скоростях охлаждения реализуется возможность предотвращения образования кристаллических фаз. Так получены высокотехнологичные аморфные мембраны с присутствием в их составе Ti и Zr (Cu₅₉Zr₃₃Ti₈, Cu₆₄Zr₂₅Ti₁₁) [76, 77]. В упомянутых выше сплавах Cu_{90.5}Zr_{7.5}Ti₂ и Cu₉₀Zr₈Ti₂, соответствующих "гипер-эвтектическим составам" на плоскостных срезах в тройных диаграммах и фиксированного наличия фазы Cu_{92 8}Zr_{7 2}. Согласно анализу дифракционных данных [78] — именно присутствие Ті является важным фактором не только стабилизации аморфной фазы, но и существенного снижения рабочих температур T_x , T_o и *ΔТ*. МД-моделированием потока водорода в рассматриваемых аморфных сплавах также были получены высокие показатели растворимости, диффузионной активности и проницаемости водорода [8, 79, 80].

Механизмы стеклования расплавов исследованы для бинарных и тройных сплавов $(Cu_{55}Zr_{45}, Cu_{64}Zr_{36}, Zr_{55}Ni_{10}Cu_{35}, Cu_{55}Ti_{35}Zr_{10})$, а также в многокомпонентных составах (Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6}, Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{10.0}Ni_{12.5}Be_{22.5}). В коротковолновой (k) области слева от главных структурных факторов S(k) выявлено наличие предпиков, как свидетельство структурирования упорядочений среднего порядка [75–78, 80]. В расплавах Cu-Zr-Ті удалось получить нанокристллические кластерные фрагменты, упрочняющие твердые фазы Cu–Zr с высокими концентрациями Cu (вплоть до ~90%). Фазы Cu–Zr содействуют процессам растворимости, диффузионной активности, проницаемости и интегрального водородного потока. Помимо сложных DFT-MД расчетов порядка сотен атомов [66] применялись и параметризованные потенциальные функции [56]. Для моделирования систем из нескольких тысяч атомов на примере сплавов составов $Cu_{55}Ti_{35}Zr_{10}$ и $Cu_{50}Ti_{25}Zr_{25}$ [78–81] учитываются как одноименные, так и разноименные взаимодействия. Для интегрирования уравнений движения Ньютона использовалась известная процедура Верле (Verlet) с шагом по времени 2 фс, а в процессе моделирования необходимая температура поддерживалась термостатом Нозе-Гувера [81]. Закалка расплава до T = 300 К проводилась со скоростью охлаждения 1 К/пс. Расчетами S(k) и ФРР (общих и парциальных) с применением среднеквадратичных смещений изучались также структурные свойства и диффузии систем [82].

Исходя из анализа автокорреляционных функций Ван-Хова и кинетических характеристик — вязкости и диффузии моделирования стеклования глубоко переохлажден-



Рис. 7. Температурные зависимости коэффициента диффузии расплавов $T_{A(1)} - Cu_{55}Ti_{35}Zr_{10}$ (*I*) и $T_{A(2)} - Cu_{45}Zr_{55}$ (*2*), пунктирные линии – аномальное отклонение от аррениусовской зависимости в области аномального изменения диффузии; $T_{A(1)}$ и $T_{A(2)}$ – интервалы структурных кроссоверов для $T_{A(1)} - Cu_{55}Ti_{35}Zr_{10}$ и $T_{A(2)} - Cu_{45}Zr_{55}$ соответственно [79].

ных расплавов $T_{A(1)} - Cu_{55}Ti_{35}Zr_{10}$ и $T_{A(2)} - Cu_{55}Zr_{55}$ ($T_{A(1)}$ и $T_{A(2)}$ – соответствующие этим сплавам структурные кроссоверы) удалость четко выявить границы динамических (T_D) и структурных кроссоверов (T_A), определяющих изменение кинетических процессов [8]. Это связано с высокой плотностью локализованных атомов и преобладанием осцилляционных движений (обусловленных "кейдж-эффектами") над кооперативными движениями, характерными для расплавов. Выявленный интервал соответствует структурно-динамическим кроссоверам ($T_D > T_A$) как некая альтернатива фазовым переходам с другими механизмами. Этим достигается мезомасштабная взаимная координация кластеров (структурирование "кластеров вокруг кластеров"), локализация атомной динамики (высокой плотности "кейдж-эффектов") не аррениусовского замедления диффузионных процессов и резкий рост вязкости – вразрез с классическим соотношением Стокса–Эйнштейна ($D_T \sim \eta^{-1}$) при температурах $T < T_A$).

На рис. 7 проанализированы свойства, характерные для структурированных аморфных и нанокристаллических базовых бинарных Cu–Zr, тройных Zr–Cu–Ti и многокомпонентных сплавов Zr–Cu(Ni,Ti). Применение этих сплавов действительно повышают эффективность производственных процессов выделения и очистки водорода мембранных технологий [10, 83]. Исследуемые композиции материалов для мембранной сепарации представлены сплавами не только с составом $Zr_{45}Cu_{55}$ (и эквивалентным $Zr_{22}Cu_{64}Ti_{14}$,) а также и другими составами, например, $Zr_{30}Cu_{60}Ti_{10}$ и его аналог $Zr_{35}Cu_{55}Ti_{10}$ [84]. Как следует из анализа диаграмм бинарного Cu–Zr и тройного Zr– Cu–Ti [72] расплавов, температурные области нуклеаций и фазообразований при их равновесном охлаждении находятся вблизи ~1190 К. В них при термообработке образуются соединения CuZr и Cu₁₀Zr₇, что не противоречит экспериментальным данным [8].

Фазообразование Cu₅Zr₈ и CuZr₂ имеет место при охлаждении в интервале $\Delta T \sim$ ~ 1000–985 K, при этом первой формируется фаза $Cu_5 Zr_8$, и лишь затем фаза α -Cu Zr_2 (985 К). Эффективная объемная диффузия получена спиннигованием расплавов на образцах шириной 6 мм и толщиной (~16.9 мм) аморфных лент (с отсутствием в них нанокристаллической фракции). Стрелками и цифрами отмечены фазы, проявившиеся после операционного нагрева сплава от 450 до 530 К. Фазы: 1 - Zr, $2 - Zr_{2.26}Cu_{1.74}$, $3 - ZrH_{1,82}$, 4 - CuTi, 5 - ZrTi. При этом в Zr количество абсорбированного водорода растет от 160 до 240 см 3 и зависит от снижения температуры охлаждения с 1270 до 1050 К. Так как в гидрированном сплаве содержится Ті, естественно образуются гидриды, а при повышенных температурах происходит интенсивное поглошение водорода и гидридообразование усиливается [79, 80]. На диаграмме для Ti-H этому явлению соответствует область с последовательным образованием фаз гидридов: сначала – $\alpha(H)$, затем $\alpha + \beta(H)$, а выше температуры ликвидуса (573 K) образуются $\beta(H)$ и $\beta + \delta(H)$. В концентрационном интервале с наибольшим содержанием водорода (~50%) и в температурном интервале свыше 1100 К также образуются гидриды $+\delta(H)$ и $-\delta(H)$ [80]. В процессе разработки альтернативных составов предпочтение отдано исследованию аморфных сплавов на основе Nb с более высокой водородной проницаемостью [15, 77, 85, 86]. Техникой плавление-спиннингование были получены образцы из составов Nb-Ni-Zr [15], Nb-Ti-Co [85] и Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd [77] с толщиной аморфных лент ~30-70 мкм и шириной ~30 мм. Для исследования термических свойств их рекристаллизация проведена в термогравиметрическом анализаторе Setaram Sensys (System Evolution 1200 TGA-Setaram Instrumentation, Caluire, Франция).

При закалке расплавов Nb–Zr–Ni с содержанием Nb ниже 45 ат. % нами также были получены аморфные пластичные ленты. Но при увеличении концентрации Nb > > 45 ат. % аморфизация не реализовалась, а получаемые кристаллические ленты были хрупкие [77]. При закалке расплава эвтектического состава Nb–Ti–Co [85] ленты, хотя и были аморфные, но не соответствовали по ширине для изготовления из них мембранных пластин. В образцах состава Nb₄₀Ni₃₀Zr₃₀, нагретых до 1173 K, выявлены дуплексные структуры Nb и NiZr, состоящие из первичной фазы OЦK-Nb, окруженной фазами из смеси Nb + NiZr. С увеличением температуры отжига фиксируется рост проницаемости водорода, достигая самого высоко значения при температуре 1123 K. В результате проницаемость водорода (Φ) оказалась в 3.9 раза выше данных, полученных в [15], а также выше, чем в сплаве Pd₇₇Ag₂₃ [7]. Однако при продолжительной эксплуатации мембран наблюдалось их постепенное разрушение под действием водорода с последующем распространением трансгранулярного и межзеренного растрескивания, причем в образцах с высоким содержанием Nb фиксировалось растрескивание между зернами структурируемых фаз [77].

АНАЛИЗ ПРИЧИН ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ Nb—Ni

Из проведенного нами анализа следует, что аморфные сплавы обладают более высокими механическими и функциональными свойствами, чем их кристаллические аналоги. Аморфные сплавы различных составов по прочности и пластичности во многом близки нанокристаллическим сплавам. Аморфные образцы толщиной ~30–70 мкм и шириной ~30 мм, полученные из лент (Ni_{0.6}Nb_{0.4})₇₀Zr₃₀, обладали более высокой водородной проницаемостью, благодаря присутствию Nb [77]. При снижении Nb с 45 до 20 ат. % фиксировались зерна нанокристаллических фаз NiZr + Nb. А при нагреве сплавов до 923 К формировались дуплексные структуры, представленные в виде

нанокристаллических зерен. Кристаллические фазы, представленные первичными ОЦК-фазами Nb, окружены смесью фаз Nb + NiZr.

Доланом с соавторами [15] также успешно были разработаны аморфные трехкомпонентные мембраны Ni–Nb–Zr с Ni (60 ат. %) с вариацией Nb и Zr: Ni₆₀Nb_{40 – x}Zr_x (10 < x < 20). Эти сплавы обладали хорошей проницаемостью и стабильностью до 673 K, но в процессе их длительной эксплуатации при повышенных температурах наблюдалось зарождение и рост кристаллических фаз интерметаллидов и появление хрупкости мембран, обусловленное уплотнением структуры со снижением объемов и сужением каналов для диффузии водорода на выходе. С помощью термоанализатора Setaram при нагреве сплавов Ni–Nb–Zr до 700°C в атмосфере чистого аргона (скорость потока 60 мл/мин) со скоростью температурного сканирования 10°C/мин была проведена рекристаллизация исследуемых сплавов [77, 85].

По результатам исследований методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) отожженного аморфного сплава было зафиксировано повышение плотности икосаэдрических межатомных упорядочений $10^{24} - 10^{25}$ м⁻³, центрированных Zr. При этом объемная доля нанокристаллов составила ~80%, а размер нанозерен ~10 нм [86–88]. Кластерные нанокристаллические конфигурации, обогащенные Nb, состояли из 7 икосаэдров размером ~3.9 нм, что существенно больше конфигураций, обогащенных Zr (3 икосаэдра в ~1.7 нм). МД-моделированием также было установлено, что размеры зерен формируются из кластерных скоплений (~8 икосаэдров в 2-5 нм), что обычно отражено и на пиках общих атомных радиальных функций сплавов. Тогда как центр плеча главного максимума, сформированный из расстояний между атомами Nb–Nb, находится на ~0.295 нм. На втором максимуме фиксируется плечо на расстоянии ~0.324 нм и его можно отнести к расстояниям между атомами Nb–Zr и Zr–Zr, а последующие пики сформированы из расстояний не только от вторых, но и третьих ближайших соседей. На рентгеновских дифракционных спектрах нанокристаллического сплава [77], были отмечены брэгговские пики, соответствующие фазе Ni48Zr52 и, возможно, фазе Ni₁₀Zr₇ [15, 37].

После длительных селективных испытаний по очистке водорода мембран из сплавов на основе Nb нами выявлено увеличение содержания водорода и появление трещин двух типов — трансгранулярных и межзеренных с последующим разрушением мембран. При этом тип разрушения зависел от элементного состава испытуемых образцов мембран с высокой концентрацией Nb, способствующей гидридообразованию и интерметаллизации. В сравнении с кристаллическими образцами преимуществом аморфных лент (содержащих в своем составе Nb) является относительно малая толщина в десятки микрон, и достаточной шириной (~25 мм). Из исследуемых аморфных мембранных сплавов с составами Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ и Nb₄₅Ti₂₅Co₃₀ именно сплав Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅ отличался относительно низкой температурой плавления и легкой аморфизацией в сочетании с хорошей водородопроницаемостью и высокой механической устойчивостью. Однако при длительной эксплуатации лент предпочтение отдано все же сплаву Nb₄₅Ti₂₅Co₃₀ [85].

Следовало также понять — почему аморфный сплав $Nb_{30}Ti_{35}Co_{35}$ в сравнении со сплавом $Nb_{20}Ti_{40}Ni_{40}$ демонстрирует более высокую температуру кристаллизации. Тогда как рентгеновский дифракционный анализ (РДА) свидетельствует, что при спиннинговании обоих составов сравнительно легко получается гомогенная аморфная фаза [19, 88, 89]. Анализ результатов испытания мембранных нанокристаллических сплавов на основе Nb (на водопроницаемость, растворимость и диффузию) показал, что в целом их кинетика сопоставима с кинетикой аморфных сплавов [89, 90].

В работах [15, 89, 91–93] приведены результаты применения нанокристаллических водородоселективных мембран на основе менее плотных ОЦК-структур (сплавов Со, V, Cr, Ta, Nb), обеспечивающих водородопроницаемость мембран. Однако и у них в



Рис. 8. Дифрактограммы различных сплавов на основе бинарных сплавов Nb–Ni; *1, 2, 3, 4* – сплавы с различной концентрацией водорода [86, 91].

процессе сорбции и чрезмерного насыщения водородом наблюдается охрупчиваемость. Проведенными исследованиями установлено, что проблема образования гидридов в мембранах при их длительной эксплуатации для получения очищенного водорода может быть решена только правильным подбором элементов и дозированным использованием легирующих добавок Zr, Cu, Ti и других востребованных металлов.

В разрабатываемых нами составах мембранных сплавов на основе Ni-Nb с применением Ті важнейшим фактором являлось наличие свободного объема для накапливаемого в процессе эксплуатации мембран водорода (без образования охрупчивания и потерей целостности) без понижения диффузии и проницаемости водорода [30, 91]. Дифрактограммы бинарных аморфных сплавов Nb–Ni, рис. 8, соответствуют различному содержанию водорода в интервале концентраций $C_{\rm H} \sim 1.8 - 2.3$ мас. % или ~6.5 ат. %. Анализом установлено, что Ni обладает более низким сродством к водороду – величина энтальпии смешения с водородом $\Delta H_{
m Ni} = -9$ кДж/моль, а для металлов Zr, Ti, Nb и Та сродство более высокое ($\Delta H_{Zr} = -164$, $\Delta H_{Ti} = -136$, $\Delta H_{Nb} = -60$, $\Delta H_{Ta} = -76$) [10, 17, 31, 91]. Для бинарных мембранных сплавов Ni-Zr исследованиями установлено [92, 93], что концентрация водорода в них растет с увеличением содержания Zr до максимального значения $C_{\rm H} \sim 1.6$ для состава Ni₃₅Zr₆₅. Результаты исследований бинарных сплавов Nb_x-Ni_{1-x} [94] сопоставлены с тройными легированными Та сплавами Ni₆₀Nb_{40 – x}Zr_x ($10 \le x \le 20$) авторов [31]. Сравнения показали, что получены убедительные результаты высокой поглотительной способности сплавов, быстрой кинетики диффузии и проницаемости водорода. Высокие характеристики разработанных аморфных сплавов достигнуты сродством энтальпии смешения к водороду у выбираемых для легирования металлов, качеством поверхностей мембран без оксидного слоя, обеспечивающих сорбцию и проницаемость поглощаемого водорода и наличием свободного объема, т.е. степени плотности структуры при упаковке атомов. Поверхности мембран (входа и выхода), с асимметрично покрытые Pd и Ni, отвечают качеству протекания безактивационных комбинированных процессов адсорбции/диссоциации/сорбции [95, 96]. При этом за исходную энергетическую точку отсчета принималась энергия (E = 0 кДж/моль), характеризующая потенциальную энергию водорода, как функцию от расстояния не находящегося еще в контакте H₂ с поверхностью мембраны.

Надо отметить, что система Nb–Ni–Zr способствует усилению прочности на излом, снижению склонности к водородному охрупчиванию, повышению термостабильности со снижением температур начала кристаллизации [93]. Предлагаемые нами сплавы системы Nb–Ni–Zr, безусловно перспективны для мембран при получении особо чистого водорода. Так, аморфные сплавы, содержащие Ni и Zr (Nb_{0.4}Ni_{0.6})_{100 – x}Zr_x (например, Nb₄₀Ni₃₀Zr₃₀ и Ni₆₀Nb₃₀Ti₁₀) [97]), обладают высокой проницаемостью H₂ (порядка 10⁻⁸ моль/м · с · Па^{0.5}), что существенно выше бинарных Ni_{100 – x}Zr_x и тем более из Pd и его сплавов [98, 99]. По результатам ПЭМ, после отжига аморфного сплава с Zr зафиксирована высокая плотность икосаэдрических конфигураций 10²⁴–10²⁵ м⁻³. Объемная доля нанокристаллов составила ~80%, а размер нанозерен ~10 нм, а кластерные конфигурации, обогащенные Nb, состояли из 7 икосаэдров размером ~3.9 нм, что существенно больше конфигураций, обогащенных Zr (3 икосаэдра в ~1.7 нм).

КОНЦЕПЦИЯ РАЗВИТИЯ СТРУКТУРНОЙ КЛАСТЕРИЗАЦИИ ФАЗ В МЕМБРАННЫХ СПЛАВАХ

За последние десятилетия было апробировано несколько технологий получения мембранных сплавов. Наиболее разработанными, как уже упоминалось выше, являются заливка в кокиль с получением стержня в аморфном состоянии, а также с последующей прокаткой до аморфной ленты для получения двух стадийной частичной или полной нанокристаллизации. Применяются и технологии обычного отжига в печи или мгновенного (джоулев и микроволновый нагревы), облучение электронами, ионами или импульсным лазером, ультразвуковой вибрацией, интенсивной пластической деформацией, прессованием, кручением, холодной прокаткой, методы порошковой металлургии — размол в барабанных и планетарных шаровых мельницах, а также дробеструйной обработкой с последующим спеканием нанопорошков [101–106].

При формировании структур очень важным является зарождение и рост кластерных конфигураций икосаэдрически-координированных атомных упаковок, фиксируемых в расплаве при охлаждении как экспериментально, так и МД-моделированием [53, 55, 68, 82, 107]. МД-методом нами исследована специфика кластеризации фаз в моделях рассматриваемых бинарных и тройных сплавов [8, 14]. В результате выявлены зоны с малой подвижностью водорода связанных гибридизацией атомов (0.2–0.3 нм) и зоны с более высокой подвижностью, не связанные гибридизацией (0.5–1.0 нм), а также диффундирующие атомы водорода, в зависимости от конфигурационного рельефа структуры матриц. Аморфные и нанокристаллические мембраны на основе Nb и V с ОЦК-структурой обладают меньшей плотностью, более высокой растворимостью, диффузией и проницаемостью водорода в сравнении с повышенной плотностью из металлов с ГЦК-структурой [108–110]. Однако даже для аморфных мембран необходима зачистка рабочих поверхностей от образующихся на них нитридов и оксидов с последующим нанесением защитных покрытий пленками толщиной ~100 нм дорогостоящим Pd (приемлемыми также являются Al, Cu, Co), чтобы обеспечить адсорбцию и поступление водорода в объем мембран.

Важно для улучшения прочностных характеристик мембран легировать составы Ti, W, Ta, Co с более низкой энтальпией гидридообразования. К примеру, кристаллические сплавы V–Ni [108] и Nb–Ni [109] при легировании Ti и с появлением в кластерах компоненты с ОЦК-структурой приобретают, как и легированные кристаллические бинарные сплавы на основе Pd₇₇Ag₂₃, такую же высокую проницаемость водорода [111]. В тройных составах с ростом количества вводимого Ti (Nb–Ti–Ni и V–Ti–Ni) выявлены еще несколько междендритных соединений с ОЦК-компонентами (эффект многофазности) и повышенной склонностью к аморфизации в отличие от сплавов V– Al–Ni и Nb–Al–Ni [110]. Сплавы тройного состава (например, Ni₆₀Nb_{40 – x}Ti_x (x = 0–40)) также исследованы на термоустойчивость, стеклообразующую способность и механические свойства. В результате анализа установлено, что повышенная склонность их к аморфизуемости обусловлена торможением нуклеационных процессов при формировании в расплаве устойчивых кластерных конфигураций при глубоком переохлаждении. Зафиксирована разница температур кристаллизации и стеклования $\Delta T_x = T_x - T_g$ (T_x и T_g , соответственно) и высокие соотношения температур стеклования T_g и ликвидуса T_1 (T_g/T_1), а также разница в размерах атомов элементов (Nb > Ti > Ni), что сказалось на значениях отрицательной энтальпий смешения (Ni–Nb – 30 кДж/моль и Ni–Ti – 35 кДж/моль). По мере увеличения содержания Ti в составах сокращалась область переохлажденной жидкости ($\Delta T_x = T_x - T_g$), при этом увеличивалось значение соотношения T_g/T_1 и при Ti = 22.5% температура начала кристаллизации T_x снизилась максимально на 54 K. A отношение T_g/T_1 достигло значения ~0.622 [41], как и в работах [43, 109].

Следовательно, для ускорения процесса аморфизации необходимо сверхскоростное охлаждение расплава до получения глубоко переохлажденного состояния к началу кристаллизации, как и наличие разницы в размерах радиусов атомов и сродства их химических связей, способствующих уплотнению формируемых кластерных конфигураций. При наличии Ті или Zr аморфизация протекает естественно с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, не совместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства [112–114]. Естественно, икосаэдрические упорядочения не могут являться центрами гетерогенного зарождения первичных кристаллов с кубической симметрией, но из них достаточно легко формируется аморфная фаза, а при некоторых условиях более масштабной икосаэдрической кластеризации и среднего упорядочения с квази-кристаллической симметрией 5-го порядка. Возможны и альтернатиные типы кластеризации при затвердевании расплавов с формированием первичных нанокристаллов в окружении икосаэдрических межатомных упорядочений (реализуется эффект своеобразного "пининга") [115]. Данные соответствуют слабо коррелированным небольшим областям кластерных скоплений (порядка сотни атомов), рис. 9, как и в экспериментально наблюдаемых срезах аморфных структур, полученных атомно-зондовой томографией (Atom Probe Tomography, APT) [112, 117]).

Кинетические процессы аморфизации управляются легированием элементами аморфизаторами для снижения скоростей до 10^2-10^3 К/с с охлаждением в обход зарождения кристаллитов и образования монолитных сплавов – аморфных и нанокристаллических структур с точной фиксацией размеров нанозерен. Эти процессы исследованы с применением дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) [117, 118] и выявлено, что разрабатываемые составы объемных сплавов Cu₅₅Zr₄₅ и Cu₄₅Zr₅₅, легированных Ті, также перспективны к применению.

Для мембранных сплавов испытаны составы $Cu_{64}Zr_{22}Ti_{14}$, $Fe_{79.62}Cu_{0.38}Si_6B_{14}$, Nb–Ni– Zr, Nb–Ti–Co с плакированными поверхностями Pd/Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅/Pd и более сложные хорошо аморфизуемые составы $Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb$ и $Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10}Be_{22.5}$ [114, 119, 120]. Разрабатываются составы для получения нанокристаллических фаз с применением контролируемого отжига аморфных прекурсоров с их частичной или полной двухстадийной кристаллизацией. Такие нанокристаллические сплавы приобретают механическую прочность и повышенную термостабильность (на 100–150 K) и они также испытываются на мембранную селективность [116, 118]. Для улучшения мембранных характеристик исследуемые образцы сначала подвергаются травлению в радиочастотной плазме с последующей их полировкой, ликвидируя шероховатость



Рис. 9. МД-моделирование формирования икосаэдрической структуры в аморфных сплавах $Nb_{0.65}Ni_{1-x}Ti_x$ (*x* = 15), полученной аморфизацией со скоростью охлаждения ~10¹³ K/c – от 2900 до 70 K. Атомы Nb – зеленые, Ni – желтые, Ti – голубые сферы [110, 112, 113].

поверхностей и слои нитридов. Подготовленные таким образом мембраны покрывают слоями Pd (чистоты –99.99%) толщиной около 150 нм, или слоями Ni, Al (вместо дорого Pd) толщиной ~150 нм.

Примером для многофазных сплавов на основе Nb является композиция Nb₄₅Hf_{27.5}Co_{27.5}, позволяющая получить при 673 К самую высокую проницаемость H₂ $5.32 \cdot 10^{-8}$ моль/м · с · Па^{0.5}). Граница устойчивой пластичности, при концентрации накопленного водорода, переводящего сплав Nb-Hf-Co при лавинообразном формировании гидридов в охрупчиваемый, определена интервалом 0.72–0.82 Н/м [30]. В зависимости от состава в расплавах формируются многофазные ОЦК-микроструктуры первичных (Nb, Hf) кластеров и эвтектических фазообразований с ОЦК-структурой Nb, Hf+HfCo с высокой долей свободного объема в междоузлиях, обеспечивающих проникновение водорода и интенсивную диффузию в матрице. Такая кинетика и определяет высокую селективность и устойчивость к водородному охрупчиванию благодаря легированию Hf и определенному соотношению концентраций Hf/Co. Для получения наиболее оптимальной структуры сплавов первоначальным шагом являлся расчет композиционных интервалов в рамках известной методики "CALPHAD" на примере сплавов Nb-Ti-Ni с построением равновесных фазовых диаграмм концентрационных "овальных окон" [72] – зарождение в расплаве твердых первичных и эвтектических фаз с их количественной корреляцией элементов Nb и Ti в ОЦК-фазах. На рис. 10 данные фазовых кросс-диаграмм ранее апробированных литературных составов сопоставлены с тройной фазовой диаграммой Ti–Ni–Nb и двумерной (TiNb, NiNb, TiNi), где граница составов окна-овала связана с водородопроницаемостью сплавов.

Как видно на рис. 10, рассмотренные литературные данные образуют окно составов с наиболее высокой проницаемостью. Это хорошо согласуются с непременной высокой концентрацией Nb в разработанной тройной системе Ti–Ni–Nb. Так что в оваль-



Рис. 10. Тройная фазовая диаграмма системы Ti–Nb; синие метки отвечают составам, приведенным в литературе (TiNb, NiNb, TiNi – кросс-составы) [10, 88, 99–102].

ном окне составов реализуется высокая водородная проницаемость благодаря оптимальным соотношениям концентраций Ti/Nb, Ni/Nb [19, 70, 102, 109, 112]. Показано, что такие значения проницаемости в этих системах зависят не только от отношений Ti/Nb и Ni/Nb, но и от наличия в подобных сплавах пары Zr—Ti. Так что, при определенных концентрациях Zr и Ti в рассматриваемом сплаве аморфизация протекает с опережающим формированием специфических нанокластерных конфигураций на основе ближнего икосаэдрического упорядочения, не совместимого с топологией трансляционной симметрии трехмерного пространства. Поскольку не образуется зарождение кристаллитов идет активное формирование аморфной структуры из икосаэдрических кластеров, образуя конфигурации с симметрией 5-го порядка, а при некоторых условиях выстраивается и квази-кристаллическая фаза. Возможны и альтернативные типы затвердевания с формированием первичных кластеров, состоящих из икосаэдрических нанокристаллов в окружении таких же икосаэдрических нанокристаллов вплоть до образования группировок среднего упорядочения — "кластер-вокруг кластера" [103].

Нами также проведен анализ экспериментальных характеристик водопроницаемости, растворимости и диффузии для мембранных образцов с химически идентичными сплавами на основе Nb в конденсированных аморфном, нанокристаллическом и кристаллическом состояниях [15, 30, 85]. Так, для нанокристаллического образца Nb₂₀Ni₄₀Zr₄₀ водородная проницаемость оказалась примерно в два раза выше аморфного аналога, и на порядок выше кристаллического того же состава. При этом нанокристаллические и аморфные мембраны, хотя и обладали более высокими значениями проницаемости водорода, но его диффузия в этих сплавах и растворимость – все же разные. При этом, нанокристаллические образцы помимо лучшей проницаемости, имеют высокие показатели по диффузии и растворимости водорода. Не менее важны и прочностные характеристики мембран. Испытания нагрузкой мембранных аморфных лент (compressive fracture strength) показали высокую прочность образцов Ni–Nb– Ті–Zr (~2770 МПа). Для объемных аморфных сплавов Pd–Cu–Zr и Pd–Zr–Cu–Hf прочность оказалась существенно ниже (соответственно, 1700–1900 и 2000–2500 МПа) [102, 118]. В исследуемых бинарных сплавах Nb–Ni и тройных сплавах Nb–Ti–Ni, Ni–Nb–Co и Ni–Nb–Ta, доминирующим фактором для получения качественной структуры является плотность упаковки в них атомов [109–112]. В конечном итоге именно она определяет свободный объем и уровень энергии в междоузлиях, заполняемых водородом, кинетику образования гидридов и динамику каналирования водорода с учетом еще и сродства элементов, находящихся в составе сплава, к водороду. При охлаждении расплавов Ni₆₀Nb_{40 – x}Ti_x (x = 0–40) также всесторонне исследованы [16, 119] свойства их термической стабильности, стеклообразующей способности (GFA) и механической устойчивости в процессе испытаний.

Для сплавов на основе Zr (Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni₁₀Be_{22.5}, Vit1) [14], аморфизуемых разливкой в кокиль и последующим отжиге доступно формирование, как двухфазных (с аморфными и нано-кристаллическими структурами), так и однофазных структур – с нанокристаллической из топологически несовместимых с кубической симметрией. Но в некоторых случаях именно присутствие икосаэдрических кластеров способствует нанокристаллизации из-за уже упомянутого эффекта "пиннинга" по типу спинодального фазового разделения, но в объеме аморфных структур. Фазовое разделение было подтверждено экспериментально дифракцией с малоугловым рассеянием, а также трехмерной атомно-зондовой томографией (3D-APT) при анализе разных по составу икосаэдрических координаций, зафиксированных в поверхностном слое образцов металлического стекла сплавов на основе Zr [100, 116].

Кристаллические мембраны представляют собой твердые растворы с несколькими фазами в виде матричной микроструктуры, сформированной в процессе сплавления металлов (чистотой 99.95%) методом многократной дуговой плавки (arc melting) в атмосфере аргона до полной их гомогенизации и последующей прокатки до формы дисков 10-12 мм и толщиной ~0.6-0.7 мм с завершающей термообработкой. Мембранные заготовки тестировались на проницаемость и интенсивность диффузии по количеству выделенного водорода с дальнейшими исследованиями (методом РДА) фазовых и структурных изменений их матриц под влиянием водорода [108, 109]. Согласно диаграмме тройных сплавов Nb-Ti-Ni, полученные твердые растворы представлены фазами B2 (TiNi) и ОЦК (Nb,Ti), рис. 10. В гидрированных обогащенных Nb твердых растворах сплава Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ идентифицированы эвтектическая фаза Nb,Ti + TiNi и первичная фаза Nb,Ti, соответственно с концентрациями Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni₄₁. Однако в некоторых сплавах системы Nb-Ti-Ni при определенной концентрации металлов гидриды не образуются. По данным, полученным методом РДА in-situ при гидрировании (0.5 МПа H_2) образца $Nb_{68}Ti_{17}Ni_{15}$, обогащенного Nb, были зафиксированы структурные изменения – присутствие 26 об. % эвтектической фазы Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni₄₁ и 74 об. % первичных фаз Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄, соответственно, со структурами ОЦК-Nb, Ti + TiNi и Nb, Ti без гидридообразований. Такой результат достигнут благодаря формированию в сплавах эвтектических фаз с заранее выверенным составом элементов и их концентраций.

Так что, с такой матрицей сплава, представленной твердыми растворами эвтектических фаз (ОЦК – Nb, Ti + TiNi) и первичных (Nb, Ti), при селективных испытаниях рассмотренных сплавов при T = 673 К достигнуты максимальное значения проницаемости сплава Nb₃₉Ti₃₁Ni₃₀ с фазами B2-TiNi и ОЦК-(Nb, Ti) ($\Phi \sim 2.0 \cdot 10^{-8}$ моль H₂/м · с · Па^{0.5}) [109], что выше чем у сплавов Pd. И для обогащенного Nb сплава Nb₆₈Ti₁₇Ni₁₅ также были обнаружены 26 об. % эвтектических фаз и 74 об. % первичных фаз Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄ [19]. А измеренная интенсивность проницаемости водорода (Φ) составила самое высокое значение ~4.91 · 10⁻⁸ моль H₂/м · с · Па^{0.5}) с превышением 2.5 раза значения проницаемости литого сплава Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и несколько выше чем у сплавов Pd при таких же температурах. Проницаемость мембранного сплава Nb₆₀Ti₂₁Co₁₉ немного ниже: ($\Phi \sim 3.99 \cdot 10^{-8}$ моль H₂/м · с · Па^{0.5}) при 673 K [85]. Частичная замена Nb с 5 ат. % в этих сплавах на другие элементы, к примеру, Mo [24] или Hf [30], слегка сни-

33

жет проницаемость ($\Phi \sim 3.13 \cdot 10^{-8}$ моль H₂ моль/м · с · Па^{0.5}), но усиливает стойкость сплавов к водородному охрупчиванию, что опять выше почти в 2 раза в сравнении с чистым Pd при тех же T = 673 К. А в тройных сплавах с Мо или Hf без существенного изменения дуплексной микростуктуры достигается баланс предотвращения водородной охрупчиваемости интерметаллидами без снижения показателей активной диффузии с высоким потоком выделяемого водорода. При жестком контроле концентрации водорода (не выше 2.0 H/M) всего лишь небольшими концентрациями легирующего Ti (5%) для сплавов на основах и V и Nb достигаются высокие показатели диффузионной проницаемости (~0.65–0.70 · 10⁻⁸ моль H₂/м · с · Па^{0.5}) и эффективный поток выделяемого водорода. Более того, при частичном замещении Ni на Ti формируются дуплексные а также многофазные микроструктуры составов Nb_{85 – x}Ti_xNi₁₅ и V_{85 – x}Ti_xNi₁₅ (ат. %) с четырехкратным ростом значений водородопроницаемости при 673 K в сравнении с их бинарными сплавами. Выявлено также, что для предотвращения водородния водородния водородного охрупчивания эффективно не только микроструктурирование с формированием дуплексных структур, но и дополнительное легирование Mo, W, Hf [24, 30].

Помимо рассмотренных мембранных аморфных и нанокристалличских сплавов обратим внимание на составы легких нанокристаллических сплавов, вполне приемлемых для аккумулирования водорода, как емкостей его хранения водорода [114–117]. Эти нано-фазные сплавы могут быть получены механическим легированием – смешиванием компонентов в расплаве с последующим двухстадийным процессом — быстрое затвердевание и последующая термообработка аморфных прекурсоров [117–121]. Эти сплавы, полученные с применением механического синтеза, включая этап закалки расплавов, оказались вполне эффективными аккумуляторами водорода. Входящая в состав сплава легкая матрица Мд обеспечивает большое количество диффузионных каналов и междоузлий, как для миграции, так и сорбционной реактивности поглощения водорода присутствием Ni – в виде сети нанокластеров Ni. Сеть этих нанокластеров фактически выполняет роль катализатора сверхбыстрых реакций – гидрирования и дегидрирования [122]. Интересен также способ создания двухфазных аморфно-нанокристаллических сплавов для хранения водорода, полученных простым формовочным внедрением нанокристаллов Mg (Ni, Y) в аморфную матрицу. С применением таких сплавов достигнуты гравиметрические плотности водорода до 5.3 мас. % со скоростью гидрирования и дегидрирования до ~1 мас. % Н/мин даже при $T = 250^{\circ}$ С. Также отметим создание [121-123] аморфно-нанокристаллического композита путем нанокристаллизации аморфного сплава Mg-Ce-Ni. Данные составы обладают превосходной емкостью для хранения водорода (до 5.3 мас. %) и более быстрой кинетикой гидрирования/дегидрирования, чем исходный аморфный сплав благодаря низкой энергией активации сорбции/десорбции Mg ↔ H₂. Добавление легирующих элементов для образования ОЦК-структур в формируемых твердых растворах способствует более эффективному выделению водорода с гарантированно хорошим каналированием сквозь фазы с ОЦК-структурами [25].

МД-моделированием [124, 125] как рассмотренных мембранных, так и аккумулирующих сплавов проведены расчеты и анализ кинетики водорода (диффузии и проницаемости) и поглощения водорода, а также установлены причины специфической водородной охрупчиваемости. При этом непременно учитывалась роль высокой концентрации во внутренних структурах плотноупакованных кластеров фаз Лавеса (с закреплением до 12 сателитных атомов Н вокруг Ті) такой же, как и в вышеупомянутых, дуплексных фазах транспорта водорода по каналам "открытых" ОЦК-структур [123] в кристаллических сплавах $Ti_{35}V_{40-x}Cr_x$ (с ОЦК-структурой Сг и V). Коэффициент упаковки ОЦК-структуры составляет 0.68, тогда как у плотноупакованных кластеров с гексагональной структурой фазы Лавеса – 0.74 с присутствием в ней легирующих атомов Ті, вокруг которого может быть распределено до 18 сателлитных атомов водорода, как на орбитах [123].

Особо следует рассмотреть специфику термодинамики селективных процессов с применением мембранных сплавов Ta–W [10] и Nb–W [127–129]. Эти сплавы помимо термостабильности до 923 К и устойчивости к водородной хрупкости обладают также



Рис. 11. Кривые $P-C_{\rm H}-T$ для сплава Та_{94.9}W_{5.1}, полученные для интервала температур 673–773 К и концентрациях Н ниже ~0.6 [127]. Для сравнения приведена кривая и для Та при 673 К [128].

хорошей водородопроницаемостью в ОЦК-фазах. Частичная замена Nb на Mo не приводит к изменению микроструктуры сплава, хотя и инициирует изменение морфологии образующихся ОЦК-Nb-дендритов. Следует принять во внимание и уменьшение объемной доли ОЦК-Nb в эвтектике и постепенное увеличение доли B2-TiNi, а также изменение структур в фазах эвтектики от типичной пластинчатой через стадию "пластинчатой/вырожденной" — до полностью вырожденной. Переход пластичного состояния в хрупкое происходит резко при достижении концентрации H ~ 0.25 для чистого Nb и для V до ~0.22 в интервале температур 573–773 К. Этот факт говорит о том, что устойчивость к водородному охрупчиванию металлов V группы может быть улучшена путем поддержания концентрации H ниже ~0.2 [127, 128].

В [10] исследованы механические характеристики металлов V группы и их сплавов методом скачкообразной подачи давления водорода на входную сторону мембраны при высокой температуре. Исследованиями показано, что в целях предотвращения охрупчивания, концентрация водорода $C_{\rm H}$ должна быть ниже критической области пороговых температурных состояний с интерметаллидными переходами и развитием хрупкости.

Влияние легирующих элементов на свойства Та-содержащих сплавов при гидрировании исследовано измерением зависимости давления P от состава сплава с построением диаграмм $P-C_{\rm H}-T$ [127]. Так, бинарный сплав ${\rm Ta}_{94,9}{\rm W}_{5.1}$ при затвердевании образует непрерывный ряд твердых растворов с простой ОЦК кристаллической решеткой, благоприятной для диффузного каналирования водорода через ее менее плотные междоузлия в сравнении с ГЦК-структурой Pd. В отличие от Та и Nb легирующий W имеет меньшее сродство к водороду, так что растворимость водорода в сплаве ${\rm Ta}_{94.9}{\rm W}_{5.1}$ снижена за счет W в сравнении с сплавом ${\rm Ta}_{77}{\rm Nb}_{23}$. Степень влияния W на процессы наводороживания сплава ${\rm Ta}_{94.9}{\rm W}_{5.1}$ в работе [127] оценивалась с помощью построения графиков диаграммы $P-C_{\rm H}-T$. На рис. 11 кривая проницаемости для чистого Та, характеризующая процессы гидрирования, сравнена с таковой сплава ${\rm Ta}_{94.9}{\rm W}_{5.1}$, где W блокирует гидридообразование [128]. Из анализа кривых $P-C_{\rm H}-T$ видно, что кривые сплава Ta_{94.9}W_{5.1} явно смещаются с ростом температуры (от 673 до 773 К) в область левого верхнего угла именно благодаря легированию W и этот эффект достигается при тех же термодинамических условиях (*P* и *T*). Так что, при соответствующей модуляции двухфазной структуры, действительно можно достичь превосходного баланса между устойчивостью сплава к водородному охрупчиванию и проницаемостью водорода пятикратно превосходящей проницаемость Pd-сплавов [130].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В анализе рассмотрены и оценены разнообразные многофазные, аморфные, нанокристаллические и кристаллические сплавы, представляющие интерес в качестве мембранных сплавов. Исследованы наиболее важные фундаментальные свойства мембранных сплавов: кинетика – скорость проницаемости водорода сквозь матрицу мембраны, а также степень его поглощения с определением коэффициентов растворимости и диффузии, а также охрупчивания – интерметаллической и водородной. По результатам анализа измерений, представленных в литературе, (включающих высокотемпературные) как нестационарной, так и стационарной водородопроницаемости в интервалах температур 673–873 К и давлений 4.5–13.5 кПа найдены новые составы на основе элементов 5 группы с тщательно подобранными легирующими добавками Ni, Co, Ti, Mo, Hf, существенно повышающих характеристики мембран.

Из проведенного анализа структур следует, что в отличие от аморфных и нанокристаллических мембран в них отсутствует гидрообразование, тогда как для кристаллических мембран необходимо формирование дублексных структур, предотвращающих образование гидридов. В некоторых случаях проблема водородного охрупчивания мембран решается подбором составов и легирующих добавок и формированием твердых растворов с матричными дуплексными структурами. Такая многофазная структура с неравномерным распределением элементов, как между фазами, так и внутри твердого раствора ОЦК-фаз с различными концентрациями в них водорода может вызывать расширяющее или сжимающее воздействие на соседние микрообъемы сплава. Так на примере выплавки сплава Nb₆₈Ti₁₇Ni₁₅ с последовательным образованием фаз — эвтектической, затем первичной фазы твердых растворов с ОЦК-структурой (Ti, Nb) селективность водорода протекает без гидридных образований. Доля эвтектической фазы Nb_{20.5}Ti_{38.5}Ni₄₁ составила 26 об. %, а остальная часть — 74 об. % представлена первичными могами Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄.

Следуя проведенному анализу характеристик мембранных сплавов, можно сделать вывод, что для технологии важен поток очищенного водорода, достигаемый не только быстрой кинетикой (скорость диффузии, проницаемость водорода), а также степенью его поглощения — коэффициентов растворимости. Поэтому к выбору элементов при формировании составов предъявлялись необходимые при эксплуатации мембран в условиях повышенных температур требования технологичности в производстве, сочетание хорошей растворимости и диффузионной проницаемости водорода $D_{\rm H}$ в пределах 10^{-4} см²/с, низкая склонность к образованию гидридов, равно как и химическая и термическая стабильность, высокие прочностные характеристики формируемых из этих элементов сплавов.

Показано, что вариацией условий проведения гидрирования – прилагаемым давлением на входе, интенсивности поглощения водорода структурами матриц – возможно контролировать диффузию, растворимость водорода и протекание адсорбционно-десорбционных процессов, происходящих на поверхности, обеспечивающих результативность потока молекулярного водорода на выходе. На объемном экспериментальном и теоретическом материале проведен анализ измерений равновесной растворимости водорода и получена серия изотерм, форма которых должна быть с характерным наклоном для температур выше критической (рис. 11). Определена зависимость равновесной растворимости от температуры по линейным участкам изотерм при низких давлениях водорода, а также произведена оценка приемлемых рабочих диапазонов температур и давлений для исследуемого сплава. В частности, для сплава состава Nb₅₆Ni₂₁Ti₂₃ с 70% с поверхностной долей твердого раствора эвтектических фаз (OЦК – Nb,Ti + TiNi), а также первичных нанофаз с OЦК-структурой (Nb–Ti) сказалось на проницаемости водорода, повысив значение $\Phi \sim 7.48 \cdot 10^{-8}$ моль/м · с · Па^{0.5} при 723 К. Это было установлено при сравнении с другими сплавами (Nb₄₀Ti₃₀Ni₃₀ и Nb₈₃Ti₁₃Ni₄, отмеченными на диаграмме, рис. 10). Так что характер проницаемости водорода действительно зависит от поглотительной способности состава сплава, обусловленной концентрацией растворенного водорода и диффузионной подвижностью в матрице.

Анализ аррениусовских зависимостей водородопроницаемости в сплавах $(Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{100 - x}Zr_x$ и $(Ni_{0.6}Nb_{0.4})_{45}Zr_{50}Co_5$ показал, что повышение концентрации Zr увеличивает проницаемость водорода, но при этом сплавы становятся хрупкими и это вызывает сомнение в долговременной функциональности этих мембран. Добавки Со, Мо, Нf стабилизируют аморфное состояние сплавов [129] и подавляют свойство водородной хрупкости, но при температурах выше 573 К падает водородопроницаемость мембран (замер проведен при температурах 573, 623 и 673 К и давлении водорода 0.5 МПа). Выявлено, что в сплавах тройных составов Zr₃₃Cu₅₉Ti₈ и Zr₂₅Cu₆₄Ti₁₁ регулированием содержания Ті возможно стабилизировать аморфное состояние. Легирование Ті сплавов состава Zr–Cu–Ni–Nb повышает растворимость и проницаемость водорода [20-24]. При этом улучшение характеристик, рассмотренных мембранных нанокристаллических сплавов связано с формированием нанозернистых конфигураций и зернограничных стыков по типу фаз Франка–Каспера с образованием дополнительных позиций для проникновения и диффузии водорода. Проведен также анализ результатов компьютерных исследований МД-методами с моделированием процессов гидрирования Ti и его влияния на структуру, водородную кинетику и прочностные характеристики мембранных аморфных и нанокристаллические сплавов на основе элементов 5-ой группы Nb-Ti-Ni и V-Ti-Ni, как и влияния легирования Ti на характеристики бинарного сплава Cu-Zr.

В МД-моделях детально изучена специфика диффузии с достаточно хорошей релаксацией исследуемых сплавов с установлением зон, как с малой подвижностью (в пределах смещения 0.2–0.3 нм), в основном из гибридизованных атомов, так и с более высокой подвижностью не связанных гибридизацией атомов (в пределах 0.5– 1.0 нм). Нами также проведена классификация диффундирующих атомов водорода в зависимости от характера и типа окружающих их высокоупорядоченных конфигураций (Фриауфа или Бергмана), доля атомов Н в них не превысила 25%. Отслежена наиболее медленная диффузионная подвижность атомов водорода через плотноупакованные кластерные группировки со спиральными траекториями вблизи центрирующих атомов Ti и Zr, состоящих из икосаэдров по типу кластерных конфигураций Фриауфа и Франка–Каспера. Отмечено, что в мембранных аморфных и нанокристаллических сплавах, с постепенным ростом подвижности от центра к периферии кластерных оболочек между стыками плотных кластерных группировок существенно возрастает подвижность атомов водорода.

Выявлено, что на интенсивность диффузии водорода в мембранных сплавах также влияет не только их плотность, но и масштабность конфигураций и особенности структуры с содержанием большего свободного объема в аморфных сплавах, а в нанокристаллических — ОЦК фаз и контактов зернограничных поверхностей нанокристаллов. Именно из встроенных цепочек более рыхлых композиций формируются каналы, обеспечивающие наиболее высокую подвижность атомов водорода в мембран-
ных сплавах. Исследованные нами аморфные, нано- и кристаллические бинарные, трех и многокомпонентные сплавы на основе металлов 5-ой группы с ОЦК-структурами Nb–Ni и V–Ni, а также Zr–Cu представляют несомненный интерес для мембранных технологий при получении высокочистого водорода вместо дорогостоящих кристаллических сплавов с ГЦК-структурами $Pd_{77}Ag_{23}$ и аморфных Pd–Cu–(Si, P). Таким образом, аморфные и нанокристаллические бинарные сплавы на основе Ni–Zr, как и тройные составы на основе Nb, V и Ta, легированные Ni, и Ti могут быть отличной альтернативой в мембранной водородной технологии с высокой селективностью и в диапазоне более низких рабочих температур от 570 до 870 K в сравнении с кристаллическими сплавами Pd (>1270 K).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. 45. P. 3847–3869.
- Fontana, A.D., Sirini N., Cornaglia L. M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO₂ and H₂S // J. Membr. Sci. 2018. 563. P. 351–359.
- 3. Бурханов Г.С. Сплавы палладия для водородной энергетики // Журн. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. № 4. С. 36–40.
- 4. Гольцов В.А. Перспективы водородной мембранной технологии: технические и рыночные аспекты // Материалы четвертой международной конференции "Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего "Берлин – ПМ'2010". М.: Асми, 2010.
- 5. Гольцов В.А., Тимофеев Н.И. и др. Новый сплав В-2 на основе палладия для диффузионных фильтров водорода // Изв. Вузов. Цветная металлургия. 1977. № 4. С. 117–120.
- Dolan M.D., Viano D.M., Langley M.J., Lamb K.E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // J. Membr. Sci. 2018. 549. P. 306–311.
- Mejdell A.L., Jøndahl M., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 mm Pd/Ag 23 wt. % membrane employed in a microchannel membrane configuration // Sep. Purif. Technol. 2009. 68. P. 178–184.
- 8. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural-dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation // Russian metallurgy. 2019. № 8. P. 758–780.
- 9. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two phase alloys formed by forging and rolling // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. 42. P. 11411–11421.
- Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // J. Alloys and Compounds. 2015. 645. P. S36–S40.
- 11. Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S. et al. Structure and hydrogen permeability of V–15Ni alloy // International J. Hydrogen Energy. 2019. 44. № 50. P. 27492–27498.
- 12. Буснюк А.О., Ноткин М.Е., Григориади И.П. и др. Термическая деградация палладиевого покрытия водородопроницаемых мембран из ниобия // ЖТФ. 2010. **80**. С. 117–124.
- Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // J. Mater. Process. Technol. 2017. 247. P. 73–91.
- 14. Полухин В.А., Курбанова Э.Д., Белякова Р.М., Ригмант Л.К. Влияние гидрирования на процессы структурирования и стеклования переохлажденных расплавов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: Межвузовский сборник. науч. Тр. Тверь. 2018. № 10. С. 535–541.
- 15. Sarker S., Chandra D., Hirscher M. et al. Developments in the Ni–Nb–Zr Amorphous Alloy Membranes // Appl. Phys. A 2016. **122**. № 168. P. 1–9.
- 16. Fukuhara M., Umemori Y. Effect of hydrogen and cluster morphology on the electronic behavior of Ni–Nb–Zr–H glassy alloys with subnanometer-sized icosahedral Zr₅Ni₅Nb₃ clusters // The European Physical J. 2013. 67. P. 40–49.
- 17. Palumbo O., Trequattrini F., Pal N. et al. Hydrogen absorption properties of amorphous $(Ni_{0.6}Nb_{0.4-y}Ta_y)_{100-x}Zr_x$ membranes // Prog. Nat. Sci. 2017. **27**. P. 126–131.

- Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // Sep. Purif. Technol. 2017. 187. P. 173–183.
- Luo W.M., Ishikawa K., Aoki K. Highly hydrogen permeable Nb-Ti-Co hypereutectic alloys containing much primary BCC-(Nb, Ti) phase // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. 37. P. 12793–12797.
- 20. Hara S., Hatakeyma N., Itoh N., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr–M–Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes // Desalination. 2002. 144. P. 115–120.
- Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // J. Chem. Phys. 2007. 127. P. 204707(1–13).
- 22. Yang J.Y., Nishimura C., Komaki M. Hydrogen permeation of Pd₆₀Cu₄₀ alloy covered V–15Ni composite membrane in mixed gases containing H₂S // J. Membr. Sci. 2008. **309**. P. 246–250.
- Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. // J. Chem. Phys. 2020. 152. P. 154102(1–26).
- Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀ alloy membrane for hydrogen separation applications. // J. Membr. Sci. 553. P. 171–179.
- 25. Suzki A., Yukawa H., Ijiri S. et al. Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes. // Materials Transaction. 2015. 56. № 10. P. 1688–1692.
- 26. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of Hydrogen on the Interatomic Interactions of Elements in Metal Alloys and the Physicochemical Properties of the Related Articles // Russian Metallurgy. 2020. № 8. P. 859–869.
- Galashev A.E., Polukhin V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // Colloid J. 73. I. № 6. P. 761–767.
- 28. Полухин В.А., Белякова Р.М. Специфика формирования кластерных структур Фриауфа, 2D упаковок кагоме и фаз Лавеса при гидрировании сплавов титана. Кинетика водорода // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь. 2019. № 11. С. 345–355.
- Williams E, Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // J. Mater. Process. Technol. 2017. 247. P. 73–91.
- 30. Yan E.H., Huang H.R., Min R.N. et al. Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes // Int. J. Hydrog. Energy 2018. 43. № 31. P. 14466–14477.
- 31. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // J. Membr. Sci. 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
- 32. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // Mater. Res. Express. 2020. **7**. P.066505(1–11).
- Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through tantalum alloys allowed with Nb and W. Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. I. 12. P.356–369.
- Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // Scripta Materialia. 2017. 127. P. 136-140.
- 35. Robina A., Bechthold P., Juan A. et al. Hydrogen storage in $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5} _xV_x)_2$ laves phase, with x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5. A theoretical approach // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. **43**. P. 16085–16091.
- 36. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. 13-Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement // Adv. Hydrog. Prod. Storage Distrib. 2014. P. 341–367.
- 37. Белякова Р.М., Пивень В.А., Сидоров Н.И., Полухин В.А. Влияние гидридов на межатомные взаимодействия и характеристики легированных мембранных сплавов на основе Ті– H, Ti–V–Ni // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь. Межвуз. Сб. науч. тр. № 11. 2019. С. 74–85
- Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. Ta–W Alloy for hydrogen permeable membranes // Materials Transactions. 2011. 52. № 4. P. 610–613.
- 39. Gebert A, Gostin P.F., Schultz L. Effect of surface finishing of a Zr-based bulk metallic glass on its corrosion behavior // Corrosion Science. 2010. **52**. № 5. P. 1711–1720.

- 40. Kovneristy Yu.K. Bulk amorphoused metallic alloys. Published "Nauka". 1999.
- 41. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
- 42. Yin H., Lind M.L. The hydrogen permeability of Cu–Zr binary amorphous metallic membranes and the importance of thermal stability // J. Membrane Science 2015. **489**. № 9. P. 264–269.
- 43. Стародубцев Ю.Н., Белозеров В.Я. Магнитные свойства аморфных и нанокристаллических сплавов. Екатеринбург. Изд-во Урал. Гос. Тех. Университета, 2002.
- 44. Полухин В.А., Сидоров Н. И., Белякова Р.М. Водородопроницаемость аморфных, нано- и кристаллических сплавов на основе железа и никеля // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. Тверь. 2020. № 12. С. 457–473.
- 45. Xing W., Kube W.S., Kalidindi A.R. et al. Stability of ternary nanocrystalline alloys in the Pt–Pd– Au systems // Scripta Materialia. 2019. 8. P. 100449(1–24).
- 46. Pan Z., Rupert T.J. Formation of ordered and disordered interfacial films in immiscible metal alloys // Scripta Materialia. 2017. 130. P. 91–95.
- 47. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. On the origin of multi-component bulk metallic glasses: Atomic size mismatches and de-mixin // J. Chemical Physics. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–11).
- 48. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование аморфных металлов. М.: Наука, 1985.
- 49. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the Structure and the Properties of multicomponent iron-based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // Russian metallurgy. 2019. № 2. P. 108–115.
- 50. Belyakova, R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of hydrogen on the interatomic interactions of elements in metal alloys and the physicochemical properties of the related articles // Russian Metallurgy. 2020. № 8. P. 859–869.
- 51. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{11-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. **57**. \mathbb{N} 3. P. 176–179.
- Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // Deffect and Diffusium Forum. 2009. 283–286. P. 149–154.
- 53. Полухин В.А., Ватолин Н.А. Моделирование разупорядоченных и наноструктурированных фаз. Изд-во УрО РАН. Екатеринбург, 2011.
- Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron // Materials Science and Engineering. 1988.
 99. I. № 1–2. P. 551–554.
- 55. Ватолин Н.А., Ухов В.Ф., Гельчинский Б.Р. и др. Межчастичные взаимодействия в жидких металлах. М.: Наука.
- 56. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. 1993. **B 48**. № 7. P. 22–33.
- 57. Fagundes L.G.S., Torres L.F.L., Dos Santos D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in a Febased amorphous metallic alloys // J. Alloys and Compounds. 2009. 483. № 1–2. P. 540–543.
- 58. Ribeiro M., Lemus L.F., Dos Santos D.S. Hydrogen gas permeation through amorphous and partially crystallized Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ // Mat. Res. 2012. **15**. № 5. P. 818–820.
- 59. Evard E.A., Sidorov N.I., Gabis I.E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // Technical Physics. 2000. 45. № 3. P. 377–379.
- 60. Chiang W., Yeh W., Wu J. Hydrogen permeation in Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ and Fe₈₁ B_{13.5}Si_{3.5}C₂ amorphous alloys // Materials Letters. 2005. **59**. P. 19–20.
- 61. Shariq A., Al-Kassab T., Kirchheim R. Studying nearest neighbor correlations by atom probe tomography (APT) in metallic glasses as exemplified for the Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ glassy ribbons // Journal of Alloys and Compounds. 2012. **512**. № 1. P. 270–277.
- 62. Du S.W., Ramanujan R.V. Crystallization and magnetic properties of Fe₄₀Ni₃₈B₁₈Mo₄ amorphous alloy // J. Non-Crystalline Solids. 2005. **351**. № 37–39. P. 3105–3113.
- 63. Robertson I.M., Sofnis P., Nagao A. et al. Hydrogen embrittlement under stood // Metall. Mater. Trans. 2015. **B46**. № 3. P. 1085–1103.
- 64. Polukhin V., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // Russian Metallurgy. 2010. 2010. № 8. P. 681–698.
- 65. Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // J. Chem. Phys. 2020. 152. P. 154102(1–26).

- 66. Yu H.-B., Richert Yu.R., Samwer K. Structural rearrangements governing Johari-Goldstein relaxations in metallic glasses // Sci. Adv. 2017. **3**. № 11. P. 1701577(1–6).
- 67. Shimono M., Onodera H. Dynamics and Geometry of Icosahedral Order in Liquid and Glassy Phases of Metallic Glasses // Metals. 2015. № 5. P. 1163–1187.
- 68. Mendelev M.I., Kramer M.J. Reliability of methods of computer simulation of structure of amorphous alloys // J. Appl. Phys. 2010. **107**. № 7. P. 073505(1–5).
- 69. Fan Y., Ivashita T. Crossover from Localized to Cascade Relaxations in Metallic Glasses // Phys. Rev. Lett. 2016. 115. № 4. P. 045501(1–5).
- 70. Schmitt Z., Nicola T., Gallino I. et al. High temperature melt viscosity and fragile_to_strong transition in Zr-Cu-Ni-Al-Nb(Ti) and Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk metallic glasses // Acta. Mater. 2012. № 60. P. 4712-4719.
- 71. Stolpe M., Jonas I., Wei S. et al. Structural changes during a liquid-liquid transition in the deeply under-cooled Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass forming melt // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2016. № 93. P. 014201(1–7).
- 72. Turchanin M.A., Agrava P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu-Ti-Zr system. II. Cu Zr and Ti Zr systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2008. № 47. P. 7–8.
- 73. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // Scientific Report. 2018. 8. № 4. P. 6084(1–13).
- 74. Ding Q., Cheng Y., Ma E. Full icosahedra dominate local order in Cu₆₄Zr₃₄ metallic glass and supercooled liquid //Acta Mater. 2014. № 69. P. 343–354.
- 75. Shen Y.T., Kim T.H., Gangopadhy A.K., Kelton K.F. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: Evidence from time dependent nucleation and supercooled liquid structure studies // Phys. Rev. Lett. 2009. № 102. P. 057801(1–5).
- 76. Pauly S., Das J., Mattern N., Kim D.H., Eckert J. Phase formation and thermal stability in Cu– Zr–Ti (Al) metallic glasses // Intermetallics 2009. **17**. № 6. P. 453–462.
- 77. Kim S., Chandra D., Pal N.K. et al. Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni–Nb–Zr alloys // International J. Hydrogen Energy. 2012. **37**. № 4. P. 3904–3913.
- 78. Bendert J.C., Blodgett M.E., Gangopadhyay A.K., Kelto K.F. Measurements of volume, thermal expansion, and specific heat in Zr₅₇Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀Nb₅ and Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} liquids and glasses // Applied Physics Letters. 2013. **102**. № 21. P. 211913(1–5).
- 79. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M., Rigmant L.K. The effect of hydrogenation on the processes of structuring and vitrification of suppercooled melts // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2018. I. № 9. P. 345–355.
- 80. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on *d*-melts // Metal science and heat treatment. 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
- Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistical analysis of the structure geometry of the dynamic molecular model of amorphous and liquid hydrogen // Physics of Metals and Metallography 1981. 51. P. 50–54.
- 82. Полухин В.А. Моделирование наноструктуры и прекусорных состояний. Екатерингбург: УрО РАН. 2004.
- 83. Park K.-W., Ahn J.-P., Seok H.-K., Kim Y.-C. Relationship between activation energy for hydrogen permeation and hydrogen permeation properties of amorphous Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₆₅Zr₃₅ membranes // Intermetallics. 2011. 19. № 12. P. 1887–1890.
- 84. Ge L., Hui X., Wang E.R. et al. Prediction of the glass forming ability in Cu–Zr binary and Cu– Zr–Ti ternary alloys // Intermetallics. 2008. 16. № 1. P. 27–33.
- 85. Yan E.N., Huang H.R., Sun S. et al. Development of Nb–Ti–Co for high performance hydrogen separating membrane // J. Membrane Science. 2018. 565. P. 411–424.
- 86. Jayalakshmi S., Choi Y.G., Kim Y.C. et al. Hydrogenation properties of Ni–Nb–Zr–Ta amorphous ribbons // Intermetallics 2010. **18**. I. № 10. P. 1988–1993.
- 87. Sahu B.P., Sarangi C.K., Mitra R. Effect of Zr content on structure property relations of Ni–Zr alloy thin films with mixed nanocrystalline and amorphous structure // Thin Solid Films. 2018. 660. № 8. P. 31–45.
- Ishikawa K., Seki Y., Kita K. et al. Hydrogen permeation in rapidly quenched amorphous and crystallized Nb₂₀Ti₄₀Ni₄₀ alloy ribbons // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. 36. P. 1784–1792.
- Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // Materials Today Advances. 2019. 4. P. 100027(1–20).

- 90. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // Sep. Purif. Technol. 2017. 187. P. 173–183.
- 91. Yamaura S., Inoue A. Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy // J. Membr. Sci. 2010. **349**. P. 138–144.
- 92. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N. et al. Hydrogen permeation through amorphous-Zr_{36 x} Hf_xNi₆₄-alloy // J. Membr. Sci. 2003. **211**. I. № 2. P. 149–156.
- 93. Jayalakshmi S., Vasantha V.S., Fleury E., Gupta M. Characteristics of Ni–Nb-based metallic amorphous alloys for hydrogen-related energy applications // Applied Energy. 2012. 90. I. № 1. P. 94–99.
- 94. Черняева Т.П., Остапов А.В. Водород в цирконии // ВАНТ. 2013. 5. № 87. С. 16–32.
- Lennard-Jones J.E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces // Transactions of the Faraday Society. 1932. 28. P. 333–359.
- 96. Pundt A., Kirheim R. Hydrogen in metals: microstructural aspects // Annu. Rev. Matter. Res. 2006. **36.** № 1. P. 555–608.
- Yamaura S., Shimpo Y., Okouchi H. et al. Hydrogen Permeation Characteristics of Melt-Spun Ni–Nb–Zr. Materials Transactions// The Japan Institute of Metals. 2003. 44. 9. 2003. P. 1885– 1890.
- Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E. et al. Hydrogen transport through V–Pd alloy membranes: hydrogen solution, permeation and diffusion //J. Membr. Sci. 2015. 481. P. 54–62.
- 99. She Y., Emerson S.C., Magdefrau N.J. et al. Hydrogen permeability of sulfur tolerant Pd-Cu alloy membranes // J. Membr. 2014. Sci. 452. P. 203-211.
- 100. Ishikawa K., Watanabe S., Aoki K. Microstructure and hydrogen permeability in Nb–Ti–Fe alloys // J. Alloy. Compd. 2013. 566. P. 68–72
- 101. Suzuki A., Yukawa H. A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes // J. Membr. Sci. 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
- 102. Liang X., Li X., Nagaumi H. et al. Degradation of Pd/Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅/Pd hydrogen permeable membrane: A numerical description // J. Membrane Science. 2020. **601**. P. 117922(1–9).
- 103. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. 4. P. 47–57.
- 104. Ichitsubo T., Matsubara E. Structural instability of metallic glasses under radio-frequency-ultrasonic perturbation and its correlation with glass-to-crystal transition of less-stable metallic glasses // J. Chem. Phys. 2006. **125**. P. 154502(1–11).
- 105. Boucharat N., Hebert R., Rosner H., Valiev R. Nanocrystallization of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy induced by plastic deformation // Scr. Mater. 2005. 53. P. 823–828.
- 106. He Y., Shiflet G., Poon S. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses // Acta Metall. Mater. 1995. 43. P. 83–91.
- 107. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a widepressure range and mechanical stability // J. Membrane Science. 2014. 457. P. 103–112.
- 108. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // J. Alloys and Compounds. 2011. **509. I**. № 38. P. 9322–9328.
- 109. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen Permeable Nb-Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability // Materials Transactions. 2013. **54**. № 8. P. 1330–1334.
- 110. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys // International J. Hydrogen Energy. 2003. 28. I. № 11. P. 1229–1235.
- 111. Tosti S. Overview of Pd based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories // International J. Hydrogen Energy. 2010. **35.** I. № 22. P. 12650–12659.
- 112. Dai X.D., Li J.H., Guo H.B., Liu B.X. Glass-forming region of the Ni-Nb-Ta ternary metal system determined directly from *n*-body potential through molecular dynamics simulations // J. Materials Research. 2009. 24. I. № 5. P. 1815–1819.
- 113. Fan J., Chen A., Fu M. et al. A novel structural gradient metallic glass composite with enhanced mechanical properties // Scr. Mater. 2009. **61**. P. 608–611.
- 114. Wei S., Yang F., Bednarcik J. et al. Liquid-liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // Nature Communications. 2013. 4. № 2083. P. 10–12.
- Lin L., Ouyang H., Wang D. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. 37. P. 14329–14345.

- 116. Wang X.-L., Almer J., Liu C. et al. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering // Phys. Rev. Lett. 2003. 91. P. 265501(1–9).
- 117. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. Ni based amorphous materials have great potential as hydrogen purification membranes // Sep. Purif. Technol. 2009. 65. P. 298–304.
- 118. Hono K., Ping D., Ohnuma M., Onodera H. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of a Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy // Acta Mater. 1999. **47**. P. 997–1006.
- Magnone E., Jeona S., Parka J.H., Fleury E. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase Ni₂₁Ti₂₃Nb₅₆ alloy membranes // J. Membr. Sci. 2011. 384. P. 136–141.
- 120. Wang Z., Ketov S., Chen C. et al. Nucleation and thermal stability of an icosahedralnanophase during the early crystallization stage in Zr–Co–Cu–Al metallic glasses // Acta Mater. 2017. 132. P. 298–306.
- 121. Crivello J.-C., Dam B., Denys R. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimization // Appl. Phys. A. 2016. **122**. № 2. P. 97(1–20).
- 122. Kalinichenka S., Rontzsch L., Kieback B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. **34**. P. 7749–7755.
- 123. Polukhin V.A. Belyakova R.M. The specifics of the formation of Friauf cluster structures, 2*D*-packaging of the kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Kinetics of hydrogen // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2019. I. № 11. P. 345-355.
- 124. Kissinger H.E. Reaction kinetics on differential thermal analysis // Anal. Chem. 1957. 29. P. 1702–1706.
- 125. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through Nb and W alloying tantalum alloys // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2020. I. № 12. P. 356–369.
- 126. Lu Y.L., Gou M., Bai R. et al. First-principles study of hydrogen behavior in Vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. **42.** № 36. P. 22925–22932.
- 127. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Vatolin N.A. Influence of the diffusion motion of hydrogen on the structure of iron in the crystalline, liquid, and amorphous states // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1987. **296**. № 3. P. 591–595.
- 128. Veleckis E., Edwards R.K.J. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen // Phys. Chem. 1969. **73.** № 3. P. 683–692.
- 129. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of an Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // Russian Metallurgy. 2018. I. № 2. P. 95–109.
- 130. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification *d*-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Thermoactivated and Melting. MD Simulation // Russian Metallurgy (Metally). 2014. **2014**. № 8. P. 633–646.

COMPARATIVE ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF MEMBRANE AMORPHOUS, NANO- AND CRYSTALLINE ALLOYS

V. A. Polukhin¹, N. I. Sidorov¹, E. D. Kurbanova¹, R. M. Belyakova¹

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

To date, the developed membrane and battery compositions of alloys for hydrogen power engineering meet the requirements for obtaining ultrapure hydrogen >99.999%. However, their low thermal stability and insufficient mechanical strength (plasticity, hardness) remain an urgent problem. In the presented material, the emphasis is placed on the study of the formation processes of different types of dispersed phases in matrices during cooling of melts, which determine the properties of membranes, including undesirable embrittlement – intermetallic and hydride. The elimination of problems was achieved by the formation of duplex and ternary matrix structures in the membranes, in which the content of simultaneously amorphous, nano- and quasi-crystalline dispersed phases is possible. From the elements of

the 5th group and transition metals (Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ta + Zr, Ti, W, Mo with alloying additions Ti and Ta), various alloy compositions have been made and studied and some have shown excellent thermal stability, ductility and diffusion permeability of hydrogen during the operation of membranes.

Keywords: amorphous and nanocrystalline alloys, V, Ni, Ti, Zr, Nb, structuring, membrane gas separation, hydrogen purification, solubility, hydrogen permeability, accumulation, thermal stability, fragility, crystallization, modeling, icosahedral clusters, diffusion, nanophases, duplex structure, Laves phases

REFERENCES

- 1. Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M. Hydrogen production for energy: An overview // Int. J. Hydrog. Energy. 2020. **45**. P. 3847–3869.
- Fontana, A.D., Sirini N., Cornaglia L.M., Tarditi A.M. Hydrogen permeation and surface properties of PdAu and PdAgAu membranes in the presence of CO, CO₂ and H₂S // J. Membr. Sci. 2018. 563. P. 351–359.
- 3. Burkhanov G.S. Splavy palladiya dlya vodorodnoy energetiki [Palladium alloys for hydrogen power engineering] // Zh. ros. khim. ob-va im. D.I. Mendeleyeva. 2006. № 4. P. 36–40. [In Russian].
- 4. Goltsov V.A. Perspektivy vodorodnoy membrannoy tekhnologii: tekhnicheskiye i rynochnyye aspekty [Prospects for hydrogen membrane technology: technical and market aspects] // Materialy chetvortoy mezhdunarodnoy konferentsii "Platinovyye metally v sovremennoy industrii, vodorod-noy energetike i v sferakh zhizneobespecheniya budushchego "Berlin PM'2010". M.: Asmi. 2010. [In Russian].
- 5. Goltsov V.A., Timofeev N.I. et al. Novyy splav V-2 na osnove palladiya diffuzionnykh fil'trov vodoroda [New palladium-based alloy V-2 for hydrogen diffusion filters] // Izv. Universities. Non-ferrous metallurgy. 1977. № 4. P. 117–120. [In Russian].
- Dolan M.D., Viano D.M., Langley M.J., Lamb K.E. Tubular vanadium membranes for hydrogen purification // J. Membr. Sci. 2018. 549. P. 306–311.
- Mejdell A.L., Jøndahl M., Peters T.A., Bredesen R., Venvik H.J. Effects of CO and CO₂ on hydrogen permeation through a ~3 mm Pd/Ag 23 wt % membrane employed in a microchannel membrane configuration // Sep. Purif. Technol. 2009. 68. P. 178–184.
- 8. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Vatolin N.A. Presolidification changes in the structural-dynamic characteristics of glass-forming metallic melts during deep cooling, vitrification, and hydrogenation // Russian metallurgy. 2019. № 8. P. 758–780.
- 9. Ishikawa K., Tokui S., Aoki K. Hydrogen permeation in anisotropic Nb–TiNi two phase alloys formed by forging and rolling // Int. J. Hydrog. Energy. 2017. **42.** P. 11411–11421.
- Kozhakhmetov S., Sidorov N., Piven V., Sipatov I., Gabis I., Arinov B. Alloys based on Group 5 metals for hydrogen purification membranes // J. Alloys and Compounds. 2015. 645. P. S36–S40.
- 11. Baraban A., Gabis I., Kozhakhmetov S. et al. Structure and hydrogen permeability of V–15Ni alloy // International J. Hydrogen Energy. 2019. 44. № 50. P. 27492–27498.
- 12. Busnyuk A.O. Notkin M.E., Grigoriadi I.P., et al. Termicheskaya degradatsiya palladiyevogo pokrytiya vodorodopronitsayemykh membran iz niobiya [Thermal degradation of the palladium coating of hydrogen permeable niobium membranes] // ZHTF. 2010. 80. P. 117–124. [In Russian].
- Williams E., Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // J. Mater. Process. Technol. 2017. 247. P. 73–91.
- 14. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Vliyaniye gidrirovaniya na protsessy strukturirovaniya i steklovaniya pereokhlazhdonnykh rasplavov [Effect of hydrogenation on the processes of structuring and glass transition of supercooled melts] // Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov: Mezhvuzovskiy sbornik. nauch. Tr. Tver' 2018. № 10. P. 535–541. [In Russian].
- 15. Sarker S., Chandra D., Hirscher M. et al. Developments in the Ni–Nb–Zr Amorphous Alloy Membranes // Appl. Phys. A 2016. **122**. № 168. P. 1–9.
- 16. Fukuhara M., Umemori Y. Effect of hydrogen and cluster morphology on the electronic behavior of Ni–Nb–Zr–H glassy alloys with subnanometer-sized icosahedral Zr₅Ni₅Nb₃ clusters // The European Physical J. 2013. 67. P. 40–49.
- 17. Palumbo O., Trequattrini F., Pal N. et al. Hydrogen absorption properties of amorphous $(Ni_{0.6}Nb_{0.4-y}Ta_y)_{100-x}Zr_x$ membranes // Prog. Nat. Sci. 2017. **27**. P. 126–131.

- Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // Sep. Purif. Technol. 2017. 187. P. 173–183.
- Luo W.M., Ishikawa K., Aoki K. Highly hydrogen permeable Nb-Ti-Co hypereutectic alloys containing much primary BCC-(Nb, Ti) phase // Int. J. Hydrog. Energy. 2012. 37. P. 12793–12797.
- 20. Hara S., Hatakeyma N., Itoh N., Kimura H.M., Inoue A. Hydrogen permeation through palladium-coated amorphous Zr–M–Ni (M = Ti, Hf) alloy membranes // Desalination. 2002. 144. P. 115–120.
- Hatano Y., Watanabe K., Livshits A., Busnyuk A., Alimov V., Nakamura Y., Hashizume K. Effects of bulk impurity concentration on the reactivity of metal surface: sticking of hydrogen molecules and atoms to polycrystalline Nb containing oxygen // J. Chem. Phys. 2007. 127. P. 204707(1–13).
- 22. Yang J.Y., Nishimura C., Komaki M. Hydrogen permeation of Pd₆₀Cu₄₀ alloy covered V–15Ni composite membrane in mixed gases containing H₂S //J. Membr. Sci. 2008. **309**. P. 246–250.
- Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system. // J. Chem. Phys. 2020. 152. P. 154102(1–26).
- Liu D.M., Li X.Z., Geng H.Y. et al. Development of Nb₃₅Mo₅Ti₃₀Ni₃₀ alloy membrane for hydrogen separation applications. // J. Membr. Sci. 553. P. 171–179.
- 25. Suzki A., Yukawa H., Ijiri S. et al. Effects on Hydrogen Solubility and Hydrogen Permeability for V-Based Alloy Membranes. // Materials Transaction. 2015. 56. № 10. P. 1688–1692.
- 26. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of Hydrogen on the Interatomic Interactions of Elements in Metal Alloys and the Physicochemical Properties of the Related Articles // Russian Metallurgy. 2020. № 8. P. 859–869.
- 27. Galashev, A.E., Polukhin, V.A. Computer-assisted study of silver absorption by porous silicon dioxide nanoparticles // Colloid Journal. **73.** I. № 6. P. 761–767.
- 28. Polukhin V.A., Belyakov R.M. Spetsifika formirovaniya klasternykh struktur Friaufa, 2D–upakovok kagome i faz Lavesa pri gidrirovanii splavov titana. Kinetika vodoroda [The specificity of the formation of Friauf cluster structures, 2D-packings of kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Hydrogen kinetics] // Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver'. 2019. № 11. P. 345–355. [In Russian].
- Williams E, Lavery N. Laser processing of bulk metallic glass: a review // J. Mater. Process. Technol. 2017. 247. P. 73–91.
- 30. Yan E.H., Huang H.R., Min R.N. et al. Effect of Pd overlayer and mixed gases on hydrogen permeation of Pd/Nb₃₀Hf₃₅Co₃₅/Pd composite membranes // Int. J. Hydrog. Energy 2018. 43. № 31. P. 14466–14477.
- 31. Paglieri S.N., Pal N.K., Dolan M.D. et al. Hydrogen permeability, thermal stability and hydrogen embrittlement of Ni–Nb–Zr and Ni–Nb–Ta–Zr amorphous alloy membranes // J. Membr. Sci. 2011. **378**. № 1–2. P. 42–50.
- 32. Jiang P., Sun B., Wang H. et al. Effect of partial Ni substitution in $V_{85}Ni_{15}$ by Ti on microstructure, mechanical properties and hydrogen permeability of V-based BCC alloy membranes // Mater. Res. Express. 2020. **7**. P.066505(1–11).
- Belyakova R.M., Polukhin V.A.. Hydrogen permeability through tantalum alloys allowed with Nb and W. Physical and chemical aspects of the study of clusters nanostructures and nanomaterials. 2020. I. 12. P.356–369.
- Xing W., Kalidindi A.R., Schuh C.A. Preferred nanocrystalline configurations in ternary and multicomponent alloys // Scripta Materialia. 2017. 127. P. 136–140.
- 35. Robina A., Bechthold P., Juan A. et al. Hydrogen storage in $Zr_{0.9}Ti_{0.1}(Ni_{0.5}Cr_{0.5 x}V_x)_2$ laves phase, with x = 0.0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5. A theoretical approach // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. **43**. P. 16085–16091.
- 36. Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. 13-Design of group 5 metal-based alloy membranes with high hydrogen permeability and strong resistance to hydrogen embrittlement // Adv. Hydrog. Prod. Storage Distrib. 2014. P. 341–367.
- 37. Belyakova R.M., Piven' V.A., Cidorov N.I., Polukhin V.A. Vliyaniye gidridov na mezhatomnyye vzaimodeystviya i kharakteristiki legirovannykh membrannykh splavov na osnove Ti-H, Ti-V-Ni [Influence of hydrides on interatomic interactions and characteristics of alloyed membrane alloys based on Ti-H, Ti-V-Ni] // Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver'. Mezhvuz. Sb. nauch. tr. 2019. № 11. P. 74–85. [In Russian].
- Yukawa H., Nambu T., Matsumoto Y. Ta–W Alloy for hydrogen permeable membranes // Materials Transactions. 2011. 52. № 4. P. 610–613.

- 39. Gebert A, Gostin P.F., Schultz L. Effect of surface finishing of a Zr-based bulk metallic glass on its corrosion behavior // Corrosion Science. 2010. **52**. № 5. P. 1711–1720.
- 40. Kovneristy Yu.K. Bulk amorphoused metallic alloys. Published "Nauka". 1999.
- 41. Suryanarayana C., Inoue A. Bulk Metallic Glasses. Technology & Engineering. Second Edition. CRC Press. Taylor&Francis. 2017.
- 42. Yin H., Lind M.L. The hydrogen permeability of Cu–Zr binary amorphous metallic membranes and the importance of thermal stability // J. Membrane Science 2015. **489**. № 9. P. 264–269.
- 43. Starodubtsev Yu.N., Belozerov V.Ya. Magnitnyye svoystva amorfnykh i nanokristallicheskikh splavov [Magnetic properties of amorphous and nanocrystalline alloys]. Yekaterinburg. Publishing house Ural. State Technical University, 2002. [In Russian].
- 44. Polukhin V.A., Sidorov N.I., Belyakova R.M. Vodorodopronitsayemost' amorfnykh, nano- i kristallicheskikh splavov na osnove zheleza i nikelya [Hydrogen permeability of amorphous, nano- and crystalline alloys based on iron and nickel] // Fiziko-khimicheskiye aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov. Tver'. 2020. № 12. P. 457–473. [In Russian].
- 45. Xing W., Kube W.S., Kalidindi A.R. et al. Stability of ternary nanocrystalline alloys in the Pt–Pd– Au systems // Scripta Materialia. 2019. 8. P.100449(1–24).
- 46. Pan Z., Rupert T.J. Formation of ordered and disordered interfacial films in immiscible metal alloys // Scripta Materialia. 2017. **130**. P. 91–95.
- 47. Zhang K., Dice B., Liu Y. et al. On the origin of multi-component bulk metallic glasses: Atomic size mismatches and de-mixin // J. Chemical Physics. 2015. **143**. № 5. P. 054501(1–11).
- Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye amorfnykh metallov [Modeling amorphous metals]. M.: Nauka. 1985. [In Russian].
- 49. Belyakova R.M., Polukhin V.A., Sidorov N.I. Formation of the Structure and the Properties of multicomponent iron-based alloys as a function of hydrogenated melt solidification conditions // Russian metallurgy. 2019. № 2. P. 108–115.
- 50. Belyakova, R.M., Polukhin V.A., Rigmant L.K. Effect of hydrogen on the interatomic interactions of elements in metal alloys and the physicochemical properties of the related articles // Russian Metallurgy. 2020. № 8. P. 859–869.
- 51. Polukhin V.A., Pastukhov E.A., Sidorov N.I. Structure of alloys $Pd_{11-x}Si_x$, $Fe_{1-x}P_x$ in liquid and amorphous states // Physics of Metals and Metallography. 1984. **57**. No 3.P. 176–179.
- Pastukhov E.A., Sidorov N.I., Polukhin V.A., Chentsov V.P. Short order and transport in amorphous palladium materials // Deffect and Diffusium Forum. 2009. 283–286. P. 149–154.
- 53. Polukhin V.A., Vatolin N.A. Modelirovaniye razuporyadochennykh i nanostrukturirovannykh faz [Simulation of disordered and nanostructured phases]. Izd-vo UrO RAN. Yekaterinburg, 2011. [In Russian].
- Vatolin N.A., Polukhin V.A., Belyakova R.M., Pastukhov E.A. Simulation of the influence of hydrogen on the structural properties of amorphous iron // Materials Science and Engineering. 1988.
 99. I. № 1–2. P. 551–554.
- 55. Vatolin N.A., Ukhov V.F., Gelchinsky B.R. et al. Mezhchastichnyye vzaimodeystviya v zhidkikh metallakh [Interparticle interactions in liquid metals]. M.: Nauka. [In Russian].
- 56. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. 1993. B
 48. № 7. P. 22–33.
- 57. Fagundes L.G.S., Torres L.F.L., Dos Santos D.S. Hydrogen diffusivity and solubility in a Febased amorphous metallic alloys // J. Alloys and Compounds. 2009. **483**. № 1–2. P. 540–543.
- 58. Ribeiro M., Lemus L.F., Dos Santos D.S. Hydrogen gas permeation through amorphous and partially crystallized Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ // Mat. Res. 2012. 15. № 5. P. 818–820.
- 59. Evard E.A., Sidorov N.I., Gabis I.E. Hydrogen permeability of amorphous and recrystallized iron alloys // Technical Physics. 2000. 45. № 3. P. 377–379.
- 60. Chiang W., Yeh W., Wu J. Hydrogen permeation in Fe₄₀Ni₃₈Mo₄B₁₈ and Fe₈₁ B_{13.5}Si_{3.5}C₂ amorphous alloys // Materials Letters. 2005. **59**. P. 19–20.
- 61. Shariq A., Al-Kassab T., Kirchheim R. Studying nearest neighbor correlations by atom probe tomography (APT) in metallic glasses as exemplified for the Fe₄₀Ni₄₀B₂₀ glassy ribbons // J. Alloys and Compounds. 2012. **512**. № 1. P. 270–277.
- 62. Du S.W., Ramanujan R.V. Crystallization and magnetic properties of Fe₄₀Ni₃₈B₁₈Mo₄ amorphous alloy // J. Non-Crystalline Solids. 2005. **351**. № 37–39. P. 3105–3113.
- 63. Robertson I.M., Sofnis P., Nagao A. et al. Hydrogen embrittlement under stood // Metall. Mater. Trans. 2015. **B46**. № 3. P. 1085–1103.

- 64. Polukhin V., Belyakova R.M., Rigmant L.K. Spatial arrangement of the fragmented phases in nanostructured 3d metal alloys during a change in the melt composition and cooling conditions // Russian Metallurgy. 2010. 2010. № 8. P. 681–698.
- Barca G.M.J., Bertoni C., Carrington L. Recent developments in the general atomic and molecular electronic structure system // J. Chem. Phys. 2020. 152. P. 154102(1–26).
- 66. Yu H.-B., Richert Yu, R., Samwer K. Structural rearrangements governing Johari-Goldstein relaxations in metallic glasses // Sci. Adv. 2017. **3**. № 11. P. 1701577(1–6).
- 67. Shimono M., Onodera H. Dynamics and Geometry of Icosahedral Order in Liquid and Glassy Phases of Metallic Glasses // Metals. 2015. № 5. P. 1163–1187.
- 68. Mendelev M.I., Kramer M.J. Reliability of methods of computer simulation of structure of amorphous alloys // J. Appl. Phys. 2010. 107. № 7. P. 073505(1–5).
- 69. Fan Y., Ivashita T. Crossover from Localized to Cascade Relaxations in Metallic Glasses // Phys. Rev. Lett. 2016. 115. № 4. P. 045501(1–5).
- 70. Schmitt Z., Nicola T., Gallino I. et al. High temperature melt viscosity and fragile_to_strong transition in Zr-Cu-Ni-Al-Nb(Ti) and Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈ bulk metallic glasses // Acta. Mater. 2012. № 60. P. 4712-4719.
- 71. Stolpe M., Jonas I., Wei S. et al. Structural changes during a liquid-liquid transition in the deeply under-cooled Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} bulk metallic glass forming melt // Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys. 2016. № 93. P. 014201(1–7).
- 72. Turchanin M.A., Agrava P.G., Abdulov A.R. Thermodynamic assessment of the Cu−Ti−Zr system. II. Cu Zr and Ti Zr systems // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. 2008. № 47. P. 7–8.
- 73. Sarker S., Isheim D., King G. et al. Icosahedra clustering and short range order in Ni–Nb–Zr amorphous membranes // Scientific Report. 2018. 8. № 4. P. 6084(1–13).
- 74. Ding Q., Cheng Y., Ma E. Full icosahedra dominate local order in Cu₆₄Zr₃₄ metallic glass and supercooled liquid //Acta Mater. 2014. № 69. P. 343–354.
- 75. Shen Y.T., Kim T.H., Gangopadhy A.K., Kelton K.F. Icosahedral order, frustration, and the glass transition: Evidence from time_dependent nucleation and supercooled liquid structure studies // Phys. Rev. Lett. 2009. № 102. P. 057801(1–5).
- 76. Pauly S., Das J., Mattern N., Kim D.H., Eckert J. Phase formation and thermal stability in Cu– Zr–Ti (Al) metallic glasses // Intermetallics 2009. 17. № 6. P. 453–462.
- 77. Kim S., Chandra D., Pal N.K. et al. Hydrogen permeability and crystallization kinetics in amorphous Ni–Nb–Zr alloys // International J. Hydrogen Energy. 2012. **37**. № 4. P. 3904–3913.
- 78. Bendert J.C., Blodgett M.E., Gangopadhyay A.K., Kelto K.F. Measurements of volume, thermal expansion, and specific heat in Zr₅₇Cu_{15.4}Ni_{12.6}Al₁₀Nb₅ and Zr_{58.5}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}Nb_{2.8} liquids and glasses // Applied Physics Letters. 2013. **102**. № 21. P. 211913(1–5).
- 79. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Belyakova R.M., Rigmant L.K. The effect of hydrogenation on the processes of structuring and vitrification of suppercooled melts // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2018. I. № 9. P. 345–355.
- 80. Polukhin V.A., Kurbanova E. D., Belyakova R.M. Hydrogenation of deeply cooled melts as an effective method for amorphization and control of the structure of alloys based on *d*-melts // Metal science and heat treatment. 2021. **63**. № 1–2. P. 3–10.
- Polukhin V.A., Dzugutov M.M. Statistical analysis of the structure geometry of the dynamic molecular model of amorphous and liquid hydrogen // Physics of Metals and Metallography 1981. 51. P. 50–54.
- 82. Polukhin V.A. Modelirovaniye nanostruktury i prekusornykh sostoyaniy [Modeling of nanostructure and tasteful states]. Yekateringburg: Ural Branch of the RAS. 2004. [In Russian].
- 83. Park K.-W., Ahn J.-P., Seok H.-K., Kim Y.-C. Relationship between activation energy for hydrogen permeation and hydrogen permeation properties of amorphous Cu₅₀Zr₅₀ and Cu₆₅Zr₃₅ membranes // Intermetallics. 2011. 19. № 12. P. 1887–1890.
- 84. Ge L., Hui X., Wang E.R. et al. Prediction of the glass forming ability in Cu–Zr binary and Cu– Zr–Ti ternary alloys // Intermetallics. 2008. 16. № 1. P. 27–33.
- 85. Yan E.N., Huang H.R., Sun S. et al. Development of Nb–Ti–Co for high performance hydrogen separating membrane // J. Membrane Science. 2018. 565. P. 411–424.
- 86. Jayalakshmi S., Choi Y.G., Kim Y.C. et al. Hydrogenation properties of Ni–Nb–Zr–Ta amorphous ribbons // Intermetallics 2010. **18**. I. № 10. P. 1988–1993.
- 87. Sahu B.P., Sarangi C.K., Mitra R. Effect of Zr content on structure property relations of Ni–Zr alloy thin films with mixed nanocrystalline and amorphous structure // Thin Solid Films. 2018. 660. № 8. P. 31–45.

- Ishikawa K., Seki Y., Kita K. et al. Hydrogen permeation in rapidly quenched amorphous and crystallized Nb₂₀Ti₄₀Ni₄₀ alloy ribbons // Int. J. Hydrog. Energy. 2011. 36. P. 1784–1792.
- Li F.C., Liu T., Zhang J.Y. Amorphous-nanocrystalline alloys: fabrication, properties, and applications // Materials Today Advances. 2019. 4. P. 100027(1–20).
- 90. Nayebossadri S., Greenwood C.J., Speight J.D. Thermal and structural stability of Zr-based amorphous thin films for potential application in hydrogen purification // Sep. Purif. Technol. 2017. 187. P. 173–183.
- 91. Yamaura S., Inoue A. Effect of surface coating element on hydrogen permeability of melt-spun Ni₄₀Nb₂₀Ta₅Zr₃₀Co₅ amorphous alloy // J. Membr. Sci. 2010. **349**. P. 138–144.
- 92. Hara S., Hatakeyama N., Itoh N. et al. Hydrogen permeation through amorphous-Zr_{36 x} Hf_xNi₆₄-alloy // J. Membr. Sci. 2003. **211**. I. № 2. P. 149–156.
- 93. Jayalakshmi S., Vasantha V.S., Fleury E., Gupta M. Characteristics of Ni–Nb-based metallic amorphous alloys for hydrogen-related energy applications // Applied Energy. 2012. 90. I. № 1. P. 94–99.
- 94. Chernyayeva T.P., Ostapov A.V. Vodorod v tsirkonii [Hydrogen in zirconium] // VANT. 2013. 5. № 87. P. 16–32. [In Russian].
- Lennard-Jones J.E. Processes of adsorption and diffusion on solid surfaces // Transactions of the Faraday Society. 1932. 28. P. 333–359.
- 96. Pundt A., Kirheim R. Hydrogen in metals: microstructural aspects // Annu. Rev. Matter. Res. 2006. **36.** № 1. P. 555–608.
- Yamaura S., Shimpo Y., Okouchi H. et al. Hydrogen Permeation Characteristics of Melt-Spun Ni–Nb–Zr. Materials Transactions// The Japan Institute of Metals. 2003. 44. 9. 2003. P. 1885– 1890.
- Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E. et al. Hydrogen transport through V–Pd alloy membranes: hydrogen solution, permeation and diffusion //J. Membr. Sci. 2015. 481. P. 54–62.
- 99. She Y., Emerson S.C., Magdefrau N.J. et al. Hydrogen permeability of sulfur tolerant Pd–Cu alloy membranes // J. Membr. 2014. Sci. **452**. P. 203–211.
- 100. Ishikawa K., Watanabe S., Aoki K. Microstructure and hydrogen permeability in Nb–Ti–Fe alloys // J. Alloy. Compd. 2013. 566. P. 68–72
- 101. Suzuki A., Yukawa H. A Review for Consistent Analysis of Hydrogen Permeability through Dense Metallic Membranes // J. Membr. Sci. 2020. **10**. № 6. P. E120(1–22).
- 102. Liang X., Li X., Nagaumi H. et al. Degradation of Pd/Nb₃₀Ti₃₅Co₃₅/Pd hydrogen permeable membrane: A numerical description // J. Membrane Science. 2020. **601**. P. 117922(1–9).
- 103. Wang Q., Yang Y., Jiang H., Liu C., Ruan H., Lu J. Superior tensile ductility in bulk metallic glass with gradient amorphous structure // Sci. Rep. 2014. 4. P. 47–57.
- 104. Ichitsubo T., Matsubara E. Structural instability of metallic glasses under radio-frequency-ultrasonic perturbation and its correlation with glass-to-crystal transition of less-stable metallic glasses // J. Chem. Phys. 2006. **125**. P. 154502(1–11).
- 105. Boucharat N., Hebert R., Rosner H., Valiev R. Nanocrystallization of amorphous Al₈₈Y₇Fe₅ alloy induced by plastic deformation // Scr. Mater. 2005. 53. P. 823–828.
- 106. He Y., Shiflet G., Poon S. Ball milling-induced nanocrystal formation in aluminum-based metallic glasses // Acta Metall. Mater. 1995. 43. P. 83–91.
- 107. Alimov V.N., Busnyuk A.O., Notkin M.E., Livshits A.I. Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a widepressure range and mechanical stability // J. Membrane Science. 2014. 457. P. 103–112.
- 108. Song G., Dolan M.D., Kellam M.E. et al. V–Ni–Ti multi-phase alloy membranes for hydrogen purification // J. Alloys and Compounds. 2011. **509. I**. № 38. P. 9322–9328.
- 109. Ding H.Y., Zhang W., Yamaura S.I., Yao K.F. Hydrogen Permeable Nb-Based Amorphous Alloys with High Thermal Stability // Materials Transactions. 2013. **54**. № 8. P. 1330–1334.
- 110. Ozaki T., Zhang Y., Komaki M., Nishimura C. Hydrogen permeation characteristics of V–Ni–Al alloys // International J. Hydrogen Energy. 2003. 28. I. № 11. P. 1229–1235.
- 111. Tosti S. Overview of Pd based membranes for producing pure hydrogen and state of art at ENEA laboratories // International J. Hydrogen Energy. 2010. **35.** I. № 22. P. 12650–12659.
- 112. Dai X.D., Li J.H., Guo H.B., Liu B.X. Glass-forming region of the Ni–Nb–Ta ternary metal system determined directly from *n*-body potential through molecular dynamics simulations // J. Materials Research. 2009. 24. I. № 5. P. 1815–1819.
- 113. Fan J., Chen A., Fu M. et al. A novel structural gradient metallic glass composite with enhanced mechanical properties // Scr. Mater. 2009. 61. P. 608–611.

- 114. Wei S., Yang F., Bednarcik J. et al. Liquid-liquid transition in a strong bulk metallic glass-forming liquid // Nature Communications. 2013. 4. № 2083. P. 10–12.
- Lin L., Ouyang H., Wang D. et al. Hydrogen storage properties of Mg–Ce–Ni nanocomposite induced from amorphous precursor with the highest Mg content // Int. J. Hydrogen Energy. 2012. 37. P. 14329–14345.
- 116. Wang X.-L., Almer J., Liu C. et al. In situ synchrotron study of phase transformation behaviors in bulk metallic glass by simultaneous diffraction and small angle scattering // Phys. Rev. Lett. 2003. 91. P. 265501(1–9).
- 117. Dolan M.D., Hara S., Dave N.C. et al. Ni based amorphous materials have great potential as hydrogen purification membranes // Sep. Purif. Technol. 2009. 65. P. 298–304.
- 118. Hono K., Ping D., Ohnuma M., Onodera H. Cu clustering and Si partitioning in the early crystallization stage of a Fe_{73.5}Si_{13.5}B₉Nb₃Cu₁ amorphous alloy // Acta Mater. 1999. **47**. P. 997–1006.
- Magnone E., Jeona S., Parka J.H., Fleury E. Relationship between microstructure and hydrogen permeation properties in the multiphase Ni₂₁Ti₂₃Nb₅₆ alloy membranes // J. Membr. Sci. 2011. 384. P. 136–141.
- 120. Wang Z., Ketov S., Chen C. et al. Nucleation and thermal stability of an icosahedralnanophase during the early crystallization stage in Zr–Co–Cu–Al metallic glasses // Acta Mater. 2017. 132. P. 298–306.
- 121. Crivello J.-C., Dam B., Denys R. et al. Review of magnesium hydride-based materials: development and optimization // Appl. Phys. A. 2016. **122**. № 2. P. 97(1–20).
- 122. Kalinichenka S., Rontzsch L., Kieback B. Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys // Int. J. Hydrogen Energy. 2009. **34**. P. 7749–7755.
- 123. Polukhin V.A. Belyakova R.M. The specifics of the formation of Friauf cluster structures, 2D-packaging of the kagome and Laves phases during the hydrogenation of titanium alloys. Kinetics of hydrogen // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2019. I. № 11. P. 345–355.
- 124. Kissinger H.E. Reaction kinetics on differential thermal analysis // Anal. Chem. 1957. 29. P. 1702–1706.
- 125. Belyakova R.M., Polukhin V.A. Hydrogen permeability through Nb and W alloying tantalum alloys // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. 2020. I. № 12. P. 356–369.
- 126. Lu Y.L., Gou M., Bai R. et al. First-principles study of hydrogen behavior in Vanadium-based binary alloy membranes for hydrogen separation // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. **42.** № 36. P. 22925–22932.
- 127. Polukhin V.A., Belyakova R.M., Vatolin N.A. Influence of the diffusion motion of hydrogen on the structure of iron in the crystalline, liquid, and amorphous states // Doklady Akademii Nauk SSSR. 1987. 296. № 3. P. 591–595.
- 128. Veleckis E., Edwards R.K.J. Thermodynamic properties in the systems vanadium-hydrogen, niobium-hydrogen, and tantalum-hydrogen // Phys. Chem. 1969. **73.** № 3. P. 683–692.
- 129. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Vatolin N.A. Formation of an Intermediate Order in Metallic Glasses and a Long Order in Nanocrystalline Alloys with Allowance for the Character of Binding and the Transformation of the Short Order in a Melt // Russian Metallurgy. 2018. I. № 2. P. 95–109.
- 130. Polukhin V.A., Kurbanova E.D., Galashev A.E. Classification *d*-Metal/Graphene Interfaces According to a Sorption Mechanism and the Resistance to Thermoactivated and Melting. MD Simulation // Russian Metallurgy (Metally). 2014. 2014. 8. P. 633646.

УДК 544.654.2

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ ИЗ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКОЙ СИСТЕМЫ LiCl-KCl-CsCl

© 2022 г. О. Б. Павленко^{*a*, *b*, *, Ю. А. Устинова^{*a*}, С. И. Жук^{*a*, *b*}, А. В. Суздальцев^{*a*, *b*}, Ю. П. Зайков^{*a*, *b*}}

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия ^bИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: pavlenko.olga@urfu.ru

> Поступила в редакцию 01.09.2021 г. После доработки 21.09.2021 г. Принята к публикации 29.09.2021 г.

В работе изучена возможность применения систем LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ для электролитического получения кремния. Методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения кремния на стеклоуглероде при температуре 480–550°С. Установлено, что электроосаждения кремния в условиях эксперимента протекают в одну 4-х электронную стадию и не является электрохимически обратимым. По результатам электрохимических измерений оценены коэффициенты диффузии ионов кремния в расплавах на основе системы LiCl–KCl–CsCl, которые составили $3.2 \cdot 10^{-5}$ и $7.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при температуре 480 и 550°С, соответственно, а также выбраны условия электроосаждения кремния. Исследована структура и морфология осадков кремния, полученных в потенциостатических условиях. Показано, что при уменьшении концентрации хлорида лития в расплаве происходит формирование осадков кремния от дендритов до волокон.

Ключевые слова: кремний, расплав, вольтамперометрия, электровыделение, электроосаждение, электролиз, дендриты, волокна **DOI:** 10.31857/S0235010622010066

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря распространенности и свойствам, кремний широко применяется в микро- и наноэлектронике, солнечной энергетике, для изготовления полупроводниковых элементов, фотосенсоров и в других областях. В последнее время активно ведутся теоретические и экспериментальные исследования, направленные на разработку литийионных аккумуляторов с анодом на основе кремния, поскольку кремний в сравнении с углеродом обладает большей теоретической емкостью по литию [1]. Однако применимость кремния в той или иной области определяется структурой, морфологией и чистотой кремния. Задачами современных научных работ являются синтез нано- и микроразмерных волокон кремния с воспроизводимыми структурными характеристиками [2], тонких пленок высокочистого кремния заданной морфологии, а также синтез кремния с контролируемым содержанием микропримесей элементов III или V группы периодической таблицы элементов [3].

Перспективными являются способы электролитического получения нано- и микроразмерного кремния из расплавленных смесей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов с добавками соединений кремния (K_2SiF_6 , SiO_2 , Na_2SiF_6 , $SiCl_4$) [2–20], характеризующиеся относительно низкими температурами (550–850°С), простотой исполнения и возможностью управляемого синтеза кремния с заданной структурой, размерами и содержанием примесей. Так, в зависимости от условий электролиза и состава расплавленного электролита при электролизе могут быть получены сплошные осадки [2, 5, 6], в том числе тонкие пленки (до 450 нм) [10], микрокристаллические дендриты, нано- и микроразмерные волокна [4, 7–9, 12]. Наибольшее распространение для электроосаждения и электрорафинирования кремния получили расплавы на основе систем KF–KCl, в которые добавляют K₂SiF₆ и SiO₂ [5–11]. Несмотря на возможность относительно простого отделения полученного кремния от водорастворимого электролита (KF–KCl), применение таких расплавов сопровождается разрушительным воздействием KF на материалы электролизера, требует относительно высокой рабочей температуры процесса (690–780°C) и, как результат, характеризуется низкой термической устойчивостью соединений кремния в расплаве. Также необходимо удаление примесей типа H₂O, HF из KF при подготовке расплавленной смеси KF–KCl.

Для снижения агрессивности электролита и температуры процесса, а также с целью повышения чистоты получаемого кремния могут быть использованы электролиты на основе легкоплавких хлоридов щелочных металлов.

В данной работе исследована возможность электроосаждения кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl–KCl–CsCl с добавкой K_2SiF_6 при температурах 480–550°C.

Эвтектика LiCl–KCl–CsCl с температурой плавления около 260°С [21] ранее была использована для получения аммиака [22], электроосаждения лантаноидов [23] и электрорафинирования урана [24].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление расплавов

Расплавы LiCl–KCl–CsCl для электрохимических измерений и электролизных испытаний готовили из индивидуальных реагентов LiCl квалификации х. ч., KCl квалификации х. ч. и CsCl квалификации о. с. ч. (АО "Вектон", Россия, CПб), которые нагревали в условиях вакуума, плавили в атмосфере аргона и затем подвергали зонной перекристаллизации [25]. Полученные хлориды после зонной перекристаллизации смешивали в заданных пропорциях в аргоновом перчаточном боксе (ЗАО "Спектроскопические системы", Россия) с контролируемым содержанием примесей (влага и кислород – до 0.1 ppm) и переплавляли в стеклоуглеродном тигле при температуре 800°С. Состав полученной солевой смеси контролировали путем спектрального анализа образца смеси и по значению температуры ликвидуса расплава, которую определяли термическим анализом и методом дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) на синхронном термоанализаторе STA 449F1 Jupiter (NETZSCH, Германия).

В качестве кремнийсодержащей добавки использовали K_2SiF_6 квалификации х. ч. (АО "Вектон", Россия), который предварительно очищали от кислородсодержащих примесей и влаги HF-фторированием: K_2SiF_6 смешивали с NH_4F , поэтапно нагревали до 450°С и выдерживали при данной температуре в течение 6 ч [10]. Очищенный K_2SiF_6 хранили в перчаточном боксе и добавляли в расплав LiCl–KCl–CsCl непосредственно перед измерениями. Время и полноту растворения навески K_2SiF_6 определяли в отдельных экспериментах по изменению содержания кремния после ее загрузки в расплав.

Экспериментальная установка

Эксперименты проводили в перчаточном боксе с атмосферой аргона в герметичной кварцевой реторте, которую размещали в печи сопротивления. Схема реторты указана на рис. 1.



Рис. 1. Схема экспериментальной ячейки: *1* – термопара; *2* – пробки из вакуумной резины; *3* – фторопластовая крышка; *4* – кварцевая реторта; *5* – уровень расплава внутри стакана; *6* – стеклоуглеродный тигель; *7* – рабочий электрод (стеклоуглерод); *8* – электрод сравнения (Si); *9* – вспомогательный электрод (Si); *10* – молибденовые токоподводы; *11* – расплав.

Стеклоуглеродный тигель 6 с исследуемым электролитом размещали на дне кварцевой реторты 4, которую закрывали фторопластовой крышкой со штуцерами 3, в которых при помощи резиновых пробок 2 крепили термопару 1, стеклоуглеродный рабочий электрод 7, кремниевый противоэлектрод 9 и кремниевый квазиэлектрод сравнения 8. Фотографии электродов приведены на рис. 2. Токоподводы к рабочему электроду и противоэлектроду, а также потенциалосъемник электрода сравнения выполняли из молибденовых стержней диаметром 3 мм, которые экранировали кварцевыми трубками для защиты от вероятных возгонов солей.

Температуру печи и расплава задавали и контролировали при помощи термопары *S*-типа, терморегулятора "Варта ТП-703" и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электрохимические измерения

Параметры и закономерности электроосаждения кремния из исследуемого расплава исследовали методом циклической вольтамперометрии, после чего проводили электроосаждение кремния на стеклоуглероде в потенциостатическом режиме. Для измерений и электролиза использовали потенциостат-гальваностат AutoLAB 302N с ПО Nova 1.11 (The Metrohm, Нидерланды) с пределом по току 1 А. С целью определе-



Рис. 2. Электроды для исследования: *a* – стеклоуглеродный рабочий электрод в графитовой втулке; *б* – кремниевый противоэлектрод; *в* – кремниевый квазиэлектрод сравнения.

ния и компенсации омического падения напряжения измерительной цепи использовали процедуру прерывания тока (I-Interrupt).

Анализ катодных осадков

После проведения электролиза осадки извлекали из расплава, остужали и затем очищали от электролита путем многократной промывки в дистиллированной воде в условиях ультразвукового диспергирования с использованием диспергатора SONOPULS UW mini 20 (Bandelin Electronic GmbH, Германия). Содержание кремния, основных и примесных элементов в расплаве до и после электрохимических измерений и электролиза определяли спектрально-эмиссионным методом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США). Структуру и элементный состав катодного осадка определяли на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 4LMS (TESCAN, Чехия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты хроновольтамперных измерений

Предварительные электрохимические измерения и попытки электроосаждения кремния были проведены из расплава эвтектического состава (мас. %) 30.3LiCl– 15.3KCl–54.4CsCl с добавкой 1 мас. % K_2SiF_6 (0.13 мас. % кремния) при температуре 300–350°C, однако плотность тока электроосаждения кремния в данной системе не превышала 1 мA/см², а содержание кремния в расплаве после электролиза составило 0.02 мас. %. Такой результат может быть обусловлен относительной термической устойчивостью K_2SiF_6 и низкими константами скоростей обменных реакций K_2SiF_6 с компонентами расплава при 300°C.



Рис. 3. Циклические хроновольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве (мас. %) $30.3LiCl-15.3KCl-54.4CsCl-1LiF-0.05K_2SiF_6$ при $480^{\circ}C$ и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 1.0 B/c.

Для повышения усвоения кремния хлоридным расплавом следующие серии измерений были выполнены в расплаве с добавкой фтор-ионов, а также в расплаве с повышенным содержанием катионов щелочного металла большего радиуса (цезия), которые увеличивают комплексообразующую способность кремния (энергию связей в

комплексных анионах MeF_x^{z-}) [26]. А именно,

 в расплаве эвтектического состава (мас. %) 30.3LiCl-15.3KCl-54.4CsCl с добавками 1 мас. % LiF и 0.05 мас. % K₂SiF₆ при повышенной температуре (480°C);

– в расплаве (мас. %) 8.7LiCl−9.8KCl−81.5CsCl (t_{ликв} = 436°C) с добавкой 1.17 мас. % K₂SiF₆ при температуре 550°C.

На рис. 3 показаны циклические хроновольтамперограммы, характеризующие кинетику электроосаждения и электроокисления кремния на стеклоуглероде в расплаве LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ при температуре 480°С и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1 В/с.

Электровосстановление ионов кремния начинается при потенциалах отрицательнее -0.1 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения, при этом в области потенциалов около -0.3 В формируется один четкий пик электровосстановления. При увеличении скорости развертки потенциала с 0.01 до 1 В/с потенциал пика электровосстановления ионов кремния смещается с -0.25 до -0.34 В. Это указывает на то, что исследуемый катодный процесс не является электрохимически обратимым. На анодной ветви хроновольтамперограмм имеется один четкий пик электроокисления кремния, потенциал которого при повышении скорости развертки смещается в область положительных значений.

Из представленных зависимостей можно предположить, что электроосаждение кремния протекает в одну стадию по реакции (1):

$$\mathrm{Si}^{4+} + 4\mathrm{e}^{-} \to \mathrm{Si}^{0}. \tag{1}$$



Рис. 4. Циклические хроновольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве (мас. %) 8.7LiCl-9.8KCl-81.5CsCl-1.17K₂SiF₆ при 550°C и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 1.5 В/с.

На рис. 4 показаны циклические хроновольтамперограммы, характеризующие кинетику электроосаждения и электроокисления кремния на стеклоуглероде в расплаве LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ при температуре 550°С и скорости развертки потенциала от 0.01 до 1.5 В/с.

Электровосстановление ионов кремния начинается при потенциалах отрицательнее -0.3 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. При увеличении скорости развертки потенциала с 0.1 до 1.5 В/с потенциал пика электровосстановления ионов кремния смещается от -0.42 до -0.5 В. Это указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, при этом электроосаждение кремния протекает в одну стадию по реакции (1).

Оценка коэффициента диффузии ионов кремния

На основании проведенных электрохимических измерений были оценены коэффициенты диффузии ионов кремния по уравнениям для обратимого процесса с осаждением твердого осадка и необратимого электрохимического процесса [27]:

$$I_{\rm p} = 0.611 \cdot (zF)^{3/2} (RT)^{-1/2} Sc D^{1/2} v^{1/2}, \qquad (2)$$

$$I_{\rm p} = 0.496 \cdot zF(\alpha \cdot zF)^{1/2} (RT)^{-1/2} ScD^{1/2} v^{1/2},$$
(3)

где: z – число электронов, z = 4; α – коэффициент переноса заряда; F – число Фарадея, F = 96485 Кл/моль; D_{Si} – коэффициент диффузии ионов кремния, см²/с; I_p – пик катодного тока, А; S – площадь электрода, см²; C_{Si}^{o} – мольная концентрация ионов

Расплав мас %	С ^о _{Si} , моль/см ³	t, °C	ρ, г/см ³	<i>D</i> _{Si} , см ² /с	
r denhab, mae. 70				yp. (2)	yp. (3)
30.3LiCl-15.3KCl-54.4CsCl-1LiF + + 0.05K ₂ SiF ₆	$5.43 \cdot 10^{-6}$	480	2.37 [28]	$8.22 \cdot 10^{-6}$	$3.2 \cdot 10^{-5}$
$8.7 \text{LiCl} - 9.8 \text{KCl} - 81.5 \text{CsCl} + 1.17 \text{K}_2 \text{SiF}_6$	$1.42 \cdot 10^{-4}$	550	2.65 [28]	$2.4 \cdot 10^{-6}$	$7.2 \cdot 10^{-6}$
$60.4 \text{KF} - 38.8 \text{KCl} + 0.8 \text{K}_2 \text{SiF}_6$	$6.65 \cdot 10^{-5}$	750	1.83	$2.4 \cdot 10^{-6}$ [2]	$5.5 \cdot 10^{-6}$ [2]

Таблица 1. Коэффициенты диффузии ионов кремния в расплавах на основе систем LiCl–KCl– CsCl и KF–KCl

кремния, моль/см³; v – скорость развертки потенциала, B/c; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})$; T – температура, K.

Мольную концентрацию ионов кремния рассчитывали по формуле $C_{Si}^{o} = \omega_i \rho / M_i$, где ω_i – массовая доля K₂SiF₆; ρ – плотность расплава, г/см³; M_i – молярная масса K₂SiF₆, г/моль.

Результаты оценки приведены в табл. 1. Значения коэффициентов диффузии, оцененные по уравнению (3), составили $3.2 \cdot 10^{-5}$ и $7.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при температуре 480 и 550°С, соответственно. Там же для сравнения приведены значения коэффициентов диффузии ионов кремния в расплаве KF–KCl–K₂SiF₆ при 750°С.

Стоит отметить, что значения коэффициентов диффузии оценены для процесса, протекающего в условиях диффузионных затруднений, хотя отсутствие обратимости исследуемого процесса может быть связано с замедленным разрядом кремния из прочных кремнийсодержащих комплексных анионов, а также замедленными химическими реакциями в расплаве.

Электролизные испытания

На основании электрохимических измерений для электроосаждения кремния из расплавов LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ были выбраны следующие параметры: потенциостатический электролиз при потенциале -0.4 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения и температуре от 480 до 550°С.

На рис. 5 представлены микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглеродном электроде в результате 10-часового электролиза расплава 30.3LiCl– 15.3KCl–54.4CsCl–1LiF с добавкой 0.05K₂SiF₆. Видно, что полученный кремний представлен дендритами разветвленной формы длиной 10–20 мкм и толщиной 0.5– 2 мкм.

На рис. 6 представлены SEM-микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглеродном электроде в результате 3-часового электролиза расплава 8.7 LiCl-9.8 KCl-81.5 CsCl с добавкой $1.17 \text{K}_2 \text{SiF}_6$. В данном случае были получены упорядоченные волокна кремния воспроизводимой структуры с толщиной от 1 до 10 мкм.

Таким образом, полученные в работе результаты указывают на принципиальную возможность использования легкоплавких расплавов на основе системы LiCl–KCl–CsCl с добавками K_2SiF_6 для электролитического получения дендритов и волокон кремния с управляемой структурой.



Рис. 5. Микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при электролизе расплава (мас. %) 30.3LiCl-15.3KCl-54.4CsCl-1LiF-0.05K₂SiF₆. Температура 480°C, длительность – 10 ч.



Рис. 6. Микрофотографии осадка кремния, полученного на стеклоуглероде при электролизе расплава (мас. %) 8.7LiCl-9.8KCl-81.5CsCl-1.17K₂SiF₆. Температура 550°C, длительность – 3 ч.

выводы

В работе изучена возможность применения систем LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ для электролитического получения кремния. Методом циклической вольтамперометрии изучена кинетика электровосстановления ионов кремния на стеклоуглероде при температуре 480–550°С. На основании полученных резуль-

татов показано, что исследуемый процесс протекает в одну 4-х электронную стадию и не является электрохимически обратимым, поскольку при повышении скорости развертки потенциала потенциал пика электровосстановления ионов кремния смещается в область отрицательных значений.

По результатам электрохимических измерений оценены коэффициенты диффузии ионов кремния в расплавах на основе системы LiCl–KCl–CsCl, которые составили $3.2 \cdot 10^{-5}$ и $7.2 \cdot 10^{-6}$ см²/с при температуре 480 и 550°С соответственно, а также выбраны условия электроосаждения кремния.

В потенциостатическом режиме (при потенциале -0.4 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения) проведено электроосаждение кремния из расплавов LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ и LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ при температуре 480 и 550°С, соответственно. В результате были получены осадки кремния в виде дендритов и волокон, в том числе, с воспроизводимой структурой.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2020-582/1 от 18.02.2020 (номер темы 0836-2020-0037). Спектральный анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия образцов электролитов были выполнены с использованием оборудования и методик ЦКП "Состав вещества" Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galashev A.Y., Vorob'ev A.S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries // Electrochimica Acta. 2021. 378. P. 138143.
- 2. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–K1–K₂SiF₆ // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.
- Laptev M., Khudorozhkova A., Isakov A., Grishenkova O., Zhuk S., Zaikov Yu. // J. Serbian Chemical Society. 2021. 86. P. 1–13. https://doi.org/10.2298/JSC200917065L
- 4. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава KCl-K₂SiF₆ // Расплавы. 2021. № 2. С. 187–198.
- 5. Фроленко Д.Б., Мартемьянова З.С., Барабошкин А.Н., Плаксин С.В. Электроосаждение кремния из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы. 1993. № 5. С. 42–49.
- 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.
- 7. Исаков А.В., Чанг К., Джанг С., Зайков Ю.П. Электрохимическое получение тонких пленок Si в расплавах KF–KCl–K1–K2SiF₆ // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 49–54.
- Чемезов О.В., Виноградов–Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Плаксин С.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния, полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве KCl–CsCl–KF–K₂SiF₆ // Перспективные материалы: Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества. 2010. № 9. С. 277–282.
- 9. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl−KF−K₂SiF₆−SiO₂ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. **13**. № 4. С. 201–204.
- Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P., Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. P. 042506.
- 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.
- 12. Sharma I.G., Mukherjee T.K. A study on purification of metallurgical grade silicon by molten salt electrorefining // Metallurgical Tranactions B. 1986. **17B**. P. 395–397.
- 13. Li J., Ren H., Yin X., Lu J., Li J. Electrochemical behavior of Si(IV) on the mo electrode in the CaCl₂-CaF₂-CaO-SiO₂ melt // Russ. J. Electrochem. 2019. **55**. № 5. P. 392–400.

- 14. Кузнецова С.В. Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. **45**. № 7. С. 797–803.
- Haaberg G.M., Faniyeh L., Martinez A.M., Osen K.S. Electrodeposition of silicon from fluoride melts // Electrochim. Acta. 2013. 100. P. 226–228.
- De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplanting silicon and titanium in molten fluoride media // J. Appl. Electrochem. 1987. 17. P. 294–302.
- Bieber A.L., Massot L., Gibularo M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. 62. P. 282–289.
- Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the NaCl–KCl–NaF–SiO₂ // Metallurgical and material transaction B. 2010. 41. № 8. P. 1033–1137.
- Cai Z., Li Yu., Tian W. Electrochemical behavior of silicon compound in LiF–NaF–KF–Na₂SiF₆ molten salt // Ionics. 2011. 17. P.821–826.
- 20. Бойко О.И., Делимарский Ю.К., Чернов Р.В. Электровосстановление Si(IV) из фториднохлоридного расплава // Укр. хим. журн. 1985. **51**. № 4. С. 385–390.
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. М.: Химия. 1977.
- Jiarong Y., Wei W., Wei X. Electrochemical synthesis of ammonia in molten salts // J. Energy Chemistry 2020. 43. P.195–207.
- Kharina E.A., Kaychenkova R.Yu., Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Yamshchikov L.F. Potentiometric study of lanthanum containing melts based on the eutectic mixrure of lithium, potassium and cesium chlorides // AIP Conf.Proc. 2015. 020037-1–020037-5.
- 24. Kui L., Jiajia S., Ligi Z., Yuxue S. The Application of low-melting LiCl-KCl-CsCl eutectic to electrodeposit uranium metal // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. № 13. P. 606–616.
- 25. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорг. мат. 1982. № 11. С. 1917–1918.
- 26. Воробьев А.С., Суздальцев А.В., Галашев А.Е. Энергия связей в расплавленных системах M-Al-Zr-O-F (M = Li, Na, K) // Расплавы. 2019. № 2. С. 156–166.
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.
- 28. Антипин Л.Н., Важенин С.Ф. Электрохимия расплавленных солей. М.: Металлургия, 1964.

ELECTRODEPOSITION OF SILICON FROM THE MELTS BASED ON THE LOW-MELTING SYSTEM LICI–KCI–CsCI

O. B. Pavlenko^{1, 2}, Y. A. Ustinova¹, S. I. Zhuk^{1, 2}, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

²The Institute of High-Temperature Electrochemistry of the UB RAS, Yekaterinburg, Russia

In this work, the possibility of using the systems LiCl–KCl–CsCl–LiF–K₂SiF₆ and LiCl–KCl–CsCl–K₂SiF₆ for the electrolytic production of silicon has been studied. The kinetics of silicon electrowinning on glassy carbon at a temperature of 480–550°C has been studied by voltammetry. It was found that silicon electrodeposition under experimental conditions proceeds in one 4-electron stage and is not electrochemically reversible. Based on the results of electrochemical measurements, the diffusion coefficients of silicon ions in melts based on the LiCl–KCl–CsCl system were estimated, which amounted to $3.2 \cdot 10^{-5}$ and $7.2 \cdot 10^{-6}$ cm²/s at temperatures of 480 and 550°C, respectively, and the conditions silicon electrodeposition. The structure and morphology of silicon deposits obtained under potentiostatic conditions have been investigated. It is shown that with a decrease in the concentration of lithium chloride in the melt, silicon precipitates form from dendrites to fibers.

Keywords: silicon, melt, voltammetry, electrowinning, electrodeposition, electrolysis, dendrites, fibers

REFERENCES

 Galashev A.Y., Vorob'ev A.S. First principle modeling of a silicene anode for lithium ion batteries // Electrochimica Acta. 2021. 378. P. 138143.

- Zaykov Y.P., Zhuk S.I., Isakov A.V, Grishenkova O.V, Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KF–KCl–KI–K₂SiF₆ [Electrodeposition of silicon from a melt KF–KCl–KI–K₂SiF₆] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
- Laptev M., Khudorozhkova A., Isakov A., Grishenkova O., Zhuk S., Zaikov Yu. // J. Serbian Chemical Society. 2021. 86. P. 1–13. https://doi.org/10.2298/JSC200917065L
- Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl−K₂SiF₆ [Electrowinning of silicon from a melt KCl−K₂SiF₆] // Rasplavy. 2021. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
- Frolenko D.B., Martemyanova Z.S., Baraboshkin A.N., Plaksin S.V. Elektroosazhdeniye kremniya iz ftoridno-khloridnykh rasplavov [Electrodeposition of silicon from fluoride-chloride melts] // Rasplavy. 1993. № 5. P. 42–49. [In Russian].
- 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.
- Isakov A.V., Chang K., Dzhang S., Zaikov Yu.P. Elektrokhimicheskoye polucheniye tonkikh plenok Si v rasplavakh KF–KCl–KI–K₂SiF₆ [Electrochemical production of Si thin films in melts KF–KCl–KI–K₂SiF₆] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 49–54. [In Russian].
- 8. Chemezov O.V., Vinogradov-Zhabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaksin S.V., Povolotskiy I.M., Murzakayev A.M., Malkov V.B., Zaykov Yu.P. Struktura nano- i mikrokristallicheskikh osadkov kremniya, poluchennykh elektroliticheskim rafinirovaniyem Si v rasplave KCl–CsCl– KF–K₂SiF₆ [Structure of nano- and microcrystalline silicon deposits obtained by electrolytic refining of Si in the melt KCl–CsCl–KF–K₂SiF₆] // Perspektivnyye materialy: Funktsional'nyye nanomaterialy i vysokochistyye veshchestva. 2010. № 9. P. 277–282. [In Russian].
- 9. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovskiy M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaykov Yu.P., Shashkin A.P. Elektroliticheskoye polucheniye nanovolokon kremniya iz rasplava KCl-KF-K₂SiF₆-SiO₂ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrolytic production of silicon nanofibers from a melt KCl-KF-K₂SiF₆-SiO₂ for composite anodes of lithium-ion batteries] // Elektrokhimicheskaya energetika. 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
- Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P., Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI–K₂SiF₆ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. 167. P. 042506.
- 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.
- 12. Sharma I.G., Mukherjee T.K. A study on purification of metallurgical grade silicon by molten salt electrorefining // Metallurgical Tranactions B. 1986. **17B**. P. 395–397.
- 13. Li J., Ren H., Yin X., Lu J., Li J. Electrochemical behavior of Si(IV) on the mo electrode in the CaCl₂-CaF₂-CaO-SiO₂ melt // Russ. J. Electrochem. 2019. **55**. № 5. P. 392–400.
- Kuznetsova S.V. Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Vol'tamperometricheskoye issledovaniye elektrovosstanovleniya kompleksov kremniya v khloridno-ftoridnom rasplave [Voltammetric study of the electroreduction of silicon complexes in a chloride-fluoride melt] // Elektrokhimiya. 2009. 45. № 7. P. 797–803. [In Russian].
- Haaberg G.M., Faniyeh L., Martinez A.M., Osen K.S. Electrodeposition of silicon from fluoride melts // Electrochim. Acta. 2013. 100. P. 226–228.
- De Lepinay J., Bouteillon J., Traore S., Renaud D., Barbier M.J. Electroplanting silicon and titanium in molten fluoride media // J. Appl. Electrochem. 1987. 17. P. 294–302.
- Bieber A.L., Massot L., Gibularo M., Cassayre L., Taxil P., Chamelot P. Silicon electrodeposition in molten fluorides // Electrochim. Acta. 2012. 62. P. 282–289.
- Cai Z., Li Y., He X., Liang J. Electrochemical behavior of silicon in the NaCl–KCl–NaF–SiO₂ // Metallurgical and material transaction B. 2010. 41. № 8. P. 1033–1137.
- Cai Z., Li Yu., Tian W. Electrochemical behavior of silicon compound in LiF–NaF–KF–Na₂SiF₆ molten salt // Ionics. 2011. 17. P. 821–826.
- Boyko O.I., Delimarskiy Yu.K., Chernov R.V. Elektrovosstanovleniye Si(IV) iz ftoridno-khloridnogo rasplava [Electroreduction of Si(IV) from a fluoride-chloride melt]. 1985. 51. № 4. P. 385– 390. [In Russian].
- Posypayko V.I., Alekseyeva Ye.A. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynyye sistemy [Melting diagrams of salt systems. Triple systems]. M.: Khimiya. 1977. [In Russian].
- Jiarong Y., Wei W., Wei X. Electrochemical synthesis of ammonia in molten salts // J. Energy Chemistry 2020. 43. P.195–207.

- Kharina E.A., Kaychenkova R.Yu., Dedyukhin A.S., Shchetinskiy A.V., Yamshchikov L.F. Potentiometric study of lanthanum containing melts based on the eutectic mixrure of lithium, potassium and cesium chlorides // AIP Conf. Proc. 2015. 020037-1–020037-5.
- 24. Kui L., Jiajia S., Ligi Z., Yuxue S. The Application of low-melting LiCl-KCl-CsCl eutectic to electrodeposit uranium metal // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. № 13. P. 606–616.
- 25. Shishkin V.Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // Izv. AN SSSR. Neorg. mat. 1982. № 11. P. 1917–1918. [In Russian].
- 26. Vorob'yev A.S., Suzdal'tsev A.V., Galashev A.Ye. Energiya svyazev v rasplavlennykh sistemakh M– Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K) [Bond energy in molten systems M–Al–Zr–O–F (M = Li, Na, K)] // Rasplavy. 2019. № 2. P. 156–166. [In Russian].
- 27. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
- 28. Antipin L.N., Vazhenin S.F. Elektrokhimiya rasplavlennykh soley [Electrochemistry of molten salts]. M.: Metallurgiya, 1964. [In Russian].

УДК 544.653.3

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РАСПЛАВЕ КF-AIF₃-Al₂O₃-B₂O₃

© 2022 г. А. А. Филатов^{а, b,} *, А. В. Суздальцев^{а, b}, Ю. П. Зайков^{а, b}

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

> Поступила в редакцию 18.09.2021 г. После доработки 01.10.2021 г. Принята к публикации 05.10.2021 г.

Электроосаждение бора и боридов из легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ с добавкой B₂O₃ представляется актуальным с точки зрения разработки способов нанесения смачиваемых алюминием боридных покрытий на графитовые катодные подины электролизера для производства алюминия. Методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены некоторые закономерности электровосстановления бора и алюминия на вольфрамовой подложке из легкоплавкого расплава KF-AlF₃-Al₂O₃-B₂O₃ при температуре 750°С. Исследовано влияние условий поляризации на кинетические параметры электровосстановления борсодержащих ионов из исследуемых расплавов в стационарных и нестационарных условиях. Показано, что электровосстановление борсодержащих ионов до элементарного бора протекает при потенциале на 0.6 В положительнее потенциала начала электровосстановления алюминийсодержащих ионов, при этом присутствие электроосажденного бора способствует электровосстановлению алюминийсодержащих ионов с деполяризацией около 0.3 В. Электроосаждение бора является электрохимически обратимыми и протекает в условиях замедленной диффузии электроактивных ионов к катоду. Электроосаждение алюминия на поверхности бора в виде борида алюминия является электрохимически обратимым только при высоких скоростях развертки потенциала. При добавлении B₂O₃ в расплав KF- $AIF_3 - AI_2O_3$ на зависимостях релаксации потенциала после катодной поляризации появляются площадки устойчивого значения потенциала при -1.1 В, характерные для хорошо сцепленного с подложкой катодного осадка. На основании полученных результатов предложены условия электроосаждения бора и смачиваемых алюминием боридных покрытий из расплавов на основе легкоплавкой системы KF-AlF₃- Al_2O_3 .

Ключевые слова: алюминий, бор, боридное покрытие, электроосаждение, оксидно-фторидный расплав, $\mathrm{KF}\mathrm{-AlF}_3$

DOI: 10.31857/S0235010622010030

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных факторов, определяющих срок службы и энергоэффективность электролизеров для производства алюминия, является проникновение электролита в катодные графитовые подины (токоподводы к алюминиевому катоду) электролизера на межфазных границах алюминий-подина-электролит [1]. Для снижения скорости или полного устранения этого явления предлагаются способы механического и электролитического нанесения покрытий на графит, смачиваемых алюминием. Преимущественно внимание уделяется нанесению покрытий из боридов тугоплавких элементов [1–6], причем наиболее эффективными можно считать способы нанесения покрытий из расплавов для электролитического производства алюминия (NaF–AlF₃– Al_2O_3 , KF– AlF_3 – Al_2O_3) непосредственно в ходе пуска электролизера [5, 6], поскольку дополнительные операции охлаждения и нагрева графитовых подин с покрытием могут привести к возникновению напряжений внутри покрытия и его разрушению.

Электровосстановление борсодержащих ионов из расплавленных солей (KCl, KCl-KF, NaCl-KCl, NaCl-KCl-CsCl, NaCl-KCl-NaF, LiF-NaF-KF, MgF₂-NaF-LiF и др.) при температуре от 375 до 900°C с борсодержащими добавками (преимущественно КВF₄, B₂O₃) было исследовано в рамках разработки способов получения бора, боридных порошков и покрытий [7–18]. Несмотря на агрессивность фторидсодержащих систем и необходимость использования инертной атмосферы, электроосаждение из расплавленных солей считается одним из самых эффективных методов получения элементарного бора ввиду относительной простоты исполнения, низкой стоимости реагентов, а также возможности управления морфологией и чистотой бора [7]. К настоящему времени изучены закономерности электроосаждения бора и подобраны условия электролитического получения бора из разных расплавленных смесей на опытно-промышленных установках. Так, в работе [19] была выполнена серия экспериментов по электроосаждению бора при температуре от 450 до 570°C в электролизерах с загрузкой до 25 кг электролита и силой тока от 200 до 260 А. В качестве электролита выбрана оптимальная с точки зрения экологичности система KCl-KBF4 с добавкой от 8 до 23 мас. % В₂О₃ в качестве источника бора. В результате экспериментов были получены порошки бора чистотой 95.6% при катодном выходе по току 85-89%.

Электролитическое нанесение боридных покрытий на графитовые подины электролизеров для производства алюминия требует отдельного внимания, поскольку параметры их электроосаждения могут существенно отличаться от параметров, приведенных в работах [7–19]. Следовательно, необходимы данные о закономерностях электроосаждения бора из используемых и предлагаемых расплавов для производства алюминия. В частности, это касается легкоплавких оксидно-фторидных расплавов на основе системы KF–AlF₃–Al₂O₃, активно исследуемых в последнее время для электролитического производства алюминия и его лигатур [20–23].

В данной работе методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены основные закономерности катодного процесса на вольфраме в расплаве KF– AlF₃–Al₂O₃–B₂O₃ при температуре 750°C. Для изучения закономерностей катодных процессов вместо углерода был выбран вольфрам с целью исключения влияния образования B₄C на исследуемый процесс.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление расплавов

Измерения проводили в расплаве KF–AlF₃ с мольным отношением [KF]/[AlF₃] = = 1.3 моль/моль и добавками Al₂O₃ и B₂O₃. Расплавы готовили с использованием индивидуальных солей KF·HF, NaF, AlF₃ и NH₄F квалификации х. ч. (производство OAO "Вектон"), которые были максимально очищены от примесных элементов и влаги по ранее описанной методике [23]. Чистый KF получали путем термического разложения KF·HF нагреванием соли в течение 12 ч до температуры 900°C, что позволило попутно удалить оксидные примеси взаимодействием с образующимся HF. Удаление оксидных примесей из AlF₃ производили путем его выдержки в смеси с избыточным количеством NH₄F в течение 6–8 ч при 450–500°C. Для удаления электроположительных (по отношению к алюминию) примесей расплавы подвергали потенциостатическому электролизу в течение 2-х часов при потенциале графитового катода 1.2 В относительно потенциала CO/CO₂ электрода сравнения [24].



Рис. 1. Схема измерительной установки: *1* – пробка из вакуумной резины, *2*, *14* – алундовые трубки, *3* – графитовый потенциалосъемник электрода сравнения CO/CO₂, *4* – пористый алундовый чехол, *5* – графитовый тигель, *6* – защитный слой, *7* – пористый графитовый чехол, *8* – алундовый контейнер, *9* – исследуемый расплав, *10* – графитовый порошок, *11* – токоподвод к противоэлектроду, *12* – рабочий электрод, *13* – термопара.

В приготовленные по данной методике расплавы загружали Al_2O_3 и B_2O_3 , причем последний предварительно прокаливали при температуре 300°С. Измерения проводили спустя 1 ч после добавки B_2O_3 с целью установления равновесной концентрации борсодержащих электроактивных ионов в исследуемом расплаве [25].

Методика измерений

Электрохимические измерения проводили в трех-электродной ячейке из плотного графита на воздухе (рис. 1). Электролит массой 150 г загружали в графитовый тигель ячейки, который в защитном алундовом контейнере размещали в печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры (750°С). Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах $\pm 2^{\circ}$ С при помощи термопары *S*-типа и терморегулятора "Варта ТП 703". После достижения рабочей температуры в расплав погружали рабочий электрод и электрод сравнения.



Рис. 2. Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF–AlF₃–(1 мас. %) Al₂O₃ с содержанием 0 и 0.5 мас. % B₂O₃. Температура 750°С, скорость развертки потенциала 0.1 B/c.

При измерениях в качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама диаметром 1 мм, экранированные алундовыми трубками, функцию противоэлектрода выполнял графитовый тигель, подвод тока к которому осуществляли через дно при помощи нихромового стержня. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO₂ электрода сравнения [24]. Измерения проводили методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли процедурой "I-Interrupt" с целью компенсации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперометрия в расплавах $KF-AIF_3-AI_2O_3$ и $KF-AIF_3-AI_2O_3-B_2O_3$

Для установления влияния добавки B_2O_3 на кинетику катодного процесса были получены хроновольтамперограммы в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и $KF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$ при температуре 750°C и прочих равных условиях. На рис. 2 приведены хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. }\%)Al_2O_3$ без добавки и с добавкой 0.5 мас. $\% B_2O_3$. На хроновольтамперограмме для расплава без B_2O_3 отмечается слабый пик при потенциале около -0.9 В, связанный с электроосаждением алюминия в виде интерметаллидного соединения Al-W, а в области потенциалов отрицательнее -1.4 В начинается электровосстановление алюминия с формированием пика Al при потенциале около -1.8 В. На анодной ветви хроновольтамперограмм наблюдается пик Al' окисления сложной формы, связанный с растворением



Рис. 3. Хроновольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. }%)Al_2O_3$ с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 B/c.

разных форм восстановленного алюминия. Аналогичные вольтамперные зависимости были получены ранее в работах [20, 26].

При добавлении B_2O_3 в расплав KF–AlF₃–Al₂O₃ на хроновольтамперограммах в области потенциалов положительнее потенциала начала электровосстановления алюминия появляются дополнительные пики, обусловленные электровосстановления обреодержащих ионов. Можно предположить, что начало электровосстановления элементарного бора фиксируется при потенциале отрицательнее –0.8 В, при этом в области потенциалов около –1.1 В формируется пик В. Второй катодный пик Al–B при –1.5 В, вероятнее всего, связан с электровосстановлением алюминийсодержащих ионов на поверхности электроосажденного бора с деполяризацией, вызванной образованием интерметаллидного соединения AlB₂ [27]. На анодной ветви хроновольтамперограмм можно отметить три четких пика при потенциале –1.55, –1.25 и –0.8 В, связанные с окислением алюминия (Al'), бора из AlB₂ (Al") и элементарного бора (B'), соответственно.

Для определения характера затруднений исследуемого процесса были получены хроновольтамперограммы на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. } \% Al_2O_3)$ с добавкой 0.5 мас. $\% B_2O_3$ при температуре 750°С в диапазоне скоростей развертки потенциала от 0.01 до 2 В/с (рис. 3). Для анализа потенциалы (E_p) и плотности (i_p) токов пиков **В** и **Al–B** при разных скоростях развертки потенциала (v) и ее натурального логарифма (lnv) сведены в табл. 1. При повышении скорости развертки потенциала токи обоих пиков повышаются пропорционально квадратному корню развертки потенциала, причем зависимость $i_p - v^{1/2}$ пересекает начало координат. Потенциал пика электровосстановления борсодержащих ионов **В** остается практически постоянными, в то

v, B/c	ln(v)	$v^{1/2}$, $(B/c)^{1/2}$	Пи	к В	Пик АІ–В	
			Е _р , В	<i>i</i> _p , А/см ²	Е _р , В	<i>i</i> _p , А/см ²
0.01	-4.61	0.10	_	_	-1.48	0.32
0.05	-3.00	0.22	-1.21	0.33	-1.47	0.47
0.1	-2.30	0.32	-1.22	0.41	-1.50	0.60
0.3	-1.20	0.55	-1.21	0.71	-1.54	1.10
0.5	-0.69	0.71	-1.21	0.89	-1.59	1.41
1	0.00	1.00	-1.20	1.23	-1.60	1.82
2	0.69	1.41	-1.21	1.77	-1.60	2.29

Таблица 1. Кинетические параметры катодных процессов в расплаве $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. }\%)Al_2O_3$ с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°C

время как потенциал пика **Al**–**B** становится постоянным лишь при скоростях развертки потенциала 0.5 В/с и выше (рис. 4). Постоянство потенциала пика процесса **B** на его электрохимическую обратимость, а вид зависимостей $i_p - v^{1/2}$ характерен для процессов, протекающих в условиях диффузионных ограничений [28]. Также стоит отметить, что повышение скорости развертки потенциала выше 0.5 В/с приводит к появлению на хроновольтамперограммах пика **B**–**W** при потенциале около -0.5 B, связанного с электровосстановлением бора и/или алюминия с образованием вольфрамсодержащих интерметаллидных соединений [27].



Рис. 4. Зависимости $i_p - v^{1/2}$ и $E_p - \ln v$, характеризующие катодные процессы на вольфраме в расплаве KF–AlF₃–(1 мас. %)Al₂O₃ с добавкой 0.5 мас. % B₂O₃ при температуре 750°С и скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 B/c.



Рис. 5. Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. } \%)Al_2O_3$ с добавкой 0.5 мас. % B_2O_3 при температуре 750°С и импульсах катодной плотности тока от 0.08 до 1.92 A/см².

Хронопотенциометрия в расплавах $KF-AlF_3-Al_2O_3$ и $KF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$

На рис. 5 приведены хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. }%)Al_2O_3$ без добавки и с добавкой 0.5 мас. $\% B_2O_3$ при температуре 750°C в зависимости от величины импульса катодной плотности тока. Хронопотенциограммы, полученные в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ при величине импульсов катодной плотности тока 0.077 и 0.192 A/cm^2 , характеризуются изменением потенциала катода на стационарное значение в области около -1.6 В и относительно быстрым (в пределах 25 с) спадом потенциала до равновесного значения после отключения тока. При величине импульсов катодной плотности тока выше 1 A/cm^2 наблюдается появление площадки потенциала устойчивого выделения калия при -2.8 В, причем после отключения тока потенциал катода более 50 с составлял около -1.5 В, что отрицательнее термодинамического значения разности потенциалов между алюминиевым и газовым CO/CO₂ электродом (-1.32 В) при температуре измерений [24]. Это может быть обусловлено присутствием калия в сформированном катодном осадке.

При добавлении B_2O_3 в расплав KF–AlF₃–Al₂O₃ на хронопотенциограммах при отключении тока наблюдаются дополнительные перегибы и площадка относительно устойчивого потенциала катода при значении около –1.1 В, связанная с замедленным растворением компонентов катодного осадка, хорошо сцепленного с подложкой. Таким образом, результаты хронопотенциометрических измерений согласуются с хроновольтамперными зависимостями и указывают на стабильное присутствие борсодержащих электроактивных ионов в исследуемом расплаве.

Параметры электроосаждения бора и боридов из расплава $KF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$

На основании полученных результатов можно сделать следующие заключения относительно параметров электроосаждения бора и боридных покрытий из расплава KF–AlF₃–Al₂O₃–B₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.3 моль/моль) при температуре 750°С.

1) Бор из исследуемого расплава рекомендуется электролитически осаждать при потенциале примерно на 0.6 В положительнее потенциала электровосстановления алюминия;



Рис. 6. Микрофотографии графитового катода с защитным боридным покрытием (*1*) и осажденным на нем алюминием (*2*), полученными при электролизе расплава KF–NaF–AlF₃–Al₂O₃–B₂O₃ при температуре 780°C [29].

2) Боридное покрытие (предположительно состава AlB₂) при ведении электролиза исследуемого расплава в потенциостатическом режиме при потенциале катода на 0.3 В положительнее потенциала электровосстановления алюминия;

3) При выбранном содержании B_2O_3 процесс электроосаждения бора может протекать в диффузионном режиме, что будет способствовать осаждению компактных слоев бора и боридов.

Для подтверждения вышенаписанных положений в дальнейшем будут проведены эксперименты по электроосаждению бора и боридных покрытий из исследуемых расплавов. Предполагаем, что при изменении материала подложки на графит, а также изменении состава (мольное отношение [KF]/[AlF₃], добавки NaF, содержание Al₂O₃ и B₂O₃) и температуры расплава вышеуказанные условия электроосаждения бора и боридов могут измениться, однако основные закономерности должны сохраняться.

Возможность электроосаждения боридного покрытия на графите из исследуемых расплавов была показана в работе [29], где был предложен способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия, включающий электроосаждение бора и алюминия из расплавов на основе системы KF–AlF₃ содержащего добавки B_2O_3 и Al₂O₃ при температуре от 700°C.

Пример покрытия и осажденного на нем алюминия по заявленному способу приведен на рис. 6.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены закономерности электровосстановления бора и алюминия на вольфрамовой подложке из легкоплавкого расплава $KF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$ при температуре 750°С. Показано, что при добавлении 0.5 мас. % B_2O_3 в расплав $KF-AlF_3-(1 \text{ мас. } %)Al_2O_3$, на вольтамперограммах появляются дополнительные пики при потенциале на 0.6 и 0.3 В положительнее потенциала электровосстановления алюминийсодержащих ионов, связанные с электроосаждением элементарного бора и алюминия на поверхности бора, соответственно. На зависимостях релаксации потенциала вольфрамового катода после

катодной поляризации в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ после добавки B_2O_3 появляются площадки устойчивого значения потенциала при -1.1 В относительно газового CO/CO_2 электрода, характерные для хорошо сцепленного с подложкой катодного осадка.

На основании анализа зависимостей $i_p - v^{1/2}$ и $E_p - \ln v$ сделаны следующие выводы относительно механизма исследуемых процессов. Электровосстановление борсодержащих ионов с образованием бора на катоде является электрохимически обратимыми и протекают в условиях замедленной диффузии электроактивных ионов к катоду, в то время как электровосстановление алюминийсодержащих ионов на поверхности бора является аналогичным лишь при высоких скоростях развертки потенциала (0.5 В/с и выше).

На основании полученных результатов предложены условия электроосаждения бора и смачиваемых алюминием боридных покрытий из расплавов на основе легкоплавкой системы KF–AlF₃–Al₂O₃. А именно, электроосаждение бора и боридных покрытий из расплава KF–AlF₃–Al₂O₃–B₂O₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.3 моль/моль) при температуре 750°C рекомендуется вести при потенциалах на 0.6 и на 0.3 В положительнее потенциала электровосстановления алюминия. Приведен пример боридного покрытия на графитовом катоде, электроосажденного из расплава на основе системы KF–AlF₃ с добавками Al₂O₃ и B₂O₃ с учетом результатов электрохимических измерений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Pawlek R.P. Wettable cathodes: an update // TMS Light Metals. 2010. P. 377.
- Горланов Е.С., Бажин В.Ю., Власов А.А. Электрохимическое борирование титансодержащих углеграфитовых материалов // Электрометаллургия. 2016. № 6. С. 19–24.
- 3. Катаев А.А., Каримов К.Р., Чернов Я.Б., Кулик Н.П., Малков В.Б., Антонов Б.Д., Вовкотруб Э.Г., Зайков Ю.П. Смачивание низкоплавким криолитом и жидким алюминием боридных катодных покрытий // Расплавы. 2009. № 6. С. 62–68.
- Rybakova N., Souto M., Andriyko Y., Artner W., Godinho J., Nauer G. Morphology and mechanical properties of TiB₂ coatings deposited from chloride-fluoride melts by pulse electroplating // J. The Electrochemical Society. 2009. 156. № 4. P. D131–D137.
- 5. Архипов Г.В., Горланов Е.С., Шайдулин Е.Р., Манн В.Х., Штефанюк Ю.М. Способ создания смачиваемого покрытия углеродной подины алюминиевого электролизера. Патент РФ 2486292. 2013.
- Абакумов А.М., Алексеева А.М., Антипов Е.В., Васильев С.Ю., Иванов В.В., Хасанова Н.Р., Цирлина Г.А., Пингин В.В., Симаков Д.А. Способ нанесения смачиваемого покрытия подины алюминиевого электролизера. Патент РФ 2299278. 2007.
- Zhou J., Bai P. A review on the methods of preparation of elemental boron // Asia-Pacific J. Chemical Engineering. 2015. 10. P. 325-338.
- Чемезов О.В., Батухтин В.П., Ивановский Л.Е. Получение бора электролизом смешанных хлоридно-фторидных расплавов // Расплавы. 2001. № 1. С. 70–80.
- 9. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р. Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы // Журн. общей химии. 2021. 91. № 2. С. 301–325.
- 10. Кузнецов С.А. Электровосстановление бора в хлоридно-фторидных расплавах // Электрохимия. 1996. **32**. № 7. С. 829–835.
- 11. Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Беляевский А.Т., Девяткин С.В., Каптай Д. Высокотемпературный электрохимический синтез порошков диборида циркония из хлоридно-фторидных расплавов // Журн. прикладной химии. 1997. **70В**. № 10. С. 1646–1649.
- Кушхов Х.Б., Адамокова М., Ашинова О.Б., Карацукова Р.Х. Совместное электровосстановление ионов хрома и бора и электрохимический синтез боридов хрома в галогениднооксидных расплавах // Расплавы. 2020. № 1. С. 52–64.
- Polyakova L., Bukatova G., Polyakov E., Christensen E., Von Barner J., Bjerrum N. Electrochemical behavior of boron in LiF–NaF–KF-melts // J. The Electrochemical Society. 1996. 143. № 10. P. 3178–3191.
- Peng C., Chen S., Wu Y., Wang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chinese J. Rare Metals. 2010. 34. P. 264–270.

- Pal R., Anthonysamy S., Ganesan V. Electrochemistry of deposition of boron from KCl–KF– KBF₄ melts: voltammetric studies on platinum electrode // J. The Electrochemical Society. 2012. 159. № 6. P. F157–F165.
- 16. Zhang W., Ren X., Xu J., Jiang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chemical Engineering (China). 2013. **41**. № 1. P. 58–60.
- 17. Majumdar S. Recovery of elemental boron from boron carbide using KCl–KF–KBF₄ electrolyte in fused salt electroextraction process // J. The Electrochemical Society. 2020. **167**. № 6. P. 062507.
- Pal R., Ananthasivan K., Anthonysamy S., Ganesan V. Description of the melt stoichiometry in the electrodeposition of boron from KCl–KF–KBF₄ melts // Electrochimica Acta. 2012. 61. P. 165– 172.
- 19. Bilgic G., Sahin M., Kaplan H. A system design for large scale production of elemental boron by electrochemical deposition // J. The Electrochemical Society. 2020. 167. № 16. P. 162513.
- 20. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Y., Zaikov Y.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // J. Electrochemical Society. 2021. 168. № 4. P. 046521.
- Kontrik, M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M. A corrosion mechanism of titanium diboride in KF-AlF₃-Al₂O₃ melt // J. European Ceramic Society. 2018. 38. P. 1143-1151.
- 22. Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А., Руденко А.В., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. Флюсы для получения сплавов алюминий–бор // Расплавы. 2016. № 5. С. 387–396.
- Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 5–13.
- Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Углеродный электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700–960°С // Электрохимия. 2012. 12. С. 1251–1263.
- 25. Kataev A., Tkacheva O., Zakiryanova I., Apisarov A., Dedyukhin A., Zaikov Y. Interaction of B₂O₃ with molten KF–AlF₃ and KF–NaF–AlF₃ // J. Molecular Liquids. 2017. **231**. P. 149–153.
- Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al-Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
- Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник в 3 т. М.: Машиностроение. 1996.
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
- Катаев А.А., Руденко А.В., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Способ нанесения защитного покрытия на катоды электролизера для получения алюминия. Патент РФ 2716726. 2020.

CATHODE PROCESSES IN THE KF-AIF₃-Al₂O₃-B₂O₃ MELT

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

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

Electrodeposition of boron and borides from the low-temperature oxide-fluoride KF- AlF_3 - Al_2O_3 -based melts with the addition of B_2O_3 are relevant from the point of view of the development of methods for obtaining boride coatings wetted with aluminum onto graphite cathode led of an electrolytic cell for the production of aluminum. Some regularities of the electroreduction of boron and aluminum on a tungsten substrate from a low-temperature $KF-AlF_3-Al_2O_3-B_2O_3$ melt at a temperature of 750°C have been studied by the methods of chronovoltammetry and chronopotentiometry. The effect of polarization conditions on the kinetic parameters of the electroreduction of boron-containing ions from the investigated melts under stationary and non-stationary conditions is investigated. It has been shown that the electroreduction of boron-containing ions to elemental boron occurs at a potential of 0.6 V more positive than the potential for the electroreduction of aluminum-containing ions, while the presence of electrodeposited boron promotes the electroreduction of aluminum-containing ions with a depolarization of about 0.3 V. In this case, the electrodeposition of aluminum on the electrodeposited boron in the form of aluminum boride is electrochemically reversible only at high potential sweep rates. When B2O3 is added to the KF-AlF3-Al2O3 melt, the potential relaxation curves after cathodic polarization appear areas of a stable potential value at -1.1 V, which are characteristic of a cathode deposit well adhered to

the substrate. On the basis of the results obtained, the conditions for the electrodeposition of boron and boride coatings wetted by aluminum from the low-temperature oxide-fluoride $KF-AlF_3-Al_2O_3$ -based melts with the addition of B_2O_3 are recommended.

Keywords: aluminum, boron, boride coating, electrodeposition, oxide-fluoride melt, $KF-AlF_3$

REFERENCES

- 1. Pawlek R.P. Wettable cathodes: an update // TMS Light Metals. 2010. P. 377.
- 2. Gorlanov E.S. Electrochemical borating of titanium-containing carbographite materials / Gorlanov E.S., Bazhin V.Y., Vlasov A.A. // Russian Metallurgy. 2017. № 6. P. 489–493. [In Russian].
- Kataev A.A., Karimov K.R., Chernov Y.B., Kulik N.P., Malkov V.B., Antonov B.D., Vovkotrub E.G., Zaikov Yu.P. Wetting of boride cathode coatings by low-melting-point cryolite and liquid aluminium // Russian Metallurgy. 2010. № 8. P. 689–701.
- Rybakova N., Souto M., Andriyko Y., Artner W., Godinho J., Nauer G. Morphology and mechanical properties of TiB₂ coatings deposited from chloride-fluoride melts by pulse electroplating // J. The Electrochemical Society. 2009. 156. № 4. P. D131–D137.
- Arkhipov G.V., Gorlanov E.S., Shaidulin E.R., Mann V.Kh., Shtefanyuk Yu.M. Sposob sozdaniya smachivayemogo pokrytiya uglerodnoy podiny alyuminiyevogo elektrolizera [Method to create wet coating of carbon hearth in aluminium cell]. Patent RU2486292. 2013. [In Russian].
- Abakumov A.M., Alekseeva A.M., Antipov E.V., Vasiliev S.Yu., Ivanov V.V., Khasanova N.R., Tsirlina G.A., Pingin V.V., Simakov D.A. Sposob naneseniya smachivayemogo pokrytiya podiny alyuminiyevogo elektrolizera [Wettable coating on aluminum cell hearth applying method]. Patent RU2299278. 2007. [In Russian].
- 7. Zhou J., Bai P. A review on the methods of preparation of elemental boron // Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering. 2015. **10**. P. 325–338.
- Chemezov O.V., Batukhtin V.P., Ivanovsky L.E. Polucheniye bora elektrolizom smeshannykh khloridno-ftoridnykh rasplavov [Boron production by electrolysis of mixed chloride-fluoride melts] // Rasplavy. 2001. № 1. P. 70–80. [In Russian].
- Kushkhov Kh.B., Tlenkopachev M.R. Electrochemical synthesis of intermetallic and refractory compounds based on rare-earth Metals in ionic melts: Achievements and prospects // Russian J. General Chemistry. 2021. 91. P. 251–272. [In Russian].
- 10. Kuznetsov S.A. Electroreduction of boron in chloride-fluoride melts // Russian J. Electrochemistry. 1996. **32**. № 7. P. 763–769. [In Russian].
- 11. Kuznetsov S.A., Glagolevskaya A.L., Belyaevskii A.T., Devyatkin S.V., Kaptai G. High-temperature electrochemical synthesis of zirconium diboride powders from chloride-fluoride melts // Russian J. Applied Chemistry. 1997. 70. № 10. P. 1564–1567. [In Russian].
- 12. Kushkhov K.B., Adamokova M.N., Ashinova O.B., Karatsukova R.K. Joint electroreduction of chromium and boron ions and electrochemical synthesis of chromium borides in halide-oxide melts // Russian metallurgy. 2020. № 8. P. 845–852. [In Russian].
- Polyakova L., Bukatova G., Polyakov E., Christensen E., Von Barner J., Bjerrum N. Electrochemical behavior of boron in LiF–NaF–KF-melts // J. The Electrochemical Society. 1996. 143. № 10. P. 3178–3191.
- Peng C., Chen S., Wu Y., Wang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chinese J. Rare Metals. 2010. 34. P. 264–270.
- Pal R., Anthonysamy S., Ganesan V. Electrochemistry of deposition of boron from KCl–KF– KBF₄ melts: voltammetric studies on platinum electrode // J. The Electrochemical Society. 2012. 159. № 6. P. F157–F165.
- 16. Zhang W., Ren X., Xu J., Jiang L. Preparation of boron powder by molten salt electrolysis // Chemical Engineering (China). 2013. **41**. № 1. P. 58–60.
- 17. Majumdar S. Recovery of elemental boron from boron carbide using KCl−KF−KBF₄ electrolyte in fused salt electroextraction process // J. The Electrochemical Society. 2020. **167**. № 6. P. 062507.
- Pal R., Ananthasivan K., Anthonysamy S., Ganesan V. Description of the melt stoichiometry in the electrodeposition of boron from KCl–KF–KBF₄ melts // Electrochimica Acta. 2012. 61. P. 165– 172.
- 19. Bilgic G., Sahin M., Kaplan H. A system design for large scale production of elemental boron by electrochemical deposition // J. The Electrochemical Society. 2020. **167**. № 16. P. 162513.
- 20. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Y., Zaikov Y.P. Towards the stability of low-temperature aluminum electrolysis // J. Electrochemical Society. 2021. 168. № 4. P. 046521.
- Kontrik, M., Simko F., Galuskova D., Nosko M., Bizovska V., Hicak M., Galusek D., Rakhmatullin A., Korenko M. A corrosion mechanism of titanium diboride in KF-AlF₃-Al₂O₃ melt // J. European Ceramic Society. 2018. 38. P. 1143-1151.

- 22. Tkacheva O.Yu., Kataev A.A., Redkin A.A., Rudenko A.V., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. Flyusy dlya polucheniya splavov alyuminiy-bor [Fluxes for producing the aluminum-boron alloys] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 387–396. [In Russian].
- Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Y.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138. [In Russian].
- Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Carbon electrode for electrochemical studies in cryolite–alumina melts at 700–960°C // Russian J. Electrochemistry. 2012. 48. № 12. P. 1141–1152. [In Russian].
- Kataev A., Tkacheva O., Zakiryanova I., Apisarov A., Dedyukhin A., Zaikov Y. Interaction of B₂O₃ with molten KF-AlF₃ and KF-NaF-AlF₃ // J. Molecular Liquids. 2017. 231. P. 149–153.
- 26. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al-Sc v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al-Sc master alloys in the oxidefluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
- 27. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem [State diagrams of double metallic systems]: a Handbook in 3 Vol: V. 1. M.: Mashinostroenie. 1996. [In Russian].
- Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
- 29. Kataev A.A., Rudenko A.V., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Sposob naneseniya zashchitnogo pokrytiya na katody elektrolizera dlya polucheniya alyuminiya [Method of applying protective coating on electrolytic cell cathodes for aluminum production]. Patent RU2716726. 2020. [In Russian].
УДК 546.668.2:544.174.2

ЭЛЕКТРОННЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ УЬ(II) В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. О. А. Тропин^{а, *}, В. А. Волкович^{а, **}

^аУральский федеральный университет имени Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия *e-mail: tropinoleg@gmail.com **e-mail: v.a.volkovich@urfu.ru

> Поступила в редакцию 24.08.2021 г. После доработки 23.09.2021 г. Принята к публикации 28.09.2021 г.

Зарегистрированы электронные спектры поглощения ионов Yb(II) в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl (1023 K) и эвтектических смесей 6NaCl– 5KCl–9CsCl (823–1023 K), 3LiCl–2KCl (723–1023 K) и 7LiCl–2KCl–3CsCl (623–1023 K). Поглощение обусловлено высокоинтенсивными $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ электронными переходами. Максимумы полос поглощения находятся в области 360–380 нм. Рассчитаны коэффициенты экстинкции ионов Yb(II), проанализировано влияние температуры, концентрации и катионного состава на положение и интенсивность полос в электронных спектрах поглощения ионов Yb(II).

Ключевые слова: иттербий, хлоридные расплавы, электронные спектры поглощения **DOI:** 10.31857/S0235010622010108

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) получили широкое применение в различных отраслях промышленности. Основными методами получения РЗЭ являются металлотермия и электролиз расплавленных сред. Электрохимическое получение РЗЭ обладает рядом преимуществ, поскольку электрический ток обладает необходимой селективностью, обеспечивающей эффективное восстановление металлов, и не вносит посторонних примесей в готовый продукт. Электролитическое рафинирование РЗЭ в солевых средах по своей технической и экономической эффективности может составить конкуренцию хорошо себя зарекомендовавшим методам физической очистки металлов, таким как вакуумный переплав, вакуумная дистилляция и сублимация, зонная плавка. Чистота продукта зависит от ряда факторов: эксплуатационных режимов электролиза (силы тока, температуры), химической стойкости конструкционных материалов и оборудования, природы и состава электролита. Электронная спектроскопия поглощения позволяет анализировать содержание различных ионных форм РЗЭ в расплавленных средах.

Обычной степенью окисления ионов РЗЭ в хлоридных расплавах является +3, но ряд элементов, включая иттербий, способен образовывать устойчивые ионы низшей степени окисления +2.

Спектроскопические исследования, посвященные солевым расплавленным системам, содержащим ионы Yb(III), достаточно подробно представлены в литературе [1, 2]. Значительно меньше внимания было уделено электронным спектрам поглощения (ЭСП) растворов дихлорида иттербия. В работе [3] представлен электронный спектр поглощения Yb(II) в эвтектическом расплаве 3LiCl-2KCl при температуре 723 K, по-

лученный в ходе длительного термического разложения трихлорида иттербия. В спектрах присутствовали интенсивные полосы ниже 400 нм, которые были отнесены к поглощению ионов Yb(II). Электрохимическое восстановление ионов Yb(III) в расплаве NaCl–2CsCl при 550°C также привело к заметному увеличению оптической плотности ниже 580 нм [4]. Однако никаких систематических или количественных исследований ЭСП ионов Yb(II) в работах [3, 4] выполнено не было. Целью настоящей работы являлась разработка метода приготовления расплавов, содержащих дихлорид иттербия, регистрация ЭСП ионов Yb(II) в хлоридных расплавах различного катионного состава и анализ влияния температуры на ЭСП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все эксперименты по получению солевых смесей, содержащих дихлорид иттербия, и регистрацию электронных спектров поглощения ионов Yb(II) проводили, в инертном перчаточном боксе Glovebox Systemtechnik (содержание в атмосфере кислорода менее 0.0002% и влаги менее 0.00001%), оборудованном двумя шахтными печами, обычной и оптической.

Принимая во внимание высокую интенсивность спектральных полос, соответствующих разрешенным f-d электронным переходам, для регистрации ЭСП необходимо было использовать солевые смеси с низкой концентрацией ионов иттербия. Предварительно готовили относительно концентрированную солевую смесь NaCl–KCl–YbCl₂, которую далее использовали для приготовления разбавленных расплавов. В качестве исходной использовали солевую смесь NaCl–KCl–YbCl₃ с известным содержанием хлорида иттербия(III), которую смешивали со стехиометрическим количеством порошка металлического иттербия.

Полученную смесь помещали в танталовый тигель и выдерживали в печи, разогретой до 850° С, в течение 40—45 мин. Затем расплав сливали в холодный тигель. В полученной солевой смеси определяли концентрацию иттербия (фотометрически с Арсеназо I) и среднюю степень окисления иттербия (оксидиметрическим титрованием). В результате был получен солевой плав светло-зеленого цвета с содержанием иттербия 1.032 мас. % и средней степенью окисления иттербия n = 2.004.

Для регистрации ЭСП использовали двухканальный волоконно-оптический спектрометр AvaSpec-2048FT-2-SPU (Avantes). Эксперименты проводили в расплавах на основе эквимольной смеси NaCl–KCl (при 1023 K) и эвтектических смесей 6NaCl– 5KCl–9CsCl (при 823–1023 K), 3LiCl–2KCl (при 723–1023 K) и 7LiCl–2KCl–3CsCl (при 623–1023 K). Контейнерами служили кварцевые оптические ячейки с толщиной слоя расплава в оптической части 1 см. Сперва в ячейку помещали чистую соль-растворитель (около 5 г), ячейку помещали в оптическую печь, разогретую до необходимой температуры и после расплавления соли проводили регистрацию фонового сигнала. Далее в ячейку сбрасывали навеску соли NaCl–KCl–YbCl₂ (массой 0.01–0.07 г), расплав перемешивали и проводили регистрацию ЭСП. Операцию введения добавки соли с дихлоридом иттербия повторяли несколько раз для получения серии спектров при различных концентрациях Yb(II).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Примеры ЭСП исследованных расплавов, содержащих дихлорид иттербия, приведены на рис. 1. После добавления к расплаву соли-растворителя навески соли, содержащей YbCl₂, возрастала оптическая плотность в области 300—500 нм. Спектр состоял из широкой полосы поглощения с максимумом около 370 нм и слабо выраженного плеча около 450 нм. Из рис. 1, видно, что добавление новой порции соли, содержащей



Рис. 1. Электронные спектры поглощения расплавов, содержащих хлорид иттербия(II): a - 7LiCl-2KCl-3CsCl, 923 K; $\delta - 3\text{LiCl}-2\text{KCl}$, 923 K; $\delta - 6\text{NaCl}-5\text{KCl}-9\text{CsCl}$, 823 K; e - NaCl-KCl, 1023 K. Концентрации указаны на графиках в моль/л.

дихлорид иттербия, приводило к увеличению оптической плотности вследствие увеличения концентрации ионов Yb(II). Для всех исследованных растворителей цвет расплава, содержащего хлорид иттербия(II), был желтый или желто-оранжевый; с увеличением концентрации дихлорида иттербия интенсивность окраски возрастала. Все исследованные расплавы, содержащие хлорид иттербия(II), сильно поглощают излучение в области 360–380 нм даже при относительно низкой концентрации ионов Yb(II) (порядка 0.001–0.006 моль/л). Столь высокая интенсивность хорошо согласуется с ожидаемой для f-d электронных переходов [5]. С увеличением концентрации Yb(II) положение основного максимума в ЭСП для всех исследованных расплавов смещалось в сторону меньших энергий (рис. 2). Так при повышении концентрации иттербия с 0.001 до 0.007 моль/л максимум смещался примерно на 15 нм, причем зависимость положения максимума от концентрации имела линейный характер.



Рис. 1. Окончание

По экспериментальным ЭСП были рассчитаны коэффициенты молярного поглощения для всех исследованных расплавов. Коэффициенты экстинкции рассчитывали для каждого спектра в соответствии с ожидаемой концентрацией ионов иттербия. Затем значения, полученные в условиях каждого эксперимента, усредняли. Результаты расчетов для различных расплавов и температур представлены на рис. 3. Видно, что какой-либо однозначной тенденции изменения коэффициентов экстинкции с температурой для исследуемых расплавов не наблюдается, за исключением расплава 6NaCl–5KCl–9CsCl–YbCl₂ для которого значения коэффициента молярного поглощения монотонно снижаются с увеличением температуры (табл. 1). Следует отметить, что для всех исследованных расплавов самые низкие значения коэффициентов экстинкции наблюдаются при 1023 К, т.е. наиболее высокой температуре.

На рис. 4 проведено сравнение коэффициентов экстинкции ионов Yb(II) для четырех солей-растворителей: NaCl-KCl, 6NaCl-5KCl-9CsCl, 3LiCl-2KCl и 7LiCl-2KCl-



Рис. 2. Зависимость положения максимума в ЭСП от концентрации Yb(II) в расплавах различного катионного состава при 1023 К.





Рис. 4. Коэффициенты экстинкции ионов Yb(II) в расплавах различного катионного состава при 1023 К.

3CsCl при 1023 К. Положение основного максимума в ЭСП практически не зависело от катионного состава расплава, разница составляла не более 10 нм. Явной тенденции влияния среднего ионного радиуса катионов соли-растворителя на величину коэффициента экстинкции выявлено не было.

Можно отметить рост значений коэффициентов экстинкции с ростом температуры плавления солевой смеси, от самой легкоплавкой 7LiCl–2KCl–3CsCl до самой тугоплавкой из рассмотренных, NaCl–KCl.

В литературе представлена очень скудная информация о ЭСП растворов дихлорида иттербия в расплавах хлоридов щелочных металлов. Представленные авторами [3] ЭСП имеют максимумы в области 300–330 нм, но концентрации иттербия в расплаве

Растворитель	<i>Т</i> , К	Положение максимума, нм	Коэффициент экстинкции, л/(моль · см)
	623	365	131
	723	371	282
7LiCl-2KCl-3CsCl	823	372	292
	923	364	268
	1023	361	164
	723	371	322
21:01 21/01	823	365	248
SLICI-2KCI	923	367	361
	1023	360	239
	823	367	395
6NaCl-5KCl-9CsCl	923	360	293
	1023	369	230
NaCl-KCl	1023	364	451

Таблица 1. Характеристики максимумов в ЭСП ионов Yb(II) в расплавах хлоридов щелочных металлов



Рис. 5. Коэффициенты экстинкции ионов Yb(II) и Yb(III) в расплавах на основе: a - NaCl-KCl (1023 K); $\delta - 6\text{NaCl}-5\text{KCl}-9\text{CsCl}$ (823 K).

или значения коэффициентов экстинкции не приводятся. Поэтому детальное сравнение литературных спектров [3] и ЭСП, полученных в ходе данных исследований, является затруднительным. Профиль кривых электронных спектров поглощения в работе [3] схож с полученными в настоящей работе; авторы [3] также связывают природу пика с f-d переходом в комплексном хлоридном ионе иттербия(II).

Сравнение профилей ЭСП расплавов, содержащих хлориды Yb(II) и Yb(III), представлено на рис. 5. Видно, что форма ЭСП зависит от степени окисления иттербия. Для спектров растворов дихлорида иттербия характерен пик в области 360–380 нм с достаточно большими значениями коэффициентов экстинкции, 400–450 л/(моль · см). Для ЭСП растворов трихлорида иттербия в рассматриваемых солевых смесях характерен пик в районе 980 нм и два менее выраженных пика в области длин волн 940 и 960 нм. Данные пики соответствуют единственному электронному переходу ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$

в комплексном ионе YbCl₆³⁻ (электронная конфигурация 4 f^{13}), возникновение трех полос связано с расщеплением возбужденного состояния на три штарковские компоненты. Коэффициенты экстинкции для этих полос относительно низкие и составляют 0.4–0.9 л/(моль · см). Так же в спектрах расплавов, содержащих трихлорид иттербия, необходимо отметить пик в области 340 нм со значениями коэффициентов экстинкции около 6–9 л/(моль · см); данный пик схож по форме с аналогичным для дихлорида иттербия.

Возможно, что данный пик обусловлен небольшим термическим разложением трихлорида иттербия в исследуемых расплавах, что, безусловно, вносит свой вклад в профили ЭСП растворов трихлорида иттербия; с увеличением температуры интенсивность данного пика возрастает. Также в этой области можно ожидать проявления спектра переноса заряда (СПЗ) с лиганда на металл, но значения коэффициентов экстинкции для СПЗ существенно выше, чем отмечены для полосы около 340 нм в спектрах расплавов, содержащих ионы Yb(III). Достаточное большое различие между величинами коэффициентов экстинкции для ионов иттербия(II) и (III) обусловлено различной электронной конфигурацией. Для хлорида Yb(III) в исследуемых расплавах характерен f-f переход, для хлорида Yb(II) характерен f-d переход с большей энергией и большей интенсивностью ЭСП в ближней ультрафиолетовой области.

выводы

Взаимодействие стехиометрических количеств трихлорида иттербия и металлического иттербия в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl–KCl позволяет получить солевые смеси, содержащие дихлорид иттербия. Была выполнена регистрация электронных спектров поглощения разбавленных растворов приготовленного таким образом дихлорида иттербия в расплавах хлоридов щелочных металлов различного катионного состава: 3LiCl–2KCl (723–1023 K), NaCl–KCl (1023 K), 7LiCl–2KCl–3CsCl (623–1023 K) и 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1023 K). Показано, что в электронных спектрах поглощения ионов иттербия(II) присутствует интенсивный максимум в области 360–380 нм, обусловленный 4f–5d электронным переходом в комплексном хлоридном ионе иттербия(II). Коэффициенты экстинкции, рассчитанные на основании экспериментальных данных, составили в максимуме 400–450 л/(моль · см). Влияния катионного состава расплава и температуры на положение максимумов не выявлено. Выполнено сравнение профилей ЭСП ионов Yb(II) и Yb(III) в рассмотренных расплавах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Banks C.V., Heusinkveld M.R., O'Laughlin J.W. Absorption spectra of the lanthanides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic // Anal. Chem. 1961. **33**. P. 1235–1240.
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Tsarevskii D.V., Golovanova O.A., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. // AIP Conference Proceedings. 2016. 1767. P. 020023. https://doi.org/10.1063/1.4962607
- 3. Cho Y.-H., Kim T.-J., Park Y.-J., Im H.-J., Song K. // J. Luminescence. 2010. **30**. P. 280–282. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003
- 4. Иванов А.Б., Соболев А.А., Волкович В.А., Васин Б.Д. Электрохимическое и спектроэлектрохимическое исследование поведения иттербия в расплаве эвтектической смеси хлоридов натрия и цезия // Расплавы. 2015. № 1. С. 55–63.

 van Pieterson L., Reid M.F., Wegh R.T., Soverna S., Meijerink A. // Physical review B. 2002. 65. № 045113. P. 1–16. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045113

ELECTRONIC ABSORPTION SPECTRA OF Yb(II) IONS IN FUSED ALKALI CHLORIDES

O. A. Tropin¹, V. A. Volkovich¹

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Electronic absorption spectra of Yb(II) ions were recorded in the melts based on NaCl–KCl equimolar mixture (1023 K) and 6NaCl–5KCl–9CsCl (823–1023 K), 3LiCl–2KCl (723–1023 K) π 7LiCl–2KCl–3CsCl (623–1023 K) eutectic mixtures. High intensity absorption peaks due to $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d^1$ electron transitions were observed. Maxima of the absorption bands are located around 360–380 nm. Extinction coefficients of Yb(II) ions were calculated and the effect of temperature, concentration and melt cationic composition on the positions and intensity of the absorption bands in the spectra of Yb(II) ions was analyzed.

Keywords: ytterbium, chloride melts, electronic absorption spectra

REFERENCES

- 1. Banks C.V., Heusinkveld M.R., O'Laughlin J.W. Absorption spectra of the lanthanides in fused lithium chloride-potassium chloride eutectic // Anal. Chem. 1961. **33**. P. 1235–1240.
- Volkovich V.A., Ivanov A.B., Yakimov S.M., Tsarevskii D.V., Golovanova O.A., Sukhikh V.V., Griffiths T.R. // AIP Conference Proceedings. 2016. 1767. P. 020023. https://doi.org/10.1063/1.4962607
- 3. Cho Y.-H., Kim T.-J., Park Y.-J., Im H.-J., Song K. // J. Luminescence. 2010. **30**. P. 280–282. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.09.003
- 4. Ivanov A.B., Sobolev A.A., Volkovich V.A., Vasin B.D. Elektrokhimicheskoye i spektroelektrokhimicheskoye issledovaniye povedeniya itterbiya v rasplave evtekticheskoy smesi khloridov natriya i tseziya [An electrochemical and spectroelectrochemical study of ytterbium behavior in the molten eutectic mixture of sodium and cesium chlorides] // Rasplavy. 2015. № 1. P. 55–63. [In Russian].
- van Pieterson L., Reid M.F., Wegh R.T., Soverna S., Meijerink A. // Physical review B. 2002. 65. № 045113. P. 1–16. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.045113

УДК 669.715.621.74:541.121

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ С ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ V ГРУППЫ

© 2022 г. В. М. Скачков^{а,} *, Л. А. Пасечник^а, С. А. Бибанаева^а, И. С. Медянкина^a, В. Т. Суриков^a, Н. А. Сабирзянов^a

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: skachkov@iyim.uran.ru

Поступила в редакцию 01.06.2021 г. После доработки 25.08.2021 г. Принята к публикации 01.09.2021 г.

Методом высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей хлоридов и фторидов щелочных металлов с соответствующим оксидом и расплавленного алюминия получены сплавы Al–Ta, Al–Nb, Al–V. Теоретически рассчитаны термодинамические характеристики (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса) этих реакций при 800° С. Показана возможность легирования алюминия малыми добавками Ta, Nb и V методом высокотемпературных обменных реакций, выявлено, что прямой металлургический выход металлов снижения при попытках увеличения концентрации их в конечном сплаве. Рентгенофазовым анализом определены образующиеся в сплаве интерметаллические соединения, которые соответствуют диаграммам состояния (Al₃Ta, Al₃Nb, Al₃V). Рассмотрена микроструктура полученных сплавов, определена их коррозионная стойкость и микротвердость.

Ключевые слова: алюминий, сплав, легирование, тантал, ниобий, ванадий, расплав солей, коррозионная стойкость, фторид, хлорид, оксид, высокотемпературная обменная реакция

DOI: 10.31857/S023501062201008X

ВВЕДЕНИЕ

В качестве конструкционного материала чистый алюминий практически не используется из-за невысоких механических свойств, для повышения которых алюминий легируют различными элементами [1], в том числе переходными металлами [2]. Интерес к исследованию влияния металлов VB группы на алюминий не высок, но имеется [3, 4], есть расчеты по термодинамике восстановления их алюминием [5].

Вообще по синтезу алюминиевых лигатур ведется много изысканий, например, имеется постоянный интерес к улучшению технологичности процессов получения лигатуры Al–Sc [6, 7]. Однако из металлов VB группы только ванадий промышленно используется в некоторых алюминиевых сплавах (1010E, 011E, 1201 и др.), которые содержат его от 0.02 до 0.15% [8], другие же металлы этой подгруппы пока не получили широкого промышленного применения. Есть работы, где показано влияние пятиокиси ванадия на скорость окисления алюминиевого порошка [9], а также влияние ванадия на адсорбционные свойства алюминия [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Высокотемпературные обменные реакции проводили в открытой шахтной печи с нагревателем из нихромовой проволоки, температура контролировалась термопарой хромель—алюмель.

Гранулированный алюминий помещался в алундовый тигель и нагревался в печи до 780–820°С, после расплавления металла при перемешивании подавался подготовленный, высушенный при 150°С активный реагент, состоящий из солевой смеси (NaF, KCl и AlF₃) с добавкой соответствующего оксида. Далее реакции протекали в течение 20–30 мин при периодическом перемешивании. Элементный анализ полученных сплавов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на масс-спектрометре "Spectromass 2000" и на ИСП-МС ELAN 9000, Perkin Elmer. В качестве экспресс-анализа применялся спектрометр рентгенофлуоресцентный Delta Series DS-2000, Innov-X Systems, Inc., с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5). Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли на дифрактометрах Shimadzu XRD 700 и ДРОН-2,0 (излучение Си $K\alpha$, интервал углов 10° $\leq 2\Theta \leq 70^\circ$, шаг съемки 0.03), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки Powder Diffraction File JCPDSD-ICDD PDF2 (set's 1–47).

Исследования поверхности образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM 6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от ×5 до ×300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ), предварительно поверхность образцов протравливалась 10% раствором NaOH и осветлялась 25% раствором HNO₃.

Термодинамические расчеты проведены с помощью программы HSC Chemistry 6.12 (Outotec Research Oy (Previously Outokumpu Research Oy)). Микротвердость образцов измерялась на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0.49 Н (50 г). Коррозионную стойкость определяли гравиметрическим методом, описанном в [11], только образцы выдерживались в течение 1 месяца в растворе NaCl с концентрацией 15%, потому что в работе [12] такая концентрация NaCl показала себя наиболее агрессивной нейтральной средой, в качестве контрольного образца использовался чистый алюминий марки A99.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Упрощенно реакцию взаимодействия расплавленного алюминия с оксидами можно представить в виде:

$$3Ta_2O_5 + 10AI = 6Ta + 5AI_2O_3 \quad \Delta G_{800}^0 = -1959$$
кДж, (1)

$$3Nb_2O_5 + 10AI = 6Nb + 5AI_2O_3 \quad \Delta G_{800}^0 = -2388 \text{ KJw},$$
(2)

$$3V_2O_5 + 10AI = 6V + 5AI_2O_3 \quad \Delta G_{800}^0 = -3402 \text{ KJm}.$$
 (3)

Рассчитанные стандартные энтропии (ΔS_{800}^0) этих реакций при температуре их проведения (800°С) имеют значение, Дж/°С: (1) –409, (2) –411 и (3) –619, а энтальпии (ΔH_{800}^0), кДж: –2398, –2829 и –4066, соответственно. Эти расчеты показывают, что с точки зрения термодинамики реакции должны протекать самопроизвольно, однако встает одно, но немаловажное препятствие, а именно контакт расплавленного алюминия с соответствующим оксидом.

В условиях эксперимента (температура $800 \pm 20^{\circ}$ С, атмосфера воздуха) смачивание расплавленным алюминием оксидов используемых металлов не происходит. Нужно повышение температуры не менее чем до 1200°С, при этом желательно проводить реакции в вакууме, однако в вакууме алюминий начинает интенсивно испаряться: при

№ п/п	Оксид	Содержание в полученном сплаве, %	Прямой металлургический выход, %
1	Ta ₂ O ₅	1.1	73.3
2	Ta ₂ O ₅	0.8	80.0
3	Ta ₂ O ₅	0.47	94.0
4	Nb_2O_5	0.32	80.0
5	V ₂ O ₅	0.17	85.0

Таблица 1. Результаты высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей и жидкого алюминия

T = 1123°С давление паров алюминия p = 0.1 мм рт. ст. [13]. Чтобы устранить это затруднение, оксиды растворяют в специальных флюсах.

Мы в своих экспериментах совместили "плавление"- "растворение оксидов"-"высокотемпературная обменная реакция" в один процесс. Введение в шихту добавок трифторида алюминия (AlF₃) повышает извлечение металлов и процесс можно вести при температурах <850°C [14]. Использование легкоплавких эвтектик фторидов щелочных металлов позволяет снизить температуру синтеза, вплоть до 700°C, а это значительно сокращает потери солей на испарение [15]. Высокотемпературные обменные реакции из солевого расплава протекает следующим образом: после начала плавления легкоплавких составляющих солей уже при 580°C начинается взаимодействие с алюминием, но эта твердофазная реакция, и она быстро затухает, алюминий покрывается продуктами реакции и перекрывает контакт между реагентами. Последующее плавление металла сопровождается быстрым разрушением оксидной пленки за счет ее растрескивания и частичного растворения во флюсе, и ускорением обменной реакции, которая также вскоре останавливается из-за образующихся на жидком алюминии интерметаллидов (ИМС) и шлаков, преграждающих путь к исходным реагентам [16]. Поэтому перемешивание для обновления поверхности алюминия является необходимым условием продолжения взаимодействия.

Для проведения высокотемпературных обменных реакций предварительно готовился активный реагент из смеси простых соединений, мас. %: 40–45 KCl, 35–40 NaF, 10–15 AlF₃, 5–10 Me₂O₅ (где Me – это Ta, Nb и V), смесь сушили при температуре 150°C в течение 1 ч, после чего доизмельчали с перемешиванием до полной однородности в агатовой ступке. Готовые активные реагенты хранились в эксикаторе.

Каждая плавка проводилась в трех параллелях. Результаты анализов полученных алюминиевых сплавов и прямой металлургический выход реакций (среднее значение) представлены в табл. 1. В полученных сплавах, кроме α-Al, методом РФА обнаруживается единственная фаза ИМС: Al₃Ta (рис. 1), Al₃Nb и Al₃V, что соответствует диаграммам состояния.

На примере тантала видно, что при стремлении увеличить концентрацию легирующего элемента в сплаве, его восстановление из оксида снижается. Также из таблицы можно сделать вывод, что прямой металлургический выход при высокотемпературной обменной реакции снижается с уменьшением порядкового номера элемента в VB группе, что косвенно свидетельствует об усилении связи с кислородом в ряду $Ta \rightarrow Nb \rightarrow V$. При увеличении концентрации Та наблюдается стремление ИМС к образованию глобулы (рис. 2). Также ведет себя ИМС Al₃Nb, группируясь в крупные скопления (рис. 3). ИМС при выдержке при температуре укрупняются (рис. 4).



Рис. 1. РФА образца № 1 (содержание тантала 1.1%), сплава Al–Ta.



Рис. 2. Микрофотография образца № 1 (содержание тантала 1.1%), сплава Al-Ta.

Коррозионная стойкость образцов и контрольного (№ 6) чистого алюминия, а также их микротвердость представлены в табл. 2. Сплав Al–V имеет микротвердость выше, чем у других сплавов и чистого алюминия, его прочность объясняется измельчением зерна, что хорошо видно на травленой поверхности сплава.



Рис. 3. Микрофотография образца № 4 (содержание ниобия 0.32%), сплава Al–Nb.



Рис. 4. Микрофотография образца № 5 (содержание ванадия 0.17%), сплава Al–V.

№ п/п	Легирующий элемент	Содержание легирующих элементов в сплаве, %	Коррозионная стойкость, г/м ² · ч	Микротвердость, МПа
1	Та	1.1	0.00368	344
2	Та	0.8	0.00307	339
3	Та	0.47	0.00296	341
4	Nb	0.32	0.00273	332
5	V	0.17	0.00293	367
6	Al (A99)	—	0.00157	273

Таблица 2. Результаты испытаний на коррозионную стойкость (30 сут) и микротвердость образцов и чистого алюминия

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования установлено, что алюминий можно легировать металлами VB группы методом высокотемпературных обменных реакций в расплаве солей щелочных металлов используя соответствующие пентаоксиды с приемлемым прямым металлургическим выходом переходных металлов в алюминиевый сплав. Показано, что при увеличении концентрации легирующего элемента в сплаве, его извлечение из оксида снижается. Термодинамические расчеты показывают высокую вероятность протекания реакция (1)–(3) в прямом направлении. Легирование Та, Nb и V алюминия измельчает его кристаллическую структуру, что приводит к увеличению твердости. Коррозионная стойкость чистого алюминия и полученных сплавов относится ко II-й группе: $0.001-0.003 \ r/(m^2 \cdot u)$, только обогащенные Та сплавы (№ 1 и 2, табл. 2) незначительно превышают этот показатель.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирования алюминия и магния. М.: МИСИС, 2002.
- Елагин В.И. Легирование деформируемых алюминиевых сплавов переходными металлами. М.: Металлургия, 1975.
- 3. Казакова Е.Ф., Дмитриева Н.Е., Дунаев С.Ф. Взаимодействие алюминия с ниобием и скандием в равновесных и неравновесных состояниях // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2015. **56**. № 1. С. 41–47.
- Митюшова Ю.А., Гибадуллина А.Ф., Жилина Е.М., Русских А.С., Красиков С.А. Термодинамическая оценка образования высокоэнтропийного сплава Al–Nb–Ti–V–Zr // Расплавы. 2020. № 5. С. 532–540.
- 5. Агафонов С.Н., Пономаренко А.А., Русских А.С. Термодинамический анализ совместного алюминотермического восстановления ZrO₂ и Nb₂O₅ // Расплавы. 2019. № 1. С. 71–75.
- 6. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc В оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
- 7. Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Обзор современных способов получения лигатур Al–Sc // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 69–73.
- FOCT 4784-97 Алюминий и сплавы алюминиевые деформируемые. Марки. Москва, Стандартинформ, 2009.
- 9. Шевченко В.Г., Еселевич Д.А., Винокуров З.С., Конюкова А.В. Влияние скорости нагрева исходного и модифицированного оксидом V₂O₅ порошков АСД-4 на фазовый состав продуктов окисления // Физика горения и взрыва. 2019. **55**. № 3. С. 50–56.
- 10. Рябина А.В., Шевченко В.Г. Адсорбционные свойства порошка алюминия, модифицированного пентоксидом ванадия // Журн. физической химии. 2018. **92**. № 11. С. 1771–1778.
- Филатов А.А., Суздальцев А.В., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А., Зайков Ю.П., Останина Т.Н. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al–Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. 55. № 8. С. 109–115.
- 12. Харина Г.В., Садриев Р.С., Ведерников А.С. Коррозионное поведение литейного сплава AK12 в нейтральных хлоридсодержащих средах // European Science. 2016. **9**. № 19. С. 5–9.

- 13. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. 1978.
- 14. Скачков В.М., Яценко С.П. Получение Sc-, Zr-, Hf-, Y-лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Цветные металлы. 2014. № 3. С. 22–26.
- 15. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. Application of alkaline metal fluorides for doping of aluminum // Fluorine notes. 2018. 2. № 117. P. 3–4.
- Махов С.В., Москвитин В.И. Современная технология получения алюминиево-скандиевой лигатуры // Цветные металлы. 2010. № 5. С. 95–97.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS WITH TRANSITION METALS OF GROUP V

V. M. Skachkov¹, L. A. Pasechnik¹, S. A. Bibanaeva¹, I. S. Medyankina¹, V. T. Surikov¹, N. A. Sabirzyanov¹

¹Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

Al–Ta, Al–Nb, and Al–V alloys were obtained by high-temperature exchange reactions in the melt of salts of alkali metal chlorides and fluorides and the corresponding oxide and molten aluminum. The thermodynamic characteristics (enthalpy, entropy, and Gibbs energy) of these reactions at 800°C are theoretically calculated. The possibility of alloying aluminum with small additives Ta, Nb, and V by high-temperature exchange reactions is shown, and it is revealed that the direct metallurgical yield of metals decreases when trying to increase their concentration in the final alloy. X-ray phase analysis determined the intermetal-lic compounds formed in the alloy (Al₃Ta, Al₃Nb, Al₃V). The microstructure of the obtained alloys is considered, their corrosion resistance and microhardness are determined.

Keywords: aluminum, alloy, alloying, tantalum, niobium, vanadium, salt melt, corrosion resistance, fluoride, chloride, oxide, high temperature exchange reaction

REFERENCES

- 1. Napalkov V.I., Makhov S.V. Legirovaniye i modifitsirovaniye alyuminiya i magniya [Alloying and modification of magnesium and aluminium]. M.: MISiS. 2002. [In Russian].
- 2. Elagin V.I. Legirovaniye deformiruyemykh alyuminiyevykh splavov perekhodnymi metallami [Alloying of deformable aluminum alloys with transition metals]. Moscow: Metallurgiya, 1975. [In Russian].
- Kazakova E.F., Dmitrieva N.E., Dunaev S.F. Vzaimodeystviye alyuminiya s niobiyem i skandiyem v ravnovesnykh i neravnovesnykh sostoyaniyakh [Interaction of aluminum with niobium and scandium in equilibrium and nonequilibrium states] // Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Chemistry. 2015. 56. № 1. P. 41–47. [In Russian].
- 4. Mityushova Yu.A., Gibadullina A.F., Zhilina Ye.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. Termodinamicheskaya otsenka obrazovaniya vysokoentropiynogo splava Al–Nb–Ti–V–Zr [Thermodynamic assessment of the formation of a high-entropy Al–Nb–Ti–V–Zr] // Rasplavy. 2020. № 5. P. 532– 540. [In Russian].
- Agafonov S.N., Ponomarenko A.A., Russkikh A.S. Termodinamicheskiy analiz sovmestnogo alyuminotermicheskogo vosstanovleniya ZrO₂ i Nb₂O₅ [Thermodynamic analysis of joint aluminothermal recovery ZrO₂ and Nb₂O₅] // Rasplavy. 2019. № 1. P. 71–75. [In Russian].
- 6. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc V oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxidefluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
- 7. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Obzor sovremennykh sposobov polucheniya ligature Al–Sc [Modern ways for obtaining Al–Sc master alloys: A review] // Tsvetnye Metally. 2018. № 1. P. 69–73. [In Russian].
- 8. GOST 4784-97 Alyuminiy i splavy alyuminiyevyye deformiruyemyye. Marki. [Aluminium and wrought aluminium alloys. Grades]. Moscow, Standartinform Publ., 2009. [In Russian].
- Shevchenko V.G., Eselevich D.A., Konyukova A.V., Vinokurov Z.S. Vliyaniye skorosti nagreva isk-hodnogo i modifitsirovannogo oksidom V₂O₅ poroshkov ASD-4 na fazovyy sostav produktov okisleniya [Effect of heating rate of the original ASD-4 powder and the asd-4 powder modified by the V₂O₅ oxide on the phase composition of oxidation products] // Fizika goreniya i vzryva. 2019. 55. № 3. P. 289–294. [In Russian].

- 10. Ryabina A.V., Shevchenko V.G. Adsorption properties of an aluminum powder modified with vanadium pentoxide // Russian J. Physical Chemistry A. 2018. 92. № 11. P. 2302–2308. [In Russian].
- 11. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Molchanova N.G., Pankratov A.A., Zaikov Y.P., Ostanina T.N. Korrozionnoye povedeniye splavov i ligatur Al–Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al–Zr alloys and master alloys in NaCl solution] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. **55**. № 8. P. 109–115. [In Russian].
- 12. Kharina G., Sadriev R., Vedernikov A. Korrozionnoye povedeniye liteynogo splava AK12 v neytral'nykh khloridsoderzhashchikh sredakh [The corrosion behavior of foundry alloy AK12 in neutral chlorine environments] // European Science. 2016. 9. № 19. P. 5–9. [In Russian].
- 13. Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Kratkiy khimicheskiy spravochnik [Brief chemical reference]. L.: Chemistry. 1978. [In Russian].
- 14. Skachkov V.M., Yatsenko S.P. Polucheniye Sc-, Zr-, Hf-, Y-ligatur na osnove alyuminiya metodom vysokotemperaturnykh obmennykh reaktsiy v rasplavakh soley [Preparation of Sc-, Zr-, Hf-, Y-ligatures based on aluminum by high-temperature exchange reactions in salt melts] // Tsvetnye Metally. 2014. № 3. P. 22–26. [In Russian].
- 15. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Yatsenko S.P. Application of alkaline metal fluorides for doping of aluminum // Fluorine notes. 2018. 2. № 117. P. 3–4.
- 16. Makhov S.V., Moskvitin V.I. Sovremennaya tekhnologiya polucheniya alyuminiyevo-skandiyevoy ligatury [Modern technology for producing aluminum-scandium ligature] // Tsvetnye Metally. 2010. № 5. P. 95–97. [In Russian].

УДК 669:537.5

УДАЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ РАСПЛАВА Fe–C (3 мас. %) В ГЕЛИИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

© 2022 г. А. В. Кайбичев^{а, *}, И. А. Кайбичев^b

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия *e-mail: kaibitchev@mail.ru

> Поступила в редакцию 31.05.2021 г. После доработки 14.09.2021 г. Принята к публикации 25.09.2021 г.

Изменение веса расплава в электрическом поле зависело от продолжительности его воздействия, полярности расплава и межэлектродного напряжения при одинаковом количестве прошедшего электричества. При отрицательной полярности расплава вес уменьшался на $27.4 \cdot 10^{-3}$ г. при положительной — увеличивался на $40.3 \cdot 10^{-3}$ г. Меньшее удаление элементов из расплава происходило при пониженной (52 В/см) средневременной напряженности электрического поля. Больший перенос элементов в расплав был результатом его повышенного воздействия (85 В/см). Вес расплава возрастал с постоянной скоростью. Удаление элементов из расплава в период опыта замедлялось. Вес расплава в конце опыта при электрическом поле и без него был одинаковым. Железо в межэлектродном переносе не участвовало. Переносимые элементы, их атомность определены по массе одноатомного иона с учетом необходимого для его переноса количества электричества и изменения веса расплава. Необходимое количество электричества являлось частью прошедшего. Оно определено по отношению произведения доли ионов в электричестве и атомного веса элемента к сумме их значений для всех участников переноса. По необходимому количеству электричества и доли ионов определили массы одноатомных ионов. Сумма произведений масс одноатомных ионов на определяемое число атомов в многоатомных ионах дала перенос массы в опыте. Полученные линейные уравнения позволили определить число атомов и массу ионов. Их изменение прослежено в опыте и в период его проведения. Атомность и масса ионов при переносе элементов в расплав почти не изменялась. Начальный перенос массы ионами Н₁₆⁺, C₁₉⁺, N₆⁺, O₃⁺ в расплав завершали похожие ионы H⁺₂₀, C⁺₁₉, N⁺₆, O⁺₃. Из расплава вначале удалялись ионы $H_{29}^+, C_{29}^+, N_{13}^+, O_8^+,$ а в период окончания – только C_3^+ . Атомность и состав ионов отражали изменения в поверхностном слое электродов. Окончание удаления ионов с поверхностного слоя расплава завершало очистку. Положительная полярность расплава мешала очистке.

Ключевые слова: водород, углерод, азот, кислород, количество электричества, ионы, напряженность электрического поля, атомность, поверхность, масса, очистка **DOI:** 10.31857/S0235010622010042

введение

Электрическое поле воздействует на поверхность металлов [1–7]. Проведена атомная очистка поверхности монокристалла в сильном электрическом поле в вакууме [1].

Возникающие на поверхности механические напряжения σ (кг/мм²) в электрическом поле напряженностью *E* (B/A) рассчитывали по формуле [2]:

$$\sigma = 45.1467 \cdot E^2. \tag{1}$$

Повышая межэлектродное напряжение, можно добиться удаления примесей с поверхности металлов. Напряженность E электрического поля при проникновении в металл на расстояние R (Å) убывает относительно первоначального значения E_0 на поверхности [3]:

$$E = E_0 \exp\left(-\frac{R}{\delta}\right). \tag{2}$$

Экранирующее расстояние δ (Å) для железа — 0.31 Å [4]. Напряженность *E* электрического поля в металле на глубине *R* в 2 δ , 3 δ меньше максимальной *E*₀ в 7 и 20 раз.

Резкое понижение напряженности электрического поля с глубиной проникновения *R* происходит и в поверхностном слое металлического расплава. Из поверхностного слоя последовательно удаляются элементы с меньшим, чем у газа-наполнителя потенциалом ионизации. Очередность их удаления определяет поверхностная активность. Сперва удаляются элементы с наружной поверхности.

Перенос элементов в вакууме при электрическом поле подтвердили снимки удаления микронных капелек с поверхности расплавов галлия и индия [5]. Авторы определили атомность удаляемых ионов Ga⁺ с 2 до 6 [5], ионов Au⁺ с 2 до 7 [6]. Атомность ионов увеличивалась с повышением прошедшего количества электричества. Многоатомные группировки (эктоны) обнаружены при взрыве перегретых микрообъемов металлов в вакууме [7]. Их движение к аноду обеспечивал поток 10¹¹ электронов. В приведенных работах [5–7] из металлов удалялись их многоатомные однозарядные ионы. Они увеличивались до капелек с повышением прошедшего количества электричества.

Элементы однокомпонентных расплавов серебра, меди, никеля, железа переносились в гелии при воздействии электрического поля. После удаления примесей начинался перенос ионов исследуемого металла [8, 9]. Интенсивность росла с увеличением прошедшего количества электричества и межэлектродного напряжения.

В данной работе изучается очистка двухкомпонентного расплава Fe–C (3 мас. %) по изменению веса и межэлектродного напряжения при одинаковом прошедшем количестве электричества. В опыте и в короткие периоды его проведения определены удаляемые элементы, их количество и атомность.

ПРОВЕДЕНИЕ ОПЫТА

Изучение удаления водорода, углерода, азота, кислорода из расплава Fe–C (3 мас. %) требовало высокой точности измерений веса расплава и исключения переноса посторонних примесей.

Схема установки по измерению веса расплава в гелии при воздействии электрического поля различной полярности приведена на рис. 1.

Установка позволяла проследить изменение веса 2 г расплава при различных полярностях в зависимости от межэлектродного напряжения при токе 400 мА и температуре 1655°С. Ток и межэлектродное напряжение записывали по показаниям универсального источника питания УИП-1. Стабильность выпрямленного напряжения от 20 до 600 В при токе нагрузки до 600 мА не хуже $\pm 0.5\%$. Расплав находился в тигле *3* из ВеО внутри пластинчатого молибденового электрода *5* диаметром 40 мм. Тигель *3* висел на отградуированной (0.01 г/мм) вольфрам-рениевой пружине *8*. Это позволяло по положению метки при точности отсчета 0.001 мм катетометра KM-8 фиксировать из-



Рис. 1. Схема установки по измерению веса расплава в гелии при воздействии электрического поля различной полярности: *1* – печь сопротивления, *2* – трубчатый графитовый нагреватель, *3* – сплав в тигле BeO, *4* – герметичный алундовый чехол, *5* – пластинчатый молибденовый электрод диаметром 40 мм, *6* – водоохлаждаемая крышка с входными отверстиями и резиновыми уплотнениями, *7* – герметичный цилиндр из молибденового стекла, *8* – пружинные весы из вольфрам-рениевой проволоки, *9* – катетометр KM-8.

менение веса 10^{-5} г. К расплаву в тигле *3* и молибденовому электроду *5* подведен ток. Измерения проведены при положительной (+), отрицательной (-) полярности расплава и без воздействия электрического поля (0).

Температуру замеряли вольфрам-рениевой термопарой с расположением горячего спая на уровне металлического расплава *3*. Опыт проведен в потоке (1.0–1.2 дм³/мин) гелия высокой чистоты. Остатки химически активных элементов поглощала титановая губка в верхней части алундового чехла.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние полярности электрического поля на перенос элементов расплава Fe–C (3 мас. %), напряжения в двухсантиметровом пространстве гелия между молибденовым электродом и расплавом при температуре 1655°C и токе 400 мА приведено на рис. 2. Четкое различие изменения веса расплава и межэлектродного напряжения при различных полярностях убеждает в отсутствии посторонних примесей в гелии и в доста-



Рис. 2. Изменение массы расплава Fe–C (3 мас. %) и межэлектродного напряжения при различных полярностях в гелии.

точной точности измерений. Вес расплава возрастал при положительной полярности на 40.3 \cdot 10⁻³ г и убывал на 27.4 \cdot 10⁻³ г при отрицательной. В общем переносе могли участвовать водород, углерод, азот и кислород. Вес расплава после их удаления не изменялся в электрическом поле и без него. Железо в переносе не участвовало.

Переносимые элементы, их количество и атомность определены при расчете изменения веса расплава M (г) по произведению числа однозарядных ионов QX/e и атомной массы Am/N_A иона переносимого элемента

$$M = \frac{Q \cdot X}{e} \cdot \frac{A \cdot m}{N_{\rm A}}.$$
(3)

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

После замены е N_A численными значениями из (3) получили

$$M = \frac{Q \cdot X \cdot Am}{96500}.$$
 (4)

Зависимость (4) по межэлектродному переносу M элементов в газах отличается от закона Фарадея для переноса в ионных электролитах. В электролитах переносятся одноатомные ионы с зарядом, соответствующим валентности элемента. В газах переносятся однозарядные ионы с любым определяемым числом атомов (молекул). Перенос в электролитах рассчитывается по всему прошедшему количеству электричества, а в газах по переносимому ионами.

Значения M, Q в зависимости (4) взяты из опыта. Доля X однозарядных ионов в прошедшем количестве электричества определялась по отношению скорости иона W^+ к сумме его скорости и скорости электрона W^- для условий опыта:

$$X\left(\frac{E}{N}, T, P\right) = \frac{W^{+}(E/N, T, P)}{W^{+}(E/N, T, P) + W^{-}(E/N)}.$$
(5)

Скорость электрона в гелии в основном зависит от напряженности электрического поля. Ее значения приведены в литературе [10].

Скорость иона W^+ находили по приведенной подвижности иона K_0 , напряженности электрического поля *E* между электродами, температуре *T* и давлении *P* [11]:

$$W^{+}(E,T,P) = 371 \cdot K_0 \cdot E \cdot \frac{T}{P}.$$
(6)

Приведенная подвижность водорода — 31.8 [11], углерода — 23.74; азота — 23.56; кислорода — 23.40; железа — 21.00 см²/В · с. Последние рассчитаны по известным подвижностям близких по атомной массе щелочных металлов [12].

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

$$Q_{\mathfrak{H}} = Q \frac{X_{\mathfrak{H}} A_{\mathfrak{H}}}{\sum X_{\mathfrak{H}} A_{\mathfrak{H}}}.$$
(7)

По значениям Q_3 , X_3 и зависимости (4) при m = 1 рассчитана масса M_3 одноатомных ионов переносимых элементов. Сумма произведений переноса массы $M_{\rm H, C, N, O}$ элементов одноатомными ионами на определяемое число атомов $m_{\rm H, C, N, O}$ соответствовала переносу массы M в опыте

$$M_{\rm H}m_{\rm H} + M_{\rm C}m_{\rm C} + M_{\rm N}m_{\rm N} + M_{\rm O}m_{\rm O} = M.$$
(8)

Удаление водорода, углерода, азота, кислорода из расплава снижалось и прекращалось в конце выдержки в электрическом поле (рис. 2). Поверхностный слой с примесями исчезал. Железо совместно с углеродом из расплава не удалялось. В переносе могли участвовать водород, углерод, азот и кислород поверхностного слоя. Атомные массы переносимых ионов определены в опыте и в пяти коротких периодах его проведения (табл. 1). В табл. 1 по данным опыта приведены средневременные межэлектродные напряженности E электрического поля, отношение E к концентрации атомов гелия N в нормальных условиях, прошедшее электричество Q и перенос массы M. Короткие периоды соответствуют очередности времени переноса элементов в расплав (+) и удаления (-). Перенос массы M в опыте и в короткие периоды его проведения равен изменению веса расплава в соответствующее время (рис. 1). По значениям E/N

найдены скорости электронов W^- [7]. Скорости ионов W^+ водорода, углерода, азота и кислорода рассчитаны по формуле (3). Доли ионов X в прошедшем электричестве определены (2) по скоростям W^- , W^+ . Разные значения X отражают влияние полярности расплава, напряженности электрического поля и атомного веса элемента.

Далее приведено (табл. 2) необходимое количество электричества Q_3 для переноса одноатомных ионов водорода, углерода, азота и кислорода, рассчитанное по формуле (4). Оно возрастало пропорционально атомному весу переносимого элемента. Сумма Q_3 соответствовала прошедшему количеству электричества Q в опыте и каждом коротком периоде.

Полученные X_3 , Q_3 использованы для расчета массы $M_{\rm H, C, N, O}$ одноатомных ионов по формуле (1). Их значения стали основой двенадцати уравнений. Приведены четыре из уравнений типа (8) при разных полярностях расплава, два по результатам опыта (табл. 2):

$$0.015m_{\rm H} + 1.250m_{\rm C} + 1.679m_{\rm N} + 2.160m_{\rm O} = 40.3 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{r},\tag{9}$$

$$0.01255m_{\rm H} + 1.0025m_{\rm C} + 1.338m_{\rm N} + 1.734m_{\rm O} = 27.4 \cdot 10^{-3} \, \text{r} \tag{10}$$

N		<i>Т</i> , мин	E,	<i>E/N</i> , Tu	<i>Q</i> , Кл	M , 10^3		рость,	м/с	Доля <i>X</i> ионов в прошедшем электричестве, 10 ²					
			D/CM IH		i Ui	1 10	элек- трона	H^{+}	C^+	N^+	0^+	H^+	C^+	N^+	O^+
7	+	0-30	85.2	0.318	720	40.3	2718	191	143	142	142	6.57	5.00	4.96	4.93
L	—	30-60	52.1	0.194	720	27.4	2081	119	87	86	86	5.32	4.01	3.97	3.96
1	+	0-5	83.3	0.309	120	6.7	2686	187	140	139	138	6.51	4.96	4.92	2.87
1	_	0-35	41.6	0.155	120	9.2	1848	93	70	69	68	4.81	3.65	3.61	3.58
2	+	5-10	93.2	0.347	120	6.7	2358	209	156	155	154	6.87	5.25	5.17	5.14
Z	_	35-40	51.7	0.192	120	7.6	2071	116	87	86	85	5.30	4.01	3.99	3.96
2	+	10-15	95	0.352	120	6.7	3092	213	159	158	157	6.45	4.89	4.86	4.83
3	—	40-45	54.2	0.202	120	6.5	2150	122	91	90	89	5.36	4.05	4.02	4.00
4	+	15-20	83.3	0.209	120	6.7	2686	187	140	139	138	6.51	4.95	4.92	4.87
4	_	45-50	85.9	0.205	120	3.1	2165	124	92	91	91	5.40	4.08	4.05	4.02
5	+	20-30	76.7	0.286	240	13.5	2583	172	131	130	129	6.25	4.84	4.80	4.77
3	—	50-60	55.0	0.205	240	1.0	2165	124	92	91	91	5.40	4.08	4.05	4.02

Таблица 1. Данные для расчета межэлектродного переноса *М* водорода, углерода, азота и кислорода расплава Fe–C (3 мас. %)

В колонке N (очередность) знак "+" означает положительную полярность расплава, а знак "-" отрицательную.

Таблица 2. Межэлектродный перенос водорода, углерода, азота, кислорода расплава Fe-C (3 мас. %) в гелии

	V	Нео для	бходимо электр переноо	е колич ичества са ионов	ество в, Кл	Ma	асса одно ионов,	ратомнь г · 10 ²	Число одноатом- ных масс в ионах при переносе <i>M</i>				Масса многоатомных ионов в переносе массы <i>M</i> , г · 10 ³				
		H^+	C^+	N^+	O^+	H^+	C^+	N^+	O^+	H^+	C^+	N^+	0^+	H^{+}	C^+	N^+	O^+
2	+	22.01	201.06	232.66	264.27	0.015	1.250	1.679	2.160	2	19	6	3	0.03	23.75	10.044	6.48
Z	-	22.23	201.08	232.08	264.43	0.01255	1.0025	1.338	1.734	6	15	4	4	0.0745	15.0375	5.352	6.936
1	+	3.55	33.642	38.774	44.04	0.00240	0.2074	0.2767	0.3556	16	19	6	3	0.0384	3.9406	1.6542	1.0668
1	-	3.69	33.60	38.77	43.93	0.00184	0.1525	0.2030	0.2607	29	29	13	8	0.05296	4.4285	2.6390	2.0856
2	+	3.67	33.49	38.78	44.06	0.00261	0.2186	0.2908	0.3754	22	19	6	2	0.05742	4.1477	1.7448	0.7508
2	-	3.68	33.45	38.83	44.04	0.00203	0.1667	0.2247	0.2891	1	19	12	6	0.0017	3.1673	2.6964	1.7346
2	+	3.67	33.46	38.80	44.07	0.0024	0.2034	0.2735	0.3529	0	17	8	3	0	3.4578	2.188	1.0587
5	-	3.69	33.47	38.76	44.08	0.0020	0.1685	0.1685	0.2923	23	17	12	3	0.0466	2.8645	2.712	0.8759
4	+	3.57	33.54	39.89	44.80	0.00241	0.2064	0.2064	0.3552	20	19	6	3	0.0479	3.9210	1.665	1.0656
4	-	3.64	33.50	38.85	44.01	0.00264	0.1699	0.1699	0.2933	6	8	5	2	0.0132	1.3592	1.141	0.5866
5	+	7.22	67.06	77.59	88.13	0.00512	0.4360	0.539	0.6970	0	20	5	3	0	8.720	2.695	2.091
3	_	7.38	66.98	77.42	88.16	0.00413	0.3338	0.3398	0.5890	0	3	0	0	0	1.020	0	0

В колонке *N*(очередность) знак "+" означает положительную полярность расплава, а знак "–" отрицательную.

и два для первого короткого периода

$$0.00240m_{\rm H} + 0.2074m_{\rm C} + 0.2767m_{\rm N} + 0.3556m_{\rm O} = 6.70 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{r},\tag{11}$$

$$0.00184m_{\rm H} + 0.1525m_{\rm C} + 0.2030m_{\rm N} + 0.2607m_{\rm O} = 9.20 \cdot 10^{-3} \,\mathrm{r.} \tag{12}$$

Число *m* атомов, переносимых в расплав и в удаляемых ионах при одинаковом прошедшем количестве электричества отличалось (табл. 2). Атомность ионов при переносе элементов в расплав почти не изменялась. Начальный перенос ионов H_{16}^+ , C_{19}^+ , N_6^+ , O_3^+ в расплав завершали похожие ионы H_{20}^+ , C_{19}^+ , N_6^+ , O_3^+ . Их сходство свидетельствует об отсутствии изменений в поверхностном слое молибденового электрода. Из расплава в начале опыта удалялись ионы H_{29}^+ , C_{29}^+ , N_{13}^+ , O_8^+ , а в период окончания только C_3^+ . Понижение атомности и массы удаляемых ионов убеждают в очистке поверхностного слоя расплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Элементы в электрическом поле переносили ионы. Вес расплава в гелии изменялся при воздействии электрического поля. Он возрастал при положительной полярности расплава и убывал при отрицательной. Изменение веса росло с повышением межэлектродной напряженности электрического поля при одинаковом прошедшем количестве электричества. По соответствию экспериментального изменения веса расплава произведению числа однозарядных ионов элемента и его атомной массы определены удаляемые элементы, их количество и атомная масса.

Атомность и масса ионов при переносе элементов с молибденового электрода в расплав почти не изменялись. Начальный перенос в расплав ионов H_{16}^+ , C_{19}^+ , N_6^+ , O_3^+ завершали похожие ионы H_{20}^+ , C_{19}^+ , N_6^+ , O_3^+ . Из расплава Fe–C (3 мас. %) сперва удалялись ионы H_{29}^+ , C_{29}^+ , N_{13}^+ , O_8^+ , а при окончании только C_3^+ . Суммарная масса ионов переносимых элементов совпадала с изменением веса расплава в опыте и в короткие периоды его проведения. Атомность и состав ионов отражали изменения в поверхностном слое электродов. Масса удаляемых из расплава в электрическом поле элементов снижалась до полного удаления газов. Положительная полярность расплава мешала очистке.

Электрическое поле способствовало образованию многоатомных ионов на поверхности электродов. Они многократно увеличивали перенос элементов. Элементы удалялись с поверхности электродов при отрицательной полярности. Удаление поверхностного слоя завершало очистку.

Работа выполнена по Госзаданию Имет УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Farnswort R.H.E. Atomically clean surfaces // Dechema-Monogr. 1975. 78. P. 1537–1548.
- 2. Mott N.F., Watts-Tolin R. The interface between a metal and electrolyte // J. Electrochem. Acta. 1961. № 4. P. 79–107.
- Friedel J. Electronic structure of primary solid solutions in metals // Adv. Fhys., 1954. 3. P. 446– 507.
- 4. Парсел Э. Электричество и магнетизм. М.: Мир, 1976.
- 5. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci, and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- Габович М.Д. Жидкометаллические эмиттеры ионов // Успехи физических наук. 1983. 140. № 1. С. 137–151.
- 7. Месяц Г.А. Эктоны. Екатеринбург: Уральская издательская фирма "Наука", 1983.
- 8. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Удаление ионов Ag⁺, Cu⁺, Ni⁺ из металлических расплавов в гелии при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2013. № 3. С. 35–43.
- 9. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка расплавов железа от поверхностно-активных элементов в газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2014. № 4. С. 28–34.
- 10. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
- 11. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.

12. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Межэлектродный перенос элементов из расплавов в газах в электрическом поле // Расплавы. 2021. № 1. С. 3–9.

REMOVAL OF ELEMENTS FROM MELT Fe-C (3 wt %) IN HELIUM UNDER EXPOSURE TO AN ELECTRIC FIELD

A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev²

¹Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia ²Ural Institute of State Fire Service EMERCOM of Russia, Yekaterinburg, Russia

The change in the weight of the melt in an electric field depended on the duration of its action, the polarity of the melt, and the interelectrode voltage at the same amount of electricity transmitted. With a negative polarity of the melt, the weight decreased by 27.4 \cdot 10^{-3} g, with a positive polarity, it increased by $40.3 \cdot 10^{-3}$ g. Less removal of elements from the melt occurred at a reduced (52 V/cm) average-time electric field strength. The greater transfer of elements into the melt was the result of its increased effect (85 V/cm). The weight of the melt increased at a constant rate. The removal of elements from the melt during the experiment was slowed down. The weight of the melt at the end of the experiment with and without an electric field was the same. Iron did not participate in the interelectrode transfer. The transferred elements and their atomicity are determined by the mass of a monatomic ion, taking into account the amount of electricity required for its transfer and the change in the weight of the melt. The required amount of electricity was part of the past. It is determined by the ratio of the product of the fraction of ions in electricity and the atomic weight of an element to the sum of their values for all participants in the transfer. According to the required amount of electricity and the fraction of ions, the masses of monatomic ions were determined. The sum of the products of the masses of monatomic ions by the determined number of atoms in polyatomic ions gave the mass transfer in the experiment. The obtained linear equations made it possible to determine the number of atoms and the mass of ions. Their change was traced in the experiment and during the period of its implementation. The atomicity and mass of ions hardly changed during the transfer of elements into the melt. The

initial mass transfer by H_{16}^+ , C_{19}^+ , N_6^+ , O_3^+ ions into the melt was completed by similar ions

 $H_{20}^+, C_{19}^+, N_6^+, O_3^+$. The ions $H_{29}^+, C_{29}^+, N_{13}^+, O_8^+$, were first removed from the melt, and only

 C_3^+ during the end period. The atomicity and composition of the ions reflected changes in the surface layer of the electrodes. The end of the removal of ions from the surface layer of the melt completed the purification. The positive polarity of the melt interfered with purification.

Keywords: hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, amount of electricity, ions, electric field strength, atomicity, surface, mass, cleaning

REFERENCES

- 1. Farnswort R.H.E. Atomically clean surfaces // Dechema-Monogr. 1975. 78. P. 1537–1548.
- 2. Mott N.F., Watts-Tolin R. The interface between a metal and electrolyte // J. Electrochem. Acta. 1961. № 4. P. 79–107.
- Friedel J. Electronic structure of primary solid solutions in metals // Adv. Fhys., 1954. 3. P. 446– 507.
- 4. Parcel E. Elektrichestvo i magnetizm [Electricity and magnetism]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
- 5. Wagner A., Venkatesan T., Petroff P.M., Barr D. Droplet emission in liquid metal ion sources // J. Vac. Sci, and Technol. 1981. № 4. P. 1186–1189.
- 6. Gabovich M.D. Zhidkometallicheskiye emittery ionov [Liquid metal ion emitters] // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1983. **140**. № 1. P. 137–151. [In Russian].
- Mesyats G.A. Ektony [Actons]. Yekaterinburg: Ural Publishing Company "Nauka", 1983. [In Russian].

- 8. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Udaleniye ionov Ag⁺, Cu⁺, Ni⁺ iz metallicheskikh rasplavov v gelii pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Removal of Ag⁺, Cu⁺, Ni⁺ ions from metal melts in helium at a direct current electric field] // Rasplavy. 2013. № 3. P. 35–43. [In Russian].
- 9. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Ochistka rasplavov zheleza ot poverkhnostno-aktivnykh elementov v gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of iron melts from surface-active elements in gases at a direct current electric field] // Rasplavy. 2014. № 4. P. 28–34. [In Russian].
- 10. Huxley P., Crompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and drift of electrons in gases]. M.: Mir, 1977. [In Russian].
- 11. McDaniel I., Mason E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir, 1976. [In Russian].
- 12. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Mezhelektrodnyy perenos elementov iz rasplavov v gazakh v elektricheskom pole [Interelectrode transfer of elements from melts in gases in an electric field] // Rasplavy. 2021. № 1. P. 3–9. [In Russian].

УДК 541.1-38-143:532.14

ПЛОТНОСТЬ РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СОЛЕВЫХ РАСПЛАВОВ В ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

© 2022 г. В. П. Степанов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru

> Поступила в редакцию 26.07.2021 г. После доработки 15.08.2021 г. Принята к публикации 05.09.2021 г.

Обобщены результаты исследования плотности фаз вдоль двухфазной линии насыщения для расплавленных несмешивающихся смесей LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr и NaCl + AgI, полученные методом гидростатического взвешивания. Показано, что соотношение плотностей равновесных фаз существенно зависит от размеров смешиваемых ионов. Обсуждается зависимость изменения плотности вдали и вблизи критической точки смешения от природы химической связи между ионами.

Ключевые слова: солевые расплавы, расслаивание, критичность, плотность **DOI:** 10.31857/S0235010622010091

ВВЕДЕНИЕ

Знание плотности расплава важно не только для расчета других физико-химических характеристик, но имеет и большое самостоятельное значение. Это одно из фундаментальных свойств, играющих значительную роль в технологических процессах. Достаточно сказать, что при отсутствии сведений о плотности невозможно спроектировать ни одну промышленную ванну, а тем более замкнутую систему с расплавленным рабочим телом, например, теплообменник высокотемпературного реактора. Часто необходимо точно регулировать соотношение плотностей электролита и металла, получаемого электролизом в жидком виде, припоя и флюса при пайке и т.п.

Важно иметь в виду, что мольный объем, связанный с плотностью, является термодинамической характеристикой жидкости, изменение которой в зависимости от различных параметров системы представляет собой источник ценной информации о межчастичных расстояниях, которые, в свою очередь, отражают природу сил, действующих между компонентами. Именно важностью величин плотности для теории ионных расплавов и практики их промышленного использования обусловлено огромное число работ по экспериментальному их определению в зависимости от температуры и химического состава системы.

Удивительно, но, несмотря на относительную простоту измерений плотности жидкостей и большую информативность этого свойства, в литературе практически нет сведений о поведении плотности в двухфазных системах. Условно к работам в этой области можно отнести исследования систем хлоридов лития и натрия с трихлоридом алюминия [1, 2]. Пикнометрическим методом авторы измерили плотности двух жидких и паровой фаз. Показано, что верхняя фаза состоит практически из чистого трихлорида алюминия, параметры которой существенно менялись с ростом температуры. Поскольку плотность нижней фазы была неизменной вплоть до критической температуры, авторы не смогли извлечь из полученных результатов какую-либо информацию о критических показателях фазового перехода жидкость—жидкость. Более того, параметры равновесия жидкость—пар в этих системах мало чем отличались от параметров, найденных для чистого трихлорида алюминия [3].

В предлагаемой работе исследовано поведение расслаивающихся галогенидных расплавов с использованием данных по плотности фаз на линии насыщения с целью установления влияния размеров ионов и характера химической связи на критические характеристики фазового перехода жидкость—жидкость. Объектом исследования явились два семейства расплавов: смеси галогенидов щелочных с преимущественно кулоновским типом межчастичного взаимодействия и системы с галогенидами серебра, склонными к образованию ковалентных связей [4, 5].

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для измерения плотности двухфазных ионных систем был выбран метод Архимеда, как наиболее просто реализуемый при высоких температурах и обеспечивающий высокую точность измерений. Он основан на определении разности масс твердого груза, висящего в воздухе и погруженного в жидкую фазу. Отношение этой разности к объему поплавка при данной температуре дает величину плотности жидкости. Основные сложности при реализации метода Архимеда заключаются в учете эффектов натекания жидкости на нить, к которой подвешен поплавок под действием сил поверхностного натяжения; конденсации паров соли на нити подвеса при высоких температурах эксперимента, а также теплового расширения поплавка. Дополнительные сложности создает агрессивность исследуемых электролитов, содержащих фторид лития, что вносит ограничения в подборе конструкционных материалов ячейки. Существенным требованиям к экспериментам было по возможности более точное поддержание и измерение температуры в расслаивающихся солях. Это необходимо, для того чтобы иметь достаточные основания для определения состояния системы вблизи критической температуры. Негативное влияние этих факторов в максимально возможной степени было устранено в процессе разработки методики измерения плотности в двухфазных жидких системах при высоких температурах [6–13]. Установка для измерения смонтирована на базе микровесов "Sartorius", защитный корпус которых имел с измерительной ячейкой общее газовое пространство. В качестве поплавка использован платиновый или золотой цилиндр, подвешенный к коромыслу весов на тонкой платиновой проволоке. Электролит находился в тигле из стеклоуглерода, золота или платины, помещенном в кварцевую пробирку. Температуру поддерживали автоматически с точностью 1 К и измеряли платино-платинородиевой термопарой, которую погружали в середину расплава вблизи границы раздела расслоившихся фаз. Часть термопары, контактирующая с расплавом, была защищена от агрессивного электролита чехлом из платины. Перед проведением всех экспериментов систему вакуумировали, затем заполняли ее чистым аргоном.

Объем цилиндра определяли его взвешиванием в кипяченой дистиллированной воде при 298 К, а затем в чистых расплавленных CsCl и NaCl при нескольких температурах. Из полученных значений Δm и известных плотностей жидкостей [14, 15] находили величины объема, по формуле ($v = \Delta m / \rho_{\pi}$). Такая калибровка автоматически учитывает влияние температуры и втягивающей силы поверхностного натяжения. Использование этих величин объема поплавка при разных температурах для определения плотностей известных солей показывает хорошее совпадение последних со справочными значениями. Неопределенность в определении плотности составляет 2 кг/м³.

Li	iF + K	Br	Li	F + Rb	Br	Li	F + Cs	Br	LiF + KI			KI LiF + RbI		
<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ_2	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂
1101	1806	1920	1123	1826	2436	1120	1846	2690	1115	1750	2454	1119	1810	2755
1127	1809	1914	1133	1823	2401	1145	1828	2663	1136	1752	2430	1132	1806	2738
1144	1810	1912	1153	1816	2385	1153	1820	2647	1149	1758	2408	1149	1808	2719
1161	1812	1909	1173	1810	2349	1196	1806	2591	1163	1760	2393	1171	1804	2688
1175	1813	1903	1193	1793	2314	1209	1787	2565	1174	1762	2378	1192	1808	2657
1191	1816	1894	1211	1778	2271	1217	1773	2579	1187	1764	2377	1214	1807	2629
1210	1823	1881	1228	1762	2231	1238	1763	2503	1198	1765	2356	1234	1810	2618
1223	1827	1875	1243	1767	2204	1264	1736	2503	1211	1767	2358	1255	1807	2596
1230	1832	1870	1251	1764	2179				1229	1771	2339			
1235	1836	1866	1268	1745	2100				1248	1787	2323			
1239	1844	1864	1285	1728	1937				1260	1800	2305			
1241	1849	1862	1295	1720	1872									
1243	1850	1850												
L	iF + C	sI	Li	F + Cs	Cl	Li	Cl + Ag	gBr	NaCl + AgI					
<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ_2	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂	<i>Т</i> , К	ρ_1	ρ ₂			
1134	1796	2765	1143	1861	2365	819	2407	5018	1028	2301	4841			
1156	1782	2729	1173	1875	2325	823	2500	4921	1033	2388	4669			
1161	1779	2722	1203	1904	2268	825	2553	4844	1038	2459	4499			
1176	1773	2699	1215	1917	2236	829	2695	4771	1043	2580	4370			
1196	1765	2669	1225	1926	2212	833	2871	4649	1048	2769	4289			
1213	1760	2644	1237	1961	2173	836	3031	4499	1053	2900	4170			
1233	1753	2613	1243	1975	2152	839	3200	4401	1057	3032	4062			
1251	1747	2586	1253	1990	2095	841	3362	4239	1060	3209	3908			
			1255	2020	2078	842	3471	4117	1063	3440	3780			
			1258	2028	2028	843	3650	3650						

Таблица 1. Плотность верхней ρ_1 и нижней ρ_2 (кг/м³) фаз вдоль линии насыщения для расслаивающихся расплавленных смесей

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Величины плотностей сосуществующих фаз для смесей фторида лития с галогенидами калия, рубидия и цезия, а также смесей галогенидов щелочных металлов и серебра для соответствующих температур приведены в табл. 1.

Для наглядности плотности сосуществующих фаз для трех изученных расплавов в зависимости от температуры показаны на рис. 1 и 2.

Известно, что плотность полностью смешивающихся галогенидных расплавов линейно уменьшается с ростом температуры [14, 15] за счет увеличения дефектности объема среды и интенсификации теплового движения ионов. Аналогичным образом ведут себя в зависимости от температуры склонные к сегрегации смеси LiCl + AgBr выше температуры расслаивания [16], а также равновесные фазы на линии насыщения смесей солей, плохо растворимых друг в друге из-за значительной разницы в размерах смешиваемых ионов (LiF + CsI и др.). Ситуация кардинально меняется при пе-



Рис. 1. Зависимость плотности на линии насыщения расплавленных смесей LiF + KBr (\odot, \bullet) и LiF + CsI $(\triangle, \blacktriangle)$.



Рис. 2. Зависимость плотности расплавленных смесей LiCl + AgBr в двухфазной и однофазной областях. Пунктиром обозначены результаты [16].

реходе к смесям солей с меньшей разностью в размерах ионов, более склонных к смешиванию при той же температуре. Как видно, температурные зависимости плотности сосуществующих фаз становятся нелинейными и разнонаправленными. Для выяснения причины этой метаморфозы рассмотрим подробнее одну из исследуемых систем,

а именно расплав LiF + KBr с точки зрения модели заряженных твердых сфер произвольного диаметра [17]. Анализируемый расплав состоит из следующих ионов: К⁺, Li⁺, F⁻, Br⁻. Согласно модели, сегрегация компонентов смеси солей возникает из-за различной экранирующей способности ионов: чем меньше радиус иона, тем лучше его экранирующая способность. Очевидно, что большие ионные потенциалы (ze/r, где ze — заряд, а r — радиус иона) и малая поляризуемость ионов Li⁺ и F⁻ провоцируют смещение обменной реакции LiF + KBr = KF + LiBr в сторону образования компонента с наименьшими ионами при температурах ниже критической точки. В результате образуется легкая фаза на основе LiF с максимально возможным энергетическим полем. В этом случае компонент с наибольшей суммой радиусов катиона и аниона не может предотвратить изоляцию фазы из-за мощной химической связи Li-F и "выдавливается" сильным полем из объема в поверхностном слое и образует вторую фазу, обогащенную бромидом калия. С ростом температуры, как следует из фазовой диаграммы [18], существенно меняется соотношение концентраций LiF и KBr в сосуществующих равновесных фазах. В тяжелой фазе, обогащенной бромидом калия, рост температуры сопровождается увеличением концентрации фторида лития. Плотность фторида лития меньше плотности бромида калия, что, как и рост температуры, способствует снижению плотности фазы в целом.

Для легкой фазы, обогащенной фторидом лития, температурный и концентрационный факторы действуют на плотность в противоположных направлениях. По мере возрастания температуры плотности расслоившихся фаз сближаются, как это и должно быть для систем с верхней критической точкой.

Следует обратить внимание на то, что плотность верхней фазы системы LiF + CsI меньше, чем у той же фазы в системе LiF + KBr, хотя плотность иодида цезия больше плотности бромида калия при одинаковой температуре. Причиной этого факта может быть только меньшая при прочих равных условиях растворимость компонента с большими размерами ионов во фториде лития, что находится в согласии с фазовыми диаграммами сравниваемых смесей [18].

Плотности фаз на линии насыщения для систем с галогенидом серебра меняется сходным образом, демонстрируя разный температурный наклон (рис. 2). График показывает, что, во-первых, плотность расплава критического состава в точке полного смешивания хорошо совпадает с величиной, полученной экстраполяцией данных [16] (3.610 и 3.619 г/см³, соответственно). Вторая особенность графика заключается в том, что температурные наклоны зависимостей в однофазной и двухфазной областях существенно разнятся. Притом, что знак температурного наклона одинаков для тяжелой фазы и однофазного расплава, темп снижения плотности фазы, обогащенной бромидом серебра, значительно больше, чем это имеет место для однофазной системы. Дополнительным фактором снижения плотности тяжелой фазы является увеличение в ней концентрации хлорида лития, плотность которого меньше плотности галогенида серебра. Увеличение с ростом температуры плотности верхней фазы, обогащенной хлоридом лития, связано с увеличением растворимости галогенида серебра.

Соотношение плотностей фаз, находящихся в термодинамическом равновесии, существенно зависит от размеров смешиваемых ионов. Это следует из графиков, приведенных на рис. 3 и 4, где разность плотностей фаз на линии насыщения, $\Delta \rho$, отложены относительно температуры. Как видно, разность плотностей в равновесных фазах уменьшается с ростом температуры. В области низких температур характер этих зависимостей для расплавов щелочных галогенидов с большими катионами и анионами практически одинаков и хорошо передается прямыми линиями. Снижение разности плотностей по мере роста температуры резко ускоряется для смесей галогенидов щелочных металлов с меньшей разностью в размерах ионов и для всех расплавов, содер-



Рис. 3. Разность плотностей фаз на линии насыщения для расплавов LiF + KBr (\bullet), LiF + CsCl (\blacksquare), LiF + RbBr (\circ), LiF + KI (\triangle), LiF + CsBr (\diamond), LiF + RbI (\bullet), LiF + CsI (\blacktriangle).



Рис. 4. Температурная зависимость разности плотностей фаз вдоль линии насыщения для расплавов NaCl + + AgI (▲), LiCl + AgBr (■).

жащих галогенид серебра. Для ряда систем удалось максимально приблизиться к температуре, когда плотности фаз стали неразличимыми.

Для понимания роли размерного фактора в механизме фазового перехода жид-кость-жидкость в случае расплавленных солевых смесей показателен, на наш взгляд,



Рис. 5. Зависимость разности плотностей фаз на линии насыщения от размерного фактора Δ для смесей LiF + KBr (\bullet), LiF + CsCl (\blacksquare), LiF + RbBr (\circ), LiF + KI (Δ), LiF + CsBr (\diamond), LiF + RbI (\bullet), LiF + CsI (\blacktriangle) при 1240 K.

рис. 5. Он демонстрирует соотношение между разностью плотностей сосуществующих фаз расслоившихся расплавов с кулоновским характером межчастичных связей при 1240 К и разностью в размерах смешиваемых солей $\Delta = R_{\rm RX} - R_{\rm LiF}$. Здесь $R_{\rm RX}$ представляет собой сумму размеров крупных ионов щелочного металла и галогена, а $R_{\rm LiF}$ есть сумма радиусов наименьших ионов смеси. Из него следует, что различия в состоянии жидких фаз ионных солевых смесей, находящихся в условиях термодинамического равновесия, тем значительнее, чем больше различаются размерами смешиваемые ионы.

Судя по характеру фазовых диаграмм [19], подобную зависимость разности плотностей сосуществующих фаз относительно размерного фактора $\Delta = R_{AgX} - R_{RX} (R_{AgX}$ $сумма радиусов катиона серебра и галогенидного аниона, <math>R_{RX}$ – сумма размеров ионов галогена и щелочного металла) можно ожидать и для систем с галогенидом серебра. Для подтверждения этой гипотезы необходимо исследовать другие смеси этого семейства в дополнение к двум рассмотренным в статье системам. Пока лишь можно констатировать одну особенность расплавов с галогенидом серебра. Так, разность плотностей при 843 К в системе LiCl + AgBr близка к нулевому значению. При этой температуре смесь AgI + NaCl остается в твердом состоянии по причине более ионного характера химической связи в хлориде натрия по сравнению с галогенидами лития [20].

Вместе с тем, рис. 5 дает возможность выявить существенное отличие в поведении этих двух семейств расслаивающихся систем. Так, в смесях фторида лития с другими галогенидами щелочных металлов сегрегация не обнаруживается, если размерный фактор, Δ , меньше 125 пм (система LiF + KBr). Однако расплавы с галогенидом серебра склонны к расслаиванию в жидком состоянии при существенно меньших значениях размерного фактора. Так, например, для смесей AgI + NaCl разность в суммах радиусов тяжелых и легких компонентов, составляющих стабильную диагональ, равна 52 пм. По-видимому, дополнительным фактором, который способствует расслаива-

Расплав	Δ , пм	<i>Т</i> _к , К	Т _к , К [18, 19]	$ ho_{\rm K}$, кг/м ³
LiF + KBr	125	1242	1226	1850
LiF + CsCl	139	1257	1185	2028
NaCl + AgI	52	1065	1066	3450
LiCl + AgBr	54	843	843	3650

Таблица 2. Критические характеристики смешивания расслаивающихся ионных расплавов

нию расплавов с галогенидом серебра, является более низкая плотность зарядов вокруг катиона серебра в расплаве по сравнению с галогенидом щелочного металла [21].

Графики на рис. 3 и 4 показывают, что с ростом температуры величины плотностей фаз сближаются. Для ряда расплавов (LiF + KBr, LiF + CsCl, NaCl + AgI и LiCl + AgBr) при некотором значении температуры плотности сравниваются, когда составы фаз выравниваются и системы становятся однофазными. Эта температура соответствует верхней критической точке фазового перехода жидкость—жидкость. Значения критических температур смешивания приведены в табл. 2 вместе с литературными данными [18, 19]. Здесь же даны величины критической плотности.

Как видно, найденные методом измерения плотности величины критической температуры смешивания в пределах 0.5% совпадают с известными значениями, соответствующими вершине купола несмешиваемости [19] для смесей, содержащих галогенид серебра. Для смесей галогенидов щелочных металлов измерения дали более высокие значения T_{κ} (на 16 и 72 К для LiF + KBr и LiF + CsCl, соответственно). Как сообщают авторы [18, 19], момент фазового перехода жидкость—жидкость фиксировался визуально по помутнению расплава. Этот метод при высоких температурах, несомненно, уступает в точности инструментальному способу.

Данные табл. 2 демонстрируют существенную зависимость критической температуры смешивания от состава солевого расплава. В рамках модели заряженных твердых сфер произвольного диаметра [17] показано, что с ростом разности в размерах ионов компонентов расплавов должно происходить уширение двухфазной области и рост критической температуры смешивания. Экспериментальные величины критической температуры смешивания в целом находятся в соответствии с предсказаниями теории.

Рисунок 6 показывает, что вблизи критической точки смешивания температурная зависимость разности плотностей фаз на линии насыщения с хорошим приближением описывается универсальным уравнением $\rho^* \approx (T^*)^{\beta}$. Здесь T^* – приведенная температура $(T_{\kappa} - T)/T_{\kappa}, \rho^*$ – приведенная плотность $\Delta \rho / \rho_{\kappa}$. Как видно, для обеих смесей галогенидов щелочных металлов критическая экспонента $\beta = 0.50$, что соответствует средне-полевому (классическому) поведению ионных расплавов [17, 22]. Семейство расплавов с галогенидом серебра также описывается одним уравнением, но для них критическая экспонента оказалась на 13% меньше (рис. 7), приближаясь к изинговому показателю критичности [23]. Подобное соотношение между критическими экспонентами для двух рассматриваемых семейств солевых систем найдено и при выборе других параметров порядка. Так, согласно более ранним исследованиям скорости звука [24–26], электропроводности [27, 28] и поверхностной энергии [29, 30] этих систем, разница в критических показателях составляет 8–15%.

Отсюда следует важный вывод, что закон соответственных состояний строго выполняется для семейств ионных систем с одинаковым типом парного потенциала. Возможно, в этом кроется корень противоречия в описании критичности систем на основе ионных жидкостей [22, 23]: учет только кулоновских сил предсказывает клас-



Рис. 6. Зависимость приведенной плотности, ρ^* , от приведенной температуры, T^* , для расплавленных смесей LiF + KBr (\bullet) и LiF + CsCl (\blacksquare) в логарифмических координатах.



Рис. 7. Зависимость приведенной плотности, ρ^* , от приведенной температуры, T^* , для расплавленных смесей NaCl + AgI (Δ) и LiCl + AgBr (\Box).

сическое поведение систем в окрестностях критической точки смешивания жидкостей, тогда как введение в парный потенциал короткодействующих сил предписывает изинговое поведение расслаивающихся жидкостей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Плотности равновесных фаз для двухфазной области расплавленных смесей щелочных галогенидов друг с другом и с галогенидами серебра получены с использованием метода Архимеда с целью установления роли размера ионов в фазовом переходе жидкость—жидкость. Показано, что изменение плотности вдоль линии насыщения обусловлено суперпозицией влияний теплового движения частиц и состава фаз. Разница в значениях плотности для сосуществующих фаз возрастает с увеличением разницы в размерах замещающих друг друга ионов как для щелочных галогенидных расплавов, так и для смесей с галогенидом серебра. В окрестности критической точки смешения для исследуемых систем строго выполняется теорема о соответствующих состояниях. Однако критические показатели для расплавов, содержащих галогениды серебра, были ниже, чем для щелочных галогенидных расплавов, в которых преобладают дальнодействующие кулоновские силы. Различия в поведении расплава могут быть обусловлены тем, что галогениды серебра занимают промежуточное положение между типичными ионными солями и полностью ковалентными соединениями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Fannin A.A., King L.A., Seegmiller D.W., Øye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-sodium chloride melts // J. Chem. Eng. Data. 1982. 27. № 2. P. 114–119.
- 2. Carpio R.A., Fannin A.A., Kibler F.C., King L.A., Øye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-lithium chloride melts // J. Chem. Eng. Data. 1983. 28. № 3. P. 34–36.
- 3. Seegmiller D.W., Fannin A.A., Olson D.S., King L.A. Liquid and Vapor Densities of Aluminium Chloride // J. Chem. Eng. Data. 1972. 17. № 3. P. 295–298.
- 4. Derrien J.Y., Dupuy J. Structure of molten silver chloride // J. Phys. Chem. Liquids. 1976. **5**. № 1. P. 71–91.
- 5. Onwuagba B.N. The Electronic Structure of AgF, AgCl and AgBr // Solid Stats Comm. 1996. 97. № 4. P. 267–271.
- 6. Баталова В.Н., Рукавишникова И.В., Степанов В.П. Методика измерения плотностей в расслаивающихся солевых расплавах // Расплавы. 2005. № 2. С. 28–34.
- 7. Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Бурухин А.С., Степанов В.П. Плотность и поверхностное натяжение высокотемпературных расслаивающихся смесей бромидов щелочных металлов с фторидом лития // Журн. физ. химии. 2006. **80**. № 12. С. 2139–2143.
- Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Степанов В.П. Плотность фторидно-иодидных расплавов с ограниченной взаимной растворимостью компонентов // Журн. физ. химии. 2008. 82. С. 241–244.
- 9. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. Phase Densities of Molten Mixtures of Alkali-Metal Halogenides with Limited Mutual Solubility // Z. Naturforsch. 2007. **62a**. P. 303–308.
- 10. Stepanov V.P. Adiabatic Compressibility along the Two-Phase Saturation Line for the Molten (LiF + CsCl) System // J. Chem. Thermodyn. 2019. **138**. P. 345–349.
- Степанов В.П. Плотность и адиабатическая сжимаемость смесей LiF + KBr в двухфазной области // ТВТ. 2019. 57. С. 371–376.
- Stepanov V.P., Kulik N.P., Peshkina K.G. Density of a Dissolving Mixture of Molten AgI + NaCl // J. Chem. Thermodyn. 2013. 63. P. 84–87.
- 13. Stepanov V.P., Kulik N.P. Density and Adiabatic Compressibility of the Immiscible Molten AgBr + + LiCl Mixture // Z. Naturforsch. 2017. **72a**. P. 359–363.
- Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and Surface Tension of Molten Alkali Halides and their Binary Mixtures // Electrochim. Acta. 1982. 27. P. 1551–1563.
- Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts, National Standard Reference Data, NBS; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 1968. 15. P. 1–168.
- Brooks H.C., Paul R.L. Densities and Excess Volumes of Fused Halides // Z. Naturforsch. 1975. 30a. P. 64–68.
- Ткачев Н.К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // Расплавы. 1999. № 5. С. 90–94.
- Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gap in Fused Salts. VII. Systems of LiF with Alkali Halides // Z. Naturforsch. 1973. 28a. P. 1329–1334.
- Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // Z. Naturforsch. 1982. 37a. P. 1068– 1072.
- 20. Бацанов С.С. Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск: АН СССР, 1962.
- Wilson M., Madden P.A. Polarization Effects in Ionic Systems from First Principles // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. 5. P. 2687–2706.
- 22. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // J. Stat. Phys. 1994. 75. P. 1–36.
- 23. Stell S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // J. Stat. Phys. 1995. 78. P. 197–238.
- 24. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound Velocity in Dissolving Alkali Halide Melts // J. Chem. Thermodyn. 2011. **43**. № 3. P. 467–470.
- Stepanov V.P., Minchenko V.I. An Anion Effect on the Separation of AgI-Containing Melts Using Sound Waves // J. Chem. Thermodyn. 2015. 87. P. 65–68.
- 26. Степанов В.П. Скорость ультразвука в расслаивающихся солевых расплавах на линии насыщения // ТВТ. 2020. **58**. № 3. С. 344–354.
- Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + Liquid Equilibrium in Mixtures of Lithium Fluoride with Potassium and Rubidium Halides // J. Chem. Thermodyn. 2012. 51. P. 12–16.
- Stepanov V.P. Electrical Conductivity of Biphasic Mixtures of Molten Silver Iodide and Lithium Fluoride, Chloride, and Bromide // Ionics. 2017. 23. P. 2055–2060.
- Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial Tension in Immiscible Mixtures of Alkali Halides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. 12. P. 1139–1144.
- Stepanov V.P., Kulik N.P. Galvani Potential at Liquid Liquid Interfaces for Dissolving AgBr + LiCl and AgI + LiCl melts // Ionics. 2018. 24. P. 2851–2856.

DENSITY OF DISSOLVING SALT MELTS IN THE TWO-PHASE REGION

V. P. Stepanov

Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia

The results of the phase density study along the two-phase saturation line for molten immiscible mixtures LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr, LiBr + AgI and NaCl + AgI obtained by hydrostatic weighing are summarized. It is shown that the ratio of the equilibrium phase densities significantly depends on the size of the mixed ions. The dependence of the density change away from and near the critical mixing point on the nature of the chemical bond between the ions is discussed.

Keywords: salt melts, segregation, criticality, density

REFERENCES

- 1. Fannin A.A., King L.A., Seegmiller D.W., Øye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-sodium chloride melts // J. Chem. Eng. Data. 1982. 27. № 2. P. 114–119.
- 2. Carpio R.A., Fannin A.A., Kibler F.C., King L.A., Øye H.A. Densities and phase equilibria of aluminium chloride-lithium chloride melts // J. Chem. Eng. Data. 1983. 28. № 3. P. 34–36.
- 3. Seegmiller D.W., Fannin A.A., Olson D.S., King L.A. Liquid and Vapor Densities of Aluminium Chloride // J. Chem. Eng. Data. 1972. 17. № 3. P. 295–298.
- 4. Derrien J.Y., Dupuy J. Structure of molten silver chloride // J. Phys. Chem. Liquids. 1976. **5**. № 1. P. 71–91.
- 5. Onwuagba B.N. The Electronic Structure of AgF, AgCl and AgBr // Solid Stats Comm. 1996. 97. № 4. P. 267–271.
- 6. Batalova V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. Metodika izmereniya plotnostey v rasslaivayushchikhsya solevykh rasplavakh [Methods for measuring densities in exfoliating salt melts] // Rasplavy. 2005. № 2. P. 28–34. [In Russian].
- 7. Rukavishnikova I.V., Lokett V.N., Burukhin A.S., Stepanov V.P. Plotnost' i poverkhnostnoye natyazheniye vysokotemperaturnykh rasslaivayushchikhsya smesey bromidov shchelochnykh metallov s ftoridom litiya [Density and surface tension of high-temperature stratified mixtures of alkali metal bromides with lithium fluoride] // Zhurn. fiz. khimii. 2006. **80.** № 12. P. 2139–2143. [In Russian].
- Rukavishnikova I.V., Lokett V.N., Stepanov V.P. Plotnost' ftoridno-iodidnykh rasplavov s ogranichennoy vzaimnoy rastvorimost'yu komponentov [Density of fluoride-iodide melts with limited mutual solubility of components] // Zhurn. fiz. khimii. 2008. 82. P. 241–244. [In Russian].
- Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P. Phase Densities of Molten Mixtures of Alkali-Metal Halogenides with Limited Mutual Solubility // Z. Naturforsch. 2007. 62a. P. 303–308.

- 10. Stepanov V.P. Adiabatic Compressibility along the Two-Phase Saturation Line for the Molten (LiF + CsCl) System // J. Chem. Thermodyn. 2019. **138**. P. 345–349.
- Stepanov V.P. Plotnost' i adiabaticheskaya szhimayemost' smesey LiF + KBr v dvukhfaznoy oblasti [Density and adiabatic compressibility of LiF + KBr mixtures in the two-phase region] // TVT. 2019. 57. P. 371–376. [In Russian].
- Stepanov V.P., Kulik N.P., Peshkina K.G. Density of a Dissolving Mixture of Molten AgI + NaCl // J. Chem. Thermodyn. 2013. 63. P. 84–87.
- Stepanov V.P., Kulik N.P. Density and Adiabatic Compressibility of the Immiscible Molten AgBr + + LiCl Mixture // Z. Naturforsch. 2017. 72a. P. 359–363.
- Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and Surface Tension of Molten Alkali Halides and their Binary Mixtures // Electrochim. Acta. 1982. 27. P. 1551–1563.
- Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts, National Standard Reference Data, NBS; National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. 1968. 15. P. 1–168.
- Brooks H.C., Paul R.L. Densities and Excess Volumes of Fused Halides // Z. Naturforsch. 1975. 30a. P. 64–68.
- 17. Tkachev N.K. Ogranichennaya rastvorimost' solevykh rasplavov i razlichiya v razmerakh ionov [Limited solubility of salt melts and differences in ion sizes] // Rasplavy. 1999. № 5. P. 90–94. [In Russian].
- Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gap in Fused Salts. VII. Systems of LiF with Alkali Halides // Z. Naturforsch. 1973. 28a. P. 1329–1334.
- Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // Z. Naturforsch. 1982. 37a. P. 1068– 1072.
- Batsanov S.S. Elektrootritsatel'nost' elementov i khimicheskaya svyaz' [Electronegativity of elements and chemical bond]. Novosibirsk: AN SSSR, 1962. [In Russian].
- Wilson M., Madden P.A. Polarization Effects in Ionic Systems from First Principles // J. Phys.: Condens. Matter. 1993. 5. P. 2687–2706.
- 22. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // J. Stat. Phys. 1994. 75. P. 1–36.
- 23. Stell S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // J. Stat. Phys. 1995. 78. P. 197–238.
- 24. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound Velocity in Dissolving Alkali Halide Melts // J. Chem. Thermodyn. 2011. **43**. № 3. P. 467–470.
- Stepanov V.P., Minchenko V.I. An Anion Effect on the Separation of AgI-Containing Melts Using Sound Waves // J. Chem. Thermodyn. 2015. 87. P. 65–68.
- 26. Stepanov V.P. Skorost' ul'trazvuka v rasslaivayushchikhsya solevykh rasplavakh na linii nasyshcheniya [Ultrasound velocity in exfoliating salt melts on the saturation line] // TVT. 2020. 58. № 3. P. 344–354. [In Russian].
- Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + Liquid Equilibrium in Mixtures of Lithium Fluoride with Potassium and Rubidium Halides // J. Chem. Thermodyn. 2012. 51. P. 12–16.
- Stepanov V.P. Electrical Conductivity of Biphasic Mixtures of Molten Silver Iodide and Lithium Fluoride, Chloride, and Bromide // Ionics. 2017. 23. P. 2055–2060.
- Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial Tension in Immiscible Mixtures of Alkali Halides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. 12. P. 1139–1144.
- Stepanov V.P., Kulik N.P. Galvani Potential at Liquid Liquid Interfaces for Dissolving AgBr + LiCl and AgI + LiCl melts // Ionics. 2018. 24. P. 2851–2856.