СОДЕРЖАНИЕ

Плазмохимический синтез карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов	
Д. И. Балахонов, И. А. Макаров	113
Статистическая модель энергообмена для процесса конденсации паров меди в среде инертного газа	
А. Е. Коренченко, Б. Р. Гельчинский, А. Г. Воронцов, А. А. Жукова	124
Особенности формирования структуры сплавов Al—12.2Si—0.2Fe при сверхбыстрой закалке из расплава	
О. В. Гусакова, В. Г. Шепелевич, Д. В. Александров, И. О. Стародумов	138
Влияние молибденового электрода на межэлектродный перенос серебра из расплава в гелии	
А. В. Кайбичев, И. А. Кайбичев	149
Новый способ синтеза лигатур Al—Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах	
А. Ю. Николаев, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков	155
О тепловой калибровке эстанса в расплавленных электролитах и оценка коэффициентов Пельтье и Зеебека	
Ю. Г. Пастухов	166
Особенности окислительного рафинирования платинородиевых сплавов от примесей	
О. Е. Пухова, С. Д. Левченко	176
Электропроводность шлаковых расплавов производства германиевых концентратов	
И. Н. Танутров, С. А. Лямкин, М. Н. Свиридова	187
Коэффициент активности цезия в расплавах Cs–CsCl	
В. В. Чебыкин, В. М. Ивенко, Л. А. Циовкина	193
Оптические спектры ионов Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов	
А. А. Хохряков, А. С. Пайвин, М. А. Самойлова	198
Растворимость твердого серебра в жидком калии	
В. М. Ивенко, В. Ю. Шишкин	205
Электрохимическое поведение редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF–K ₂ TiF ₆ в присутствии катионов щелочноземельных металлов	
Д. А. Ветрова, С. А. Кузнецов	208

CONTENTS

Plasma-chemical tungsten carbides synthesis from multicomponent oxide-containing concentrates	
D. I. Balakhonov, I. A. Makarov	113
Statistical model of energy exchange for copper vapor condensation in an inert gas atmosphere	
A. E. Korenchenko, B. R. Gel'chinskii, A. G. Vorontsov, A. A. Zhukova	124
Features of the structure formation in Al–12.2Si–0.2Fe alloys under rapid solidification from a melt	
O. V. Gusakova, V. G. Shepelevich, D. V. Alexandrov, I. O. Starodumov	138
Influence of molybdenum electrode on inter-electrode transfer of silver from melt in helium	
A. V. Kaibichev, I. A. Kaibichev	149
A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxide-fluoride and fluoride melts	
A. Yu. Nikolaev, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov	155
About heat calibration of estancia in molten electrolyte and estimates of coefficients Peltier and Seebeck	
Yu. G. Pastukhov	166
Features of oxidative refining of platinum-rhodium alloys from impurities O. E. Pukhova, S. D. Levchenko	176
The electrical conductivity of slag melts production of germanium concentrates I. N. Tanutrov, S. A. Lyamkin, M. N. Sviridova	187
The activity coefficient of cesium in the melts of the Cs–CsCl V. V. Chebykin, V. M. Ivenko, L. A. Tsiovkina	193
Optical spectra of Yb(III) in melting fluorides of alkali metals A. A. Khokhryakov, A. S. Paivin, M. A. Samoylova	198
Solubility of solid silver in liquid potassium V. M. Ivenko, V. Yu. Shishkin	205
The redox couple Ti(IV)/Ti(III) electrochemical behaviour in KCl-KF-K ₂ TiF ₆ melt with addition of alkaline earth metal cations	
D. A. Vetrova, S. A. Kuznetsov	208

УДК 621.762.2+661.878

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАРБИДОВ ВОЛЬФРАМА ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДОСОДЕРЖАЩИХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. Д. И. Балахонов^{а, *}, И. А. Макаров^{а, **}

^аДальневосточный государственный университет путей сообщения, Хабаровск, Россия *e-mail: karoxar@mail.ru **e-mail: i a.makarov@mail.ru

> Поступила в редакцию 21.04.2019 г. После доработки 02.05.2019 г. Принята к публикации 06.06.2019 г.

В данной статье представлены результаты исследований по плазмохимическому синтезу карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов. Проведен анализ существующих технологий высокотемпературного воздействия потоками плазмы на минеральное сырье. Исследованы процессы экстрактивной металлургии в обработке минеральных руд. Рассмотрены экспериментальные зависимости полученного количества карбидов вольфрама от температуры плазменного потока T_p , времени воздействия τ , размера фракции шихты, степени механоактивации, количества введенного графита и типов концентрата. Проведен сравнительный анализ зависимостей полученных карбидов вольфрама из шеелитового концентрата и вольфрамата кальция от доли содержащегося в них триоксида вольфрама WO₃ при одинаковых условиях синтеза. Рассмотрены результаты спектральной и сканирующей электронной микроскопии продуктов плазмохимического синтеза и нанокристаллического порошка карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов.

Ключевые слова: шеелитовый концентрат, вольфрамат кальция, энергия высокой плотности, плазма, вольфрам, карбид вольфрама, плазмохимический синтез **DOI**: 10.31857/S0235010620020024

ВВЕДЕНИЕ

При производстве тугоплавких соединений на основе вольфрама применяются сложные энергоемкие гидрометаллургические операции (на стадии обогащении сырья), и многостадийные операции при синтезе его соединений [1-3]. Наряду с этим, потребность в карбидах вольфрама для народнохозяйственного комплекса остается высокой, а рыночная конъюнктура — нестабильной и требовательной к экономическим ресурсам. Потребность в карбидах тугоплавких металлов в России остается на достаточно высоком уровне по причине отсутствия необходимых мощностей по их производству. Традиционные методы получения карбидов вольфрама подразумевают подготовку сырья, что сопровождается значительными сбросами химических соединений минералов [4, 5].

Перспективным направлением для исследований является метод плазмохимического синтеза соединений [1, 6]. Разработки подобных технологий ведутся достаточно давно в тех областях промышленности, где требуется высокая чистота конечного продукта и особые физические свойства (кристаллообразование, твердость, тугоплав-

Шеелитовый концентрат								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
7.96	0.78	5.29	0.72	0.02	19.8	2.45	0.18	0.17
P ₂ O ₅	As	TiO ₂	WO ₃	SO ₃	H_2O^-	H_2O^+	CO ₂	_
4.9	0.45	0.25	55.4	0.1	0.68	1.56	0.43	_
Вольфрамат кальция								
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	CaO	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
5.1	0.02	2.01	0.1	0.01	7.74	1.01	0.15	5.1
K ₂ O	P ₂ O ₅	WO ₃	SO ₃	H_2O^-	H_2O^+	CO ₂	K ₂ O	-
0.04	3.26	77.98	0.1	0.68	1.56	0.43	0.04	_

Таблица 1. Содержание компонентов в концентрате, мас. %

кость, дисперсность частиц и т.д.), например, в ядерной промышленности или авиастроении [1]. Вольфрамсодержащее сырье является труднообогатимым [7], а получение соединений проводится с использованием сложного вакуумного оборудования и при длительном высокотемпературном нагреве в специальных печах [2, 8, 9].

Для дальневосточного региона разработка новых методов переработки, обогащения и получения тугоплавких соединений на основе вольфрама наиболее актуальна по причине геологического и географического расположения природных источников вольфрамсодержащего минерального сырья.

Целью проводимых исследований является разработка метода получения карбидов тугоплавких металлов из многокомпонентного вольфрамсодержащего минерального сырья методом плазмохимического синтеза.

В исследованиях для более корректной оценки получаемых зависимостей использовалось как сырье с низким содержанием вольфрама — шеелитовый концентрат (Лермонтовский ГОК), в котором содержание основного оксида вольфрама варьируется в диапазоне 14.7–55.4 мас. %, так и сырье с высоким его содержанием — вольфрамат кальция с содержанием оксида вольфрама в диапазоне 69.3–77.98 мас. %.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

Процесс плазменного синтеза карбидов вольфрама из многокомпонентного минерального сырья в потоке низкотемпературной плазмы включает в себя следующие основные этапы: приготовление смеси, нагрев/охлаждение и синтез.

В процесс приготовления смеси — шихты, использовались многокомпонентные минеральные концентраты и углеродсодержащий материал (карбюризатор/восстановитель). Для экспериментов в качестве сырья были выбраны шеелитовый концентрат и вольфрамат кальция, а в качестве источника углерода использовался графит. Использованные в ходе исследований концентраты были выбраны по ряду причин: доступность и распространенность в регионе (Дальневосточный регион); востребованность получаемых соединений (карбидов вольфрама); содержание основного оксида металла.

Важно отметить, что для получения химических связей с углеродом вид самого источника углерода не имеет решающего значения (древесный уголь, сажа, парафин и т.д.), так как в процессе плазменного синтеза материал, совместно с концентратом, претерпевает процесс плавления, диспергирования, испарения и термического разложения.

Составы шеелитового концентрата и вольфрамата кальция приведены в табл. 1.

Компоненты	Соотношение компонентов, мас. %						
Концентрат	90	85	80	75	70	65	
Графит	10	15	20	25	30	35	

Таблица 2. Соотношение компонентов в концентрате, мас. %

Также ввиду неравномерного содержания в составе концентратов триоксида вольфрама WO₃, решалась задача по определению оптимальных условий проведения экспериментов для синтеза его карбидов. Аналитически и экспериментально определялось количество углерода в получаемой смеси (табл. 2).

Помимо изменения соотношения углерода и концентрата в составе шихты, проводился процесс механоактивации с использованием центробежной мельницы для усреднения состава смеси. Размер частиц шихты варьировался от 0.05 до 1 мм (частицы, имеющие размер 1 мм — это частицы шихты, не подвергавшиеся механоактивации).

В процессе проведения плазмохимического синтеза в среде защитного газа (аргона), являющегося одновременно и плазмообразующим, и транспортным газом, осуществляющим доставку шихты в камеру синтеза, шихта подавалась в зону нагрева, где частицы испытывали следующие преобразования: *нагрев* \rightarrow *плавление* \rightarrow *диспергирование* \rightarrow *испарение*.

На рис. 1, схематично представлена установка плазмохимического синтеза и процесс подачи шихты в камеру реактора. В качестве источника плазмы применялся экспериментальный непромышленный плазмотрон косвенного действия со сменным охлаждаемым соплом 1 (анод) с диаметром выходного отверстия 1–1.5 мм. В качестве катода использовался медный электрод, защищенный от перегрева системой охлаждения 3. Камера синтеза объемом порядка 11.5 см³ выполнена из графита в виде полого цилиндра с окнами для отвода газов. Выходная мощность силового блока, питающего плазмотрон – 15.6 кВт. Шихта подавалась в камеру синтеза порционно по 100–150 г, за один технологический цикл.

Этапы преобразования шихты в камере плазмохимического реактора схематично представлены на рис. 2 и включают в себя следующие процессы:



Рис. 1. Схема основных элементов конструкции установки плазменного синтеза карбидов: 1 - сопло (анод), 2 - патрубок подвода плазмообразующего газа и шихты (катод), 3 - система охлаждения, 4 - канал отвода газа, 5 - обтекатель потока, 6 - камера синтеза (плазмохимический реактор), K - концентрат, $\Gamma -$ графит.



Рис. 2. Этапы преобразования CaWO₄ при плазмохимическом синтезе.

— процесс перехода из твердой фазы в газообразную: нагрев \rightarrow плавление \rightarrow диспергирование \rightarrow испарение;

– процесс охлаждения и синтез зародышевой фазы будущих соединений, содержащих углерод (CaC–CaCO₃, WC–W₂C–W), смесь газа (CO₂ и CO), а также соединения попутных химических элементов (Si, Al, Fe, Mn, Mg, Na и т.д.) с углеродом;

 процесс конденсации, кристаллизации и образования дисперсных частиц карбидов химических элементов, входящих в состав шихты.

Химические элементы, попадающие в плазменный поток, испытывают воздействие различных факторов помимо высокой температуры, в том числе способствующей разложению, ионизации и ускорению процесса химического синтеза соединений.

К таким факторам можно отнести особый принцип взаимодействия частиц в потоке плазмы [1] выраженный как хаотическим, так и упорядоченным их движением. При попадании в поле плазмы частица испытывает воздействие ускоряющих сил газового потока, воздействие электромагнитных и звуковых волн, а также альвеновских волн, идущих вдоль силовых линий плазменного потока. Однако частицы в процессе движения сталкиваются друг с другом, что приводит к изменению траектории их движения, массы или структуры.

Таким образом, к основным контролируемым показателям плазмохимического синтеза на "входе" можно отнести: количество введенного карбюризатора/восстановителя в состав шихты; температуру плазменного потока; размер фракции шихты; долю основного оксида в шихте; время процесса плазмохимического синтеза. На "выходе" контролировались такие показатели, как количество восстановленного карбида вольфрама, мас. %, стехиометрическое содержание углерода в соединении W_x С, размер частиц карбидов вольфрама, доля восстановленного вольфрама, общее количество шлака, мас. %, а также количество "выведенного" в процессе возгонки материала (входящего в состав шихты).

Химический и фазовый анализы проводились на специализированном, аттестованном оборудовании в лабораториях института Химии ДВО РАН, Тихоокеанского государственного университета (ТОГУ), Института тектоники и геофизики ДВО РАН (ИТиГ) и Дальневосточном государственном университете путей сообщений (ДВГУПС) горо-

Фазовый анализ продуктов синтеза проводили на сканирующем электронном микроскопе "VEGA 3 LMH" (TESCAN), оснащенном энергодисперсионным спектрометром "X-Max 80" (Oxford Instruments). Фотографирование образцов и поиск микровключений проводились, преимущественно, в режиме обратно рассеянных электронов (BSE-детектор).

ла Хабаровск.

Фазовый анализ проводили также с помощью просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra-120, оснащенного HAADF-детектором и энергетическим Ω -фильтром. Исследования проводились в режимах на просвет, темного поля и электронной микродифракции. Образцы для просвечивающей микроскопии подготавливались методом электролитической полировки и ионным травлением.

Состав шлака и синтезированного продукта изучался с помощью дифрактометра "ДРОН-7" с трубкой из Со на K_{α} -линии рентгеновского излучения со скоростью съемки два градуса в минуту.

Изучение формируемого плазменного потока, а также его температуры в разных областях камеры, производилось теоретически с использованием имитационного моделирования методом конечно-элементного анализа и экспериментально с применением инфракрасного пирометра серии "TN" и теневым методом Теплера с использованием "Свиль-80" при температуре плазмы от 3000–9000 К. Погрешность при измерении температуры плазменного потока составляла от 2 до 8% (при увеличении температуры плазмы, погрешность измерений увеличивалась).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов по плазмохимическому синтезу карбидов вольфрама из шихты на основе шеелитового концентрата, вольфрамата кальция и графита, получены зависимости содержания карбида вольфрама в продуктах синтеза от температуры плазменного потока $T_{\rm p}$ и времени воздействия τ , размера фракции шихты, степени механоактивации, и количества введенного графита, а также от типа концентрата.

В ходе плазмохимического синтеза получена смесь мелкодисперсных частиц карбидов вольфрама $WC-W_2C$ и частицы восстановленного вольфрама, карбиды кальция, соединения попутных химических элементов с углеродом, а также частицы интерметаллидов системы Fe–W–C.

Анализ полученных результатов показал, что, в процессе высокотемпературного воздействия потоком плазмы на шихту, на количество восстановленного карбида вольфрама влияет, в первую очередь, доля введенного графита по отношению к концентрату. На рис. 3 приведены зависимости массы восстановленного карбида вольфрама, мас. %, от доли введенного графита, типа концентрата и размера фракции шихты. Содержание карбидов вольфрама определялось с использованием сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Как видно из рис. 3, набольшее количество получаемых карбидов приходится на 35-процентное содержание графита в шихте. Так, для шеелитового концентрата (рис. 3*a*), содержание полученных карбидов вольфрама в общем количестве полученных продуктов синтеза составляет до 92.5 мас. % при 35-процентном содержании графита в шихте и размере фракции до 200 мкм. При получении карбидов вольфрама из шихты на основе вольфрамата кальция (рис. 3*b*), их количество составляло до 97.6 мас. % при 35-процентном содержании графита в шихте и размере фракции до 25 мкм.

Выявлено, что при размере фракции 150-250 мкм, при меньшем содержании основного оксида металла в концентрате (шеелитовый концентрат), при одинаковых



Рис. 3. Зависимость массы восстановленного карбида вольфрама W_xC, от доли введенного графита и размера фракции, *a* – шеелитовый концентрат, *б* – вольфрамат кальция.

условиях синтеза (температуре плазменного потока, времени и концентрации графита в шихте) количество полученной смеси карбидов WC–W₂C–W_xC увеличивается.

Важно отметить, что доля полученной смеси карбидов, представленной в зависимостях на рис. 3-5, приходится на уже очищенный от шлака материал. Смесь карбидов вольфрама WC–W₂C–W_xC отделялась от шлака с использованием мольного оборудования и промывалась дистиллированной водой. Полученный после очистки от шлака и примесей продукт состоял, преимущественно, из смеси карбидов вольфрама WC–W₂C и восстановленного вольфрама. Состав смеси определялся с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-7. Также с целью определения количества полученных карбидов относительно количества взятой порции концентрата был проведен процессе выщелачивания кислотами (HNO₃, H₂SO₄, HCl). Полученный после выщелачивания продукт взвешивался и исследовался на наличие восстановленного вольфрама указанными ранее методами.

Исследована зависимость массы полученного карбида вольфрама от температуры плазменного потока и доли введенного графита в шихту для шеелитового концентрата и вольфрамата кальция (рис. 4). Как видно из рис. 4, оптимальная температура плазменного потока для получения карбидов вольфрама из шеелитового концентрата в присопловой области (2–6 мм от среза сопла) составляет порядка 6500 К (рис. 4*а*). Температура плазменного потока определялась теневым методом Теплера и спектральным методом, а также в ходе имитационного моделирования. Погрешность в измерениях температуры различными методами составляла порядка 550 К.

Для вольфрамата кальция с бо́льшей долей оксида основного металла в шихте (рис. 4δ), температуру плазменного потока необходимо увеличивать до 7500-8000 К (диапазон температур определен теоретически и экспериментально, указанными ранее методами). Это связано с тем, что в процессе испарения графита в камере плазмохимического реактора образуется атомарный углерод, позволяющий создавать большое количество связей с тугоплавким металлом, а также с малым количеством попутных химических элементов, бо́льшую часть из которых составляет кислород.

При дальнейшем повышении температуры плазменного потока (для шихты на основе шеелитового концентрата — более 6500 К; для вольфрамата кальция — более 8000 К), общий выход карбидов основного металла снижается. Наряду с этим, проис-



Рис. 4. Зависимость массы полученного карбида вольфрама от температуры плазменного потока и доли введенного графита в шихту: a — шеелитовый концентрат, δ — вольфрамат кальция.



Рис. 5. Зависимость массы полученного карбида вольфрама от времени воздействия τ плазменным потоком и доли введенного графита в шихту: *a* – шеелитовый концентрат, *б* – вольфрамат кальция.

ходит восстановление металла W как из карбидной фазы WC, так и из его оксидов WO-WO₂-WO₃.

Исследована зависимость массы полученных карбидов вольфрама от времени воздействия плазменным потоком на шихту из вольфрамсодержащих минеральных концентратов (рис. 5).

Согласно полученным зависимостям, время τ воздействия плазменным потоком определяется объемом содержащегося в концентрате оксида вольфрама, т.к. процесс должен приводить к полному синтезу всего количества карбидов вольфрама.

Приведенные зависимости (рис. 5*a* и 5*б*) показывают изменение доли синтезированных карбидов вольфрама для двух типов вольфрамсодержащих концентратов при одинаковой температуре плазменного потока, составившей 6500 К.



Рис. 6. Спектральное изображение карбидов вольфрама, полученных в ходе плазмохимического синтеза: a – продукты плазмохимического синтеза на выходе из камеры реактора; δ – нанокристаллический порошок карбидов вольфрама WC–W₂C.

Установлено, что при длительном высокотемпературном воздействии потоком плазмы на полученный в камере реактора расплав шихты, происходит увеличение количества восстановленного вольфрама. Дальнейшее доведение расплава до кипения и возгонки, приводит к снижению общего количества продуктов синтеза, и восстановленного вольфрама. Наиболее активно возгонка компонентов шихты протекает при температуре плазменного факела в присопловой области от 7500 К и выше. Исследования конечных продуктов синтеза показали, что 18–30 мас. % материала от общего количества поданной в камеру синтеза смеси, возгоняется в виде парокапельной фазы и смеси газа.

На рис. 6 представлена фотография карбидов вольфрама, полученных в ходе плазмохимического синтеза после медленного охлаждения продуктов синтеза (рис. 6a) и после дробления и промывки в дистиллированной воде (рис. 6b). После проведения вышеуказанных процедур получена смесь карбидов вольфрама и восстановленного вольфрама WC—W₂C—W в виде нанокристалического порошка (фракции от 1 до 500 нм).

Процесс получения нанокристаллического порошка W–C включал в себя стадию дробления, растворения карбидов кальция водой и магнитный способ извлечения интерметаллидов системы Fe–W–C.

На рис. 7 представлена рентгенограмма нанокристаллического порошка карбида вольфрама, состоящего из WC–W₂C, полученных из шеелитового концентрата методом плазмохимического синтеза. Фазовый анализ образцов выявил наличие основных фаз карбида вольфрама W₂C и WC. Содержание углерода в фазе WC составило порядка 6.2–7.1 мас. % (W – 57 ат. %, C – 43 ат. %), в фазе W₂C углерод достигал 3.4 мас. % (W – 72 ат. %, C – 28 ат. %). Выявлено, что в нанокристаллическом порошке (WC–W₂C) содержание восстановленного вольфрама достигает порядка 7.5 мас. %. Превышение количества в ат. % вольфрама в фазах WC и W₂C свидетельствует о наличии свободных атомов вольфрама.

На рис. 8 представлена спектрограмма нанокристаллического порошка карбида вольфрама, полученного методом плазмохимического синтеза. Чистота синтезированного нанокристаллического порошка WC–W₂C–W составила 99.2 мас. %.



Рис. 7. Рентгенограмма нанокристаллического порошка W–C, полученного методом плазмохимического синтеза из шеелитового концентрата.



Рис. 8. Спектрограмма нанокристаллического порошка W–C полученного методом плазмохимического синтеза из шеелитового концентрата.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показали наличие следующих кристаллографических модификаций (рис. 9):

1) α -WC с гексагональной решеткой, имеющей периоды a = 0.2906 нм, c = 0.2839 нм, пространственная группа *P*6*m*2;



Рис. 9. СЭМ изображение карбида вольфрама WC–W₂C: *a* – масштаб частиц – 2 мкм; *б*, *в* – электронная дифрактограмма кристаллической решетки скола.

2) β-WC с кубической гранецентрированной решеткой (с периодом a = 0.4220 нм), пространственная группа *Fm3m*, а также карбид дивольфрама W₂C, кристаллы которого образуют гексагональную сингонию с параметрами ячейки: a = 0.29948 нм, c = 0.47262 нм, Z = 1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

— получение карбидов вольфрама WC–W₂C из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов производилось в одну стадию методом плазмохимического синтеза в диапазоне удельной мощности $g > 10^4-10^5$ Вт/см², при температуре плазмы от 3000–9000 К. Полученный нанокристаллический порошок состоит на 92.5–97.6 мас. % из карбидов WC–W₂C, и на 2.4–7.5 мас. % из восстановленного вольфрама. Общая чистота синтезированного нанокристаллического порошка W–C составила 99.2 мас. %;

 предварительная механоактивация компонентов смеси концентрата и графита позволяет существенно повысить интенсивность плазмохимического синтеза карбидов вольфрама WC–W₂C, независимо от доли графита и основного оксида металла в шихте;

– процесс получения нанокристаллического порошка W–C включал в себя стадию дробления, растворения карбидов кальция водой, магнитный метод извлечения интерметаллидов.

В целом, полученные результаты исследований показывают перспективность метода плазмохимического синтеза карбидов вольфрама из вольфрамсодержащих минеральных концентратов. Результаты работы, в перспективе, позволяют уйти от гидрометаллургических и химических способов переработки сырья и энергозатратных длительных способов получения карбидов вольфрама.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: ФИЗМАЛИТ, 2010.
- Верхотуров А.Д., Гордиенко П.С., Достовалов В.А., Коневцов ЈІ.А., Панин Е.С., Достовалов Д.В. Высокоэнергетическое локальное воздействие на вольфрам-содержащие материалы и металлы (к 100-летию со дня рождения Б.Р. Лазаренко): монография. Дальневост. федерал. ун-т. Владивосток: Изд-во Дальневост. федерал. ун-та, 2012.
- 3. Бутуханов В.Л., Верхотуров А.Д, Ершова Т.Б. Физико-химические основы углетермического восстановления природных материалов вольфрама // Химическая технология. 2001. № 6. С.25–30.
- Верхотуров А.Д. Некоторые методологические подходы к устойчивому развитию ресурсодобывающих регионов // Проблемы комплексного освоения георесурсов. Хабаровск: ИГД ДВО РАН. 2011. С. 81–92.
- Кушхов Х.Б., Карданов А.Л., Адамокова М.Н. Электрохимический синтез двойных карбидов молибдена и вольфрама (Mo,W)₂C из вольфраматно-молибдатно-карбонатных расплавов // Расплавы. 2012. № 4. С. 65–73.
- Галевский Г.В., Киселева Т.В., Руднева В.В. Исследование плазменного синтеза тугоплавких соединений методом планируемого эксперимента: метод. указ. Новокузнецк: СибГИУ, 2010.
- Бельский С.С. Переработка шеелитового концентрата с получением триоксида вольфрама // Вестник ИрГТУ. 2015. 107. № 12. С. 204–208.
- 8. Александровский С.В., Ли Д.В., Сизяков В.М. Получение нанопорошков карбида титана магнийтермическим восстановлением смеси хлоридов // Известия вузов. Цветная металлургия. 2004. № 5. С.60–65.
- Курлов, А.С., Гусев А.И. Физика и химия карбидов вольфрама: монография М.: ФИЗМАЛИТ. 2013.

PLASMA-CHEMICAL TUNGSTEN CARBIDES SYNTHESIS FROM MULTICOMPONENT OXIDE-CONTAINING CONCENTRATES

D. I. Balakhonov¹, I. A. Makarov¹

¹Far Eastern State Transport University, Khabarovsk, Russia

This paper presents the results of research on plasma-chemical tungsten carbides synthesis from multicomponent oxide-containing concentrates. Under this research we analyze the existing technologies of high-temperature concentrated energy flows exposure to mineral raw materials. The procedures of extractive metallurgy in mineral ores processing have been investigated. In our research we have considered the experimental dependences of tungsten carbides synthesis on the following factors: the plasma flow temperature T_p , the exposure time τ , the mixture fraction size, the mechanical activation degree, the amount of graphite added and the concentrate types. We have carried out the comparative analysis of the tungsten carbides production from scheelite concentrate and calcium tungstate on proportion of the contained tungsten trioxide WO₃ under the same synthesis conditions. The results of spectral and scanning electron microscopy of products of plasma-chemical synthesis and nanocrystalline tungsten carbide powder have been examined. The perspective of the method of plasma-chemical tungsten carbides synthesis from multicomponent oxide-containing concentrates has been regarded.

Keywords: scheelite concentrate, calcium tungstate, high-density energy, plasma, tungsten, tungsten carbide, plasma chemical synthesis

REFERENCES

- 1. Tumanov U.N. Plazmennye, vysokochastotnye, mikrovolnovye i lazernye tekhnologii v himikometallurgicheskih processah [Plasma, high-tech, microwave and laser technologies in chemical and metallurgical processes] M.: FIZMALIT. 2010. (In Russian).
- Verhoturov A.D., Gordienko P.S., Dostovalov V.A., Konevcov L.A., Panin E.S., Dostovalov D.V. Vysokoenergeticheskoe lokal'noe vozdejstvie na vol'fram-soderzhashchie materialy i metally (k 100-letiyu so dnya rozhdeniya B.R. Lazarenko): monografiya [High-tech local impact on tungsten-containing materials and metals: monograph]. Dal'nevost. federal. un-t. Vladivostok: Izd-vo Dal'nevost. federal. un-ta. 2012. (In Russian).
- 3. Butuhanov V.L., Verhoturov A.D., Ershova T.B. Fiziko-himicheskie osnovy ugletermicheskogo vosstanovleniya prirodnyh materialov vol'frama [Physico-chemical basis of carbon thermal recovery of natural tungsten materials] // Himicheskaya tekhnologiya. 2001. № 6. P.25–30. (In Russian).
- Verhoturov A.D. Nekotorye metodologicheskie podhody k ustojchivomu razvitiyu resursodobyvayushchih regionov [Some methodological approaches to sustainable development of resource-producing regions] // Problemy kompleksnogo osvoeniya georesursov. Habarovsk: IGD DVO RAN. 2011. P. 81–92. (In Russian).
- 5. Kushkhov H.B., Kardanov A.L., Adamokova M.N. Elektrohimicheskij sintez dvojnyh karbidov molibdena i vol'frama (Mo, W)₂C iz vol'framatno-molibdatno-karbonatnyh rasplavov [Electrochemical synthesis of double carbides of molybdenum and tungsten (Mo, W)₂C from tungstatemolybdate-carbonate melts] // Rasplavy. 2012. № 4. P. 65–73.
- Galevskij G.V., Kiseleva T.V., Rudneva V.V. Issledovanie plazmennogo sinteza tugoplavkih soedinenij metodom planiruemogo eksperimenta: metod. ukaz. [Research of plasma synthesis of refractory compounds by the planned experiment]. Novokuzneck: SibGIU, 2010. (In Russian).
- 7. Bel'skij S.S. Pererabotka sheelitovogo koncentrata s polucheniem trioksida vol'frama [Processing scheelite concentrate to produce tungsten trioxide] // Vestnik IrGTU. 2015. **107**. № 12. P. 204–208. (In Russian).
- Aleksandrovskij S.V., Li D.V., Sizyakov V.M. Poluchenie nanoporoshkov karbida titana magnijtermicheskim vosstanovleniem smesi hloridov [Preparation of titanium carbide nanopowders by magnesium thermal reduction of a mixture of chlorides] // Izvestiya vuzov. Cvetnaya metallurgiya. 2004. № 5. P. 60–65. (In Russian).
- 9. Kurlov A.S., Gusev A.I. Fizika i himiya karbidov vol'frama: monografiya [Physics and chemistry of tungsten carbides: monograph]. M.: FIZMALIT, 2013. (In Russian).

УДК 544.77

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭНЕРГООБМЕНА ДЛЯ ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ МЕДИ В СРЕДЕ ИНЕРТНОГО ГАЗА

© 2020 г. А. Е. Коренченко^{*a*, *b*}, Б. Р. Гельчинский^{*b*}, А. Г. Воронцов^{*c*}, *, А. А. Жукова^{*a*}

^а Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва, Россия ^bИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^cЮжно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск, Россия *e-mail: vorontsovag@susu.ru

> Поступила в редакцию 01.11.2019 г. После доработки 15.11.2019 г. Принята к публикации 02.12.2019 г.

В рамках статистического анализа результатов молекулярно-динамических расчетов газофазной "самосборки" нанокластеров при конденсации паров металла выявлены закономерности передачи энергии между кластерами и атомами инертного газа. Предложена модель, основанная на усредненных молекулярно-динамических данных о взаимодействиях между малыми кластерами и атомами аргона, позволяющая определять параметры теплообмена между кластерами и окружающей средой на начальной стадии конденсации. Численно определены параметры, позволяющие перенести информацию из молекулярной динамики в макроскопическую модель конденсации. Результаты могут быть использованы при описании нуклеации для прогнозирования распределения наночастиц по размерам в промышленном производстве металлических нанопорошков.

Ключевые слова: моделирование, конденсация, металлические кластеры, энергообмен **DOI**: 10.31857/S0235010620020085

1. ВВЕДЕНИЕ

Наночастицы металлов находят широкое применение в промышленности, в медицине, в быту [1], поэтому проблема оптимизации технологических процессов для получения наночастиц с заданными размерами и свойствами сейчас актуальна. Одним их методов получения химически чистых ультрадисперсных порошков является "самосборка" металлических наночастиц из пара в среде инертного газа [2–5]. При этом энергия, необходимая для испарения материала, может подводиться традиционными нагревательными элементами [2], лазерным излучением [3, 4] или передаваться при электрическом взрыве проводников [5].

Перспективным направлением оптимизации производственных процессов является создание "цифровых двойников" — математических моделей, описывающих протекание всех процессов в производственной установке с целью изучить влияние различных управляющих воздействий на окончательный результат. Такая модель позволит задавать условия, необходимые для получения наперед заданного распределения наночастиц по размерам, однако для ее создания необходимо решение целого ряда научных и технических задач.

Существует большое число работ, предлагающих решение отдельных задач, возникающих при конденсации металлического пара. Ряд работ направлен на уточнение микроскопических моделей роста кластеров. Например в работах [6, 7] проведен анализ результата столкновений и вероятности присоединения атома металла к кластерам Au, Mg и Cu, в работе [8] выполнен анализ одиночных актов взаимодействия атомов аргона и кластеров железа, найден коэффициент термической аккомодации, т.е. интенсивность отвода энергии от кластеров, в [9] изучена форма частиц меди, получающихся при коагуляции кластеров, в [10] систематизированы аналитические модели роста кластеров и т.д. Другое направление исследований связано с решением задач тепломассопереноса. В работе [11] рассмотрено изменение концентрационных и температурных полей при протекании конценсации, в работах [12, 13] предложены модели столкновений и переноса для двухфазной среды, в [14] опробована методика решения уравнений переноса для парогазовой смеси с учетом протекания конденсации и т.д.

Не смотря на большое количество работ, описание всего комплекса процессов в рамках единого подхода еще не найдено. На наш взгляд, возможным решением является построение многомасштабной численной модели, в которой данные переносятся между различными уровнями моделирования. Такой подход был предложен в [14] и последовательно реализуется в работах [7, 15–17]. В [15] рассмотрены процессы столкновения и найдены сечения рассеяния кластеров разного размера, в [16, 7] описаны процесс появления устойчивых димеров и кластеров большего размера, в [17] построена модель обмена энергией при столкновении атома металла и кластеров. Цель настоящей работы – построение численной модели охлаждения кластеров меди при столкновении с атомами аргона, позволяющей описать процессы энергообмена, происходящие в паро-газовой смеси.

2. ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛИ СТОЛКНОВЕНИЙ КЛАСТЕРОВ МЕТАЛЛА И АРГОНА

2.1. Схема МД эксперимента

Исследование формирования наночастиц проводилось методом молекулярной динамики (МД) в пакете LAMMPS [18]. Система состояла из атомов буферного газа (Ar) и атомов меди. Взаимодействие атомов меди описывалось потенциалами погруженного атома (EAM) [19]. ЕАМ потенциал меди хорошо описывает энергию и длину связи двухатомной молекулы Cu₂, погрешности составляют ~15% для энергии и ~5% для межатомного расстояния [20], поэтому можно ожидать, что он также приемлемо описывает малые кластеры меди. Детали расчетов, связанные с особенностями потенциалов взаимодействия, шагом по времени, геометрией ячейки и выбором величины межатомного расстояния Δ , на котором атомы рассматриваются как принадлежащие одному кластеру, обсуждаются в [15–17].

Температура аргона выбиралась в интервале $300 \le T_{Ar} \le 1500$ К, размеры ячейки подбирались так, чтобы плотность пара металла находилась в диапазоне $0.1 \text{ кг/m}^3 \le \rho \le 0.3 \text{ кг/m}^3$. Термостатирование системы происходило только для атомов инертного газа. В начальный момент времени температура аргона и атомарного металлического пара были одинаковы, атомы имели равномерное распределение по пространству и максвелловское – по скоростям. Эволюция атомной системы рассматривалась в течение времен порядка 500 нс с шагом, равным 3 фс. В процессе моделирования выделялась информация о столкновениях кластеров с атомами аргона, которая позволила получить данные для последующей статистической обработки. При взаимодействии кластеров с атомами аргона в первую очередь анализировались соотношение между составляющими полной энергии до и после взаимодействия, причем рассмотрение проводилось как в лабораторной системе отсчета (ЛСО), так и в системе центра масс кластера (Ц-системе).

Статистический анализ результатов МД-моделирования позволил выявить, что металлические кластеры существуют в определенном диапазоне внутренних энергии, зависящем от числа атомов, например, возможные значения энергии димеров меди Сu₂ составляют ($-1.2 \Rightarrow B/at.; 0.4 \Rightarrow B/at.$), тримеров Cu₃ – ($-1.6 \Rightarrow B/at.; -0.5 \Rightarrow B/at.$), 7-ми атомных кластеров ($-2.0 \Rightarrow B/at.; -1.2 \Rightarrow B/at.$) и т.д. [7]. На нижней границе диапазона располагаются стабильные кластеры, столкновения которых с атомом аргона приводят только к внесению энергии в кластер, на верхней границе диапазона – место "перегретых" кластеров, которые могут расти, присоединяя атомы, а могут распасться на меньшие кластеры, это зависит от того, насколько интенсивно от них отводится избыточная энергия.

2.2. Основные параметры модели

Так как инертный газ не образует химического соединения с атомами металла, то взаимодействие кластер—атом аргона происходят по схеме:

$$M_k + \operatorname{Ar} \to M'_k + \operatorname{Ar'}.$$
 (1)

Здесь M_k — кластер, содержащий k атомов металла, штрихи означают, что и атом, и кластер могут изменить свое энергетическое состояние при столкновении. Реакция (1) показывает, что единственным результатом столкновений аргона с кластером является обмен энергией между ними. Этот механизм является основным для диссипации энергии, накопленной в кластерах, а эффективность теплоотвода, в свою очередь, является одним из ключевых параметров, определяющих скорость роста кластеров.

Статистическая модель столкновений должна описывать только самые общие закономерности, которые оказывают влияние на макроскопические свойства рассматриваемой системы. Исходя из этого, делалось предположение о случайном характере столкновений в реакции (1), что позволяет считать, что:

1) направление скоростей центра масс кластера и атома аргона непосредственно перед взаимодействием — независимы, т.е. угол ϕ между скоростями в лабораторной системе отсчета распределен в интервале [0, π] с вероятностью

$$P(\varphi, \varphi + d\varphi) = \frac{\sin \varphi}{2} d\varphi, \qquad (2)$$

2) прицельный параметр столкновения *b* распределен случайно, т.е. вероятность того, что *b* заключен в интервале (b, b + db), составляет

$$P(b, b+db) = 2b \cdot db/R^2, \quad b \le R,$$
(3)

где R — эффективный радиус сечения взаимодействия кластера и атома аргона [15]. Под прицельным параметром понимается расстояния между параллельными прямыми, одна из которых проходит через центр масс атома аргона и содержит вектор его скорости, а другая проходит через центр масс кластера.

Исход отдельного столкновения (1) может зависеть от множества факторов: распределения энергии внутри кластера, формы кластера, влияния окружающих частиц, и т.д., однако при макроскопическом описании процессов эти факторы должны быть усреднены и оставлены только макроскопически значимые параметры. В нашем случае анализ эволюции системы проводился на основе законов сохранения, поэтому состояние компонентов системы описывалось следующими величинами (здесь и далее величины, отмеченные верхним индексом, вычислены в лабораторной системе отсчета (ЛСО), величины без индекса вычислены в системе центра масс кластера (Ц-системе)):

1) кинетической энергией поступательного движения k-атомного кластера в лабораторной системе отсчета $T^{\text{лсо}}$;

2) внутренней энергией *k*-атомного кластера – ε , которая представляет собой сумму кинетической и потенциальной энергии всех атомов кластера, вычисленную в системе центра масс кластера и поделенную на количество атомов, так что полная энергия кластера в ЛСО равна $T^{\text{ЛСО}} + k\varepsilon$;

3) одиночные атомы металла и аргона характеризуются только их кинетической энергией: T_1 и T_{Ar} соответственно. Возможным изменением состояния атома – возбуждением электронных уровней или ионизацией – пренебрегается.

2.3. Описание энергообмена

Взаимодействия (1) рассмотрены в Ц-системе, где центр масс кластера покоится, поэтому $T^{\text{ЛCO}} = 0$, а атом аргона налетает на него с кинетической энергией T_{Ar} и прицельным параметром *b*. Для количественного описания энергообмена в столкновени-

ях (1) необходимо определить значения величин ε' , T', T'_{Ar} после взаимодействия (штрихами помечены величины, приобретенные компонентами смеси после столкновения). Параметром, представляющим особый интерес, является энергия, которая пе-

редается атомам аргона от кластеров металла при взаимодействиях, т.е. $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar}$. Отметим, что при конденсации кластеры являются "перегретыми" и предпочтительным является процесс передачи энергии от кластера к атому аргона. Однако в столкновении атома аргона и металлического кластера при любом наборе значений исход-

ных переменных b, ε и T_{Ar} наблюдаются как случаи, когда атом аргона забирает энер-

гию у кластера, т.е. $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar} > 0$, так и когда атом вносит ее в кластер, т.е. $\Delta T < 0$. Анализ, проведенный ниже, показал, что зависимости $\Delta T(k, \varepsilon, b, T_{Ar})$ имеют разный вид для положительных и отрицательных значений ΔT . Поэтому данные для положительных $\Delta T_+(k, \varepsilon, b, T_{Ar})$ и отрицательных $\Delta T_-(k, \varepsilon, b, T_{Ar})$ значений $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar}$ анализировалась отдельно. Исходя из этого, появляется необходимость определить в единичном акте столкновения атома и кластера вероятность появления положительной разницы энергии $P_{\Delta T} > 0(k, \varepsilon, b, T_{Ar})$. По-видимому, разные зависимости ΔT при разном направлении передачи энергии определяются индивидуальными особенностями столкновений для этих ситуаций, однако детальный анализ причин такого поведения не проводился.

3. ВЕРОЯТНОСТЬ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ОТ КЛАСТЕРА К АТОМУ АРГОНА

3.1. Зависимость $P_{\Lambda T > 0}(k, T_{Ar})$ энергии атома аргона

Средние вероятности того, что атом аргона при разлете заберет часть энергии у металлического кластера, показаны на рис. 1 в зависимости от начальной кинетической энергии атома аргона. При построении графика проводилось усреднение по всем возможным значениям внутренней энергии кластера и значениям прицельного параметра. Интервалы ошибок, показанные на рисунке, соответствуют разбросу усредненных данных.

Как видно из рис. 1, вероятность уменьшается с увеличением кинетической энергии атома, т.е., ожидаемо, эффективно отводят энергию только "медленные" атомы. Вероятности, соответствующие энергии атома аргона, большей 0.3 эВ, имеют бо́льшие погрешности, т.к. атомы с такими кинетическими энергиями соответствуют "хвосту" распределения Максвелла, где выборка имеет меньший объем. Отметим также, что при одной и той же кинетической энергии атома Аг, вероятность "охлаждения" тем больше, чем крупнее кластер, причем, если разность вероятностей для кластеров, содержащих 2 и 3 атомов велика и составляет более 60%, то для кластеров, содержащих 11 и 21 атомов не превышает 5%. Это позволяет ожидать, что для "крупных" (k > 20) кластеров кривая $P(T_{\rm Ar})$ будет универсальной. Таким образом, вероятность отвода энергии от малых металлических кластеров при взаимодействии с атомом аргона является величиной тем большей, чем крупнее кластер и убывает с увеличением кинетической энергии атома.



Рис. 1. Зависимость вероятности отвода энергии от кластера при взаимодействии с атомом аргона от кинетической энергии атома в Ц-системе для кластеров меди различных размеров. \Box – димеры; \odot – 3-атомные; Δ – 11-атомные; ∇ – 21-атомные кластеры.

3.2. Зависимость $P_{\Lambda T \geq 0}(k, b)$ от прицельного параметра

Вероятность отвода энергии от кластера в реакции (1) зависит также от значения прицельного параметра. На рис. 2 показаны зависимости указанной вероятности от прицельного расстояния для различных значений кинетической энергии атома аргона для димеров и 11-ти атомных кластеров. Прицельный параметр выражен в долях от радиуса кластера R, определенных в [15] для кластеров разного размера. Интервалы ошибок соответствуют границе разброса данных, полученных при усреднении по остальным параметрам. Они оказываются велики для кластеров, что связано с большим влиянием на результат усреднения параметров, которые не учитываются. Сильный разброс данных здесь и в дальнейшем, показывает, что представленная зависимость не может быть сведена к функции одного переменного. Для малого кластера общая закономерность очевидна и заключается в том, что чем больше прицельное расстояние, тем выше вероятность отвода энергии от кластера, тогда как попадание в "центр" кластера чаще приводит к внесению энергии в кластер.

На графиках для димеров выделяется деталь: при значениях прицельного параметра, близких к величине радиуса кластера (b/R = 1), вероятность отвода энергии при столкновении падает, на графиках, полученных для кластеров других размеров, такой особенности нет. Вероятность отвода энергии для кластеров, содержащих 3 и более атомов меди, монотонно увеличивается с увеличением прицельного параметра, причем кривые $P_{\Delta T > 0}(k, b)$, полученные для различных значений энергии атома аргона, сближаются между собой.

3.3. Зависимость $P_{\Delta T \ge 0}(k, \varepsilon)$ от внутренней энергии кластера

Графики зависимостей вероятности отвода энергии от кластера от его внутренней энергии изображены на рис. 3. Вероятности показаны для различных значений прицельных параметров для димеров (рис. 3a) и 11-атомных кластеров меди (рис. 3b). По кинетической энергии атома аргона проводится усреднение. Как отмечалось в п. 1.2, кластеры характеризуются определенным интервалом внутренней энергии, в котором они могут существовать. Так, например, нижняя граница энергетического интервала существования димеров меди равна -1.2 эВ и соответствует значению энергии связи



Рис. 2. Зависимость вероятности отвода энергии при взаимодействии с атомом аргона от прицельного параметра *b/R* для кластеров меди (k = 2 и k = 11) для различной кинетической энергии атома аргона. □ – $0 \le T_{Ar} \le 0.1$ эB; $\bigcirc -0.1$ эB $\le T_{Ar} \le 0.2$ эB; △ - 0.2 эB $\le T_{Ar} \le 0.3$ эB; $\heartsuit -0.3$ зB $\le T_{Ar} \le 0.4$ эB.

двухатомной молекулы Cu₂. Верхняя граница не может быть определена точно, т.к. соответствует короткоживущим соединениям двух атомов с большим возможным разбросом энергии. Как видно из рис. За, вероятность передачи энергии от стабильных димеров меди близка к 0 и возрастает с увеличением внутренней энергии. Все данные характеризуются большим разбросом (>100%), что показывает влияние параметров по которым проводилось усреднение, на *P*. Для 11-атомных кластеров вероятности отвода энергии от кластера ведет себя аналогично и возрастает от 0 на левой границе интервала энергии до ~0.5 на правой.

Таким образом, вероятность отвода энергии от кластеров меди $P_{\Delta T > 0}(k, \varepsilon, T_{Ar}, b)$ зависит одновременно от всех предложенных в модели параметров: внутренней энергии кластера, кинетической энергии атома аргона и прицельного параметра, и невозможно исключить какой либо из них.

4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ ПЕРЕДАЧИ ЭНЕРГИИ ΔT

Разделение на отрицательные и положительные приращения энергии атома аргона в столкновении с металлическими кластерами имеет смысл, т. к. при анализе выяснилось, что они реализуются разными механизмами и описываются различными законами. Определим величины энергий $\Delta T_{-}(k, \varepsilon, T_{\rm Ar}, b)$, подводимой к кластеру ($\Delta T < 0$), и $\Delta T_{+}(k, \varepsilon, T_{\rm Ar}, b)$, отводимой от кластера ($\Delta T > 0$), в зависимости от количества атомов



Рис. 3. Зависимость вероятности того, что атом аргона при разлете заберет часть энергии у димера (*a*) и у 11-атомного кластера меди (*б*) от внутренней энергии кластера для различных значений прицельного параметра. $\blacksquare - b = 0.2R; \bullet - b = 0.6R; \blacktriangle - b = 0.8R; \lor - b = R.$

в кластере k, величины внутренней энергии кластера ε , кинетической энергии атома аргона в Ц-системе T_{Ar} и прицельного параметра взаимодействия b.

4.1. Определение величины вносимой в кластер энергии $\Delta T_{-}(k, \varepsilon, T_{Ap}, b)$

На рис. 4 показаны зависимости средней энергии, перешедшей от атома аргона к кластеру меди при столкновении (1), от внутренней энергии кластеров меди для различных значений кинетической энергии атома аргона. Данные на рис. 4 усреднены по значениям прицельного параметра. Разброс данных в каждой точке достигает 70% (на рис. не показаны).

Как видно из рис. 4, зависимости представляют собой прямые, параллельные оси абсцисс, для кластеров всех рассмотренных размеров. Можно считать это указанием на то, что величина энергии, передаваемой от атома аргона кластеру, не зависит от



Puc. 4. Зависимость средней энергии, переданной атомом аргона кластерам меди, (k = 2 i k = 11) от внутренней энергии кластера при различных значениях кинетической энергии атома. $0 \le T_{\text{Ar}} < 0.1 \ \Im \text{B}; \bullet - 0.1 \ \Im \text{B} \le T_{\text{Ar}} < 0.2 \ \Im \text{B} \le T_{\text{Ar}} < 0.3 \ \Im \text{B}; \bullet - 0.3 \ \Im \text{B} \le T_{\text{Ar}} < 0.4 \ \Im \text{B}.$

внутренней энергии кластера. Предположительно, это происходит потому, что при передаче энергии кластеру, атом аргона взаимодействует не со всей совокупностью атомов металла, а лишь с одним из них, при этом направления и величины скоростей взаимодействующей пары атом аргона — атом металла могут быть распределены в широких пределах, поэтому зависимость от внутренней энергии кластера теряется. Второй вывод очевиден: атом аргона отдает кластеру, в среднем, тем больше энергии, чем больше его кинетическая энергия.

Зависимость средней переданной кластеру при взаимодействии (1) энергии ΔT от значения прицельного параметра показана на рис. 5. Кривые получены при различных значениях кинетической энергии атома. Разброс данных в каждой точке составляет \approx 70% (на рис. не показаны). Как видно из рис. 5, величина средней отданной кластеру энергии тем больше по абсолютной величине, чем меньше прицельный параметр и больше кинетическая энергия атома аргона.

Таким образом, в реакции (1) возможны исходы, когда атом аргона передает металлическому кластеру часть ΔT своей кинетической энергии. Эта энергия, в среднем, не зависит от внутренней энергии кластера, т.е. имеет вид $\Delta T_{-}(k, T_{\rm Ar}, b)$. Она приближается к 0 при увеличении прицельного параметра и увеличивается (по абсолютной величине) при увеличении кинетической энергии атома аргона.

4.2. Определение значений отводимой от кластера энергии $\Delta T_+(k, \epsilon, T_{Ap}, b)$

Если $\Delta T > 0$, то часть энергии кластера уносится атомом аргона, и это случай, когда аргон выполняет свою функцию — отводит избыток энергии от "перегретых" кластеров. На рис. 6 показаны зависимости энергии ΔT_+ от значения внутренней энергии ϵ



Рис. 5. Зависимость величины средней энергии, переданной кластерам меди (k = 2 и k = 11), от прицельного параметра взаимодействия для различных значений кинетической энергии атома аргона в Ц-системе. Прицельный параметр отложен в долях от радиусов кластеров R. $\bullet - 0 \le T_{Ar} < 0.1$ эB; $\bullet - 0.1$ эB $\le T_{Ar} < 0.2$ эB; $\bullet - 0.2$ эB $\le T_{Ar} < 0.3$ эB; $\bullet - 0.3$ зB $\le T_{Ar} < 0.4$ зB.

для кластеров, содержащих 2 и 11 атомов. Кривые, показанные пустыми символами, построены для различных значений кинетической энергии атома аргона, закрашенные круги показывают среднее значение. Как видно из рисунка, средняя отведенная энергия ΔT_+ стремится к 0 для минимально возможных значений ε , так как от равновесного кластера энергия отводиться не может. Вблизи минимально возможных значений ε (левый участок графика), данные для ΔT_+ демонстрируют слабую зависимость от других параметров ($T_{\rm Ar}$, b) на что указывает малый разброс данных для каждой точки в этой области графика. Левый участок каждого графика был аппроксимирован линейной зависимостью, и выяснилось, что угловые коэффициенты этих зависимостей, полученные для кластеров, содержащих различное количество атомов, мало отличаются. Например, для димера меди угловой коэффициент равен 0.097, для 11-ти атомного кластера – 0.099. Правые части зависимостей получены для сильно "перегретых" кластеров и, как можно судить из графиков, статистическому анализу не поддаются из-за малости выборки.

Таким образом, можно заключить, что средняя отведенная энергия слабо зависит от кинетической энергии атома аргона, а ее зависимость от внутренней энергии можно определить как приблизительно линейную, причем угловой коэффициент равен ~0.1 и не зависит от количества атомов в кластере. Свободный член этой линейной за-



Рис. 6. Зависимости энергии, отведенной от кластеров меди (k = 2 и k = 11), от внутренней энергии кластера для различных значений T_{Ar} . Прямые линии – аппроксимации начального участка линейной функцией. $\Box - 0 \le T_{Ar} < 0.1$ эВ; $\circ - 0.1$ эВ $\le T_{Ar} < 0.2$ эВ; $\Delta - 0.2$ эВ $\le T_{Ar} < 0.3$ эВ; $\nabla - 0.3$ эВ $\le T_{Ar} < 0.4$ эВ; \bullet – среднее; – – линейная аппроксимация.

висимости таков, чтобы ΔT обращалось в нуль для равновесных кластеров, то есть на левой границе энергетического интервала, на котором существует кластер.

На рис. 7 показаны зависимости средней энергии, переданной атому аргона от кластера при взаимодействии (1), от значения прицельного параметра столкновения. Зависимости показаны для димеров меди при различных значениях внутренней энергии и усреднены по значениям кинетической энергии атома аргона. Разброс данных для каждой точки достигает 60% (на графиках не показаны). Можно отметить, что величина средней отведенной энергии слабо зависит от прицельного параметра. На это указывает факт, что для фиксированной внутренней энергии кластера графики усредненной энергии представляют собой линии, параллельные оси абсцисс. Гладкий спад значений ΔT до нуля при возрастании прицельного расстояния, связанный с тем, что атомы аргона, пролетающие на большем, чем радиус кластера, расстоянии, с кластером не взаимодействуют.

Таким образом, величина средней отводимой атомом аргона от металлического кластера энергии определяется внутренней энергией кластера и слабо зависит от значения кинетической энергии атома аргона и прицельного параметра взаимодействия, т.е. зависимость имеет вид: $\Delta T_+(k, \varepsilon)$. Предположительная причина этого явления заключается в том, что в ситуации, когда имеет место отвод энергии от кластера, атом аргона взаимодействует с кластером, как с единым цельным объектом и, находясь внутри кластера, обменивается энергией с несколькими атомами кластера.



Рис. 7. Зависимость энергии, отведенной от кластера меди (k = 2 и k = 11) атомом аргона, от прицельного параметра взаимодействия при различных значениях внутренней энергии кластера.

4.3. Статистическая модель передачи энергии

Данные, полученные в разделах 3.1–3.3, 4.1 и 4.3, были сохранены в массивах. Для этого произведена дискретизация параметров: $n = [\epsilon/\delta]$ – значение внутренней энергии кластера, $m = [T_{Ar}/\delta]$ – значение кинетической энергии атома аргона в Ц-системе и $l = [b/\delta_b]$ – прицельный параметр столкновения. Получены массивы P(k, n, m, l) – вероятности отвода тепла при взаимодействии, $\Delta T_{-}(k, m, l)$ – среднее значение переданной кластеру энергии выбран равным $\delta = 0.01$ эВ, шаг по прицельному параметру $\delta_b = R_1/10 \approx 0.495$ Å, R_1 – радиус атома меди [15].

Оперируя собранными в массивах P(k, n, m, l), $\Delta T_{-}(k, m, l)$, $\Delta T_{+}(k, n)$ данными, можно описать как среднюю энергию, отведенную от кластеров атомами аргона, так и количество энергии, внесенной ими в кластеры для некоторого интервала времени. В макроскопической модели кластер характеризуется количеством атомов k, значением внутренней энергии $n = [\varepsilon/\delta]$ и энергией перемещения в ЛСО $p = [T^{\text{ЛСО}}/\delta]$, однозначно связанной со скоростью центра масс кластера. Атом аргона характеризуется значением кинетической энергии в ЛСО $q = [T^{\text{ЛСО}}/\delta]$, а взаимодействие атом–кластер – прицельным параметром, распределенным, согласно (2) и углом между скоростями кластера и атома в ЛСО, распределенным по (3).

Зная эти величины, получим, что энергия, отведенная от кластера за единичный промежуток времени, находится по следующему алгоритму:

1) Из известных концентраций кластеров, обладающих определенным значением энергии и скорости, C(k, n, p) и концентрации атомов аргона с заданным значением энергии $C_{Ar}(q)$ вычисляется количество столкновений кластер—атом за единичный промежуток времени $Z(k, n, p, q) = \sigma v C(k, n, p) C_{Ar}(q)$, где $\sigma = \pi (R_k + R_{Ar})^2$ – сечение взаимодействия, R_k – радиус кластера [15], $R_{Ar} = 3$ Å – радиус атома аргона,

 $v = \sqrt{\left(V_k^{\text{ЛCO}}\right)^2 + \left(V_{\text{Ar}}^{\text{ЛCO}}\right)^2}$ – средняя относительная скорость, которая вычисляется через соответствующие энергии.

2) Подразумевая известным угол ϕ между скоростями кластера и атома аргона и значения скоростей в ЛСО, вычисляется кинетическая энергия аргона T_{Ar} в Ц-системе и $m = [T_{Ar}/\delta]$.

3) Средняя энергия, отведенная от кластеров за единичный промежуток времени, в расчете на единицу объема вычисляется как

$$Q_+ = \sum_{\varphi} \sum_{k,n,p,q,m,l} \left(Z(k,n,p,q) \frac{2\pi l \delta_b^2}{R_k^2} P(k,n,m,l) \Delta T_+(k,n) \frac{\sin \varphi}{2} \delta_{\varphi} \right).$$

Аналогично вычисляется энергия, переданная кластерам от атомов аргона при взаимодействии:

$$Q_{-} = \sum_{\varphi} \sum_{k,n,p,q,m,l} \left(Z(k,n,p,q) \frac{2\pi l \delta_b^2}{R_k^2} (1 - P(k,n,m,l)) \Delta T_{-}(k,m,l) \frac{\sin \varphi}{2} \delta_{\varphi} \right).$$

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе данных МД-моделирования проведен анализ обмена энергией во взаимодействиях кластеров разного размера с атомами аргона и получены следующие результаты.

1. Предложено математическое описание взаимодействия между атомом аргона и металлическим кластером, пригодное для использования в макроскопической модели. В качестве параметров взаимодействия выбраны внутренняя энергия кластера, кинетическая энергия атома аргона в системе центра масс кластера и прицельный параметр (є, *T*_{Ar}, *b*).

2. Показано, что в результате столкновения между кластером и атомом аргона, среднее приращение кинетической энергии атома аргона $\Delta T = T'_{Ar} - T_{Ar}$ при столкновении объектов с одинаковыми характеристиками (k, ε , T_{Ar} , b) может быть как положительной так и отрицательной величиной. Предположительно, внесение энергии в кластер ($\Delta T < 0$) происходит, когда атом аргона взаимодействует только с одним атомом кластера, тогда как при отборе энергии ($\Delta T > 0$) атом аргона успевает обменяться энергией с несколькими атомами кластера. Знак ΔT , следовательно, определяется внутренней конфигурацией кластера и его ориентацией по отношению к налетающему атому аргона.

Получен массив вероятности исходов "энергия отводится от кластера ($\Delta T > 0$)" и "энергия вносится в кластер" в зависимости от значений параметров взаимодействия.

3. Получен массив значений приращения $\Delta T(k, \varepsilon, T_{Ar}, b)$ в обоих случаях. Обнаружено, что величина ΔT при ($\Delta T < 0$) зависит от кинетической энергии атома аргона и прицельного параметра взаимодействия, тогда как величина ΔT при ($\Delta T > 0$) определяется только его внутренней энергией.

4. Показана теоретическая возможность вычисления теплоты конденсации, исходя их макроскопических величин: концентраций кластеров и атомов аргона и функций распределения по кинетической и внутренней энергиям.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проекты 20-03-00527 А, 20-03-00370 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2007.
- Фришберг И.В., Кватер Л.И., Кузьмин Б.П., Грибовский С.В. Газофазный метод получения порошков. М.: Наука. 1978.
- 3. Иванов А.М., Хитрин А.В., Брюханов В.В. Получение наночастиц меди, латуни и серебра лазерной абляцией и исследование полученных структур оптическими методами // Естественные и технические науки. 2011. № 5. С. 26.
- 4. Локтионов Е.Ю., Овчинников А.В., Протасов Ю.С., Протасов Ю.Ю., Ситников Д.С. Газово-плазменные потоки при фемптосекундной лазерной абляции металлов в вакууме // Теплофизика высоких температур. 2014. **52**. № 1. С. 141.
- Домашенко В.В., Лернер М.И., Псахье С.Г. Синтез композиционных наночастиц металлов методом электрического взрыва проводников // Журн. структурной химии. 2004. 45. С. 112.
- 6. Yang H., Goudeli E., and Hogan C.J. Condensation and dissociation rates for gas phase metal clusters from molecular dynamics trajectory calculations // J. Chem. Phys. 2018. **148**. P. 164304.
- 7. Воронцов А.Г., Коренченко А.Е., Гельчинский Б.Р. Анализ стабильности малых металлических кластеров при конденсации паров металла // Теплофизика высоких температур. 2019. **57**. № 3. С. 404–407.
- Ленев Д.Ю., Норман Г.Э. Молекулярное моделирование термической аккомодации атомов аргона на кластерах атомов железа // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 4. С. 534–542.
- 9. Chepkasov I.V., Gafner Y.Y., and Gafner S.L. Synthesis of Cu nanoparticles by condensation from the gas phase // Phase Transitions. 2017. 90. № 6. P. 590–597.
- 10. Смирнов Б.М. Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе, // Успехи физических наук. 2011. Т. 181. № 7. С. 713–745.
- Фисенко С.П. Микроструктура поля пересыщения при гомогенной нуклеации в парогазовой смеси // Журн. технической физики. 2013. Т. 83. № 5. С. 35–40.
- 12. Вараксин А.Ю. Кластеризация частиц в турбулентных и вихревых двухфазных потоках // Теплофизика высоких температур. 2014. **52**. № 5. С. 777–789.
- Вараксин А.Ю. Столкновения частиц и капель в турбулентных двухфазных потоках // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 4. С. 588–608.
- Коренченко А.Е., Гельчинский Б.Р. Математическое моделирование процесса образования металлических наночастиц при конденсации паров расплавленного металла // Расплавы. 2011. № 1. С. 60–67.
- 15. Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Гельчинский Б.Р., Жукова А.А. Определение радиусов малых кластеров меди на основе моделирования процесса газофазной конденсации // Теплофизика высоких температур. 2019. 57. № 2. С. 304–307.
- Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. Statistical analysis of dimer formation in supersaturated metal vapor based on molecular dynamics simulation // Physica A. 2018. 496. P. 147–155.
- 17. Коренченко А.Е., Воронцов А.Г., Жукова А.А. Макроскопическая модель нуклеации при конденсации паров меди в среде инертного газа // Расплавы. 2019. № 6. С. 601–609.
- Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short–Range Molecular Dynamics // J. Computational Physics. 1995. 117. P. 1–19.
- Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. 1986. 33. P. 7983–7991.
- 20. Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms // Chem. Revs. 1986. 86. P. 1049-1109.

STATISTICAL MODEL OF ENERGY EXCHANGE FOR COPPER VAPOR CONDENSATION IN AN INERT GAS ATMOSPHERE

A. E. Korenchenko^{1, 2}, B. R. Gel'chinskii², A. G. Vorontsov³, A. A. Zhukova¹

¹Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow, Russia
²Institute of Metallurgy, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia
³South Ural State University (NRU), Chelyabinsk, Russia

We performed a statistical analysis of the result of MD simulation of gas-phase "self-assembly" nanoclusters during condensation of metal vapor. We focused on the energy transfer between small clusters and argon atoms, which allowed us to determine the heat transfer parameters between clusters and the environment at the initial stage of condensation. A numerical model based on averaged molecular dynamics data is proposed. The model makes it possible to transfer information from molecular dynamics simulation to a macroscopic model of condensation. The results can be used in the multiscale simulation of nucleation to predict the size distribution of nanoparticles in their industrial production.

Keywords: simulation, condensation, metal clusters, exchange of energy

REFERENCES

- Gusev A.I. Nanomaterialy, nanostruktury, nanotekhnologii [Nanomaterials, nanostructures, nanotechnologies] M.: Fizmatlit 2007. (In Russian).
- 2. Frishberg I.V., Kvater L.I., Kuzmin B.P., Gribovsky S.V. Gazofaznyy metod polucheniya poroshkov [Gas-phase method for producing powders] M.: Nauka 1978. (In Russian).
- 3. Ivanov A.M., Khitrin A.V., Bruchanov V.V. Polucheniye nanochastits medi, latuni i serebra lazernoy ablyatsiyey i issledovaniye poluchennykh struktur opticheskimi metodami [Obtaining nanoparticles of copper, brass and silver by laser ablation and the study of the obtained structures by optical methods] // Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2011. № 5. P. 26. (In Russian).
- Loktionov E.Yu., Ovchinnikov A.V., Protasov Yu.S., Protasov Yu.Yu., Sitnikov D. S. Gas-plasma flows under femtosecond laser ablation for metals in vacuum // High Temperature. 2014. 52. P. 132–134.
- Domashenko VV, Lerner M.I., Psahye S.G. Sintez kompozitsionnykh nanochastits metallov metodom elektricheskogo vzryva provodnikov [Synthesis of composite metal nanoparticles by the method of electric explosion of conductors] Zhurnal strukturnoy khimii. 2004. 45. P. 112. (In Russian).
- Yang H., Goudeli E., and Hogan C.J. Condensation and dissociation rates for gas phase metal clusters from molecular dynamics trajectory calculations // J. Chem. Phys. 2018. 148. P. 164304.
- Vorontsov A.G., Korenchenko A.E., Gelchinski B.R. Analysis of Stability of Small Metal Clusters during Metal Vapor Condensation // High Temperature. 2019. V. 57. P. 368–371.
- 8. Lenev D.Y. and Norman G.E. Molecular modeling of thermal accommodation of argon atoms on clusters of iron atoms // High Temperature. 2019. 57. № 4. P. 490–497.
- 9. Chepkasov I.V., Gafner Y.Y., and Gafner S.L. Synthesis of Cu nanoparticles by condensation from the gas phase // Phase Transitions. 2017. 90. № 6. P. 590–597.
- Smirnov B.M. Processes involving clusters and small particles in a buffer gas // Phys. Usp. 2011. 54. P. 691–721.
- 11. Fisenko S.P. Microstructure of the supersaturation field in homogeneous nucleation in a vapor-gas mixture // Technical Physics. The Russian J. Applied Physics. 2013. **58**. № 5. P. 658–663.
- Varaksin A.Y. Clusterization of particles in turbulent and vortex two-phase flows // High Temperature. 2014. 52. P. 752–769.
- Varaksin A.Y. Collision of Particles and Droplets in Turbulent Two-Phase Flows // High Temperature. 2019. 57. P. 555–572.
- 14. Korenchenko A.E., Gel'chinskii B.R. Mathematical simulation of the formation of metallic nanoparticles during the condensation of molten metal vapors // Russian metallurgy. 2011. № 8. P. 723–728.
- 15. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Zhukova A.A. Determination of small copper clusters based on simulation of the process of gas phase condensation // High Temperature. 2019. 57. № 2. P. 275–278.
- Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Gel'chinskii B.R., Sannikov G.P. Statistical analysis of dimer formation in supersaturated metal vapor based on molecular dynamics simulation // Physica A. 2018. 496. P. 147–155.
- 17. Korenchenko A.E., Vorontsov A.G., Zhukova A.A. Macroscopic model of copper vapor condensation in an inert gas atmosphere // Russian metallurgy. 2019. № 6. P. 601–609.
- Plimpton S. Fast Parallel Algorithms for Short–Range Molecular Dynamics // J. Computational Physics. 1995. 117. P. 1–19.
- Foiles S.M., Baskes M.I., Daw M.S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys // Phys. Rev. B. 1986. 33. P. 7983–7991.
- 20. Morse M.D. Clusters of transition-metal atoms // Chem. Revs. 1986. 86. P. 1049–1109.

УДК 538.9

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ СПЛАВОВ AI–12.2Si–0.2Fe ПРИ СВЕРХБЫСТРОЙ ЗАКАЛКЕ ИЗ РАСПЛАВА

© 2020 г. О. В. Гусакова^{*a*, *}, В. Г. Шепелевич^{*b*}, Д. В. Александров^{*c*, **}, И. О. Стародумов^{*c*}

^aУО "Междунродный государственны экологический институт имени А.Д. Сахарова" Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь ^bБелорусский государственный университет, Минск, Беларусь ^cУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия *e-mail: ol.gusakova@gmail.com **e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

> Поступила в редакцию 11.06.2019 г. После доработки 05.07.2019 г. Принята к публикации 19.07.2019 г.

Проведены исследования микроструктуры, фазового состава, распределения компонент и зеренной структуры промышленного силумина особой чистоты эвтектического состава Al–12.2Si –0.2Fe (ат. %), полученных при скоростях охлаждения 10^2 и 10^5 K/c. При обеих скоростях охлаждения сплавы характеризуются наличием трех фаз: α -алюминий, кремний и железо-содержащая фаза. Массивные образцы характеризуются неоднородной скелетообразной структурой представляющей собой крупные дендриты твердого раствора на основе алюминия, и эвтектическую пластинчатую смесь алюминия и кремния, заполняющую междендритное пространство. Быстрозатвердевшие фольги отличаются однородностью состава по толщине, однако имеют слоистый характер микроструктуры. Быстрозатвердевшие фольги также отличаются однородностью зеренной структуры по толщине и отсутствием какой-либо ярко выраженной текстуры. Предложены механизмы затвердевания и формирования микроструктуры, как для массивных образцов, так и для быстрозатвердевших фольг.

Ключевые слова: силумины, эвтектика, микроструктура, сверхбыстрая закалка **DOI:** 10.31857/S0235010620020048

ВВЕДЕНИЕ

Силумины являются наиболее распространенными среди алюминиевых сплавов, т.к. они обладают уникальными техническими характеристиками: низкой плотностью, хорошими механическими свойствами, низким температурным коэффициентом линейного расширения [1, 2]. Особое внимание уделяется улучшению их эксплуатационных и литейных свойств за счет уменьшения размеров частиц кремния. Одной из технологий, позволяющих модифицировать структуру и тем самым повысить прочность и пластичность сплавов системы Al—Si, является повышение скорости затвердевания.

Наиболее технологичным и ресурсосберегающим методом, при котором достигаются высокие скорости затвердевания, является метод сверхбыстрой закалки из расплава. В этом методе материал в виде фольги получается в результате затвердевания тонкого слоя расплава после его растекания по поверхности вращающегося кристаллизатора при этом скорость охлаждения расплава достигает 10⁵–10⁷ К/с. Известно, что увеличение скорости охлаждения расплава обеспечивает измельчение структур-

ных составляющих [3]. Так для силуминов размер включений кремния может быть уменьшен на порядок, по сравнению с квазиравновесной кристаллизацией [4]. При высокоскоростном затвердевании наблюдается повышение растворимости сверх равновесной [5]. Показано, что в сплавах Al–Si растворимость кремния в алюминии значительно превосходит равновесную [6, 7].

Наиболее распространенными в производстве являются сплавы эвтектического или около-эвтектического состава. С другой стороны, закономерности формирования структуры эвтектических сплавов, синтезируемых при высоких скоростях кристаллизации, исследованы недостаточно. Большая часть работ, посвященных кристаллизации эвтектических сплавов, включает в себя результаты моделирования и носит теоретический характер [8], в то время как количество работ, содержащих результаты экспериментальных исследований, крайне мало. Таким образом, до настоящего времени отсутствуют общепринятые теоретически обоснованные и экспериментально подтвержденные представления о механизмах формирования структуры эвтектических сплавов, получаемых при сверхбыстрых скоростях затвердевания. В частности, к ним относятся теории высокоскоростного дендритного роста [9–11].

Большинство работ, посвященных микроструктуре силуминов, основное внимание уделяют анализу размеров включений кремния. Практически нет данных по зеренной структуре фазы алюминия. Более того, приводятся не основанные на экспериментальных данных рассуждения о размерах зерен α-Al [12].

Целью настоящей работы является исследование микроструктуры, элементного состава и зеренной структуры алюминия быстрозатвердевших фольг и массивных образцов эвтектического силумина.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе представлены результаты исследования массивных образцов и быстрозатвердевших фольг промышленного силумина особой чистоты эвтектического состава Al–12.2Si–0.2Fe, ат. % (марка AK12оч).

Массивные образцы получены при затвердевании расплава в графитовой изложнице с сечением $3 \times 6 \text{ мм}^2$. Скорость охлаждения расплава при таких условиях оценивается равной 10^2 K/c . Фольги синтезированы методом сверхбыстрой закалки из расплава при выплескивании капли расплава на внутреннюю поверхность полого вращающегося медного цилиндра. Фольги имели толщину 50–60 мкм, ширину до 15 мм и длину 8-10 см. Скорость охлаждения в данном методе составляет 10^5 K/c .

Для определения элементного состава и распределения компонент использовался энергодисперсионный микроанализатор Aztec Energy Advanced X-Max 80.

Наблюдение за микроструктурой двух сторон фольги, а также поперечного сечения фольги и массивных образцов, осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа марки LEO 1455VP с использованием детектора отраженных электронов.

Зеренная структура быстрозатвердевших фольг анализировалась методом дифракции отраженных электронов с помощью дифракционной приставки фазового анализа HKL EBSD Premium System Chennal 5.

Полировка образцов проводилась по методике формы "Struers" на установке TegraPol 25 с охлаждением водой и специальными суспензиями. На последней стадии полировки использовалась коллоидная суспензия, содержащая оксид кремни с размером частиц 0.04 мкм, что обеспечивало тонкую полировку без деформации поверхностного слоя.

Фазовый состав фольг изучался методом рентгеновской дифрактометрии с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV в медном излучении $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$ со средней длинной волны $\lambda = 1.54178$ Å.



Рис. 1. Дифрактограмма массивного образца (*1*) и быстрозатвердевшей фольги (*2* – сторона, прилегающая к кристаллизатору, *3* – свободно затвердевающая сторона).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для более точного выявления механизмов образования структуры сплавов при сверхбыстром охлаждении расплава проводились сравнительные комплексные исследования как быстрозатвердевших фольг, так и массивных образцов полученных при скорости охлаждения расплава 10² К/с.

На рис. 1 приведены результаты фазового анализа (участки дифрактограмм) массивного образца (1), а также быстрозатвердевшей фольги, со стороны, прилегающей к кристаллизатору (2), и со свободно затвердевающей стороны исследуемого сплава АК12оч. Установлено, что затвердевание исследуемых силуминов протекает с образованием трех фаз: твердого раствора на основе алюминия (α-Al), кремния, а также Fe-содержащей фазы Al–FeSi.

Как видно из рентгенограмм, положения пиков алюминия и кремния соответствуют углам дифракции для чистых фаз, не содержащих растворенных примесей. В то же время многочисленные исследования большого количества материалов показывают, что сверхбыстрая закалка из расплава приводит к увеличению растворимости по сравнению с равновесной. Однако, поскольку ионные радиусы алюминия и кремния могут иметь близкие ионные радиусы (0.053 нм – для Al и 0.054 нм – для Si), образование твердого раствора замещения кремния в алюминии не приводит к существенному изменению параметра решетки алюминия, которое могло бы быть зафиксировано в виде смещения линий на рентгенограмме. В связи с тем, что в данной ситуации рентгеноструктурный анализ мало информативен, были проведены дополнительные исследования с помощью растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа для определения концентрации кремния в фазе на основе алюминия.

На рис. 2a, 2δ приведены микрофотографии массивных образцов, полученные при различных увеличениях. В связи с тем, что атомный номер кремния выше, чем атомный номер алюминия, фаза кремния представляет собой более светлые участки. Из-за очень небольшой разницы в атомных номерах (Al – 13, Si – 14) контраст между двумя фазами очень низок. Однако, не смотря на слабую контрастность полученных микрофотографий, в структуре массивных образцов четко видно образование участков двух типов, отличающихся как микроструктурой, так и составом. Результаты рентгеноспектрального микроанализа приведены на рис. 1a и 1δ .



Рис. 2. Микроструктура сплава AK12оч, полученного при скорости охлаждения 10^2 K/c (a, δ), и спектры характеристического рентгеновского излучения различных участков (a, c).



Рис. 3. Микроструктура (*a*) и распределение элементов (δ) в сплаве АК12оч, синтезированном при скорости охлаждения расплава 10² K/c.

Участки типа А представляют собой тонкие параллельные пластинки темной (Al) и светлой (Si) фазы. Длина пластин на участках типа А достигает 15–20 мкм, толщина составляет 2–3 мкм. Пластинчатая структура участков типа А подтверждается на картах распределения кремния, а также результатами исследования распределения компонент вдоль линии сканирования, приведенными на рис. 3.

На участках типа В не наблюдается включений кремния или тройного соединения. Как видно на рис. 2*a*, форма этих участков соответствует ветвям дендритов; размер этих ветвей около 10 мкм. Исследования состава (рис. 2*в*, 2*г*) показали, что на



Рис. 4. Микроструктура (*a*) и распределение элементов (δ) в сплаве АК12оч, синтезированном при скорости охлаждения расплава 10⁵ K/c.

участках В содержится 0.4 ат. % Si, а на участках типа A - 14.1 ат. % Si. Следовательно, дендриты представляют собой твердый раствор на основе алюминия, содержащий 0.4 ат. % кремния. Такое количество растворенного кремния в решетке алюминия не приводит к существенному изменению параметра решетки алюминия и не выявляется с помощью рентгеноструктурного анализа, как и описано ранее. Железо содержащая фаза располагается в виде мелких глобулярных включений преимущественно на границах дендритов раствора на основе алюминия, а также в объеме участков типа A.

Описанная выше структура представляет собой типичную дендритную структуру сплава AK12oч, получаемую при квазиравновесных условиях [13]. Формирование вышеописанной структуры происходит при кристаллизации из расплава, начинающейся с роста первичной фазы твердого раствора на основе алюминия в виде дендритов. Междентритное пространство кристаллизуется в виде пластинчатой эвтектики, содержащей фазы алюминия и кремния. Fe-содержащая фаза образуется на границах дендритов на финальной стадии кристаллизации в результате оттеснения железа в расплав растущими зернами первичной фазы твердого раствора на основе алюминия.



Рис. 4. Окончание.

Микроструктура быстрозатвердевших фольг отличается от массивных образцов однородностью распределения кремния по объему фольги. В то же время наблюдается слоистость фольг по толщине. Карта распределения кремния (рис. 46) демонстрирует неоднородность распределения кремния у свободно затвердевающей стороны. Анализ распределения элементов вдоль линий сканирования (рис. 46, 4г) показывает однородное распределение Si у стороны, прилегающей к кристаллизатору, и присутствие участков различного состава у противоположенной стороны. Размер частиц кремния у стороны, прилегающей к кристаллизатору, составляет 100–200 нм, как показано на выноске рис. 3a. В слое у свободно затвердевающей стороны размер частиц кремния не превышает 500 нм, что демонстрирует распределение элементов вдоль линии сканирования (рис. 4r). У стороны, прилегающей к кристаллизатору, наблюдаются выделения Fe-содержащей фазы по границам зерен.



Рис. 5. Зеренная структура (a, δ) и прямые полюсные фигуры (a, c) быстрозатвердевшей фольги у стороны, прилегающей к кристаллизатору (a, a), и у свободно затвердевающей стороны (δ , c).



Рис. 5. Окончание.

На основе выше изложенных результатов может быть предложена модель формирования экспериментально установленной слоистой микроструктуры быстрозатвердевших фольг сплава AK12оч, учитывающая изменения условий затвердевания по толщине. Как отмечалось ранее, в используемом методе получения фольг затвердевание протекает в сильно неравновесных условиях. При этом максимальная скорость охлаждения расплава и теплоотвода обеспечивается в слое, непосредственно прилегающем к кристаллизатору. В этом слое могут реализоваться условия, при которых достигается очень высокая скорость перемещения границы раздела жидкой и твердой фаз, которая становиться равной или превосходит скорость диффузии примеси в расплаве. В этом случае реализуются условия безразделительной кристаллизации.

Высокая скорость кристаллизации приводит к росту крупных зерен пересыщенного твердого раствора на основе Al. Наблюдаемая микроструктура слоя фольги, прилегающего к кристаллизатору, формируется в результате распада пересыщенного твердого раствора. В этом слое в крупных зернах Al выделяются наноразмерные включения, равномерно заполняющие объем зерна.

Однако из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации и формирования затвердевшего нижнего слоя фольги переохлаждение расплава уменьшается. Это приводит к увеличению температуры на границе раздела фаз, и, соответственно, к уменьшению переохлаждения.

Конечная стадия затвердевания протекает при уменьшенном переохлаждении расплава и градиенте температур, что приводит к механизму затвердевания, подобному квазиравновесной кристаллизации рассмотренной выше. Однако в быстрозатвердевшей фольге процесс охлаждения остается существенно неравновесным. Поэтому размеры включений кремния и ветвей первичных денденритов α-Al на порядок меньше, чем в образцах, полученных при скорости охлаждения расплава 10² K/c.

Результаты исследования зеренной структуры фольг приведены на рис. 5*a* и 5*6*. Как на стороне, прилегающей к кристаллизатору, так и у свободно затвердевающей стороны, формируются равноосные зерна, средний размер которых составляет 4 мкм. Сред-
ний размер зерен совпадает со средним размером областей оконтуренных железосодержащим соединением, наблюдаемых на рис. За. Таким образом, фаза Al–FeSi оттесняется к границам зерен в расплаве в процессе кристаллизации. Также анализ прямых полюсных фигур (рис. 5*в*, 5*г*) показал, что у обеих сторон фольги не наблюдается какой-либо ярко-выраженной текстуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что метод сверхбыстрой закалки из расплава позволяет существенно модифицировать микроструктуру эвтектических силуминов. Быстро затвердевшие фольги затвердевают с образованием зерен микронных размеров и характеризуются однородным распределением зерен и компонент по толщине фольги по сравнению с массивными образцами, для которых характерно наличие крупных участков с различными составами и структурой. В микроструктуре поперечного сечения исследуемых фольг наблюдается слоистость. В слое у стороны, прилегающей к кристаллизатору, формируются наноразмерные включения кремния и фазы Al–FeSi, образующиеся в результате распада пересыщенного твердого раствора. В слое у свободно затвердевающей стороны затвердевание протекает с образованием дендритов пересыщенного кремнием (0.4 ат. %) твердого раствора на основе α -Al, размеры которых не превышают 3 мкм и эвтектической смеси в междендритном пространстве.

Работа выполнена в рамках проекта № Ф18Р-195 Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и проекта № 18-58-00034 Бел_а Российского фонда фундаментальных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Haizhi Y. An overview of the development of Al–Si alloy based material for engine applications // J. Materials Engineering and Performance. 2003. **12**. P. 288–297.
- Hernandez R., Francisco C., Ramírez H., Martin J., Mackay R. Al–Si alloys automotive, aeronautical, and aerospace applications // Springer International Publishing. 2017.
- 3. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. effect of melt cooling rate on microstructure of Sn–Bi and Sn–Pb eutectic alloys // Advanced Materials Research. 2014. **856**. P. 236–240.
- Rios C.T., Santos S., Botta W.J., Bolfarini C. Microstructural Characterization of As-Quenched and Heat Treated Al–Si–Mg Melt-Spun Ribbons // J. Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. 22. P. 103–108.
- 5. Гусакова О.В. Шепелевич В.Г., Щербаченко Л.П. Старение быстрозатвердевших эвтектических сплавов Sn-Bi, Sn-Pb, Bi-Cd // Перспективные материалы. 2016. 5. С. 25–32.
- Uzun O., Karaaslan T., Keskin M. Production and Structure of Rapidly Solidified Al–Si // Turk J. Phys. 2001. 25. P. 455–466.
- Bendijk A., Delhez R., Katgerman L., De Keijser Th. H., Mittemeijer E.J., Van Der Pers N.M. Characterization of Al–Si-alloys rapidly quenched from the melt // J. Materials Science. 1980. 15. P. 2803–2810.
- Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable solids from undercooled melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
- 9. Alexandrov D.V., Danilov D.A., Galenko P.K. Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. **101**. P. 789–799.
- Galenko P.K., Danilov D.A., Reuther K., Alexandrov D.V., Rettenmayr M., Herlach D.M. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy // J. Cryst. Growth. 2017. 457. P. 349–355.
- 11. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // Acta Mater. 2017. **137**. P. 64–70.
- Liu Q., Liu M., Xu C., Xiao W., Yamagata H., Xie S., Ma C. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al–7Si alloys // Materials Characterization. 2018. 140. P. 290–298.
- Белов Н.А., Савченко С.В., Хван А.В. Фазовый состав и структура силуминов // Москва: МИСИС, 2007.

FEATURES OF THE STRUCTURE FORMATION IN AI-12.2Si-0.2Fe ALLOYS UNDER RAPID SOLIDIFICATION FROM A MELT

O. V. Gusakova¹, V. G. Shepelevich², D. V. Alexandrov³, and I. O. Starodumov³

¹International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, Minsk, Belarus ²Belarusian state university, Minsk, Belarus ³Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

Studies of the microstructure, phase composition, component distribution, and grain structure of industrial technical eutectic silumin with composition Al–12.2Si–0.2Fe (at %) obtained at cooling rates of 10^2 and 10^5 K/s. At both cooling rates, the alloys are characterized by three phases: α -aluminum, silicon, and iron-containing phase. Massive samples are characterized by a heterogeneous dendritic structure representing large dendrites of a solid solution based on aluminum, and a eutectic lamellar mixture of aluminum and silicon filling the interdendritic spacing. The rapidly solidified foils are characterized by a uniform microstructure, however, they have a thickness layering. The rapidly solidified foils are also distinguished by the homogeneity of the grain structure in thickness and the absence of any pronounced texture. The mechanisms of solidification and the formation of a microstructure are proposed, both for massive samples and for rapidly solidified foils.

Keywords: silumin, eutectic, microstructure, rapid solidification

REFERENCES

- 1. Haizhi Y. An overview of the development of Al–Si alloy based material for engine applications // J. Materials Engineering and Performance. 2003. **12**. P. 288–297.
- Hernandez R., Francisco C., Ramírez H., Martin J., Mackay R. Al–Si alloys automotive, aeronautical, and aerospace applications // Springer International Publishing. 2017.
- 3. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. effect of melt cooling rate on microstructure of Sn–Bi and Sn–Pb eutectic alloys // Advanced Materials Research. 2014. **856**. P. 236–240.
- Rios C.T., Santos S., Botta W.J., Bolfarini C. Microstructural Characterization of As-Quenched and Heat Treated Al–Si–Mg Melt-Spun Ribbons // J. Metastable and Nanocrystalline Materials. 2004. 22. P. 103–108.
- 5. Gusakova O., Shepelevich V., Scherbachenko L. Stareniye bystrozatverdevshikh evtekticheskikh splavov Sn-Bi, Sn-Pb, Bi-Cd [Aging of rapidly solidified eutectic alloys Sn-Bi, Sn-Pb, and Bi-Cd] // Perspektivnyye materialy. 2016. 5. P. 25-32. (In Russian).
- Uzun O., Karaaslan T., Keskin M. Production and Structure of Rapidly Solidified Al–Si // Turk J. Phys. 2001. 25. P. 455–466.
- Bendijk A., Delhez R., Katgerman L., De Keijser Th. H., Mittemeijer E.J., Van Der Pers N.M. Characterization of Al–Si-alloys rapidly quenched from the melt // J. Materials Science. 1980. 15. P. 2803–2810.
- Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable solids from undercooled melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
- 9. Alexandrov D.V., Danilov D.A., Galenko P.K. Selection criterion of a stable dendrite growth in rapid solidification // Int. J. Heat Mass Trans. 2016. **101**. P. 789–799.
- Galenko P.K., Danilov D.A., Reuther K., Alexandrov D.V., Rettenmayr M., Herlach D.M. Effect of convective flow on stable dendritic growth in rapid solidification of a binary alloy // J. Cryst. Growth. 2017. 457. P. 349–355.
- 11. Alexandrov D.V., Galenko P.K. Selected mode for rapidly growing needle-like dendrite controlled by heat and mass transport // Acta Mater. 2017. **137**. P. 64–70.
- Liu Q., Liu M., Xu C., Xiao W., Yamagata H., Xie S., Ma C. Effects of Sr, Ce and P on the microstructure and mechanical properties of rapidly solidified Al–7Si alloys // Materials Characterization. 2018. 140. P. 290–298.
- 13. Belov N.A., Savchenko S.V., Khvan A.V. Fazovyy sostav i struktura siluminov [Phase composition and structure of silumins] // M.: MISIS Publ, 2007. (In Russian).

УДК 669.28+669.22+537.5+546.291

ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНОВОГО ЭЛЕКТРОДА НА МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС СЕРЕБРА ИЗ РАСПЛАВА В ГЕЛИИ

© 2020 г. А. В. Кайбичев^{*a*, *}, 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 29.07.2019 г. После доработки 15.08.2019 г. Принята к публикации 21.08.2019 г.

Межэлектродный перенос серебра, атомная масса и количество атомов в ионах рассчитаны по опытным переносам, изменению напряженности электрического поля и доле ионов в электричестве. Определено изменение атомных масс и количества атомов Ag, Мо в ионах в период удаления с молибденового электрода. Установлено отличие межэлектродных и опытных переносов при отрицательной и положительной полярности расплава серебра. Обоснованы условия очистки серебра от примесей в электрическом поле постоянного тока.

Ключевые слова: расплав, испарение, электричество, полярность, атом, ион, электрон **DOI:** 10.31857/S0235010620020061

МЕТОД РАСЧЕТА

Межэлектродный перенос $M(\Gamma)$ элементов в газах зависит от прошедшего электричества $Q(K_{\Lambda})$, доли X однозарядных ионов, атомной массы A элемента и количества m атомов (молекул) в ионе [1]

$$M = \frac{QXAm}{96500}.$$
 (1)

Межэлектродный перенос $M(\Gamma)$ элемента отличается от полученного в опыте M_0 . При однонаправленности испарения n и межэлектродного переноса M^- из расплава отрицательной полярности опытный перенос M_0^- равен их сумме

$$M_0^- = M^- + n. (2)$$

В случае положительной полярности расплава серебра направление испарения n и межэлектродного переноса M^+ противоположны. Опытный перенос M_0^+ был меньше M^+

$$M_0^+ = M^+ - n. (3)$$

Сумма (2), (3) известных опытных переносов M_0^- , M_0^+ равна неизвестным межэлектродным переносам M^- , M^+

$$M_0^+ + M_0^- = M^+ + M^-. (4)$$

Отношение M^{-}/M^{+} определяли из зависимости (1) при различных полярностях расплава

$$\frac{M^{-}}{M^{+}} = \frac{Q^{-}X^{-}}{Q^{+}X^{+}}$$
(5)

по M^{-}/M^{+} и равенству (4) находили M^{-} и M^{+} .

Атомная масса A m переносимых ионов определялась по полученным в опыте M_0^- , M_0^+ , Q^- , Q^+ и рассчитанным значениям X^- , X^+ (1). Она при целом и близком к целому числу атомов свидетельствовала об удалении элемента с атомной массой A. Небольшие отклонения m от целого числа обусловлены погрешностями измерений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В основе расчета было изменение веса M_0^+ , M_0^- расплава серебра и межэлектродного напряжения U_+ , U_- при различных полярностях и постоянном количестве 200 мА прошедшего электричества (рис. 1). Два периода выдержек серебра в 50 и 30 мин при 1485°С со сменой в каждом положительной полярности расплава на отрицательную показывают воспроизводимость изменения межэлектродных напряжений U_+ , U_- . Небольшие различия связаны с изменением состава поверхностного слоя молибденового электрода и расплава серебра.

Межэлектродное напряжение U_+ в периоды переноса покрытия M_0^+ с молибденового катода в расплав серебра возрастало до 400 В. При переносе из расплава серебра межэлектродное напряжение U_- повышалось до 200 В в первые 15 мин выдержки. Изменение вызвано очисткой расплава от примесей. В этом убеждает близкое значение U_- во второй период выдержки расплава при отрицательной полярности. Последующие небольшие понижения напряжения U_- возможно вызваны появлением в поверхностном слое расплава более легких атомов молибдена. Постоянство скорости удаления серебра M_0^- при незначительном изменении межэлектродного напряжения $U_$ свидетельствовало о стабильности межчастичных связей в расплаве.

Возвращение серебра в расплав M_0^+ с молибденового катода проходило при сохранении количества проходящего электричества 200 мА за счет повышения межэлектродного напряжения U_+ . Повышение напряжения свидетельствовало об усилении межчастичных связей серебряного покрытия с молибденовой подложкой по мере его удаления. В начале удаления серебра с молибденового катода в расплав и переноса серебра из расплава напряжения U_+ , U_- мало отличались. Это убеждает в слабом влиянии подложки на межатомные связи с покрытием. Оно использовано при расчете межэлектродных переносов M^- , M^+ , испарения n и атомных масс A m переносимых ионов. Последующий рост межэлектродного напряжения U_+ свидетельствовал об усилении связей подложки с покрытием. Они по измеренным напряжения U_+ , U_- в моменты окончания удаления серебра M_0^+ (20 и 65 мин) с молибденового электрода и из расплава M_0^- (50 и 80 мин) были в два раза больше, чем при удалении серебра из расплава (рис. 1).



Рис. 1. Изменение веса M_0^+ , M_0^- жидкого серебра и межэлектродного напряжения U_+ , U_- при положительной и отрицательной полярности расплава и различных температурах в изотермических условиях в гелии.

РАСЧЕТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Связи покрытия с подложкой изменяли соотношение межэлектродных переносов M^- , M^+ с опытными M_0^- , M_0^+ (4), (5). Их влияние на M^- , M^+ , атомные массы A m ионов и испарение n рассчитаны при температуре 1485°С в соответствии с очередностью выдержек расплава при положительной и отрицательной полярности 1, 2, 3 и при 1325°С в период 4 (рис. 1, табл. 1). Доля X ионов серебра в электричестве зависела от скоростей W^+ ионов и электронов W^- (табл. 1). Скорость W^+ ионов серебра рассчитана по его приведенной подвижности 19.28 см²/В [2]. Она определена по приведенным подвижностям близких по атомной массе ионов Rb и Cs [3]. Скорости W^- электронов найдены по отношению напряженности E электрического поля к концентрации N атомов гелия [4]. Доля X ионов в электричестве рассчитана по отношению скорости W^+ ионов серебра к сумме их скорости и скорости W^- электронов в гелии. Переносы M_0^+ серебра при положительной и M_0^- отрицательной полярности взяты из опыта (рис. 1).

Межэлектродные переносы M^+ , M^- отличались от опытных M_0^+ , M_0^- (табл. 1). В период первой выдержки межэлектродный перенос M^+ (3.077) серебра в расплав больше опытного M_0^+ (2.12), а его удаления M^- (4.043) меньше M_0^- (5.00) на испарение (0.957). Значения M, M_0 , n в тексте приведены без учета указанной в таблице завышенности на два порядка. Рассчитанная масса A m однозарядного иона 1658 атомных единиц соответствовала 15 атомам серебра (табл. 1). В период второй выдержки 55–60 мин при

		,		Скорос	сть, м/с	ионов	Пере	енос м г · 10 ²	ассы,	Α	<i>т</i> ион	ia
locTb 3K	ость а, ка, мин	енности	исенд	Ha W^-	+	и доля 1 Ичестве	$^{+}_{0}, M_{0}^{-}_{0}$	I^+, M^-	ие, п		чис ато:	сло мов
Очередн выдерже	Полярно расплав; выдержи	Напряж Е, В/см	E/N, ray	электроі	иона W ⁺	$X \cdot 10^2$, g в электр	OIIBIT M	расчет Л	испарен	в ат. ед	Ag	Мо

Таблица 1. Влияние молибденового катода на межэлектродные переносы, атомную массу иона и испарение серебра в гелии

При положительной (+), отрицательной (-) полярности расплава, температуре 1485°С за 5 мин проходило 60 Кл электричества

1	+50-55	55	0.205	2167	68.37	3.059	2.12	3.077	0.957	1618	15	0
1	-65-70	100	0.372	2962	124.03	4.018	5.00	4.043	0.957	1618	15	0
2	+55-60	98.2	0.366	2935	121.74	3.983	2.12	3.578	1.458	1445	0	5
2	-70-75	96.0	0.357	2900	119.03	3.942	5.00	3.542	1.458	1445	9	5
2	+60-65	167	0.622	3836	207.40	5.127	2.12	4.052	1.932	1275	10	2
3	-75-80	93	0.346	2853	115.40	3.883	5.00	3.068	1.932	1271	10	2

При положительной (+) полярности расплава, температуре 1325°C за 15 мин проходило 90 Кл электричества и 180 Кл при отрицательной (-)

4	+120-135	272	1.012	4488	306.80	6.399	114	1.22	0.08	204	1	1
4	-90-105	118	0.439	3220	133.09	3.969	159	1.51	0.08	204	1	1

положительной полярности и 70—75 мин при отрицательной рассчитанное испарение 1.458 возросло. Атомная масса 1445 иона соответствовала 9 атомам серебра и 5 атомам молибдена. В завершающий третий период выдержки массу иона 1271 атомных единиц представляли 10 атомов серебра и 2 атома молибдена. Рассчитанное испарение 1.93 оказалось в два раза больше первоначального. Это связано почти с двукратным повышением межэлектродного напряжения U_+ при удалении серебра с молибденового электрода вызванного ростом связей покрытия с подложкой (табл. 1).

Испарение 0.957 определено в период слабого влияния молибденового катода на межэлектродный перенос серебра. Оно соответствовало нахождению расплава при температуре 1485°С. Повышенные испарения во втором и третьем периоде выдержек (табл. 1) отражали влияние связей покрытия с подложкой. Они росли по мере удаления серебра с молибденового катода. Испарения корректировали межэлектродные переносы M^+ , M^- в пределах опытных значений M_0^+ , M_0^- . В четвертый период выдержек испарение 0.08 при температуре расплава 1325°С оказалось меньше опытного (табл. 1). Масса иона 204 атомных единиц соответствовала атому серебра и атому мо-

Изменения состава переносимых ионов связаны с растворением молибдена в серебряном покрытии электрода. Согласно термодинамическим расчетам в сплавах Ag–Mo при 959°C происходит эвтектическое превращение X = (Mo) + (Ag). Содержание молибдена в жидкой фазе 0.15 ат. %, а в твердом растворе (Mo)–0.33 и (Ag)–99.994 ат. % [6]. Ранее при температуре 1600°C указана растворимость молибдена

либдена.

5.6 ат. % в серебре [7]. Это согласуется с присутствием атомов молибдена в удаляемых ионах с молибденового катода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности межэлектродных переносов серебра из расплава при молибденовом электроде. Установлено влияние полярности электрического поля на межэлектродные и опытные переносы. Межэлектродный перенос серебра из расплава был меньше опытного на испарение, а перенос в расплав был больше опытного. По межэлектродным переносам определены атомные массы и количество атомов в переносимых ионах. Атомная масса и число атомов в ионах уменьшались по мере очистки молибденового катода. В начале очистки ионы содержали 15 атомов серебра. Затем их количество в ионах уменьшалось и увеличилось число атомов молибдена. Увеличение атомов молибдена в ионах связано с растворением электрода в серебряном покрытии. Перенос с поверхности молибденового катода ионов с молибденом снижал чистоту расплава серебра. Его очистка от примесей возможна при отрицательной полярности и инертных электродах.

Работа выполнена по гос. заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка в газах металлических расплавов от поверхностно активных элементов при слабом межэлектродном токе // Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов, посвященный 60-летию ИМЕТ УРО РАН, Екатеринбург. 2015. С. 141–147.
- 2. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
- 3. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А., Игнатьева Е.В. Очистка металлов подгруппы титана в инертных газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2011. № 6. С. 55–61.
- 4. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
- 5. Кайбичев А.В., Пастухов Э.А., Кайбичев И.А. Межэлектродный потенциал металлов в парогелиевой плазме // Металлы. 2003. № 4. С. 43–47.
- Brewer L., Lamoreaux R.H. Atomic Energy Review, Special Issue N 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195–356.
- Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. ГНТИ по черной и цветной металлургии. М. 1962. Т. 1.

INFLUENCE OF MOLYBDENUM ELECTRODE ON INTER-ELECTRODE TRANSFER OF SILVER FROM MELT IN HELIUM

A. V. Kaibichev¹, I. A. Kaibichev²

¹Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia ²Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia

The interelectrode transport of silver, the atomic mass and the number of atoms in ions are calculated from experimental transfers, changes in the electric field strength and the fraction of ions in electricity. The change in atomic masses and the number of Ag, Mo atoms in ions in the period of removal from the molybdenum electrode was determined. The difference between the interelectrode and experimental transfers was established for the negative and positive polarity of the silver melt. The conditions for the purification of silver from impurities in a direct current electric field are substantiated.

Keywords: melt, evaporation, electricity, polarity, atom, ion, electron

REFERENSES

- Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Ochistka v gazakh metallicheskikh rasplavov ot poverkhnostno aktivnykh elementov pri slabom mezhelektrodnom toke [Purification of metal melts in gases from surface-active elements with a weak interelectrode current] // Physical chemistry and technology in metallurgy: Sat. works dedicated. 60th anniversary of IMET UB RAS. Yekaterinburg: Institute of Metallurgy UB RAS. 2015. P. 141–147 (in Russian).
- 2. Mac-Daniel I., Mason E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir. 1976. (in Russian).
- 3. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A., Ignat'yeva Ye.V. Ochistka metallov podgruppy titana v inertnykh gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of metals of the titanium subgroup in inert gases with an electric field of direct current] // Rasplavy. № 6. C. 55–61. (in Russian)
- Huxley P., Crompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir. 1977. (in Russian).
- 5. Kaybichev A.V., Pastukhov E.A., Kaybichev I.A. Mezhelektrodnyy potentsial metallov v parogeliyevoy plazme [Interelectrode potential of metals in a vapor-helium plasma] // Metally. 2003. № 4. P. 43–47. (in Russian).
- Brewer L., Lamoreaux R.H. Atomic Energy Review, Special Issue № 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency.1980. P. 195–356.
- 7. Khansen M., Anderko K. Struktura dvoynykh splavov. GNTI po chernoy i tsvetnoy metallurgii [The structure of double alloys. GNTI for ferrous and non-ferrous metallurgy]. M. 1962. V. 1.

УДК 546.62:546.831.4:546.05

НОВЫЙ СПОСОБ СИНТЕЗА ЛИГАТУР AI–Sc В ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2020 г. А. Ю. Николаев^{а, b, *}, А. В. Суздальцев^а, Ю. П. Зайков^{а, b}

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия ^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия *e-mail: suzdaltsev_av@mail.ru

> Поступила в редакцию 12.05.2019 г. После доработки 21.05.2019 г. Принята к публикации 19.06.2019 г.

Методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов. Определены параметры (область потенциалов, токи) электровыделения алюминия и скандия из фторидных расплавов с добавками Al_2O_3 , Sc_2O_3 , AlF_3 и ScF_3 в диапазоне температур 750–800°С. Предложен новый подход для производства богатых по скандию лигатур Al-Sc, включающий электроосаждение алюминия и скандия на твердом катоде при электролизе фторидных и оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. На основании электрохимических измерений выбраны параметры электролиза и проведены электролизные испытания по получению лигатур Al-Sc. Определены катодные выхода по току при совместном электроосаждении алюминия и скандия и изучена микроструктура получаемых лигатур Al-Sc.

Ключевые слова: алюминий, скандий, расплав, вольтамперометрия, электровыделение, электроосаждение, электролиз, лигатура

DOI: 10.31857/S0235010620020097

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание уделяется производству лигатур для получения сплавов и композиционных материалов на основе алюминия [1–3]. Благодаря уникальному сочетанию физико-механических свойств, одним из перспективных продуктов с точки зрения производства сплавов являются лигатуры Al–Sc [4–7], для производства которых разработаны способы прямого сплавления металлов, алюминотермического или электролитического восстановления солей или оксида скандия в расплавах [7–12]. Несмотря на относительно высокое извлечение скандия в алюминий указанными способами, поиск альтернативных подходов при получении лигатур Al–Sc остается актуальным.

Для улучшения технологичности процесса и повышения извлечения скандия из его солей или оксида при производстве лигатур Al—Sc предлагается новый подход, включающий совместное электроосаждение алюминия и скандия на твердом катоде из галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов с последующим растворением катодного осадка в жидком алюминии. Такой подход может обеспечить получение более богатых по скандию лигатур с возможностью применения ранее разработанных эффективных конструкций электролизеров. Для осуществления предлагаемого подхода необходимы данные по кинетике совместного электровыделения указанных металлов из расплавов. В литературе преимущественно представлены результаты изуче-

ния электровыделения либо скандия, либо алюминия из галогенидных расплавов на различных катодных материалах [13–19].

В данной работе методом вольтамперометрии изучена кинетика электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов в области температур 750–800°С. Для исследований выбраны расплавы KF–AlF₃, LiF–NaF и LiF–CaF₂ с добавками ScF₃ и Sc₂O₃. Полученные результаты использованы в электролизных испытаниях с целью получения скандий-содержащих лигатур и сплавов на основе алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление расплавов. Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления индивидуальных фторидов LiF, NaF, CaF₂, AlF₃ и KF (OAO "Вектон", Россия). Безводный фторид калия получали путем термического разложения KF · HF при поэтапном нагревании соли до 900°С. Приготовленные расплавы подвергали очистному электролизу в течение 2 ч при потенциале графитового катода 0.2 В относительно потенциала алюминиевого электрода [20]. По данным анализатора кислорода (LECO Corp, CША) концентрация кислорода в приготовленных расплавах не превышала 0.1 мас. % (в пересчете на Al₂O₃). В полученный расплав добавляли необходимое количество ScF₃ или Sc₂O₃ (OOO "Интермикс-Мет", Россия). Масса расплава в ячейке составляла 200 г.

Электрохимические измерения. Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке в атмосфере воздуха в интервале температур 750–800°С. Контейнер для расплава, изготовленный из графита марки МПГ-8, одновременно служил вспомогательным электродом. В качестве рабочих электродов использовали стержни из стеклоуглерода СУ-2000 и вольфрама диаметром 2 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода [20]. Вольтамперограммы получали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру "I-Interrupt". Температуру расплава измеряли термопарой Pt/PtRh и поддерживали постоянной (±2°С) с помощью термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электролизные испытания. Электролизные испытания проводили в лабораторном электролизере на силу тока до 20 А с расплавом массой 500—520 г. Электролизер представлял собой корундовый контейнер с вертикально расположенными пластинами из вольфрама (катод) и плотного графита (анод). Межэлектродное расстояние составляло 4 см. После погружения электродов в расплав и достижения рабочей температуры вели электролиз исследуемого расплава при помощи PGSTAT AutoLab 320N, BOOSTER 20A и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). В ходе электролиза фиксировали ток и потенциал катода. По окончании электролиза осадок счищали с электродов и растворяли в жидком алюминии под слоем расплава, используемого при электролизе.

Анализ расплавов и продуктов. Элементный и фазовый состав расплавов и полученных продуктов определяли с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония). Структуру лигатур Al-Sc анализировали на сканирующем электронном микроскопе JMS-5900LV с микроанализатором INCA Energy 200 и энерго-дисперсионным микроанализатором INCA Wave 250 (JEOL, UK). Для этого из отливок лигатур изготавливали шлифы при помощи режущего и шлифовального оборудования (Struers, Denmark).



Рис. 1. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве $KF-AlF_3$ ([KF]/[AlF_3] = 1.5) с добавками Sc_2O_3 при 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперные измерения. В качестве оксидно-фторидных расплавов выбраны системы на основе KF–AlF₃, обладающие относительно высокой растворимостью Al₂O₃ и Sc₂O₃ [21, 22]. На рис. 1 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF–AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.5) с добавками Sc₂O₃ при температуре 800°C [23]. Электровыделение алюминия начинается при потенциалах отрицательнее -0.2 B с формированием пика (Al) при -0.45 В и сохранением тока электровыделения алюминия при дальнейшем смещении потенциала в отрицательную сторону. Добавление Sc₂O₃ в расплав приводит к появлению дополнительного пика электровыделения скандия (Sc + Al) на фоне волны электровыделения алюминия в области потенциалов от -0.55 до -0.75 В и появлению волны (K) электровыделения калия при потенциалах может быть связано с образованием соединений KSc, K₂Sc и K₃Sc [24] и восстановлением KF скандием [25, 26]. Стоит отметить также появление гистерезиса на катодной ветви вольтамперограмм, связанного с ростом катодного осадка [27].

При развертке потенциала в анодную сторону наблюдается пик растворения скандия и алюминия сложной формы.

На рис. 2 приведены вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KF–AlF₃ ([KF]/[AlF₃] = 1.3) с 10 мас. % ScF₃ при 750°С и скоростью развертки потенциала 0.1 В/с. Фторид скандия в расплав задавали в виде предварительно приготовленной смеси KF–ScF₃. В области потенциалов от -0.05 до -0.40 В наблюдается ряд пиков, характеризующих электровыделение алюминия и совместное электровыделение алюминия и скандия. Большее число пиков в богатом по скандию расплаве может быть связано с образованием интерметаллидных соединений Al–Sc разного состава. При потенциале отрицательнее -0.65 В наблюдается волна электровыделения калия, которая в расплаве KF–AlF₃–Sc₂O₃ наблюдалась при потенциале около -1.1 В. Как



Рис. 2. Вольтамперограммы на стеклоуглероде в расплаве $KF-AlF_3$ ([KF]/[AlF_3] = 1.3) с 10 мас. % ScF₃ при 750°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.

было отмечено выше, деполяризация может быть связана с образованием соединений К—Sc и восстановлением KF алюминием и скандием. С точки зрения термодинамики металлические скандий и алюминий не должны вытеснять калий из фторида, однако реакции могут достаточно быстро протекать в прямом направлении за счет отвода калия от зоны реакции при температуре, близкой к температуре кипения калия (759°C). Подобные явления были экспериментально отмечены ранее [25].

Для расширения представлений о кинетике электровыделения скандия были получены вольтамперограммы в расплавах, в которых содержание алюминия существенно меньше, чем в электролите KF-AlF₃. На рис. 3 приведены вольтамперограммы на вольфраме в эвтектическом расплаве LiF-NaF без добавок и с добавками AlF₃ и ScF₃. Электровыделение алюминия и натрия из фторидного расплава наблюдаются при потенциалах отрицательнее 0 и -0.15 В относительно потенциала алюминиевого электрода, соответственно. При этом повышение содержания AlF₃ в расплаве сопровождается увеличением катодного тока восстановления ионов Al³⁺ и анодного тока окисления алюминия. Добавление и повышение содержания ScF₃ в расплаве LiF-NaF практически не повышает катодные токи, но приводит к появлению анодного пика окисления скандия. Предполагаем, что в данном расплаве электровыделение натрия протекает при более положительном потенциале, чем выделение скандия, и появление анодных пиков растворения скандия может указывать на металлотермическое восстановление ионов Sc^{3+} . Это подтверждают термодинамические оценки, согласно которым потенциал электровыделения скандия отрицательнее потенциала алюминиевого электрода на 0.44 В [28], в то время как начало выделения натрия из расплава LiF–NaF наблюдается уже при потенциале –0.15 В (рис. 3).

При совместном электровыделении алюминия и скандия из расплава LiF–NaF– AlF₃–ScF₃ на вольтамперной зависимости (рис. 4) наблюдается увеличение катодного тока и появление гистерезиса.



Рис. 3. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве LiF–NaF с добавками AlF₃ (*a*) и ScF₃ (*b*) при 750°С и скорости развертки потенциала 0.1 В/с.



Рис. 4. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве LiF–NaF с добавками AlF₃ и ScF₃ при 750°C и скорости развертки потенциала 0.1 B/c.

Для установления области потенциалов электровыделения скандия получены вольтамперные зависимости в эвтектическом расплаве LiF—CaF₂ (рис. 5). Из них прослеживается зависимость плотности тока электровыделения скандия от заданного содержания ScF₃ в расплаве. Потенциал начала электровыделения скандия относительно потенциала алюминиевого электрода находится в диапазоне от -0.44 до -0.45 В. Эта величина близка к термодинамическому значению разности потенциалов между скандием и алюминием [28].



Рис. 5. Вольтамперограммы на вольфраме в расплаве LiF–CaF₂ с добавками ScF₃ при 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 B/c.

Полученные результаты вольтамперных измерений были использованы при выборе области потенциалов и токов электровыделения алюминия и скандия при электролизных испытаниях.

Электролизные испытания. Проверку предложенного подхода получения лигатур Al–Sc осуществляли в расплавах LiF–NaF–AlF₃–ScF₃ и KF–AlF₃–Sc₂O₃ при разных параметрах (табл. 1). Электролизные испытания проводили как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режимах. В ходе потенциостатического электролиза наблюдали рост катодного тока по причине увеличения катодной поверхности. По

№ опыта	Расплав	T, °C	i, A cm ⁻²	Время, мин	<i>U</i> , B	Выход по току, %	РФА осадка	
1		750	0.8-0.9	120	-0.1		NaF, Al,	
2	LiF–NaF–AlF ₃ –ScF ₃	750	0.8	120	-0.10.2	Не оценивали	Аl ₃ Sc, примеси: ScF ₃ , Sc ₂ O ₃	
3		800	0.7	260	-0.10.4	65.2 Al, 14.5 Sc	Al ₃ Sc,	
4	KF-AlF ₃ -Sc ₂ O ₃	800	0.55	320	-0.10.3	62.3 Al, 10.8 Sc	KAlF ₄ , K ₃ AlF ₆ , K ₂ AlF ₅ ,	
5		750	0.4	480	-0.10.2	60.3 Al, 13.5 Sc	KAl_4F_{13}	
6	KF-AlF ₃ -Al ₂ O ₃	750	0.4	480	-0.10.2	77.1 Al		

Таблица 1. Параметры и результаты электролизных испытаний





Рис. 6. Микрофотография катодного осадка и распределение фаз в нем после электролиза расплава NaF-LiF-AlF₃-ScF₃.

окончании электролиза в обоих режимах был получен рыхлый катодный осадок (рис. 6). Согласно результатам химического, рентгенофазового и микрорентгеноструктурного анализов осадок представляет собой смесь фаз интерметаллидного соединения (Al₃Sc) с компонентами электролита (LiF, NaF).

В ходе электролизных испытаний в расплав KF-AlF₃-Sc₂O₃ периодически подгружали оксид Sc_2O_3 в соответствии с токовой нагрузкой. В результате серии электролизных испытаний на предварительно смоченном алюминием катоде образовывались твердые рыхлые осадки с частично металлическим блеском, содержащие фазы Al₃Sc, $KAlF_4$, K_3AlF_6 , K_2AlF_5 и KAl_4F_{13} по данным рентгенофазового анализа. В расплаве при этом наряду с фазами KAIF₄, K₃AIF₆, K₂AIF₅ и KAl₄F₁₃ были обнаружены достаточно четкие линии ScOF. Аналогичные результаты были достигнуты при снижении катодной плотности тока и при снижении температуры электролиза с 800 до 750°С.

Стоит отметить, что во всех случаях на катоде образовывался твердый осадок, что указывает на преимущественное электровыделение алюминия и скандия в виде интерметаллидного соединения Al₃Sc. Для сравнения был проведен электролиз расплава KF–AlF₃–Al₂O₃ при 750°С с использованием алюминиевого катода (опыт № 6 в табл. 1).

Для определения катодного выхода по току этого осадок счищали с вольфрамовой пластины и растворяли в жидком алюминии под слоем солевого флюса при 900°С в



Рис. 7. Микрофотография лигатуры Al–Sc, полученной при электролизе расплава KF–AlF₃–Sc₂O₃ при 750°C с использованием вертикального вольфрамового катода.

условиях периодического механического перемешивания. При этом достигалось полное отделение из катодного осадка целевого продукта (Al_3Sc). Зная увеличение массы полученного слитка и содержание элементов в нем оценивали катодные выхода по току. При оценке теоретической массы катодного осадка принимали, что скандий и алюминий выделяются в виде интерметаллидного соединения Al_3Sc . Из табл. 1 видно, что в условиях электролиза с использованием вертикальных электродов выхода по току для алюминия и скандия при их совместном электровыделении достигают 65.2 и 14.5% соответственно. Суммарный катодный выход по току достигает 75–80%. Для сравнения, катодный выход по току при индивидуальном электровыделении алюминия ния составил 77.1%.

На рис. 7 приведена микрофотография лигатуры Al–Sc с содержанием 2 мас. % скандия, полученной путем растворения катодного осадка с вольфрамового вертикального катода после электролиза расплава KF–AlF₃–Sc₂O₃ при 750°C. В случае использования вольфрамового катода в лигатуре присутствуют соединения Al–W, которые могут быть исключены при использовании катода из другого материала (например, TiB₂).

Полученные результаты указывают на принципиальную возможность получения лигатур Al—Sc при электролизе фторидных и оксидно-фторидных расплавов с использованием вертикального расположения электродов.

выводы

При помощи вольтамперных измерений оценены диапазоны потенциалов и токи электровыделения алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов. Показано, что электровыделение алюминия и скандия из расплавов KF–AlF₃– Al₂O₃–Sc₂O₃ на вольфраме без прямого электровыделения калия протекает в области потенциалов от -0.1 до -1.1 В относительно потенциала алюминиевого электрода. При этом замена Al₂O₃ на Sc₂O₃ приводит к появлению дополнительного пика электровыделения кания на фоне волны выделения алюминия.

Характер электровыделения скандия из фторидных расплавов определяется присутствием в расплаве компонентов (AlF₃, NaF), разложение которых протекает при более положительных потенциалах. Следовательно, электровыделение скандия из таких расплавов протекает на фоне выделения алюминия и натрия с вероятным металлотермическим восстановлением ионов Sc^{3+} .

Проведены испытания по электроосаждению твердых осадков Al–Sc из расплавов LiF–NaF–AlF₃–ScF₃ и KF–AlF₃–Sc₂O₃ в электролизере с вертикальными электрода-

ми и показано, что преимущественным катодным продуктом является соединение Al₃Sc. Предложен новый подход для производства лигатур Al–Sc, включающий электровыделение алюминия и скандия из фторидов или оксидов при электролизе фторидных или оксидно-фторидных расплавов и последующее растворение полученного катодного осадка в жидком алюминии. Определен катодный выход по току при совместном электровыделении алюминия и скандия из расплава KF-AlF₃-Sc₂O₃, которые достигают 65.2 и 14.5% соответственно.

В работе использовано оборудование и методики ЦКП "Состав вещества" Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Prog-
- ress in Materials Science. 1998. **43**. P. 365–520. 2. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melts // J. Electroch. Soc. 2018. **165**. № 2. E28-E34.
- 3. Меньшикова С.Г., Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Бражкин В.В. Структура сплава Аl90У10 при кристаллизации под давлением // Расплавы. 2019. № 1. С. 18-23.
- 4. Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications // International Materials Reviews. 2005. 50. P. 19-46.
- 5. Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al-Sc-сплавов // Известия вузов. Цвет. металлургия. 2016. № 6. С. 55-64.
- 6. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Ардашев М.А., Сабирзянов А.Н. Цементационное получение "мастер-сплава" из фторидно-хлоридных расплавов // Расплавы. 2006. № 5. С. 29–36.
- 7. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. МИСиС: M. 2002.
- 8. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl. Determination of thermodynamic properties // Electrochimica Acta. 2014. 118. P. 58-66.
- 9. 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.
- 10. Махов С.В., Москвитин В.И. Основы кинетики алюминотермического восстановления скандия из хлоридно-фторскандиатных расплавов // Известия вузов. Цвет. металлургия. 1998. № 2. С. 13–16.
- 11. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере // Цветные металлы. 1998. № 7. С. 43-46.
- 12. Суздальцев А.В., Николаев А.Ю., Зайков Ю.П. Обзор современных способов получения лигатур Al-Sc // Цветные металлы. 2018. № 1. С. 69-73.
- 13. Kononov A., Kuznetsov S., Polyakov E. Electrorefining in molten salts an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production // J. Alloys and Compounds. 1995. 218. P. 173-176.
- 14. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // Electrochimica Acta. 1998. 43. P. 2537-2542.
- 15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of Sc3+ ion on Ag electrode in fluoride salt melt // The Chinese J. Nonferrous Metals. 1997. № 7. P. 35-37.
- 16. Tian Y., Sun B., Zhai Yu. Preparation of Al–Sc alloy in chloride system with molten salt electrolysis // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 1998. 8. № 4. P. 626–631.
- 17. Guo R., Zhai X., Zhang T. Preparation of Al-Sc alloy by LiF–ScF₂–ScCl₂ molten salt electrolysis // Materials Science Forum. 2011. 675-677. P. 1125-1128.
- 18. Odegard R., Bjorgum A., Sterten A., Thonstad J., Tunold R. Kinetics of aluminium deposition from aluminium chloride-alkali chloride melts // Electrochimica Acta. 1982. 27. P. 1595–1598.
- 19. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях КF-AlF₃-Al₂O₃ // Расплавы. 2017. № 3. С. 214-225.
- 20. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. Алюминиевый электрод для электрохимических исследований в криолит-глиноземных расплавах при 700-960°С // Электрохимия. 2012. 48. C. 1264-1271.
- Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Влияние Sc₂O₃ на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов KF–AlF₃ и KF–NaF– AlF₃ // Электрохимия. 2018. **54**. С. 786–793.

- 22. Дедюхин А.Е., Аписаров А.П., Ткачева О.Ю., Редькин А.А., Зайков Ю.П., Фролов А.В., Гусев А.О. Растворимость Al₂O₃ в расплавленной системе KF–NaF–AlF₃ // Расплавы. 2009. № 2. С. 23–28.
- Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from KF–AlF₃–Sc₂O₃ melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // J. Electrochemical Society. 2019. 166. № 8. D252–D257.
- 24. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. М.: Машиностроение, 1996.
- 25. Шишкин В.Ю. Давление паров цезия над расплавленными смесями фторидов цезия и циркония // Расплавы. 1994. № 5. С. 56–62.
- 26. Шуров Н.И., Храмов А.П., Зайков Ю.П., Ковров В.А., Суздальцев А.В. О механизме восстановления оксидов в расплавах хлорида кальция // Известия вузов. Цвет. металлургия. 2015. № 2. С. 14–19.
- 27. Исаев В.А., Гришенкова О.В., Лаптев М.В., Исаков А.В., Зайков Ю.П. Формирование электродного осадка в гальваностатических условиях // Расплавы. 2018. № 4. С. 428–434.
- 28. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press, N.Y., 1980.

A NOVEL APPROACH FOR PRODUCING AI-SC MASTER ALLOYS IN THE OXIDE-FLUORIDE AND FLUORIDE MELTS

A. Yu. Nikolaev^{1, 2}, A. V. Suzdaltsev¹, Yu. P. Zaikov^{1, 2}

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

Kinetics of the aluminum and scandium electrodeposition from the oxide-fluoride and fluoride melts was studied by mean of voltammetry. The parameters (potential range, currents) of aluminum and scandium electrodeposition from the fluoride melts with the additions of Al_2O_3 , Sc_2O_3 , AlF_3 , and ScF_3 in the temperature range of 750–800°C were defined. A novel approach has been proposed to produce the Al–Sc master alloys enriched with scandium, including the electrodeposition of aluminum and scandium on a solid cathode during the electrolysis of oxide-fluoride or fluoride melts and the subsequent dissolution of the obtained cathode sediment in liquid aluminum. On the basis of electrochemical measurements, the parameters of stable electrolysis of the melts under study were chosen and electrolysis tests were carried out to produce Al-Sc master alloys. The cathode current efficiencies during the co-electrodeposition of aluminum and scandium were estimated, and the microstructure of the obtained Al–Sc master alloys was studied.

Keywords: aluminium, scandium, melt, voltammetry, electrowinning, electrodeposition, electrolysis, master alloy

REFERENCES

- Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // Progress in Materials Science. 1998. 43. P. 365–520.
- 2. Filatov A.A., Pershin P.S., Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Synthesis of Al–Zr master alloys via the electrolysis of KF–NaF–AlF₃–ZrO₂ melts // J. Electroch. Soc. 2018. **165**. № 2. E28–E34.
- 3. Menshikova S.G., Shirinkina I.G., Brodova I.G., Brazhkin V.V. Struktura splava Al90Y10 pri kristallizatsii pod davleniyem [Structure of Al90Y10 alloy during crystallization under pressure] // Rasplavy. 2019. № 1. P. 18–23. (In Russian).
- Royset J., Ryum N. Scandium in aluminium alloys overview: physical metallurgy, properties and applications // International Materials Reviews. 2005. 50. P. 19–46.
- 5. Tkacheva O.Y., Brodova I.G., Arhipov P.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye usloviy kristallizatsii na strukturu i modifitsiruyushchuyu sposobnost' Al–Sc splavov [Influence of crystallization conditions on the structure and modifying ability of Al–Sc alloys] // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2016. № 6. P. 55–64. (In Russian).
- 6. Yatsenko S.P., Ovsyannikov B.V., Ardashev M.A., Sabirzyanov A.N. Tsementatsionnoye polucheniye "master-splava" iz ftoridno-khloridnykh rasplavov [Precipitated receipt of "master-alloy" from fluoride-chloride melts] // Rasplavy. 2006. № 5. P. 29–36. (In Russian).

- 7. Napalkov, V.I., Makhov, S.V. Legirovaniye i modifitsirovaniye alyuminiya i magniya [Alloying and Modification of Magnesium and Aluminium]. M.: MISiS. 2002. (In Russian).
- Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // Electrochimica Acta. 2014. 118. P. 58–66.
- Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
- Makhov S.V., Moskvitin V.I. Osnovy kinetiki alyuminotermicheskogo vosstanovleniya skandiya iz khloridno-ftorskandiatnykh rasplavov [Basis of kinetics of aluminium-thermal reduction scandium from chloride-fluorscandiate solutions] // Izvestiya Vuzov. Tsvetnaya Metallurgiya. 1998. № 2. P. 13–16. (In Russian).
- 11. Moskvitin V.I., Makhov S.V. O vozmozhnosti polucheniya alyuminiyevo-skandiyevoy ligatury v alyuminiyevom elektrolizere [About the possibility of obtaining of aluminium-scandium ligature in aluminium electrolyzer] // Tsvetnye Metally. 1998. № 7. P. 43–46. (In Russian).
- 12. Suzdaltsev A.V., Nikolaev A.Yu., Zaikov Yu.P. Obzor sovremennykh sposobov polucheniya ligatur Al–Sc [Modern ways for obtaining Al–Sc master alloys: A review] // Tsvetnye Metally. 2018. № 1. P. 69–73. (In Russian).
- Kononov A., Kuznetsov S., Polyakov E. Electrorefining in molten salts an effective method of high purity tantalum, hafnium and scandium metal production // J. Alloys and Compounds. 1995.
 218. P. 173–176.
- Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // Electrochimica Acta. 1998. 43. P. 2537–2542.
- 15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of Sc³⁺ ion on Ag electrode in fluoride salt melt // The Chinese J. Nonferrous Metals. 1997. № 7. P. 35–37.
- 16. Tian Y., Sun B., Zhai Yu. Preparation of Al–Sc alloy in chloride system with molten salt electrolysis // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. 1998. 8. № 4. P. 626–631.
- Guo R., Zhai X., Zhang T. Preparation of Al–Sc alloy by LiF–ScF₃–ScCl₃ molten salt electrolysis // Materials Science Forum. 2011. 675–677. P. 1125–1128.
- Odegard R., Bjorgum A., Sterten A., Thonstad J., Tunold R. Kinetics of aluminium deposition from aluminium chloride-alkali chloride melts // Electrochimica Acta. 1982. 27. P. 1595–1598.
- 19. Nikolaev A.Yu., Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Vol'tamperometriya v rasplave i suspenziyakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Voltammetry in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melts and suspensions] // Rasplavy. 2017. № 3. P. 214–225. (In Russian).
- Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. Aluminum electrode for electrochemical studies in cryolite-alumina melts at 700–960°C // Rus. J. Electrochemistry. 2012. 48. P. 1153–1159.
- 21. Rudenko A.V., Tkacheva O.Y., Kataev A.A., Redkin, A.A., Zaikov Y.P. The effect of Sc₂O₃ on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts KF–AlF₃ and KF–NaF–AlF₃ // Rus. J. Electrochemistry. 2018. **54**. P. 683–689.
- 22. Dedyukhin A.E., Apisarov A.P., Tkacheva O.Yu., Redkin A.A., Zaikov Yu.P., Frolov A.V., Gusev A.O. Rastvorimost' Al₂O₃ v rasplavlennoy sisteme KF–NaF–AlF₃ [Solubility of Al₂O₃ in the molten KF–NaF–AlF₃ system] // Rasplavy. 2009. № 2. P. 23–28. (In Russian).
- Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrowinning of aluminium and scandium from KF–AlF₃–Sc₂O₃ melts for the synthesis of Al–Sc master alloys // J. Electrochemical Society. 2019. 166. № 8. D252–D257.
- 24. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem: Spravochnik v 3 T. [State diagrams of double metallic systems: a Handbook in 3 Vols: V.1], M.: Mashinostroenie, 1996. (In Russian).
- 25. Shishkin V.Yu. Davleniye parov tseziya nad rasplavlennymi smesyami ftoridov tseziya i tsirkoniya [Cesium vapor pressure over fused mixtures of cesium and zirconium fluorides] // Rasplavy. 1994. № 5. P. 56–62. (In Russian).
- Shurov N.I., Khramov A.P., Zaikov Y.P., Kovrov V.A., Suzdaltsev A.V. Reduction mechanism of oxides in calcium chloride melts // Rus. J. Non-Ferrous Metals. 2015. 56. P. 267–271.
- 27. Isaev V.A., Grishenkova O.V., Laptev M.V., Isakov A.V., Zaikov Y.P. Formation of an electrode deposit under galvanostatic conditions // Russian Metallurgy. 2018. № 8. P. 763–766.
- 28. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press, N.Y., 1980.

УДК 532.612.3+541.48-143+544.653.2

О ТЕПЛОВОЙ КАЛИБРОВКЕ ЭСТАНСА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ И ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ПЕЛЬТЬЕ И ЗЕЕБЕКА

© 2020 г. Ю. Г. Пастухов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yuripast@bk.ru

Поступила в редакцию 02.06.2018 г. После доработки 15.06.2018 г. Принята к публикации 13.07.2018 г.

Предлагается для тепловой калибровки эстанса исследуемого металлического электрода использовать электрохимическую теплоту Пельтье реакции анодного растворения. Изменение потенциала электрода приводит к постепенному переходу от двойнослойного процесса заряжения и адсорбции к области обратимого электрода. Использование данных теплового эстанса для золота в расплаве CsCl позволило оценить величину коэффициентов Пельтье и Зеебека для этой полуреакции.

Ключевые слова: электрохимическая теплота Пельтье, коэффициент Зеебека, поверхностное натяжение твердого электрода, пьезоакустический отклик при модуляции потенциала, расплавленные галогениды щелочных металлов, золото, анодное растворение, выделение галогена, тепловой эстанс

DOI: 10.31857/S0235010620020139

ВВЕДЕНИЕ

Если изучение явлений, протекающих на идеально поляризуемом электроде, имеет, в основном, фундаментальный характер [1, 2], то оптимизация процессов электролиза приносит осязаемую выгоду.

Теплота, выделяющаяся на отдельном электроде электрохимической ячейки, кажется доступной прямому калориметрическому измерению, тогда как его потенциал Eможет быть измерен только относительно второго электрода, обычно это неполяризуемый электрод сравнения. Термогальванические цепи изучаются методами термодинамики необратимых процессов [3, с. 415]. Термопотенциал є или коэффициент Зеебека, (измеренный для двух одинаковых обратимых электродов с градиентом температуры) определяет знак и величину локальной теплоты Пельтье W при прохождении заряда (тока) согласно первому уравнению Томсона (T и S – температура и энтропия, n и F – заряд иона и постоянная Фарадея):

$$W = T\Delta S = nFT\varepsilon_0. \tag{1}$$

С теорией термоэлектрических процессов (начальная ε_0 и стационарная термо-ЭДС ε_{∞} , энтропия движущихся ионов) можно ознакомиться в работе [4]. Начальная термо-ЭДС отличается от стационарной из-за действия термодиффузии. Хотя энтропия отдельного иона S_i и его энтропия переноса S_i^* не измеряются, их сумма, названная энтропией движущего иона $S_i^{=} = S_i + S_i^*$, может быть экспериментально определена [4, 5]. Экспериментально определяемая электрохимическая теплота Пельтье:

$$W = T(\Delta S_{\rm ret} - \Sigma t_{\rm i} S_{\rm i} / n_{\rm i} - n S_{\rm e}^*)$$
⁽²⁾

включает изменение энтропии отдельного иона при его образовании из атома решетки или молекулы газа на поверхности электрода (гетерогенная составляющая ΔS_{rer}) и теплоты переноса ионов (i) в электролите и электронов (e) в металле (гомогенная составляющая), t_i – числа переноса и n_i – заряды ионов.

Для идеально поляризуемого электрода получены уравнения, описывающие частотную зависимость теплоты Пельтье [6]. Они проверены экспериментально при измерении гармонических колебаний потенциала при таком же изменении температуры

(термоимпеданс) Pt электрода в растворе $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ при освещении светом лазера, модулированным от 1.3 до 6300 Гц [7]. При низкой частоте (<300 Гц и концентрации раствора 0.002 М) получается классическая теплота Пельтье электродной реакции:

$$W = 1.65 \text{ MB/K} \cdot 296 \text{ K} = 0.488 \text{ B}.$$

Уменьшение *W* с ростом частоты связано с выключением вклада электродной реакции. Остается вклад, связанный с заряжением двойного слоя и адсорбцией компонентов раствора. Увеличение концентрации до 0.2 М сдвигает такой переход до 30 кГц. Для сравнения, прямое измерение методом термо-ЭДС дает при концентрации 0.2 М близкую величину W = 0.425 B, а методом эстанса 0.41 В [1, с. 48].

Использование эффекта Пельтье позволило прокалибровать (определить масштаб) величину q-эстанса в водных электролитах [1]. В статье, описывающей успехи электрохимии за 200 лет, предложено использовать дистанционный нагрев электрода лучом лазера сразу после получения экспериментальной зависимости эстанса для его калибровки при высокой температуре [2]. Реализация этой методики, к сожалению, имеет свои ограничения. Влияние нагрева электрода лазером можно прокалибровать по известному W для Au в растворе ферро-феррицианида, после чего использовать лазерный нагрев электрода в расплаве. Чтобы использовать эту методику, нужно быть

уверенным, что замена раствора $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ на расплавленный электролит не изменит коэффициент передачи $E_{\text{пьезо}}/\Delta F$ при прочих равных условиях. Здесь $E_{\text{пьезо}}$ – переменное напряжение пьезодатчика, ΔF – сила, действующая на изучаемую поверхность.

В расплавленных электролитах исследования термогальванических явлений начаты 180 лет назад [3] и продолжены авторами [8–19]. Тепловые эффекты при катодном выделении Ag из хлоридных расплавов NaCl + KCl + xAgCl изучались при 973 K [11]. Знак теплового эффекта зависел от плотности тока, времени и концентрации х. В разбавленных смесях при $j < j_{\text{предельн}}$ температура уменьшалась, при $j > j_{\text{предельн}}$ наблюдали переход от отрицательных ее значений к положительным, а при x = 50% – положительный температурный эффект. Отмечена вероятность дендритообразования и сложный характер процесса. В ходе катодного процесса приповерхностный слой обедняется ионами серебра, что особенно заметно при его малой исходной концентрации. Возможно, гомогенная составляющая (энтропия переноса иона в объеме) в некоторых условиях может превышать гетерогенную, что приводит к смене знака теплового эффекта. Аналогичные зависимости наблюдали в нитратных расплавах, причем выделение натрия сопровождается нагревом электрода [12]. Катодное электроосаждение серебра из нитратного расплава, содержащего 10, 100% AgNO₃ повышает температуру электрода, а анодное растворение в расплаве, содержащем 1, 5, 10, 50 и 100% $AgNO_3$ приводит к охлаждению электрода [13]. Аналогичное охлаждение золотого электрода при анодной поляризации наблюдали в расплаве CsCl [20].

Теория тепловых эффектов серебряного электрода в расплавленном нитрате, содержащем 0.5 мол. % AgNO₃, приведена в [14], расчет дает $\varepsilon_0 = -0.649$ мкВ/К. При плотности тока j = 0.2 A/см² [AgNO₃] = 5% у поверхности электрода и $\varepsilon_{\infty} = -0.149$ мкВ/К. Соответственно, начальная теплота Пельтье $W_0 = -36.5$ кДж/моль, $W_{\infty} = -24.2$, стационарный гетерогенный $W_{\rm Mr} = -8.4$, распределенная теплота Пельтье $W_{\rm pg} = -15.8$, теплота перенапряжения 12.3 кДж/моль. Знак "–" означает поглощение тепла при растворении серебра.

Кроме анодного растворения металлического электрода (Au, Ag, Cu) в расплавленных галогенидах, в области анодных потенциалов, возможно выделение галогена (Cl₂, Br₂, I₂) [20–26]. При исследовании тепловых эффектов выделения хлора из хлоридного расплава, наблюдали охлаждение электрода [15, 16]. Мощность отрицательной теплоты Пельтье W = -0.108 BT/см² при j = 0.5 A/см² дает оценку коэффициента Пельтье W = -0.216 B. Материал обобщен в [17].

Теория и результаты для системы Al/расплав NaF–AlF₃–Al₂O₃ приведены в [18], анодный ток до 20 A/см² за 3–5 мин. охлаждал электрод на 20 K, катодный ток – нагревал до 30 K. В работе [19] продолжены эти работы на Al, а также изучены процессы на Pt–O₂ электроде в криолит-глиноземном расплаве. Поглощение тепла на аноде частично компенсируется его выделением при перенапряжении процесса и на омическом сопротивлении в электролите. По оценке [17] при получении алюминия при $\varepsilon_0 =$ = 1 мB/K, T = 1200 K, I = 150 кА, тепловая мощность Пельтье 180 кВт. Изучение этих эффектов необходимо для оптимизации работы промышленных электролизеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерений эстанса описана ранее [1, 20]. Отметим, что воспроизводимые в независимых опытах плавные кривые получались после нескольких циклов потенциала с анодным растворением для удаления поверхностных примесей, иногда к этому приводило повышение температуры с дальнейшим ее понижением. Для золотого электрода такие кривые получались лучше, чем для платины, серебра и стеклоуглерода, что связано, возможно, с влиянием остаточного кислорода на поверхности или в объеме электродов.

Ранее изучалось поведение поверхности Au, Ag, Cu, Pt электродов в расплавленных галогенидах щелочных металлов методом *E*-эстанса [20–26]. Характерная экспериментальная зависимость приведена на рис. 1 для Au в расплаве CsCl. Амплитуда регистрируемого сигнала пьезодатчика пропорциональна $\partial \gamma / \partial E$, размерность Kл/м². Калибровка эстанса позволит связать измеряемую величину пьезосигнала с плотностью заряда изучаемой границы раздела и измерить наклон $\partial \gamma / \partial q - E$ зависимости вблизи ПH3, связанный с особенностями двойного слоя.

Медленная поляризация изучаемой границы позволяет перейти из двойнослойной области (эстанс натяжения) к области обратимого электрода (тепловой эстанс), т.к. в ходе анодного процесса вблизи поверхности концентрация ионов металла электрода достигает нескольких процентов [14, 27]. "Выделение тепла на поверхности электрода при его обратимом электрорастворении может быть использовано для теплового моделирования поверхностного натяжения" [1, стр. 376]. Уменьшение величины теплового эстанса при увеличении анодного тока позволяет определить его знак [1, стр. 56].

Области электрорастворения золота и выделения хлора в расплавах хлоридов щелочных металлов близки [27], но в расплавах бромидов и иодидов они отличаются. В последнем случае тепловой эстанс связан с анодным выделением галогена. Выделения пузырьков газа при этом не было. Оно хорошо регистрируется пьезодатчиком, например, при выделении водорода в водных электролитах.



Рис. 1. Экспериментальные зависимости эстанса и плотности тока *j* от потенциала для Au в расплаве CsCl при T = 931 K, f = 4.8 кГц.

При значительной анодной поляризации возможно протекание анодных процессов электрорастворения металла и выделение галогена (X = Cl, Br, I):

$$Au - e^{-} + Cl^{-} = AuCl, \qquad (3)$$

$$AuCl = Au + 1/2Cl_2, \qquad (4)$$

$$Ag - e^{-} + Cl^{-} = AgCl, \qquad (5)$$

$$Cu - e^{-} + Cl^{-} = CuCl, \qquad (6)$$

$$X^{-} - e^{-} = 1/2 X_{2}.$$
 (7)

Осадок порошка золота (см. ур. (4)) после охлаждения ячейки находился на дне тигля.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пределы областей поляризации выбирали такими, чтобы заряд, прошедший через границу при анодной развертке потенциала, превосходил заряд при катодной. Таким образом, поверхность металла обновлялась, и получались воспроизводимые кривые. При линейной развертке потенциала (от стационарного) и его малом гармоническом изменении ($E = E_{cT} + vt + \Delta E \sin \omega t$) регистрировались зависимости: плотности тока поляризации (*j*), модуля и фазы адмитанса (Y = dj/dE), модуля $|\gamma'|$), фазы (arg γ') эстанса, иногда модуля 2-й (γ''), 3-й гармоник эстанса. При этом изменяли частоту (*f* от 0.5 до 50 кГц), температуру, состав электролита, природу металла (Au, Ag, Cu, Pt) [20–26]. Скорость развертки v = 50 мВ/с. Использовали свинцовый электрод сравнения.

Метод эстанса регистрирует механическое колебание электрода. Вызвать это колебание может заряжение двойного слоя и адсорбция на поляризуемом электроде (т.е. без переноса заряда). При этом регистрируется производная поверхностного натяже-

ния. Для этих условий можно использовать уравнения Гохштейна для равновесного эстанса (низкая частота):

$$(\partial \gamma / \partial q)_{\vartheta} = (\partial E / \partial \vartheta)_O, \tag{8}$$

$$(\partial \gamma / \partial E)_{\vartheta} = -q - (\partial q / \partial \vartheta)_E, \tag{9}$$

где $\vartheta = \Delta \Omega / \Omega_0$ — относительное изменение площади, Q и q — заряд и его плотность. С ростом частоты проявляется неравновесность эстанса.

Другая причина механического колебания электрода (в областях фарадеевских процессов) связана с проходящим через границу переменным током, который из-за локального электрохимического эффекта Пельтье приводит к изменению температуры поверхности и ее тепловому расширению-сжатию. При этом регистрируется тепловой эстанс. Возможен случай совместного действия этих причин, например, выделение тепла адсорбции при изменении потенциала. Вклад теплового эстанса, монотонно изменяющегося со сдвигом потенциала, можно оценить в окрестности точки, где эстанс натяжения изменяет знак и проходит через ноль. При этом регистрируется приподнятый нуль эстанса. Разделение этих двух ортогональных величин проведено в [23].

Остается вопрос о применимости теории термогальванических процессов к этим системам в области значительной анодной поляризации. "Реакции на электродах идут при условиях, близким к равновесным по отношению к приэлектродным слоям солевых расплавов" [28]. Для Au в CsCl при E > 1.0 В (рис. 1) концентрация монохлорида золота в приэлектролном слое >2% [27], что достаточно для работы уравнения Нернста.

Тепловой эффект анодной полуреакции складывается из теплот Пельтье и Джоуля: $jW + j^2R$ [1, 56], где $R = R_{3\pi} + R_{\Pi}$, соответственно сопротивление электролита и переходное сопротивление границы. Предполагается, что регистрируемый пьезосигнал пропорционален мощности *g* (обозначения аналогичны [1]).

Если постоянный ток j_0 и переменный ток $\Delta j \cos(\omega t)$ проходят через параллельно включенные *R* и *C*, то при измерении теплового *q*-эстанса $(\partial \gamma / \partial q)_{\text{тепл}}$ регистрируется сумма составляющих этих эффектов на частоте $\omega = 2\pi f [1, c. 56]$:

$$g_{\rm r}(\omega, j_0) = \left(W + 2Rj_0\right) \Delta j \cos\left(\omega t - \arctan(\omega RC)\right) / \sqrt{1 + (\omega RC)^2}.$$
 (10)

Для двух значений постоянного тока $j_2 > j_1$ амплитуды теплового *q*-эстанса (этот анализ проведен по совету А.Я. Гохштейна):

$$g_{\rm r}(\omega, j_1) = (W + 2Rj_1)$$
и (11)

$$g_{\rm r}(\omega, j_2) = (W + 2Rj_2),$$
 тогда (12)

относительное уменьшение теплового *q*-эстанса:

$$A = (g_{\rm r}(\omega, j_2) - g_{\rm r}(\omega, j_1)) / g_{\rm r}(\omega, j_1) = 2R(j_2 - j_1) / (W + 2Rj_1)$$
(13)

при $j_1 = 64 \text{ мA/cm}^2$, $j_2 = 170 \text{ мA/cm}^2$, A = 0.07 (определено по рис. 1). Величину *A* лучше взять после выделения зависимости теплового эстанса от потенциала из регистрируемой зависимости эстанса аналогично [23].

Мы регистрировали Е-эстанс, он связан с q-эстансом уравнением:

$$\frac{\partial \gamma}{\partial E} = \frac{\partial \gamma}{\partial q} \cdot \frac{\partial q}{\partial E}.$$
 (14)

В этой области R = 1/Y = 0.13 Ом · см² [20, 21] почти не зависит от *E* и ω , проводимость ограничена сопротивлением электролита и перехода.

$$\left|\partial q/\partial E\right| = 1/R\omega = Y/\omega. \tag{15}$$

Система	Температура, К	Термопотенциал ε_0 , мВ/К	Ссылка
C, Cl ₂ /LiCl/Cl ₂ ,C	973-1373	-0.54	[8]
C, Cl ₂ /NaCl/Cl ₂ ,C	1173-1573	-0.480.415	[8]
C, Cl ₂ /CsCl/Cl ₂ ,C	973	-0.533	[8]
Cu/CuCl/Cu	735-861	-0.436	[8]
Ag/AgCl/Ag	728-1173	-0.3750.44	[8]
C/0.5% AgCl + NaCl + KCl/C	973	-0.272	[9]
Ag/5% AgCl + CsCl/Ag	1073	-0.355	[10]
Ag/5% AgBr + CsBr/Ag	1073	-0.444	[33]

Таблица 1

Таблица 2. (1В = 23.06 ккал/эквивалент)

N⁰	Система	<i>Т</i> , К	ΔS , э.е.	$T\Delta S, B$
1	$Fe(CN)_{6}^{4-}/Fe(CN)_{6}^{3-}$ 0.2M _{вод}	293		+0.41 [1]
2	Cu _т /CuCl _{pacп}	703	+6.1	+0.186 [8]
3	Ag _T /AgCl _{pacπ}	728	+5.7	+0.18 [8]
4	Li _ж /LiCl _{pacп}	880	-1.4	-0.052 [8]
5	Na _ж /NaCl _{pacп}	1073	-3.2	-0.152 [8]
6	Cs _ж /CsCl _{pacп}	918	-5.9	-0.234 [8]
7	K _г /KCl _{pacп}	1030	-23.8	-1.075 [8]

При неизменных R и ω , полагаем возможным использовать относительное изменение теплового *E*-эстанса (предположив, что оно равно относительному изменению теплового *q*-эстанса) для оценки величины теплоты Пельтье:

$$W = 2R(j_2 - j_1)/A - 2Rj_1 = -0.38 \text{ B.}$$
(16)

и коэффициента Зеебека (термопотенциал) при 1000 К:

$$\varepsilon_0 = W/T = -0.38 \text{ MB/K}.$$
 (17)

Для термогальванических реакций (5)—(7) в некоторых случаях известны термопотенциалы (табл. 1).

Значение полученной величины сравнимо с литературными данными. В работе [8] о локальном эффекте Пельтье указано, что поглощение тепла при анодном растворении металла и выделении тепла при катодном осаждении приводит к переходу от изотермических условий к неизотермическим. Электрокристаллизация в поле градиента температуры позволяет получать плотные или рыхлые осадки [29, с. 143], т.е. оптимизировать процессы. Оценить знаки и величину теплового эффекта анодного электрорастворения можно: приближенно по величине термопотенциалов или расчетом по разности энтропии металла и парциальной энтропии иона. Если энтропия металла меньше, тепловой эффект положительный (поглощение тепла) (табл. 2, 1–3 строки), энтропия металла больше – 5–7 строки, близки – строка 4.

Необходимые данные термо-ЭДС изучаемых систем доступны прямому измерению. Для этого ячейку с двумя обратимыми полуэлементами (Au, Ag, Cu и др. в расплаве, содержащем их ионы) нужно поместить в печь с двумя температурными зонами и измерить ЭДС, аналогично [10, 30]. Для золотых электродов придется обеспечить равновесное парциальное давление хлора. Мы проводили прямое измерение температуры Au и Ag электродов, изготовленных в виде пробирок, внутри которых помещали XA термопару. При пропускании тока $0.1-0.2 \text{ A/cm}^2$ электрод охлаждался на 1-2 K. Данные электрохимической калориметрии могут дать новую полезную информацию.

При линейном сдвиге потенциала изменяется концентрация активного вещества в приэлектродном слое по уравнению Нернста. При этом могут изменяться коэффициенты Зеебека и Пельтье аналогично [1, с. 48, 10, 13].

Мощность теплоты Пельтье, рассчитанная по данным, приведенным на рис. 1: $Wj_2 = 60 \text{ MBT/cm}^2$, что заметно больше тепла Джоуля $Rj_2^2 = 3.8 \text{ MBT/cm}^2$.

Оценим порядок величины E-эстанса в области электрорастворения. В этой области полагаем переменный ток активным фарадеевским, величина адмитанса приведена в [20, 21]

$$\Delta j = \omega \cdot \Delta q = Y \cdot \Delta E. \tag{18}$$

В регистрируемой величине эстанса предполагаем преобладающим вклад теплового эстанса, поверхностное натяжение не меняется [23], с учетом уравнений (14), (15):

$$(\partial \gamma / \partial q)_{\text{тепл}} = (\partial \gamma / \partial E)_{\text{тепл}} \cdot \omega / Y = W,$$
 (19)

При этом постоянный ток $j_2 = 0.17$ A/см² за 1 с переносит через границу 0.17 Кл/см², что в 2300 раз больше, чем тепловой *E*-эстанс. Отметим, что тепловой *E*-эстанс уменьшается с ростом частоты, такое объяснение частотной зависимости эстанса приведено в [20].

В области поляризуемости переменный ток расходуется на заряжение емкости и адсорбцию, регистрируется изменение поверхностного натяжения. Оценим порядок *E*-эстанса в точке, где $\partial \gamma / \partial q = 0.38$ В:

$$\partial \gamma / \partial E = (\partial \gamma / \partial q) \cdot C = 0.38 \text{ B} \cdot 10^{-4} \Phi / \text{cm}^2 = 38 \text{ MKK} \pi / \text{cm}^2.$$
 (21)

Эта величина *E*-эстанса равна плотности заряда, если второе слагаемое уравнения (9) близко к нулю (это не доказано). Величина емкости $C = 100 \text{ мк} \Phi/\text{см}^2$ взята из [31].

Вариант q-эстанса имеет ряд преимуществ по сравнению с E-эстансом, вероятно, поэтому выбран в качестве основного автором метода [1] и развит в [32].

Отметим, что экспериментальная величина A в (13) уменьшается с ростом частоты. Расчет W по (16) приводит при этом к его увеличению, что не согласуется с подходом [7]. Решение проблемы калибровки эстанса требует продолжения. Надеемся, что высказанные предположения дадут стимул для новых идей и исследований в этой области электрохимии расплавленных электролитов.

выводы

1. Намечены подходы решения проблемы калибровки эстанса в расплавленных электролитах.

2. Оценены коэффициенты Пельтье и Зеебека для полуреакции анодного растворения золота в расплаве CsCl.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Гохштейн А.Я. Поверхностное натяжение твердых тел и адсорбция. М.: Наука, 1976.
- 2. Гохштейн А.Я. Электролиз и поверхностные явления. К 200-летию публикации Вольта о первом источнике постоянного тока // Успехи физических наук. 2000. **170.** № 7. С. 779-804.
- 3. Хаазе Р. Термодинамика необратимых процессов. М.: Мир, 1967.

- 4. Темкин М.И., Хорошин А.В. К теории термоэлектрических явлений в растворах электролитов // Ж.Ф.Х. 1952. **26**. № 4. С. 500–508.
- 5. Гохштейн А.Я. О расчете энтропии движущейся частицы // Электрохимия. 1995. **31**. № 6. С. 667–668.
- Графов Б.М. Частотная зависимость теплоты Пельтье идеально поляризуемого электрода // Электрохимия. 1992. 28. № 2. С. 147–151.
- 7. Ротенберг З.А. Частотная зависимость теплоты Пельтье // Электрохимия. 1997. **33**. № 2. С. 155–158.
- Марков Б.Ф., Кузякин Е.Б. Термогальванические элементы с индивидуальными расплавленными солями // Успехи химии. 1972. XLI. № 3. С. 459–473.
- 9. Городский А.В., Кузякин Е.Б., Кузьминский Е.В. Определение электрохимического эффекта Пельтье в расплавленных и водных электролитах // Украинский химический журнал. 1978. **44**. № 2. С. 115–121.
- Sinistry C., Pezzati E. Thermoelectric properties in silver chloride-alkali chloride fused mixtures // Z.Naturforsch. 1970. 25a. P. 893–897.
- Поляков П.В., Бурнакин В.В. Температурные эффекты при выделении металлов из разбавленных хлоридов І. Электролиз хлористого серебра // Электрохимия. 1972. 8. № 1. С. 26–29.
- 12. Бурнакин В.В., Поляков П.В. Исследование кинетики выделения серебра из разбавленных нитратов // Изв. ВУЗ. Цветная металлургия. 1971. № 4. С. 51–54.
- 13. Поляков П.В., Гронь Н.Л., Тимофеева М.Е. О связи тепловых эффектов на электродах с термопотенциалами // Изв. ВУЗ. Цветная металлургия. 1973. № 2. С. 36–39.
- 14. Гронь Н.Л., Поляков П.В. Тепловые эффекты на отдельном электроде в расплавленных электролитах в условиях лимитирующей стадии массопереноса // Электрохимия. 1981. 17. № 11. С. 1607–1612.
- Поляков П.В., Бурнакин В.В. Температурные эффекты при выделении хлора из расплавов // Электрохимия. 1972. 8. № 5. С. 658-661.
- Fischer W. Die Thermocraft einiger Zellen des Typs Cl₂/T geschmolzenes Clorid /T + ΔT Cl₂ // Z. Naturforsch. 1966. 21a. P.281–286.
- Поляков П.В. Массо- и теплоперенос при электролизе расплавленных солей. Диссертация д. х. н., Красноярск. 1980.
- Kjelstrup S., Qien J., Haarberg G.M. The Peltier heating of the aluminium cathode in contact with criolyte-alumina melts // El. Acta. 2000. 45. P. 2707–2717.
- Flem B.E., Xu Q., Kjelstrup S., Sterten A. Thermoelectric powers of cells with NaF–AlF₃–Al₂O₃ melts // J. Non-Equilib. Thermodyn., 2001. 26. P. 125–151.
- Пастухов Ю.Г. Дифференциальное поверхностное натяжение твердых металлов подгруппы меди в расплавах галогенидов щелочных металлов. Дис. ... канд. хим. наук, Екатеринбург, 1994.
- 21. Пастухов Ю.Г. Эстанс золота в расплавах галогенидов цезия // Электрохимия. 1994. **30**. № 8. С. 997–1007.
- 22. Пастухов Ю.Г. Эстанс золота в расплавах галогенидов натрия и влияние на него выделения шелочного металла // Расплавы. 2015. № 2. С. 88–100.
- 23. Пастухов Ю.Г. Расчет вклада теплового эстанса в экспериментальную величину эстанса золотого электрода в расплавленном CsCl // Расплавы. 2015. № 3. С. 71–82.
- 24. Пастухов Ю.Г. Эстанс золота в расплавленном LiCl и влияние природы катиона на потенциалы нулей эстанса Au в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Расплавы. 2017. № 4. С. 320–334.
- Пастухов Ю.Г. Исследование поверхности Au, Ag, Cu и Pt электродов в расплавленных солях методом эстанса // Труды Всесоюзной школы по электрохимии. Свердловск: УрО AH СССР. 1991. 2. С. 86–100.
- Pastukhov Yu. Differential surface tension of solid metals/ molten alkali halides interfaces // Electrohimica Acta. 1995. 40. № 9. P. 1191–1197.
- 27. Салтыкова Н.А., Семерикова О.Л., Барабошкин А.Н. Равновесные потенциалы золота в расплавах эвтектики NaCl-KCl-CsCl // Электрохимия. 1995. **31**. № 12. С. 1325–1328.
- 28. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
- 29. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. Москва: Наука, 1976.
- 30. Sinistry C. The thermoelectric power of the molten systems (Ag + Li)NO₃, (Ag + Na)NO₃, (Ag + K)NO₃ // Z. Naturforsch. 1965. **21a**. P.753–755.
- Кириллова Е.В., Докашенко С.И., Степанов В.П. Емкость и импеданс границы раздела поликристаллического золота с расплавами хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2008. № 4. С. 74–79.
- 32. Степанов В.П., Ситников Л.В. Поверхностные свойства упругодеформируемого медного электрода в расплавах хлоридов щелочных металлов // Расплавы. 2013. № 6. С. 51–64.

 Pezzati E. Thermoelectric properties in silver bromide-alkali bromide fused mixtures // Z. Naturforsch. 1970. 25a. P. 898–900.

ABOUT HEAT CALIBRATION OF ESTANCIA IN MOLTEN ELECTROLYTE AND ESTIMATES OF COEFFICIENTS PELTIER AND SEEBECK

Yu. G. Pastukhov

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

It is proposed to use the electrochemical Peltier heat of the anode dissolution reaction for thermal calibration of the estance of the studied metal electrode. A change in the electrode potential leads to a gradual transition from a double-layer process of charging and adsorption to the region of a reversible electrode. The use of thermal estance data for gold in the CsCl melt made it possible to estimate the value of the Peltier and Seebeck coefficients for this half-reaction.

Keywords: Peltier electrochemical heat, Seebeck coefficient, surface tension of a solid electrode, piezoacoustic response during potential modulation, molten alkali metal halides, gold, anodic dissolution, halogen evolution, thermal estance

REFERENCES

- 1. Gokhshtein A.Ya. Poverkhnostnoye natyazheniye tverdykh tel i adsorbtsiya [Surface tension of solids and adsorption]. M.: Nauka, 1976. (in Russian).
- Gokhshtein A.Ya. Elektroliz i poverkhnostnyye yavleniya. K 200-letiyu publikatsii Vol'ta o pervom istochnike postoyannogo toka [Electrolysis and surface phenomena. On the 200th anniversary of Volta's publication of the first direct current source] // Uspekhi Fizicheskikh Nauk. 2000. 170. № 7. P. 779–804. (in Russian).
- 3. Haase R. Termodinamika neobratimykh protsessov [Thermodynamics of irreversible processes]. M.: Mir, 1967. (in Russian).
- 4. Temkin M.I., Khoroshin A.V. K teorii termoelektricheskikh yavleniy v rastvorakh elektrolitov [On the theory of thermoelectric phenomena in electrolyte solutions] // Zh. F. Kh. 1952. 26. № 4. P. 500–508. (in Russian).
- 5. Gokhshtein A.Ya. O raschete entropii dvizhushcheysya chastitsy [On the calculation of the entropy of a moving particle] // Elektrokhimiya. 1995. **31**. № 6. P. 667–668. (in Russian).
- Counts B.M. Chastotnaya zavisimost' teploty Pel't'ye ideal'no polyarizuyemogo elektroda [The frequency dependence of the Peltier heat of an ideally polarizable electrode] // Elektrokhimiya. 1992. 28. № 2. P. 147–151. (in Russian).
- 7. Rotenberg Z.A. Chastotnaya zavisimost' teploty Pel't'ye [Frequency dependence of Peltier heat] // Elektrokhimiya. 1997. **33**. № 2. P. 155–158. (in Russian).
- Markov B.F., Kuzyakin E.B. Termogal'vanicheskiye elementy s individual'nymi rasplavlennymi solyami [Thermal galvanic elements with individual molten salts] // Uspekhi khimii. 1972. XLI. № 3. P. 459–473. (in Russian).
- 9. City A.V., Kuzyakin E.B., Kuzminsky E.V. Opredeleniye elektrokhimicheskogo effekta Pel't'ye v rasplavlennykh i vodnykh elektrolitakh [Determination of the electrochemical Peltier effect in molten and aqueous electrolytes] // Ukrainian Chemical Journal. 1978. 44. № 2. P. 115–121. (in Russian).
- Sinistry C., Pezzati E. Thermoelectric properties in silver chloride-alkali chloride fused mixtures // Z. Naturforsch. 1970. 25a. P. 893–897.
- 11. Polyakov P.V., Burnakin V.V. Temperaturnyye effekty pri vydelenii metallov iz razbavlennykh khloridov I. Elektroliz khloristogo serebra [Temperature effects in the separation of metals from dilute chlorides I. Electrolysis of silver chloride] // Elektrokhimiya. 1972. **8**. № 1. P. 26–29. (in Russian).
- Burnakin V.V., Polyakov P.V. Issledovaniye kinetiki vydeleniya serebra iz razbavlennykh nitratov [Investigation of the kinetics of silver release from dilute nitrates] // Izv. VUZ. Non-ferrous metallurgy. 1971. № 4. P. 51–54. (in Russian).
- 13. Polyakov P.V., Gron N.L., Timofeeva M.E. O svyazi teplovykh effektov na elektrodakh s termopotentsialami [On the relationship of thermal effects on electrodes with thermal potentials] // Izv. VUZ. Non-ferrous metallurgy. 1973. № 2. P. 36–39. (in Russian).
- 14. Gron N.L., Polyakov P.V. Teplovyye effekty na otdel'nom elektrode v rasplavlennykh elektrolitakh v usloviyakh limitiruyushchey stadii massoperenosa [Thermal effects on a separate electrode in

molten electrolytes under the conditions of the limiting stage of mass transfer] // Elektrokhimiya. 1981. **17**. \mathbb{N} 11. P. 1607–1612. (in Russian).

- 15. Polyakov P.V., Burnakin V.V. Temperaturnyye effekty pri vydelenii khlora iz rasplavov [Temperature effects in the evolution of chlorine from melts] // Elektrokhimiya. 1972. 8. № 5. P. 658–661. (in Russian).
- Fischer W. Die Thermocraft einiger Zellen des Typs Cl₂/T geschmolzenes Clorid /T + ΔT Cl₂ // Z. Naturforsch. 1966. 21a. P. 281–286.
- Polyakov P.V. Masso- i teploperenos pri elektrolize rasplavlennykh soley [Mass and heat transfer during the electrolysis of molten salts]. The dissertation of Dhn., Krasnoyarsk. 1980. (in Russian).
- Kjelstrup S., Qien J., Haarberg G.M. The Peltier heating of the aluminium cathode in contact with criolyte-alumina melts // El. Acta. 2000. 45. P. 2707–2717.
- Flem B.E., Xu Q., Kjelstrup S., Sterten A. Thermoelectric powers of cells with NaF–AlF₃–Al₂O₃ melts // J. Non-Equilib. Thermodyn. 2001. 26. P. 125–151.
- 20. Pastukhov Yu.G. Differentsial'noye poverkhnostnoye natyazheniye tverdykh metallov podgruppy medi v rasplavakh galogenidov shchelochnykh metallov [Differential surface tension of solid metals of a subgroup of copper in melts of alkali metal halides]. The dissertation of Khn, Ekaterinburg, 1994. (in Russian).
- 21. Pastukhov Yu.G. Estans zolota v rasplavakh galogenidov tseziya [Estanes gold in melts of cesium halides] // Elektrokhimiya. 1994. **30**. № 8. P. 997–1007. (in Russian).
- 22. Pastukhov Yu.G. Estans zolota v rasplavakh galogenidov natriya i vliyaniye na nego vydeleniya shchelochnogo metalla [Gold estans in melts of sodium halides and the influence of alkali metal precipitation on it] // Rasplavy. 2015. № 2. P. 88–100. (in Russian).
- 23. Pastukhov Yu.G. Raschet vklada teplovogo estansa v eksperimental'nuyu velichinu estansa zolotogo elektroda v rasplavlennom CsCl [Calculation of the contribution of thermal estance to the experimental value of the gold electrode estance in molten CsCl] // Rasplavy. 2015. № 3. P. 71–82. (in Russian).
- 24. Pastukhov Yu.G. Estans zolota v rasplavlennom LiCl i vliyaniye prirody kationa na potentsialy nuley estansa Au v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Gold estans in molten LiCl and the influence of the nature of the cation on the potentials of zeros of estance Au in molten alkali metal chlorides] // Rasplavy. 2017. № 4. S. 320–334. (in Russian).
- 25. Pastukhov Yu.G. Issledovaniye poverkhnosti Au, Ag, Cu i Pt elektrodov v rasplavlennykh solyakh metodom estansa [Investigation of the surface of Au, Ag, Cu, and Pt electrodes in molten salts by the estance method] // Transactions of the All-Union School of Electrochemistry. Sverdlovsk: Ural Branch of the USSR Academy of Sciences. 1991. 2. P. 86–100. (in Russian).
- Pastukhov Yu. Differential surface tension of solid metals/ molten alkali halides interfaces // Electrohimica Acta. 1995. 40. № 9. P. 1191–1197.
- 27. Saltykova N.A., Semerikova O.L., Baraboshkin A.N. Ravnovesnyye potentsialy zolota v rasplavakh evtektiki NaCl–KCl–CsCl [Equilibrium potentials of gold in eutectic melts NaCl–KCl–CsCl] // Elektrokhimiya. 1995. **31**. № 12. P. 1325–1328. (in Russian).
- Smirnov M.V. Elektrodnyye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. (in Russian).
- Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. Moscow: Nauka, 1976. (in Russian).
- 30. Sinistry C. The thermoelectric power of the molten systems (Ag + Li)NO₃, (Ag + Na)NO₃, (Ag + K)NO₃ // Z. Naturforsch. 1965. **21a**. P.753–755.
- 31. Kirillova E.V., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Yemkost' i impedans granitsy razdela polikristallicheskogo zolota s rasplavami khloridov shchelochnykh metallov [Capacity and impedance of the interface between polycrystalline gold and melts of alkali metal chlorides] // Rasplavy. 2008. № 4. P. 74–79. (in Russian).
- 32. Stepanov V.P., Sitnikov L.V. Poverkhnostnyye svoystva uprugodeformiruyemogo mednogo elektroda v rasplavakh khloridov shchelochnykh metallov [Surface properties of an elastically deformable copper electrode in melts of alkali metal chlorides] // Rasplavy. 2013. № 6. P. 51–64. (in Russian).
- Pezzati E. Thermoelectric properties in silver bromide-alkali bromide fused mixtures // Z. Naturforsch. 1970. 25a. P. 898–900.

УДК 541.11

ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАФИНИРОВАНИЯ ПЛАТИНОРОДИЕВЫХ СПЛАВОВ ОТ ПРИМЕСЕЙ

© 2020 г. О. Е. Пухова^{*a*, *b*, *, С. Д. Левченко^{*b*}}

^аНациональный исследовательский университет "МИЭТ", Москва, Россия ^bAO "НПК "Суперметалл" им. Е.И. Рытвина, Москва, Россия *e-mail: pukhova.o@yandex.ru

> Поступила в редакцию 12.03.2019 г. После доработки 16.08.2019 г. Принята к публикации 20.09.2019 г.

Представлены результаты исследования процесса пирометаллургического рафинирования платинородиевых сплавов от загрязняющей примеси меди при индукционном переплаве под воздействием кислорода. Приведены результаты атомно-эмиссионного анализа для платинородиевого сплава на каждом цикле очистки и атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного, энергодисперсионного рентгеновского, рентгенофазового и термического анализов для контактного слоя, образовавшегося в процессе рафинирования. Рассмотрены кинетические особенности протекания реакций между компонентами в процессе очистки и описано влияние дисперсности рафинирующего порошка на скорость протекающих реакций.

Ключеные слова: рафинирование, платиновые металлы, примеси

DOI: 10.31857/S0235010620020115

введение

Металлы платиновой группы (МПГ) обладают уникальными физико-химическими и технологическими свойствами, такими как жаростойкость, жаропрочность, пластичность, коррозионная устойчивость, свариваемость, тепло- и электропроводность. В связи с этим сами металлы платиновой группы, а также материалы на их основе (сплавы, катализаторы, порошки, покрытия, оксидные пленки и др.) незаменимы в электронике, радио- и электротехнике, химической и нефтеперерабатывающей промышленности и играют важную роль в химии, анализе, катализе, биологии и медицине. К таким металлам применяются определенные требования по их чистоте.

В настоящее время существует ряд методов, позволяющих проводить очистку МПГ от загрязняющих примесей. Сравнительный анализ достоинств и недостатков методов (табл. 1) показал, что наиболее перспективным является бестигельный индукционный переплав, обеспечивающий высокий уровень очистки, и при этом относительно несложный технологически.

Преимуществом процесса рафинирования с использованием насыпного порошка (бестигельный переплав) в индукционной установке в сравнении с ЭЛП и зонной электронно-лучевой плавкой является перевод в расплав всего образца, однородное перемешивание всех компонентов, а также сокращение количества технологических операций. При рафинировании МПГ в корундовых тиглях происходит очистка от летучих примесей, а сам расплав практически не взаимодействует с тиглем. Повышение температуры расплава до температуры, необходимой для расплавления тигля, приве-

Метод/Источник	Достоинства	Недостатки
Гидрометаллургический аффинаж [1]	Глубокая очистка от примесей	Технологически сложный и дорогой процесс со значительными потерями МПГ
Индукционная плавка в керамическом тигле под воздействием вакуума и кислородного дутья [1]	Относительно прост в реализации	Не происходит очистка от железа, меди, никеля и олова
Электронно-лучевая плавка (ЭЛП)/зонная электронно-лучевая плавка [1]	Глубокая очистка от примесей	Низкий КПД выхода годного материала, ≈41%
Вакуумно-дуговой переплав с нерасходуемым/расходуе- мым электродом [1]	Высокий уровень очистки от примесей	Загрязнение примесями вольфрама, высокий расход электродов
Бестигельный индукционный переплав [2, 3]	Очистка практически от всех примесей, кроме сурьмы	Высокий расход рафинирующе- го порошка, кислорода

Таблица 1. Сравнительный анализ методов рафинирования МПГ

дет к разрушению самого тигля, а также к проникновению расплава через стенки тигля, потерям МПГ и загрязнению металла.

В связи с вышесказанным актуальным является исследование физико-химических особенностей процессов, протекающих при индукционном переплаве платинородиевых сплавов в рафинирующих порошках.

В данной работе на примере очистки сплава от наиболее трудноудаляемой примеси меди [2, 3] изучено взаимодействие меди с материалом порошка на основе Al_2O_3 при воздействии кислородного дутья. Показано, что при варьировании дисперсности порошка можно управлять скоростью процесса очистки. На основе данных рентгенофазового анализа установлено образование соединения CuAlO₂ [4, 5] в качестве побочного продукта очистки, которое находит широкое применение в электронной промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В ходе пирометаллургического рафинирования (схема процесса представлена на рис. 1) по мере прохождения платинородиевого расплава (температура $2135 \pm 5^{\circ}$ С) вглубь насыпного порошка на основе Al_2O_3 происходит образование гарнисажного слоя за счет частичного плавления и спекания порошка, контактирующего с расплавом. Один цикл рафинирования состоит из двух этапов: расплавление (5 мин) и продувка кислородом (18 мин). Время кристаллизации расплава составляет 4 мин. Примесь меди в платинородиевом сплаве подвергается окислению и взаимодействует с материалом рафинирующего порошка.

Индукционная установка для рафинирования имеет собственный воздухозаборник вытяжной вентиляции, расположенный вблизи индуктора. Максимальное напряжение – 0.40 кВ. К установке подведен кислород под давлением 0.1–0.2 МПа. Установка имеет держатель для жаростойкой трубки, через которую на поверхность расплава осуществляется подача кислорода (скорость подачи 10–12 дм³/мин).

Использование индукционного нагрева дает возможность высокоточной стабилизации температурных параметров процесса за счет постоянного перемешивания расплава. Температуру процесса рафинирования контролировали с помощью инфра-



Рис. 1. Схема процесса рафинирования: *1* – трубка подачи газа, *2* – расплав до очистки, *3* – индуктор, *4* – порошок на основе Al₂O₃, *5* – неокрашенный гарнисажный слой, *6* – окрашенный гарнисажный слой, *7* – расплав после 1 цикла рафинирования.

красного высокотемпературного пирометра MLG 225 Laborant, который стационарно помещали над расплавом на расстоянии 1 метр, при этом диаметр охвата расплавленного зеркала металла составил 0.02 м.

Определение массового содержания меди в сплаве проводили атомно-эмиссионным методом с дуговым возбуждением спектра с помощью атомно-эмиссионного спектрометра СПАС-01. Сила тока составляла 7 А. Измерения были проведены в соответствии с аттестованной методикой определения примесей в платинородиевых сплавах [6].

Для подтверждения наличия меди в гарнисажном слое после контакта с расплавом металла были отобраны пробы для рентгенофлуоресцентного анализа на энергодисперсионном спектрометре спектроскан "MAKC-G".

Для определения распределения меди в гарнисажном канале по его длине проведен анализ образцов проплавленного (спекшегося) порошка методом атомно-абсорбционного анализа (AAC) на спектрометре "novAA330". Из верхней, средней и нижней частей проплавленного канала вырезали одинаковые количества гарнисажного слоя, тщательно измельчали и перемешивали. После этого из каждой части отбирали по две параллельные пробы, которые растворяли в смеси концентрированных азотной и соляной кислот (1 : 3) в автоклаве, и фильтровали от нерастворимых включений. Затем проводили выпаривание с добавлением соляной кислоты для отгонки оксидов азота. Полноту их удаления проверяли качественной реакцией с использованием раствора дифениламина в серной кислоте. Для построения градуировочных графиков использовали государственные стандартные образцы состава ионов меди(II) ГСО 7836-2000, MCO 0295:2002.

Следует отметить, что в смеси соляной и азотной кислот растворялась не только медь, но и другие элементы, перешедшие в керамику в процессе рафинирования, а также содержащиеся в исходном порошке. Однако присутствие этих элементов не оказывает существенного влияния на определение концентрации меди методом ААС с пламенной атомизацией [7].

Фазовый состав образцов керамики контролировали методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью многофункционального аналитического рентгеновского комплекса X-ray MiniLab-6.

Термическое поведение образцов гарнисажного слоя при нагревании в интервале температур от 50 до 1400°С исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), совмещенной с термогравиметрическим анализом (ТГА), на приборе SDTQ600 V20.9 Build 20 при скорости нагрева 10 К/мин в потоке (100 см³/мин) воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования механизма процесса очистки в первую очередь необходимо было определить количество меди, перешедшей из платинородиевого сплава в насыпной порошок на основе Al_2O_3 за один цикл очистки. Для этого брали пробу до расплавления и пробу в конце цикла очистки (перед началом кристаллизации), которые исследовали методом ААС. До начала процесса плавления металла по данным ААС содержание меди в сплаве составило 0.173 ± 0.010 мас. %, а в конце цикла очистки – 0.124 ± 0.007 мас. %. Таким образом, можно утверждать, что из расплава за один цикл рафинирования ушло 0.049 мас. %, что составляет 0.4480 г меди. Содержание меди в гарнисажном слое, образовавшемся в процессе рафинирования, составило 0.0369 ± 0.004 мас. %, что соответствует 0.4436 г.

Из этого следует, что практически вся медь в виде оксидов переходит из расплава в контактирующий насыпной порошок на основе Al_2O_3 и не улетучивается в виде паров. Такое поведение примеси меди подтверждается тем, что при индукционной плавке в керамическом тигле на воздухе и под воздействием кислородного дутья очистки металла от примесей меди не происходит [1].

При передаче тепла от расплава к насыпному материалу при $T > 900^{\circ}$ С происходит превращение аморфной формы оксида алюминия:

$$Al_2O_{3 \text{ (amop} \phi)} \rightarrow \gamma - Al_2O_3 \rightarrow \alpha - Al_2O_3.$$
(1)

Следовательно, в случае пирометаллургического рафинирования с расплавом металла контактирует α -Al₂O₃. При постепенном нагревании материала при $T > 1000^{\circ}$ С происходит следующая реакция [8]:

$$Cu_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2CuAlO_2.$$
⁽²⁾

При $T > 1260^{\circ}$ С образовавшийся алюминат меди разлагается:

$$2\mathrm{CuAlO}_2 \to \mathrm{Cu}_2\mathrm{O} + \mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3. \tag{3}$$

С повышением температуры расплава до температуры, близкой к температуре плавления Al_2O_3 , происходит спекание и проплавление порошка на основе Al_2O_3 . В гарнисажном слое присутствует жидкая фаза, состоящая из Cu_2O и Al_2O_3 , и твердые фазы Al_2O_3 . За счет быстрого движения расплава металла по каналу, происходит за-твердевание гарнисажного слоя до $T < 1260^{\circ}$ С и образование соединения меди с оксидом алюминия:

$$Cu_2O + Al_2O_3 \rightarrow 2CuAlO_2. \tag{4}$$

Быстрое охлаждение гарнисажного слоя препятствует распаду алюминатов до CuO и Cu₂O.

Как правило, весь процесс рафинирования описывается следующими реакциями [9]:

$$4Cu + O_2 + 2Al_2O_3 \rightarrow 4CuAlO_2, \tag{5}$$

$$2\mathrm{Cu} + \mathrm{O}_2 + 2\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3 \to 2\mathrm{Cu}\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_4,\tag{6}$$



Рис. 2. Изменение содержания меди в сплаве в зависимости от продолжительности рафинирования при использовании порошка разной дисперсности.

кроме того, в данной системе возможно образование промежуточных соединений: CuO и Cu₂O.

$$2Cu + O_2 \rightarrow CuO \ и \ 4Cu + O_2 \rightarrow 2Cu_2O.$$
(7)

Для исследования влияния геометрических параметров насыпного порошка на основе Al_2O_3 на скорость рафинирования три образца массой по 1200 г сплава PtRh-90-10 с содержанием меди 0.05 мас. % подвергались очистке в насыпном порошке разной дисперсности. Образец Е — размер частиц насыпного порошка 212—250 мкм, образец F — размер частиц 75—106 мкм, образец G — смесь порошков 1 : 1. Продолжительность расплавления металла, продолжительность рафинирования, скорость подачи кислорода и температура расплава были одинаковыми для всех трех образцов, что исключает влияние этих параметров на скорость рафинирования.

В конце каждого цикла рафинирования отбирались пробы из расплава металла. В них определяли содержание примеси меди. И таким образом устанавливали изменение степени очистки от диспесности насыпного порошка (рис. 2). На основе приведенных экспериментальных данных были рассчитаны значения скорости рафинирования (v) на разных циклах по формуле:

$$\upsilon = \frac{\Delta n}{\tau},\tag{8}$$

где Δn – изменение мольного содержания меди; τ – время рафинирования.

Скорость рафиинрования для образца Е изменялась от $3.12 \cdot 10^{-7}$ моль/с для первого цикла очистки до $4.70 \cdot 10^{-8}$ для десятого цикла, для образца F — от $4.17 \cdot 10^{-7}$ для 1 цикла очистки до $5.22 \cdot 10^{-8}$ для 10 цикла, а для образца G — от $5.47 \cdot 10^{-7}$ для 1 цикла очистки до $5.74 \cdot 10^{-8}$ моль/с для 10 цикла.

Таким образом, можно сделать вывод, что скорость очистки возрастает при использовании порошка с более высокой дисперсностью. Это происходит за счет увеличения эффективной поверхности (площади соприкосновения реагентов), которое способствует росту скорости реакции.

При смешивании частиц разного размера увеличивается насыпная плотность используемого порошка, что также приводит к увеличению реакционной площади поверхности взаимодействия расплава и порошка на основе Al₂O₃. Происходит более быстрое рафинирование при взаимодействии расплава металла со смесью рафиниру-



Рис. 3. Спектры флуоресценции образца гарнисажного слоя после *a*) 1-го, *б*) 5-го циклов рафинирования.

ющих порошков (образец G), что подтверждается экспериментальными данными (рис. 2).

Насыпную плотность ρ_{нас} (г/см³) определяли методом мерных цилиндров или сосудов [10] и вычисляли по формуле:

$$\rho_{\rm Hac} = \frac{(m_1 - m_2)}{V},\tag{9}$$

где m_1 — масса мерного цилиндра с материалом; m_2 — масса мерного цилиндра; V — объем цилиндра.

Значение насыпной плотности ($\rho_{\text{насыпная}}$) для порошка, участвовавшего в рафинировании образца Е составило 2.0744 ± 0.0104 г/см³, для порошка, участвовавшего в рафинировании образца F – 2.1008 ± 0.0146 г/см³, а для смеси порошков – 2.1647 ± ± 0.0125 г/см³.

Содержание меди в гарнисажном слое после 1-го и 5-го циклов определяли методом рентгенофлуорецентного анализа. Представленные данные (рис. 3) свидетельствуют о том, что содержание меди в гарнисажном слое уменьшается от начальных к последующим циклам очистки. Это обусловленно уменьшением содержания меди в самом расплаве и, как следствие, снижением скорости очистки [11, 12].

После проведения первого цикла рафинирования определяли содержание меди в пробах гарнисажного слоя, отобранных на разных участках образовавшегося канала.



Рис. 4. Дифрактограммы образцов гарнисажного слоя до отжтига (*a*) и после отжига в течение 1 часа при 1000° C (δ).

Результаты проведенного атомно-абсорбционного анализа свидетельствуют о том, что по мере погружения расплава металла вглубь канала содержание меди уменьшается. Так в начале канала содержание меди составляет 0.037 ± 0.002 мас. %, в середине – 0.032 ± 0.002 мас. % и в конце – 0.028 ± 0.001 мас. %. Это обусловлено уменьшением воздействия кислорода за счет увеличения расстояния между трубкой, подающей O_2 , и расплавом, а также за счет уменьшения содержания меди в самом расплаве. Типичная дифрактограмма гарнисажного слоя (рис. 4a) показывает образование таких соединений, как CuAlO₂ [14] и CuO.

Расчет значений области когерентного рассеяния ОКР дифракционных рефлексов рассчитывали по базовому уравнению Селякова–Шеррера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta\cos\theta},\tag{10}$$

где d – средний размер частиц, k – безразмерный коэффициент формы частиц (постоянная Шеррера), λ – длина волны рентгеновского излучения, β – ширина рефлекса на полувысоте (в радианах, и в единицах 2 θ), θ – угол дифракции.

На основе полученной дифрактограммы были рассчитаны параметры кристаллической решетки для CuAlO₂: a = 0.285нм и c = 1.69 нм. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли сопоставлением полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в базе дифракционных данных международной картотеки PDF-2ICSD 31701.

ДСК-ТГА анализ термического поведения гарнисажного слоя в интервале температур от 100 до 1400°С (рис. 5) демонстрирует нелинейный характер сигнала ДСК, сопровождающийся слабым изменением массы образца. При этом в диапазоне 100–


Рис. 5. Типичная термограмма образца гарнисажного слоя.

900°С наблюдается уменьшение массы (0.1%), в диапазоне 900–1200°С – увеличение массы (на 0.05%). Анализ совокупности данных, полученных методами ДТА-ТГА и РФА, позволяет сделать вывод, что при медленном нагревании образца гарнисажного слоя в интервале температур от 1000–1200°С происходит окисление CuAlO₂ согласно следующим реакциям:

$$2CuAlO_2 + 1/2O_2 = 2CuO + Al_2O_3,$$
(11)

$$2CuAlO_2 + 1/2O_2 = CuAl_2O_4 + CuO,$$
 (12)

что приводит к увеличению массы. При температурах свыше 1200°С – зарегистрировано начало потери массы, которое может быть связано с диссоциацией CuO [14].

Соединения меди содержатся в гарнисажном слое в виде микровключений. Структура этих включений представлена на рис. 6 (увеличение $\times 2500$) и подобна структуре широко известных делафосситов [15]. Агломерация частиц обусловлена стремлением уменьшить поверхностную энергию, которая возникает при большой поверхности раздела фаз, наличием неравновесных фаз и дефектами кристаллической структуры. Из представленных данных можно сделать вывод, что происходит инфильтрация меди (ее оксидов) в порошок на основе Al₂O₃ с образованием сложных оксидов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере очистки платинородиевого сплава от меди изучен механизм извлечения примеси из расплава в материал насыпного порошка на основе Al₂O₃ при воздействии кислородного дутья. На основе комплекса экспериментальных данных установ-



Рис. 6. Микрофотография образца гарнисажного слоя.

лено, что при индукционном переплаве металла происходит его очистка от трудноудаляемой примеси меди за счет взаимодействия ее оксидов с насыпным порошком. При этом наблюдается взаимодействие Cu₂O с Al₂O₃ с образованием CuAlO₂, затем формируется жидкая фаза, содержащая Cu₂O и Al₂O₃, а в момент кристаллизации снова образуется CuAlO₂. Также в гарнисажном слое могут присутствовать и другие соединения меди: CuO, Cu₂O и CuAl₂O₄.

Путем варьирования дисперсности порошка можно управлять скоростью процесса очистки. Установлено, что рафинирование с использованием более высокодисперсного порошка происходит быстрее. При смешивании двух порошков разной дисперсности также увеличивается скорость рафинирования за счет увеличения насыпной плотности (реакционной поверхности) порошка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Савенко В.А., Гречанюк Н.И., Чураков О.В. Электронно-лучевое рафинирование платины и сплавов на ее основе. Сообщ. 2. Электронно-лучевое рафинирование сплавов на основе платины // Современная электрометаллургия. 2008. **92**. № 3. С. 38–41.
- Васекин В.В., Левченко С.Д., Морозова Л.Э. Пирометаллургическое производство платиновых сплавов из вторичного сырья // Сб. тезисов докл. ХХ Международной Черняевской конф. по химии, аналитике и технологии платиновых металлов. Красноярск: СФУ. 2013. С. 147.
- 3. Васекин В.В., Левченко С.Д., Морозова Л.Э. Безаффинажное производство платиновых сплавов из вторичного сырья // Материалы VI междунар. конф. "Платиновые металлы в современной индустрии, водородной энергетике и в сферах жизнеобеспечения будущего". М.: Изд. ИКАР. 2014. С. 139.
- Singh D.J. Band structure and thermopower of doped YCuO₂ // Phys. Rev. B. 2008. 77. № 20. P. 205126.
- Banerjee A.N., Maity R., Ghosh P.K., Chattopadhyay K.K. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p-CuAlO₂ thin films // Thin Sol. Films. 2005. 474. № 1–2. P. 261–266.

- 6. Пухова О.Е., Васекина Т.Ф. Унифицированная методика определения массовых долей примесей в платинородиевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. **84**. № 4. С. 22–26
- МВИ СМ-009-2015 Методика измерений массовых долей платины, родия и палладия в шамотно-керамических материалах атомно-абсорбционным методом. 2015.
- 8. Kracum M., Kundu A., Harmer M.P., Chan H.M. Novel interpenetrating Cu–Al₂O₃ structures by controlled reduction of bulk CuAlO₂ // J. Mater. Sci. 2015. **50**. № 4. P. 1818–1824.
- 9. Jacob K.T., Alcock C.B. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and phase equilibria in the system Cu₂O-CuO-Al₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1975. **58.** № 5–6. P. 192–195.
- ГОСТ 8269.0-97 Щебень и гравий из плотных горных пород и отходов промышленного производства для строительных работ. Методы физико-механических испытаний. Введ. 01.07.1998. М.: Стандарты. 1998.
- Пухова О.Е. Пирометаллургическое рафинирование PtRh сплава от примесей меди // Материалы научно-технической конф. "Микроэлектроника и информатика – 2017": сб. статей. М.: МИЭТ. 2017. С. 158–164.
- Пухова О.Е. Исследование процесса пирометаллургической очистки платиновых металлов от меди // Физика и химия обработки материалов. 2018. № 1. С. 83–87.
- 13. Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Кондратьева Д.Ю., Григорьев А.Н., Каменев А.А., Амеличев В.А., Корсаков И.Е. Структура и свойства полупроводниковой керамики CuAlO₂, синтезированной из прекурсоров с различной валентностью меди // Междунар. журн. прикладных и фундаментальных исследований. 2017. № 1–2. С. 223–227.
- 14. Голубев А.М., Писаревский А.И., Журавлев С.В., Степанов М.Б. Моделирование кристаллических структур семейства делафоссита // Междунар. журн. экспериментального образования. 2012. № 12. С. 122–124.
- Матухин В.Л., Хабибуллин И.Х., Шульгин Д.А., Шмидт С.В., Теруков Е.И. Исследование перспективного термоэлектрического соединения CuAlO₂ методом ядерного квадрупольного резонанса Cu // Физика и техника полупроводников. 2012. 46. № 9. С. 1126–1129.

FEATURES OF OXIDATIVE REFINING OF PLATINUM-RHODIUM ALLOYS FROM IMPURITIES

O. E. Pukhova^{1, 2}, S. D. Levchenko²

¹National Research University of Electronic Technology (MIET), Moscow, Russia ²JSC "NPK "Supermetal" named after E.I. Rytvin, Moscow, Russia

The results of pyrometallurgical refining of platinum-rhodium alloys from contaminants during induction remelting under the influence of oxygen are presented. The results of atomic emission, atomic absorption and X-ray fluorescence analyses are presented. The kinetic features of the reactions between the components in the purification process are considered. The effect of the dispersion of the refining powder on the rate of reactions is investigated.

Keywords: refining, platinum metals, impurities

REFERENCES

- 1. Savenko V.A., Grechanyuk N.I., Churakov O.V. Elektronno-luchevoye rafinirovaniye platiny i splavov na yeye osnove. Elektronno-luchevoye rafinirovaniye splavov na osnove platiny [Electronbeam refining of platinum and platinum-based alloys. Message 2. Electron beam refining of platinum-based alloys] // Sovremennaya ehlektrometallurgiya. 2008. 92. № 3. P. 38–41. (In Russian).
- Vasekin V.V., Levchenko S.D., Morozova L.E. Pirometallurgicheskoye proizvodstvo platinovykh splavov iz vtorichnogo syr'ya [Pyrometallurgical production of platinum alloys from secondary raw materials] // Collection of abstracts of the XX International Chernyaevskoy Conf. on chemistry, analytics and technology of platinum metals. Krasnoyarsk, SFU. 2013. P. 147. (In Russian).
- 3. Vasekin V.V., Levchenko S.D., Morozova L.E. Bezaffinazhnoye proizvodstvo platinovykh splavov iz vtorichnogo syr'ya [Non-affinity production of platinum alloys from secondary raw materials] // Proceedings of the 6th International conf. "Platinum metals in modern industry, hydrogen energy and in the areas of life support for the future "Tel' Aviv-YAFFA-PM'2014". M. IKAR. 2014. P. 139. (In Russian).
- Singh D.J. Band structure and thermopower of doped YCuO₂ // Phys. Rev. B. 2008. 77. № 20. P. 205126.

- Banerjee A.N., Maity R., Ghosh P.K., Chattopadhyay K.K. Thermoelectric properties and electrical characteristics of sputter-deposited p-CuAlO₂ thin films // Thin Sol. Films. 2005. 474. № 1–2. P. 261–266.
- Pukhova O.E., Vasekina T.F. Unifitsirovannaya metodika opredeleniya massovykh doley primesey v platinorodiyevykh splavakh metodom atomno-emissionnoy spektroskopii. Zavodskaya laboratoriya [Unified method for determination of mass fractions of impurities in platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy] // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov. 2018.
 84. № 4. P. 22–26. (In Russian).
- 7. MVI SM-009-2015 Metodika izmereniy massovykh doley platiny, rodiya i palladiya v shamotnokeramicheskikh materialakh atomno-absorbtsionnym metodom [Determination of impurity mass fractions in samples of platinum-rhodium alloys by atomic emission spectroscopy], M. 2015. (In Russian).
- Kracum M., Kundu A., Harmer M.P., Chan H.M. Novel interpenetrating Cu−Al₂O₃ structures by controlled reduction of bulk CuAlO₂ // J. Mater. Sci. 2015. 50. № 4. P. 1818–1824.
- 9. Jacob K.T., Alcock C.B. Thermodynamics of CuAlO₂ and CuAl₂O₄ and phase equilibria in the system Cu₂O-CuO-Al₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc. 1975. **58.** № 5–6. P. 192–195.
- 10. GOST \$269.0-97 Shcheben' i graviy iz plotnykh gornykh porod i otkhodov promyshlennogo proizvodstva dlya stroitel'nykh rabot. Metody fiziko-mekhanicheskikh ispytaniy [Mountainous rock road-metal and gravel, industrial waste products for construction works. Methods of physical and mechanical tests]. State Standart 8269.0-97, M., Standarty, 1998. (In Russian).
- Pukhova O.E. Pirometallurgicheskoye rafinirovaniye PtRh splava ot primesey medi [Pyrometallurgical refining of PtRh alloy from copper impurities] // Materials of scientific and technical conf. "Microelectronics and Informatics – 2017", M., MIET. 2017. P. 158–164. (In Russian).
- Pukhova O.E. Issledovaniye protsessa pirometallurgicheskoy ochistki platinovykh metallov ot medi [Study of the process of pyrometallurgical purification of platinum metals from copper] // Fizika i himiya obrabotki materialov. 2018. № 1. P. 83–87. (In Russian).
 Kulbachinskiy V.A., Kytin V.G., Kondratyeva D.Y., Grigoriev A.N., Kamenev A.A., Amelichev V.A.,
- 13. Kulbachinskiy V.A., Kytin V.G., Kondratyeva D.Y., Grigoriev A.N., Kamenev A.A., Amelichev V.A., Korsakov I.E. Struktura i svoystva poluprovodnikovoy keramiki CuAlO₂, sintezirovannoy iz prekursorov s razlichnoy valentnost'yu medi [Structure and properties of CuAlO₂ semiconductor ceramics synthesized from precursors with different copper valent state] // Physical and mathematical sciences. 2017. № 1–2. P. 223–227. (In Russian).
- 14. Golubev A.M., Pisarevskii A.I., Juravlev S.V., Stepanov M.B. Modelirovaniye kristallicheskikh struktur semeystva delafossita [Modeling of crystal structures of the delafossite family] // International J. Experimental Education. 2012. № 12. P. 122–124. (In Russian).
- 15. Matuhin V.L., Khabibullin I.H., Shulgin D.A., Schmidt S.V., Terukov E.I. Issledovaniye perspektivnogo termoelektricheskogo soyedineniya CuAlO₂ metodom yadernogo kvadrupol'nogo rezonansa Cu [Research of the prospective thermoelectric compound CuAlO₂ by nuclear quadrupole resonance of Cu method // Fizika i tekhnika poluprovodnikov. 2012. **46**. № 9. P. 1126–1129. (In Russian).

УДК 546.289:669.783

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ШЛАКОВЫХ РАСПЛАВОВ ПРОИЗВОДСТВА ГЕРМАНИЕВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ

© 2020 г. И. Н. Танутров^{а, *}, С. А. Лямкин^а, М. Н. Свиридова^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия *e-mail: intan38@live.ru

> Поступила в редакцию 02.08.2019 г. После доработки 11.09.2019 г. Принята к публикации 23.09.2019 г.

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из сырья буроугольных месторождений (угля, аргиллитов, алевролитов) сопровождается получением расплавов силикатных шлаков. В шлаках концентрируется минеральная составляющая сырья, достигающая 60% по массе. Очевидно, что энергетические показатели технологии в большой степени определяются физико-химическими свойствами шлаковых расплавов. К их числу относится удельная электропроводность (λ), отражающая структуру силикатных расплавов. Составы шлаков от переработки углеродистого сырья существенно отличаются от шлаков цветной и черной металлургии: они содержат повышенные количества SiO₂ (до 50-55%), Al₂O₃ (до 20-22%), а также K_2O и Na_2O (до 5–6%). Кроме того, в шлаках присутствует заметные количества сульфидной серы (до 3%) и микропримесей цветных металлов и редких элементов (до 5%). Отличия в составах шлаковых расплавов германиевого производства от шлаков основной металлургии отражаются на их свойствах и требуют специальных исследований. Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных путем добавки SiO₂ и CaO, с целью определить влияние состава на λ. Для измерений использовали стандартный компенсационный метод измерения активного сопротивления расплава мостом переменного тока частотой 3.5 кГц. Ячейкой служил исследуемый расплав в алундовом тигле с погруженными молибденовыми электродами. Интервал измерений температуры в расплаве находился в пределах 1100–1550°С. В результате измерений установлено, что значения λ расплавов находятся в пределах от 0.01 до 0.30 См/см и существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO₂), а также содержания Al₂O₃. Найдено, что температурные зависимости λ экспоненциальны. В общем случае λ изученных расплавов значительно выше характерных, например, для доменной плавки при равной основности. Результаты исследований полезны для прогнозирования структуры расплавов и использования.

Ключевые слова: германиевый концентрат, пирометаллургия, расплав, удельная электропроводность

DOI: 10.31857/S0235010620020127

введение

Пирометаллургическая технология получения германиевых концентратов из углеродистого сырья сопровождается получением силикатных шлаковых расплавов, в которых концентрируются макрокомпоненты сырья и технологических добавок — флюса, сульфидизатора, восстановителя, а германий переводится в обогащенные возгоны, используемые для получения концентрата [1]. Состав шлаковых расплавов характери-

•		, , ,	·						
N⁰	FeO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	S	Основность
1	1.54	35.4	1.3	9.6	42.2	3.9	1.4	1.3	0.87
2	0.90	20.2	4.0	19.7	45.6	1.8	1.2	1.6	0.53
3	1.16	31.3	1.3	12.1	45.1	3.4	1.2	2.6	0.72
4	2.44	33.7	1.8	9.9	45.5	1.0	1.7	2.9	0.78
5	2.19	22.8	1.6	10.2	49.8	0.8	1.3	1.3	0.49
6	2.83	18.3	15.0	11.0	48.2	0.8	1.3	1.3	0.69
7	2.57	23.5	6.0	10.7	50.6	0.8	1.3	1.4	0.59
8	1.67	18.7	3.8	20.6	48.5	1.6	1.3	1.7	0.47

Таблица 1. Составы шлаков из сырья Новиковского (№ 1, 3–7) и Ангренского (№ 2, 8) месторождений, (№ 5, 6, 8 – ЦП, остальное – РТП)

Таблица 2. Составы шлаков из сырья Павловского месторождения

№	Название	Al_2O_3	CaO	FeO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂	S	TiO ₂	Основность
1	Шлак РТП (пром.)	11.8	33.1	4.7	2.1	1.5	0.4	48.1	1.60	0.6	0.72
2	Шлак РТП (пром.)	9.8	15.5	1.2	2.1	0.6	0.4	31.6	3.60	0.6	0.51
3	Шлак ЦП (мод.)	14.1	31.6	3.8	2.5	0.9	0.4	54.5	0.05	0.8	0.60
4	Шлак ЦП (пром.)	26.7	29.2	5.1	4.2	0.7	0.8	49.7	0.02	0.7	0.60

зуется системой CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ с содержаниями CaO от 18 до 40%, MgO – от 1 до 6%, Al₂O₃ – от 8 до 22%, SiO₂ – от 38 до 55%. Кроме того, в шлаках присутствуют оксиды железа (от 1.5 до 3%), натрия и калия (от 0.8 до 3% каждого), а также сульфидная сера (от 1.5 до 3%). Сумма содержаний макрокомпонентов составляет от 95 до 99%. Практический интерес представляют шлаки, полученные (табл. 1) ранее из сырья Ангренского (Республика Узбекистан) и Новиковского (Россия, Сахалинская обл.), а также получаемые (табл. 2) в настоящее время из сырья Павловского месторождения (Россия, Приморский край). Переработка сырья проводится в две стадии [2, 3]. В первой – сжигается органическая составляющая с утилизацией тепла в котельных или циклонных установках с улавливанием обогащенных германием возгонов, а на второй – первичные возгоны плавятся в руднотермических электропечах с улавливанием вторичных возгонов. Из вторичных возгонов формируют стандартные германиевые концентраты [3–6]. В табл. 1 и 2 приведены составы шлаков циклонных (ЦП) и руднотермических печей (РТП).

Практически важными для выбора агрегатов и технологических режимов являются сведения о свойствах получаемых шлаков. К их числу относится удельная электропроводность (λ , См/см). Данные об электропроводности необходимы не только для применения шлакового расплава в качестве рабочего тела в электропечах, но также дополняют данные об ионной структуре расплавов.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами являлись промышленные образцы шлаков циклонной плавки и электроплавки. Использовали также образец шлака циклонной плавки угля и алевролита Павловского месторождения, полученный при моделировании в лабораторных условиях. Применили метод полусинтетических образцов, получаемых из промышленных путем добавки SiO₂ и CaO, с целью установить влияние состава на λ и сохранить примерное постоянство содержаний других компонентов расплавов. Определение удельной электропроводности шлаковых расплавов проводили контактным компенсационным методом путем измерения активного сопротивления переменному току образца расплава в алундовом тигле в инертной атмосфере с использованием электрохимиче-



Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов шлаков. Нумерация шлаков из табл. 1: 1 – - - -; 2 – - △ -; 3 – - ◇ -; 4 – - ■ -; 5 – - ___ -; 6 – - • -; 7 – - □ -; 8 – - ▲ -.

ского моста P-568. Питание моста переменным током (частотой 3.5 кГц, напряжением 15 В) осуществляли от генератора ГЗ-56/1. Измерительная ячейка представляла собой два электрода из молибденовой проволоки, заключенных в два канала единого алундового стержня. Таким образом, обеспечивались неизменность расстояния между измерительными электродами и глубины погружения в расплав микровинтом на глубину 20 мм. Интервал измерений температуры в расплаве находился в пределах 1100– 1550° С, а измерение проводили при ступенчатом охлаждении расплава с интервалом $40-50^{\circ}$ С. Предварительно ячейку градуировали по 0.1N водному раствору КСl с опущенными в него электродами на глубину 20 мм. При этом уровень раствора в алундовом тигле поддерживали одинаковым, как в основных измерениях [7, 8]. Изменение сопротивления электродов в зависимости от температуры измеряли закорачиванием электродов на расплав олова.

Обработку экспериментальных данных проводили в интервале от 1550°С до температур затвердевания с вычислением коэффициентов в уравнении:

$$\ln\lambda_T = a - b/T, \tag{1}$$

где: λ – электропроводность, См/см; *T* – температура, К; *a*, *b* – коэффициенты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений удельной электропроводности шлаковых расплавов (рис. 1 и 2) в практически важном интервале температур (1100–1500°С) в зависимости от основности расплава (отношения суммы содержаний оксидов кальция и магния к содержанию диоксида кремния) показывают (табл. 3), что расплавы отличаются по электропроводности примерно на порядок по отношению к расплавам доменной плавки. Температурные зависимости удовлетворительно (с точностью около 90%) аппрокси-



Рис. 2. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавов шлаков от сырья Павловского месторождения. Нумерация шлаков из табл. 2: 1 – - ○ -; 2 – - △ -; 3 – - □ -; 4 – - — -.

мируются линейными зависимостями (1). При этом наблюдается уменьшение этого свойства в особенности при содержаниях Al_2O_3 в интервале 16–22%. На абсолютные значения электропроводности также, по-видимому, влияет присутствие в расплаве заметных количеств оксидов щелочных металлов, что не характерно для доменных шлаков. Точки перегибов логарифмических зависимостей удельной электропроводности от обратной температуры для некоторых образцов шлаков свидетельствую о некоторой гетеренизации при охлаждении [9–11].

Результаты исследований обеспечивают обоснованный выбор шлакового режима плавки в процессах обработки германийсодержащих углеродистых материалов с использованием тепла от сжигания топлива, а также от электронагрева. Найденные зависимости свойств шлаковых расплавов от состава позволяют, в частности, поддерживать минимально необходимыми расходы вспомогательных материалов – флюсов, сульфидизаторов и восстановителя. Приведенные данные также могут быть использованы для расчета конструктивных параметров плавильных агрегатов и вспомогательного оборудования, а при использовании, например, руднотермических электропечей – для выбора электрического режима.

Полученные данные представляют также и научный интерес с точки зрения пополнения сведений о свойствах оксидных расплавов сложного состава, в особенности, в области низких значений основности.

Парацотр	τV	Основность								
параметр	1, к	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0			
λ ₇ ,	1573	0.130	0.120	0.110	0.100	0.090	0.080			
9-10%	1673	0.202	0.193	0.184	0.174	0.165	0.156			
Al_2O_3	1773	0.297	0.291	0.285	0.279	0.272	0.266			
λ_T ,	1573	0.064	0.080	0.097	0.113	0.129	0.146			
10-12%	1673	0.109	0.135	0.162	0.188	0.214	0.240			
Al_2O_3	1773	0.155	0.207	0.259	0.311	0.364	0.416			
λ ₇ ,	1573	0.004	0.005	0.006	0.008	0.009	0.010			
16-21%	1673	0.013	0.016	0.019	0.022	0.025	0.029			
Al_2O_3	1773	0.019	0.027	0.034	0.042	0.050	0.058			

Таблица 3. Результаты расчетов по измеренным экспериментальным данным удельной электропроводности (См/см) расплавов (за основу взяты шлаки из табл. 1 при изменении составов введением в расплавы CaO или SiO₂)

выводы

1. Компенсационным контактным методом с использованием моста переменного тока при температурах $1100-1550^{\circ}$ С измерена удельная электропроводность (λ) силикатных шлаковых расплавов, получаемых при пирометаллургическом производстве германиевых концентратов из сырья буроугольных месторождений.

2. Установлено, что значения λ расплавов находятся в пределах от 0.01 до 0.30 См/см и существенно зависят от основности (отношения суммы содержаний CaO и MgO к SiO₂), а также содержания Al₂O₃. Найдено, что температурные зависимости λ экспоненциальны. В общем случае λ изученных расплавов значительно выше характерных, например, для доменной плавки при равной основности.

Работа выполнена в рамках проекта № 18-5-5-42 Программы УрО РАН на 2018– 2020 гг. "Фундаментальные проблемы наук о Земле и развития горно-металлургического комплекса".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Шпирт М.Я. Физико-химические и технологические принципы производства соединений германия. Апатиты: Изд. Кольского научного центра РАН. 2006.
- 2. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Научное обоснование, разработка и внедрение пирометаллургической технологии получения германиевых концентратов // Цветные металлы. 2014. № 2. С. 71–75.
- Танутров И.Н., Трофимов В.М., Подкопаев О.И. Комплексная переработка германийсодержащих углей с получением концентратов, тепловой и электрической энергии. Сб. тезисов II Международного симпозиума "Проблемы комплексного использования руд". С.-Петербург. 1996. С. 239–242.
- 4. Миносьянц С.В., Саенко Н.Д., Миносьянц С.С. Энерготехнологическое проектирование производства германиевого концентрата // Цветная металлургия. 2014. № 5. С. 41–43.
- 5. Танутров И.Н., Свиридова М.Н. Изучение свойств германийсодержащих углей и углистых пород // Комплексное использование минерального сырья. Алматы: Высшая школа Казахстана. 2014. № 3. С. 21–25.
- 6. Танутров И.Н., Свиридова М.Н., Потапов С.О., Лямкин С.А. Термообработка германийсодержащего углеродистого сырья // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. № 2. С. 117–121.
- Танутров И.Н., Цаболов Ю.А., Вершинин А.Д., Плитанов А.М. Физико-химические свойства расплавов системы CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaS, легированных окислами шелочных металлов. Сб. трудов Института металлургии УНЦ АН СССР. 1977. Свердловск. Наука. Вып. 30. С. 108–133.
- 8. Б.В. Линчевский. Техника металлургического эксперимента. М.: Металлургия. 1967.
- 9. Юрьев Б.П. Изучение теплофизических свойств доменных шлаков в процессе их термической обработки // Изв. ВУЗ Черная металлургия. 2014. № 11. С. 5–10.
- 10. Дюльдина Э.В., Кочержинская Ю.В. Физикохимия доменных шлаков // Изв. Челябинского НЦ. 2003. 4. № 21. С. 96–104.
- Андронов И.Н., Чакин Б.В., Нестеренко С.В. Жидкие металлы и шлаки. М.: Металлургия. 1977.

THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF SLAG MELTS PRODUCTION OF GERMANIUM CONCENTRATES

I. N. Tanutrov¹, S. A. Lyamkin¹, M. N. Sviridova¹

¹Science Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Pyrometallurgical technology of obtaining of germanium concentrates of lignits deposits (coal, shales, siltstones) accompanied with the receipt of molten silicate slags. The mineral composition of the raw material is concentrated in the slags, reaching 60% by weight. It is obvious that the energy performance of technology is largely determined by the physical and chemical properties of slag melts. These include specific electrical conductivity (λ), reflecting the structure of silicate melts. Slag compositions from the processing of carbonaceous raw materials differ significantly from those of non-ferrous and ferrous metallurgy: they

contain increased amounts of SiO₂ (up to 50–55%), Al₂O₃ (up to 20–22%), as well as K_2O and Na₂O (up to 5-6%). In addition, the slag contains significant amounts of sulfide sulfur (up to 3%) and trace amounts of non-ferrous metals and rare elements (up to 5%). Differences in the composition of slag melts of germanium production from the slag of the main metallurgy affect their properties and require special research. Objects were the industrial designs cyclone and electromelting slags. The method of semi-synthetic samples obtained from industrial by adding SiO₂ and CaO was used to determine the effect of the composition on λ . For measurements, a standard compensation method for measuring the active resistance of the melt by an AC bridge with a frequency of 3.5 kHz was used. Cell served the investigated melt in Al₂O₃ crucible with submerged double molybdenum electrode. The interval of temperature measurements in the melt was in the range of 1250–1550°C. As a result of the measurements, it was found that the values of λ of melts are in the range from 0.01 to 0.30 Cm/cm and significantly depend on the basicity (the ratio of the sum of CaO and MgO co-holdings to SiO_2), as well as the content of Al_2O_3 . It is found that the temperature dependence of λ is exponential. In General, λ of the studied melts is much higher than typical ones, for example, for blast furnace smelting with equal basicity. The results are useful for predicting melt structure and utilization.

Keywords: germanium concentrates, pyrometallurgy, slag melts, specific electrical conductivity

REFERENCES

- Shpirt M.Ya. Fiziko-khimicheskiye i tekhnologicheskiye printsipy proizvodstva soyedineniy germaniya [Physico-chemical and technological principles of the production of compounds of Germany]. Apatity: Izd. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. 2006. (In Russian).
- 2. Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Nauchnoye obosnovaniye, razrabotka i vnedreniye pirometallurgicheskoy tekhnologii polucheniya germaniyevykh kontsentratov [Scientific substantiation, development and implementation of pyrometallurgical technology for the production of germanium concentrates] // Tsvetnyye metally. 2014. № 2. P. 71–75. (In Russian).
- Tanutrov I.N., Trofimov V.M., Podkopayev O.I. Kompleksnaya pererabotka germaniysoderzhashchikh ugley s polucheniyem kontsentratov, teplovoy i elektricheskoy energii [Complex processing of germanium-containing coals to produce concentrates, thermal and electric energy]. Sb. tezisov II Mezhdunarodnogo simpoziuma "Problemy kompleksnogo ispol'zovaniya rud". S.-Peterburg. 1996. P. 239–242. (In Russian).
- 4. Minos'yants S.V., Sayenko N.D., Minos'yants S.S. Energotekhnologicheskoye proyektirovaniye proizvodstva germaniyevogo kontsentrata [Energy technology design for the production of germanium concentrate] // Tsvetnaya metallurgiya. 2014. № 5. P. 41–43. (In Russian).
- Tanutrov I.N., Sviridova M.N. Izucheniye svoystv germaniysoderzhashchikh ugley i uglistykh porod [Studying the properties of germanium-containing coals and carbonaceous rocks] // Kompleksnoye ispol'zovaniye mineral'nogo syr'ya. Almaty: Vysshaya shkola Kazakhstana. 2014. № 3. P. 21– 25. (In Russian).
- Tanutrov I.N., Sviridova M.N., Potapov S.O., Lyamkin S.A. Termoobrabotka germaniysoderzhashchego uglerodistogo syr'ya [Heat treatment of germanium-containing carbon raw materials] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2017. 49. № 2. P. 117–121. (In Russian).
- 7. Tanutrov I.N., Tsabolov Yu.A., Vershinin A.D., Plitanov A.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavov sistemy CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaS, legirovannykh okislami shchelochnykh metallov [Physicochemical properties of CaO-Al₂O₃-SiO₂-CaS melts doped with alkali metal oxides]. Sb. trudov Instituta metallurgii UNTS AN SSSR. 1977. Sverdlovsk. Nauka. Vyp. 30. P. 108–133. (In Russian).
- B.V. Linchevskiy. Tekhnika metallurgicheskogo eksperimenta [The technique of metallurgical experiment]. M.: Metallurgiya. 1967. (In Russian).
- 9. Yur'yev B.P. Izucheniye teplofizicheskikh svoystv domennykh shlakov v protsesse ikh termicheskoy obrabotki [Studying the thermophysical properties of blast furnace slags during their heat treatment] // Izv. VUZ Chernaya metallurgiya. 2014. № 11. P. 5–10. (In Russian).
- 10. Dyul'dina E.V., Kocherzhinskaya Yu.V. Fizikokhimiya domennykh shlakov [Physicochemistry of blast furnace slag] // Izv. Chelyabinskogo NTS. 2003. 4. № 21. P. 96–104. (In Russian).
- Andronov I.N., Chakin B.V., Nesterenko S.V. Zhidkiye metally i shlaki [Liquid metals and slags]. M.: Metallurgiya. 1977. (In Russian).

УДК 541.123.2.034.6-143

КОЭФФИЦИЕНТ АКТИВНОСТИ ЦЕЗИЯ В РАСПЛАВАХ Cs-CsCl

© 2020 г. В. В. Чебыкин^{*a*}, В. М. Ивенко^{*a*}, *, Л. А. Циовкина^{*a*}

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

> Поступила в редакцию 13.03.2019 г. После доработки 11.04.2019 г. Принята к публикации 26.04.2019 г.

Из тензиметрических данных (38 составов от 0.09 до 99.0 мол. % Cs) исследования расплавов Cs—CsCl получены аппроксимирующие уравнения для коэффициентов активности цезия в конкретных опытах, а также общее уравнение, описывающее все экспериментальные точки. Обсуждены условия проведения эксперимента и их влияние на погрешность полученных экспериментальных данных.

Ключевые слова: расплавы, растворы, коэффициенты активности, цезий, хлорид цезия **DOI:** 10.31857/S0235010620020036

Из галогенидных цезиевых расплавов, содержащих металлический цезий, термодинамика хлоридных расплавов наиболее востребована. Электрохимические методы исследования возможны лишь в очень узком концентрационном интервале, да и то наталкиваются на проблемы конструкционных материалов и способы задания необходимой концентрации цезия.

Экспериментальные данные, представленные в данной работе, получены статическим тензиметрическим методом на установке, описанной в работе [1]. Материал установки, контактирующий с цезием и хлоридом цезия, — сталь 12Х18Н9Т. Коррозионных процессов при контакте хлорида цезия с данной сталью данным методом не обнаружено, хотя известно, что данная сталь незначительно взаимодействует со фторидами цезия [2] и калия [3].

Хлорид цезия марки х.ч. сушился под вакуумом $\sim 1-10$ Па при нагревании до 500°C с ловушкой, охлаждаемой жидким азотом. Затем хлорид цезия нагревали на воздухе для выжигания оставшихся органических соединений в соли с последующей переплавкой. Цезий особой чистоты (основная примесь калий, менее 0.01 мас. %) запаянный в ампулы, вскрывался и перегонялся в прибор в вакууме при давлении остаточных газов около 1 Па. Конструкция прибора позволяла после эксперимента изменять концентрацию цезия отгонкой его части в вакууме, не вскрывая прибор. Все это позволяет снизить неконтролируемые контакты цезия и его соли с окружающей средой.

Тензиметрический метод измерения позволяет определять общее давление в приборе для определенной температуры расплава. Чтобы определить термодинамические характеристики цезия необходимо знание парциального давления цезия и его концентрацию в расплаве. Схема расчета [5] позволяет рассчитать концентрацию цезия в расплаве при каждой измеряемой температуре. Общее давление складывалось из парциальных давлений цезия и мономера и димера хлорида цезия. При расчете предполагалось отсутствие соединений в паре на основе цезия и его солевого компонента. Особенностью данных расплавов является большое различие в давлении паров индивидуальных компонентов, отличающиеся в зависимости от температуры на 2–3 порядка. Вклад парциального давления солевого компонента в общее давление заметен лишь для разбавленных растворов щелочного металла.

При увеличении концентрации цезия общее давление паров возрастает на столько, что вклад давления солевого компонента приближается к погрешности определения общего давления. Также необходимо отметить, что в области разбавленных растворов цезия солевой компонент проявляет себя как близкий к идеальному, т.к. коэффициент активности его при приближении концентрации к 100% стремится к 1. Однако программа расчета после решения уравнения Гиббса-Дюгема учитывала неидеальность солевого компонента и в последующем определении парциального давления цезия вновь рассчитывала коэффициент активности щелочного металла. После сравнения рассчитанных коэффициентов активности цезия в приближении идеальности солевого компонента и после учета его неидеальности делался вывод о целесообразности повторной итерационной процедуры определения неидеальности солевого компонента. Все необходимые данные по давлению цезия и его хлорида рассчитывались с использованием справочника [6]. Из парциального давления пара цезия, через вириальное уравнение для пара цезия и мольный объем щелочного металла, по этому же справочнику [6] рассчитывалась фугитивность цезия и фугитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре.

Коэффициент активности цезия в расплаве находили из выражения:

$$y_{\rm Cs} = f/(f_{\rm o} \cdot N_{\rm Cs}),$$

где $y_{\rm Cs}$ – коэффициент активности цезия, f – фугитивность цезия при его парциальном давлении, $f_{\rm o}$ – фугитивность цезия над индивидуальным цезием при данной температуре, $N_{\rm Cs}$ – мольная доля цезия.

Вид аппроксимирующего уравнения для у_{Сs} в опытах:

$$\ln \gamma_{\rm Cs} = A + \frac{B}{T} + C \cdot \left(1 - \frac{1050}{T} + \ln \frac{1050}{T}\right) \pm \Delta.$$
(1)

Коэффициенты уравнения, общая погрешность на доверительном уровне 0.95, с использованием при расчете коэффициента Стьюдента, число экспериментальных точек (*n*) и интервал температуры исследования в однофазной области для конкретных опытов приведены в табл. 1.

Все экспериментальные данные можно достаточно точно описать общим уравнением с 13 параметрами.

$$\ln \gamma_{\rm Cs} = (1 - N_{\rm Cs})^2 \cdot \left[\sum_{i=0}^{n_1} a_i \cdot N_{\rm Cs}^i + \sum_{i=0}^{n_2} b_i \cdot \frac{N_{\rm Cs}^i}{T} + \sum_{i=0}^{n_3} c_i \cdot N_{\rm Cs}^i \cdot \left(1 - \frac{T_{\rm o}}{T} + \ln \frac{T_{\rm o}}{T}\right)\right] \pm \Delta.$$
(2)

Коэффициенты общего уравнения, погрешность на доверительном уровне 0.95 с использованием при расчете коэффициента Стьюдента, и число экспериментальных точек, вошедших в обработку, приведено в табл. 2.

На рис. 1 показана температурная зависимость для экспериментальных данных $\ln y_{Cs}$ от 1/T. Видно, что логарифм коэффициента активности цезия в этих координатах линейно убывает с ростом температуры. Коэффициент активности цезия с увеличением концентрации щелочного металла резко уменьшается.

На рис. 2 показана концентрационная зависимость коэффициента активности цезия и его хлорида для конкретных опытов при температуре 1050 К. Здесь же, для сравнения, показана концентрационная зависимость коэффициента активности цезия, рассчитанная по общему уравнению. Видно, что коэффициент активности цезия максимален при небольших концентрациях щелочного металла и резко убывает с ростом его концентрации, асимптотически приближаясь к 1. Видно также, что коэффициент активности хлорида цезия при небольших концентрациях цезия мало отличается от 1. Концентрационная зависимость коэффициента активности цезия, рассчитанная по общему уравнению, хорошо описывает экспериментальные данные.

Таблица 1								
N⁰	$N_{\rm Cs} \cdot 100$	А	В	С	Δ	n	ΔT	, К
1	0.09	-3.097	5406	-8.327	5.99	34	911	1310
2	0.15	-1.591	4160	_	8.03	13	984	1198
3	0.17	-2.652	5093	-13.035	1.98	22	925	1302
4	0.18	-2.958	5204	-2.294	2.66	15	935	1255
5	0.22	-2.680	5282	-6.860	4.14	19	916	1257
6	0.3	-2.976	5093	-13.804	3.59	7	935	1166
7	1.37	-2.613	4748	-2.657	0.23	12	917	1193
8	1.77	-2.515	4611	-4.101	1.43	8	945	1196
9	1.94	-2.352	4357	-1.687	1.50	7	947	1298
10	2.24	-2.476	4496	-5.088	1.49	12	912	1218
11	4.08	-2.201	4043	-2.104	0.50	16	918	1209
12	5.59	-1.395	3181	_	1.62	12	948	1246
13	6.88	-1.610	3243	-1.070	1.00	17	914	1268
14	8.68	-1.687	3212	-1.334	0.44	12	916	1269
15	10.9	-1.293	2683	-0.844	0.76	11	947	1264
16	13.8	-1.207	2461	-0.528	0.52	20	899	1258
17	24.1	-0.871	1743	_	1.29	17	905	1237
18	31.4	-0.721	1435	0.761	0.36	23	903	1254
19	37.5	-0.519	1087	0.719	0.77	17	903	1242
20	49.1	-0.307	676	1.690	0.67	21	892	1249
21	50.4	-0.457	810	-2.636	2.03	18	843	1188
22	58.9	-0.320	569	1.167	0.6	10	895	1202
23	71.1	-0.197	314	-1.274	1.26	14	840	1188
24	77.1	-0.112	175	_	1.18	27	883	1191
25	78.2	-0.138	189	_	0.80	14	892	1212
26	80.9	-0.206	259	_	1.07	19	862	1174
27	85.6	-0.114	151	0.47	0.54	9	868	1197
28	85.7	-0.087	105	0.615	0.31	37	830	1209
29	88.3	-0.078	62	—	1.40	8	867	1162
30	88.7	-0.084	109	_	1.10	13	869	1193
31	89.8	-0.037	43	0.391	0.47	14	844	1212
32	90.7	-0.064	74	0.714	0.21	9	816	1114
33	91.9	-0.02	-3	0.544	0.74	10	842	1215
34	92.7	-0.037	43	_	0.56	17	782	1188
35	96.1	0.049	-95	-1.003	1.21	16	808	1197
36	97.1	0.082	-82	—	0.61	12	754	1148
37	98.0	0.045	-93	—	0.85	10	855	1180
38	99.0	0.071	-110	—	1.88	16	719	1162

Таблица 2

Параметры уравнения								
1	<i>a</i> 0	-2.93290	6	<i>b</i> 0	5187.817	11	<i>c</i> 0	-5.421
2	<i>a</i> 1	15.50184	7	<i>b</i> 1	-21955.62	12	<i>c</i> 1	37.05028
3	<i>a</i> 2	-54.01748	8	<i>b</i> 2	73543.42	13	<i>c</i> 2	-32.7018
4	<i>a</i> 3	78.88302	9	<i>b</i> 3	-103251.5	$\Delta =$		0.0211
5	<i>a</i> 4	-44.15770	10	<i>b</i> 4	53956.81	= числ	о точек	498

Величины коэффициента активности цезия в этих расплавах меньше чем у расплавов калия и натрия [7, 8] в собственных галогенидах, однако вид зависимости от концентрации и температуры схож. Известно также, что цезиевые металло-солевые смеси не имеют выраженного купола расслоения [9], однако т.к. коэффициенты активности цезия больше 1, то это может указывать на тенденцию к расслоению.



Рис. 1. Зависимость логарифма коэффициента активности цезия от температуры для расплавов Cs-CsCl.



Рис. 2. Зависимость коэффициента активности цезия и его хлорида от концентрации цезия в расплавах Cs–CsCl. Температура 1050 K.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Смирнов М.В., Чебыкин В.В., Циовкина Л.А., Краснов Ю.Н. Прибор для измерения давления агрессивных высокотемпературных сред статическим методом // Журн. физ. химии. 1977. **51**. № 7. С. 1848–1850.
- 2. Чебыкин В.В., Ивенко В.М., Циовкина Л.А., Смирнов М.В.. Экспериментальное исследование давления насыщенных паров растворов цезия в его расплавленных галогенидах. І. Система Сs-CsF. Свердловск. 1987. Деп. в ВИНИТИ 12.01.1987. № 799 – В87.
- 3. Ивенко В.М., Циовкина Л.А. Давление насыщенных паров и термодинамические свойства калия, растворенного в расплавленном фториде калия // Расплавы. 1998. № 5. С. 41–47.
- 4. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов шелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АНСССР. Неорган. материалы. 1982. 18. № 11. С. 1917–1918.
- 5. Ивенко В.М. Давление насыщенных паров и термодинамические свойства растворов калия в расплавленных бинарных смесях его галогенидов. Дисс. канд. хим. наук. Свердловск: Ин-т электрохимии УНЦ АН СССР, 1988.
- 6. Глушко В.П. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справ, изд-е. М.: Наука, 1978, 1982.

- Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides // Electrochimica Acta. 1981.
 N
 <u>26</u>. N
 <u>9</u>. P. 1275–1288.
- 8. Smirnov M.V, Ivenko V.M. Saturation vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides // Electrochimica Acta. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
- 9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In Molten salts chemistry. N.Y. ets.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.

THE ACTIVITY COEFFICIENT OF CESIUM IN THE MELTS OF THE Cs-CsCl

V. V. Chebykin¹, V. M. Ivenko¹, L. A. Tsiovkina¹

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

From tensimetric data (38 compositions from 0.09 to 99.0 mol % Cs) of Cs–CsCl melts, approximating equations were obtained for the cesium activity coefficients in specific experiments, as well as a general equation describing all experimental points. The conditions of the experiment and their influence on the error of the experimental data are discussed.

Keywords: melts, solutions, activity coefficients, cesium, cesium chloride

REFERENCES

- Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A., Krasnov Yu.N. Pribor dlya izmereniya davleniya agressivnykh vysokotemperaturnykh sred staticheskim metodom [A device for measuring the pressure of aggressive high-temperature media by the static method] // Zhurnal fiz. Khimii. 1977. 51. № 7. C. 1848–1850. (In Russian).
- Chebykin V.V., Ivenko V.M., Tsiovkina L.A., Smirnov M.V. Eksperimental'noye issledovaniye davleniya nasyshchennykh parov rastvorov tseziya v yego rasplavlennykh galogenidakh. I. Sistema Cs– CsF [Experimental investigation of the pressure of saturated vapors of cesium solutions in its molten halides. I. System Cs–CsF]. Sverdlovsk. 1987. Dep. v VINITI 12.01.1987. № 799 – B87. (In Russian).
- 3. Ivenko V. M., Tsiovkina L. A. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamicheskiye svoystva kaliya, rastvorennogo v rasplavlennom ftoride kaliya [Saturated vapor pressure and thermodynamic properties of potassium dissolved in molten potassium fluoride] // Rasplavy. 1998. № 5. P. 41–47. (In Russian).
- 4. Shishkin V.Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting] // Izv. ANSSSR. Neorgan. Materialy. 1982. **18**. № 11. C. 1917–1918. (in Russian).
- 5. Ivenko V.M. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamicheskiye svoystva rastvorov kaliya v rasplavlennykh binarnykh smesyakh yego galogenidov [Saturated vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides]. Diss. Cand. Chem. sciences. Sverdlovsk: Inst. of Electrochemistry. UNTS AN SSSR, 1988. (in Russian).
- Glushko V.P. Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv: Sprav, izd-ye [Thermodynamic properties of individual substances: Reference book] M.: Nauka, 1978, 1982. (in Russian).
- Smirnov M.V., Chebykin V.V., Tsiovkina L.A. The thermodynamic properties of sodium and potassium dissolved in their molten chlorides, bromides, and iodides // Electrochimica Acta. 1981. 26. № 9. P. 1275–1288.
- 8. Smirnov M.V, Ivenko V.M. Saturation vapor pressure and thermodynamic properties of potassium solutions in molten binary mixtures of its halides // Electrochimica Acta. 1990. **35**. № 2. P. 529–538.
- 9. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts. In Molten salts chemistry. New York ets.: Interscience Publ. 1964. P. 367–425.

УДК 546.763-143:535.34

ОПТИЧЕСКИЕ СПЕКТРЫ ИОНОВ Yb(III) В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. А. А. Хохряков^а, А. С. Пайвин^{а, *}, М. А. Самойлова^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *e-mail: 9221717036@mail.ru

> Поступила в редакцию 19.07.2019 г. После доработки 08.09.2019 г. Принята к публикации 21.10.2019 г.

В статье представлены оптические спектры расплавленных систем MeF–YbF₃ (M = Li, Na, K, Cs). Из спектральных данных установлено, что в этих расплавах образуются комплексные группировки YbF₆³⁻. В расплаве LiF–YbF₃ обнаружена группировка YbF₆⁴⁻. Причина ее появления в расплаве связана с частично восстановительной атмосферой в совмещенной печи оптической ячейки. Сделано предположение, что резкий скачок волнового числа электронного перехода ${}^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8{}^2F_{5/2}$ иона Yb(III) при переходе от расплавов LiF, NaF к расплавам KF, CsF вызван уменьшением второго координационного числа с 14 до 13.

Ключевые слова: расплавы фторидов щелочных металлов, фториды иттербия, электронные спектры, координационная сфера

DOI: 10.31857/S0235010620020073

введение

Оптические спектры ионов иттербия известны в низкотемпературных расплавленных средах, таких как перхлораты, нитраты, хлориды щелочных металлов [1–4]. Из-за высокой коррозионной активности фторидных расплавов к оптическим материалам возникают значительные сложности регистрации электронных спектров таких расплавов стандартными методами исследования. В настоящей работе оптические спектры ионов Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов получены методом отражательно-абсорбционной спектроскопии, который детально изложен в работе [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры фторидных расплавов, содержащих ионы иттербия, регистрировались на спектрально-аналитическом комплексе ООО "Сол-Инструментс" г. Минск. Методы регистрации спектров высокотемпературных расплавов, синтез фторидных соединений РЗЭ, подготовка солей фторидов щелочных металлов подробно изложены в [5, 6]. Все измерения проводились при постоянной температуре расплавов (1285 K) и постоянной концентрации трифторида иттербия (3.7 · 10⁻³ мол. доли) во всех фторидных расплавах.

	Cs ₂ NaYbF ₆	LiF	NaF	KF	CsF			
ν_1	11109	10917	10925	11010	11145			
v_2	10389	10286	10256	10289	10306			
$\Delta = v_1 - v_2$	720	660	670	721	840			

Таблица 1. Центры тяжести полос поглощения Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов, T = 1285 K, $[Yb^{3+}] = 3.7 \cdot 10^{-3}$ мол. д.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения ионов Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. Полосы поглощения были разложены на гауссовские компоненты с помощью программы Origin 8. Центры тяжести полос поглощения приведены в табл. 1. В таблицу также введены для сравнения спектральные характеристики иона Yb(III) в кристалле Cs₂NaYbF₆ [5].

Все спектры поглощения ионов Yb(III) во фторидных расплавах близки к спектрам его поглощения в кристалле эльпасолита Cs₂NaYbF₆, в которых ион Yb(III) занимает позицию с высокой симметрией (O_h). Хорошо известно, что электронная конфигурация 4 f^{13} свободного иона Yb(III) состоит из заполненных электронами оболочек и одной 4f-дырки. Взаимодействие электронов превращает конфигурацию в единственный терм ${}^{2}F$, который расщепляется спин-орбитальным взаимодействием на два мультиплета ${}^{2}F_{7/2}$ и ${}^{2}F_{5/2}$. Основным мультиплетом является ${}^{2}F_{7/2}$. Схема уровней в группе октаэдра [7, 8] показана на рис. 2. Как видно из рисунка, мультиплет ${}^{2}F_{7/2}$ должен расщепляться на три уровня. Параметры расщепления находятся в пределах ~1000 см⁻¹ таким образом, к энергии электронных переходов будет добавлена энергия колебательных процессов (фононная составляющая). Выделить электронные переходы, связанные с компонентами расщепления уровня ${}^{2}F_{7/2}$ невозможно из-за термической заселенности нижних состояний. Таким образом переходы на рис. 1 можно записать в следующем виде ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{8}{}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{7}{}^{2}F_{5/2}$. Значения этих переходов находятся в пределах величин, установленных для эльпасолитов типа Cs₂NaYbF₆. Это

позволяет отнести оптические спектры на рис. 1 к комплексной группировке YbF_6^{3-} . Первый переход разрешен как магнитно-дипольный, второй как квадрупольный. Поэтому интенсивность второго перехода незначительна.

На рис. 3 показано изменение центра тяжести оптического перехода ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{8}{}^{2}F_{5/2}$ иона Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов. Ранее в [8, 9] была найдена зависимость центра тяжести $f \rightarrow d$ перехода иона Ce(III) и интенсивностей f-f переходов ионов легких лантанидов от параметра n = R (La(III)/R (M(I)), (R (La(III) и R (M(I) – ионные радиусы ионов РЗЭ и катионов щелочных металлов). Эта зависимость не носит последовательного характера в ряду расплавов LiF \rightarrow NaF \rightarrow KF \rightarrow CsF, а претерпевает резкий скачок при переходе от расплавов LiF, NaF к расплавам KF, CsF. Эти изменения были приписаны к изменению состава второй координационной сферы. Было предположено, что второе координационное число ионов лантанидов в расплавленных фторидах лития и натрия близко к их значениям в соответствующих эльпасолитах, т.е. равно 14, а в расплавленных фторидах калия и цезия уменьшается на единицу. Аналогичное поведение спектральных характеристик наблюдается для расплавленных смесей MF—YbF₃ (рис. 3).

Необходимо отметить, уменьшение интенсивности полосы поглощения ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{8}{}^{2}F_{5/2}$ в ряду расплавов от LiF к CsF. (рис. 1) Это уменьшение связано с влиянием на цен-



Рис. 1. Электронные спектры поглощения Yb(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов: (1) LiF, (2) NaF, (3) KF, (4) CsF. T = 1285 K; $[Yb^{3+}] = 3.7 \cdot 10^{-3}$ мол. доли.

тральносимметричные комплексы YbF_6^{3-} флуктуации зарядовой плотности, которое максимально в расплавленном фториде лития.

Установлено, что спектры расплава LiF—YbF₃ имеют особенность, которая отличает его от других фторидных расплавов. Так интенсивность полосы поглощения ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{8}$, ${}^{2}F_{5/2}$ снижается со временем и затем стабилизируется (рис. 5). Кроме того в области



Рис. 2. Диаграмма энергетических уровней $4f^{13}$ -конфигурации в октаэдрическом поле лигандов.



Рис. 3. Положение центра тяжести полосы поглощения ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{8}{}^{2}F_{5/2}$ иона Yb(III) в расплавах MF (M = = Li, Na, K, Cs) от параметра n = R (La(III)/R (M(I)), где R (La(III) и R (M(I) – ионные радиусы ионов РЗЭ и катионов щелочных металлов при T = 1285 K; [Yb³⁺] = $3.7 \cdot 10^{-3}$ мол. доли.

 $(22-40) \cdot 10^3$ см⁻¹ появляется широкая интенсивная полоса поглощения, которая разлагается на две компоненты. Эти две полосы были отнесены к спектрам иона Yb(II), что хорошо согласуется с литературными данными [4]. Действительно, ионы Yb(III) характеризуются отсутствием полос поглощения в видимой области спектра, тогда как ионы Yb(II) наблюдаются в спектральной области выше $24 \cdot 10^3$ см⁻¹. Основные оптические переходы между термами основного состояния $4f^{14}$ и термами смешанной конфигурации $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ приведены на рис. 4. На этой схеме термы состояния e_g не показаны, так как переходы в эти состояния недоступны для нашего спектрального комплекса, кроме этого показана схема диаграммы энергетических уровней иона Yb(II) только для синглетного состояния, переходы в триплетные состояния запрещены.



Рис. 4. Схема уровней энергии иона Yb(II) в октаэдрической позиции в расплавленных фторидах щелочных металлов.



Рис. 5. Полосы поглощения иона Yb(II) $4f^{14}({}^{1}S_{0}) \rightarrow 4f^{13}(t_{2g})$ и иона Yb(III) ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow \Gamma_{8}$, ${}^{2}F_{5/2}$ в расплавленном фториде лития.

Переходы с энергией 28100 см⁻¹ отнесены к ${}^{1}A_{1}({}^{1}S_{0}) \rightarrow {}^{2}F_{7/2}t_{2g}$, а с 34210 см⁻¹ к ${}^{1}A_{1}({}^{1}S_{0}) \rightarrow {}^{2}F_{5/2}t_{2g}$. Необходимо отметить, что расщепление терма $4f^{13}t_{2g}$ на рис. 4 обязано спин-орбитальному взаимодействию. Близость спектров расплава, содержащего ион Yb(II) со спектрами иона Yb(II), находящегося в октаэдрической позиции в кристаллах, позволяет отнести их к комплексной группировке YbF₆⁴⁻ [4]. Присутствие ионов Yb(II) в расплавленном фториде лития обязано частичной восстановительной атмосфере над расплавом. Вблизи молибденового нагревателя в печи находится крепежный фланец из графита. Пористый графит содержит молекулярный кислород, который не удается удалить вакуумированием и последующей промывкой гелием. Это приводит к образованию в атмосфере печи незначительного количества газа CO, который является восстановителем. Значительного взаимодействия этого газа с расплавами других фторидов щелочных металлов, по-видимому, не происходит.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Ионы Yb(III) образуют в расплавленных фторидах щелочных металлов устойчивые группировки YbF₆³⁻. Центры тяжести полос поглощения этих группировок смещаются

в область более высоких волновых чисел в расплавах LiF \rightarrow NaF \rightarrow KF \rightarrow CsF; при этом они испытывают резкий скачок при переходе от расплавов LiF, NaF к расплавам KF, CsF. Предполагается, что это связано с изменением состава второй координационной сферы. Обнаружено, что в расплавленной системе LiF–YbF₃ образуются груп-

пировки Yb(II)–YbF₆^{4–}.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Banks Ch. V., Klingman D.W. // Analytica Chimica Acta. 1956. **15**. P. 356–363. https://doi.org/10.1016/0003-2670(56)80067-6
- 2. Carnall W.T. // Anal. Chem. 1962. № 7. P. 786–791. https://doi.org/10.1021/ac60187a022
- 3. Bae S.-E., Kim D.-H., Lee Na-Ri, Park T.-H., Kim J.-Y. // J. Electrochemical Society. 2016. 163. № 2. P. H115-H118.
- https://doi.org/10.1149/2.0751602jes
- 4. Johnson K.E., Mackenzie J.R., Sandoc J.N. // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 2644-2647.
- Хохряков А.А., Пайвин А.С., Норицин С.И. Спектрально-аналитический комплекс для регистрации электронных спектров высокотемпературных расплавов и границы его применимости // Расплавы. 2014. № 1. С. 62–70.
- Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Шишкин В.Ю. Электронные спектры растворов трифторида самария в расплавленных фторидах щелочных металлов // Расплавы. 2017. № 2. С. 175–182.
- 7. Zhou X., Reid M.F., Faucher M.D., Tanner P.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. 110. P. 14939–14942.
- Беспалов В.Ф., Казаков Б.Н., Леушин А.М., Сафигуллин Г.М. // Ф.Т.Т. 1997. 39. № 6. С. 1030–1034.
- 9. Хохряков А.А., Вершинин А.О., Пайвин А.С., Лизин А.А. Электронные спектры ионов Се(III) и Pr(III) в расплавленных фторидах щелочных металлов // Расплавы. 2017. № 3. С. 226–235.
- 10. Капленский А.А., Феофилов П.П. // Оптика и спектроскопия. 1962. XIII. № 2. С. 235-241.

OPTICAL SPECTRA OF Yb(III) IN MELTING FLUORIDES OF ALKALI METALS

A. A. Khokhryakov¹, A. S. Paivin¹, M. A. Samoylova¹

¹Institute of metallurgy Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

This article is devoted to investigation of optical spectra of molten systems $MeF-YbF_3$ (M =

Li, Na, K, Cs). It was found from spectral data that complex groupings YbF_6^3 were formed.

The formation of grouping YbF₆⁴⁻ was discovered in melt LiF–YbF₃ causes from partly restorative atmosphere in stove-unit. It was assumed that sharp jump of wave number corresponding to electronic transition ${}^2F_{7/2} \rightarrow \Gamma_8 \, {}^2F_{5/2}$ Yb(III) from LiF, NaF melts to KF, CsF ones caused by decrease of second coordination number from 14 to 13.

Keywords: alkali fluorides melts, fluorides of ytterbium(III), electronic spectra, coordination sphere

REFERENCES

- 1. Banks Ch.V., Klingman D.W. // Analytica Chimica Acta. 1956. **15**. P. 356–363. https://doi.org/10.1016/0003-2670(56)80067-6
- 2. Carnall W.T. // Anal. Chem. 1962. № 7. P. 786–791. https://doi.org/10.1021/ac60187a022

- 3. Bae S.-E., Kim D.-H., Lee Na-Ri, Park T.-H., Kim J.-Y. // J. Electrochemical Society. 2016. 163. № 2. P. H115–H118.
- https://doi.org/10.1149/2.0751602jes
- 4. Johnson K.E., Mackenzie J.R., Sandoc J.N. // J. Chem. Soc. (A). 1968. P. 2644-2647.
- 5. Khokhryakov A.A., Paivin A.S., Noritsyn S.I. Spektral'no-analiticheskiy kompleks dlya registratsii elektronnykh spektrov vysokotemperaturnykh rasplavov i granitsy yego primenimosti [Spectral-analytical complex for recording electronic spectra of high-temperature melts and the limits of its applicability] // Rasplavy.2014. № 1. P. 62–70. (In Russian).
- Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Shishkin V.Y. Elektronnyye spektry rastvorov triftorida samariya v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of solutions of samarium trifluoride in molten alkali metal fluorides] // Rasplavy. 2017. №.2. P. 175–182. (In Russian).
- 7. Zhou X., Reid M.F., Faucher M.D., Tanner P.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. 110. P. 14939–14942.
- 8. Bespalov V.F., Kazakov B.N., Leushin A.M., Safigullin G.M. // F.T.T. 1997. **39**. № 6. P. 1030–1034. (In Russian).
- 9. Khokhryakov A.A., Vershinin A.O., Paivin A.S., Lizin A.A. Elektronnyye spektry ionov Ce(III) i Pr(III) v rasplavlennykh ftoridakh shchelochnykh metallov [Electronic spectra of Ce(III) and Pr(III) ions in molten alkali metal fluorides] // Rasplavy. 2017. № 3. P. 226–235. (In Russian).
- 10. Kaplenskiy A.A., Feofilov P.P. // Optika i spektroskopiya. 1962. XIII. № 2. P. 235–241. (In Russian).

УДК 541.123.2.034.6-143

РАСТВОРИМОСТЬ ТВЕРДОГО СЕРЕБРА В ЖИДКОМ КАЛИИ

© 2020 г. В. М. Ивенко^{а, *}, В. Ю. Шишкин^а

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

> Поступила в редакцию 19.04.2019 г. После доработки 28.04.2019 г. Принята к публикации 11.05.2019 г.

Проведены измерения растворимости серебра в жидком калии при температурах 500, 600, 700 и 930°С. Средняя для каждой температуры величина растворимости равна соответственно 0.59, 1.41, 2.88 и 8.67 мол. % Аg.

Ключевые слова: расплавы, растворимость, серебро, коэффициент растворимости, калий

DOI: 10.31857/S023501062002005X

Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые – многообразны, имеют различную природу и важны в практическом плане. Одним из важнейших является знание величин растворимости твердых металлов в жидких. Целью данной работы было определение величины растворимости металлического серебра в жидком калии в зависимости от температуры. Ранее нами было показано, что при постоянной температуре растворимость серебра максимальна в индивидуальном калии и линейно убывает с уменьшением концентрации щелочного металла при добавке хлорида и иодида калия [2]. При этом растворимость не зависит от сорта аниона. Это позволяет сделать предположение, что для расчета растворимости серебра в металлосолевых растворах достаточно исследовать температурную зависимость растворимости серебра в калии. Исследования проводили методом изотермического насыщения в области концентраций (~ от 10 до 100 мол. % калия), где растворы проявляют свойства металлов. При более низких концентрациях (0.1–1 мол. % калия) погрешности метода слишком велики. В данном исследовании использовали металлический калий высокой чистоты (основная примесь натрий не более 0.01 мас. %), расфасованный в стеклянные ампулы. Образцы серебра представляли собой стерженьки с чистотой металла 99.99 мас. %. Материал прибора, используемого в экспериментах, был из стали 12X18H10T. Методика проведения эксперимента предполагала использование взвешенного стакана из упомянутой стали с закрепленным в нем образцом серебра. Стакан помещали в герметичный контейнер и раскрепляли вкладышем. Контейнер закрывали крышкой, к которой был присоединен перегонный аппарат для калия. Он позволял после откачки всего прибора до давления порядка 1–10⁻¹ Па герметизировать его и вводить в прибор известное количество калия. Другие особенности конструкции прибора и технология подготовки эксперимента описаны в работе [1]. После нагрева прибора до выбранной температуры (температуру поддерживали с погрешностью $\pm 2^{\circ}$ C) в стакане с серебром и введенным в контейнер калием происходило растворение серебра. Выдержка серебра в расплаве составляла 8 ч. После чего прибор вместе с печью переворачивали, и расплав с растворенным серебром выливали в верхнюю часть контейнера. Серебро после экспериментов представляло собой рав-

Температура		500°C		600°C		
номера опытов	1	2	3	1	2	3
Кол-во растворившегося серебра, моль	0.000456	0.000503	0.000536	0.001219	0.001312	0.00129
Количество заданного калия, моль	0.077488	0.089676	0.086899	0.088263	0.089611	0.088497
Концентрация $N_{\rm Ag}$, мол. %	0.58	0.56	0.61	1.36	1.44	1.44
среднее		0.585			1.41	
отклонение	0.000	-0.027	0.028	-0.048	0.033	0.027
%	-0.1	-4.7	4.7	-3.4	2.4	1.9
Температура		700°C			930°C	
номера опытов	1	2	3	1	2	3
Кол-во растворившегося серебра, моль	0.002606	0.002641	0.002541	0.008052	0.007987	0.008339
Количество заданного калия, моль	0.089056	0.089645	0.083612	0.085812	0.084396	0.086732
Концентрация $N_{\rm Ag}$, мол. %	2.84	2.86	2.95	8.58	8.65	8.77
среднее	2.88			8.66		
отклонение	-0.037	-0.018	0.069	-0.082	-0.014	0.111
%	1 2	0.6	24	_0.9	_0.2	13

Таблица 1. Данные экспериментов

номерно протравленные образцы, механически не разрушенные. Стенки стакана после опытов были покрыты выделившимся серебром. Количество растворившегося серебра определяли по разности массы стакана с серебром до эксперимента и после. При каждой температуре проводили эксперимент с тремя параллелями. Экспериментальные данные сведены в табл. 1.

Используя эти и полученные нами ранее данные по растворимости серебра в калии при температурах 775, 800 и 850°С [3–5] можно построить зависимость растворимости серебра от температуры. Полученные данные показаны на рис. 1.



Рис. 1. Растворимость серебра в расплавленном калии в зависимости от температуры.

Их можно аппроксимировать полиномом второй степени:

$$N_{Ag}$$
(мол. %) = 0.00003725 $t^2 - 0.035074t + 8.919$. $\Delta = 0.165$,

где N_{Ag} (мол. %) — растворимость серебра в мол. %, t — температура, °C, Δ — погрешность, рассчитанная на доверительном уровне 0.95.

Сплошная кривая на рис. 1 – расчет по полиному. Кривая отражает часть линии фазовой диаграммы.

Предполагая линейную зависимость растворимости серебра от концентрации калия в металлосолевых смесях можно рассчитать ее и для расплавов содержащих галогенидные соли калия [2], такие как хлориды, бромиды и иодиды. Кроме того, т.к. исследования по определению растворимости в металлосолевых расплавах проводились в области больших концентраций калия, где преобладает металлическая связь и определяющей является электронная подсистема, можно предположить линейный вид зависимости растворимости серебра от концентрации калия в этой области составов и для расплавов K–KF, а следовательно, применимость для них полученной температурной зависимости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Ивенко В.М. Исследование взаимодействия серебра и меди с расплавами К-КСІ и К-КІ // Расплавы. 2008. № 6. С. 32–39.
- Ивенко В.М., Шишкин В.Ю. Растворимость серебра в расплаве К-КІ при 850°С // Расплавы. 2018. № 3. С. 308-311.
- 3. Ивенко В.М., Шишкин В.Ю. Растворимость серебра в расплаве К-КСІ, имеющем двухфазную область // Расплавы. 2017. № 6. С. 497-499.
- Ивенко В.М., Шишкин В.Ю. Растворимость серебра в расплаве К-КСІ // Расплавы. 2015. № 4. С. 54–56.
- Ивенко В.М., Шишкин В.Ю. Растворимость серебра в расплаве К-КСl при 850°С // Расплавы. 2017. № 2. С. 116–118.

SOLUBILITY OF SOLID SILVER IN LIQUID POTASSIUM

V. M. Ivenko¹, V. Yu. Shishkin¹

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

The solubility of silver in liquid potassium was measured at temperatures of 500, 600, 700, and 930° C. At each temperature, an experiment was performed with three parallels. The average solubility for each temperature is 0.59, 1.41, 2.88, and 8.67 mol % Ag respectively.

Keywords: melts, solubility, silver, solubility coefficient, potassium

REFERENCES

- 1. Ivenko V.M. Issledovaniye vzaimodeystviya serebra i medi s rasplavami K–KCl i K–KI [Investigation of the interaction of silver and copper with K–KCl and K–KI melts] // Rasplavy. 2008. № 6. P. 32–39. (in Russian).
- 2. Ivenko V.M., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' serebra v rasplave K–KI pri 850°C [The solubility of silver in the melt K–KI at 850°C] // Rasplavy. 2018. № 3. P. 308–311. (in Russian).
- 3. Ivenko V.M., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' serebra v rasplave K–KCl, imeyushchem dvukhfaznuyu oblast' [The solubility of silver in the melt K–KCl, having a two-phase region] // Rasplavy. 2017. № 6. P. 497–499. (in Russian).
- 4. Ivenko V.M., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' serebra v rasplave K–KCl [The solubility of silver in the melt K–KCl] // Rasplavy. 2015. № 4. P. 54–56. (in Russian).
- 5. Ivenko V.M., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' serebra v rasplave K–KCl pri 850°C [The solubility of silver in the melt K–KCl at 850°C] // Rasplavy. 2017. № 2. P. 116–118. (in Russian).

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕДОКС ПАРЫ Ті(IV)/Ті(III) В РАСПЛАВЕ КСІ–КF–К₂ТіF₆ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2020 г. Д. А. Ветрова^{а, *}, С. А. Кузнецов^а

^а Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН, Апатиты, Россия

*e-mail: d.vetrova@ksc.ru

Поступила в редакцию 29.11.2019 г. После доработки 08.12.2019 г. Принята к публикации 16.12.2019 г.

Методом циклической вольтамперометрии определены стандартные константы скорости переноса заряда для редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 . Рассчитана энергия активации процесса переноса заряда. Изучено влияние сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда в редокс паре Ti(IV)/Ti(III) при введении их в исходный расплав. Установлена прямолинейная зависимость констант скорости переноса заряда от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов.

Ключевые слова: расплавы, редокс пара, комплексы титана, квазиобратимый процесс, циклическая вольтамперометрия, стандартные константы скорости переноса заряда

DOI: 10.31857/S0235010620300015

ВВЕДЕНИЕ

Изучению электрохимического поведения титана в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах посвящены работы [1–9]. В исследованиях [1, 2] было показано, что процесс электровосстановления комплексов Ti(IV) до металла является двухстадийным:

$$Ti(IV) + e^- \rightarrow Ti(III),$$
 (1)

$$Ti(III) + 3e^{-} \rightarrow Ti.$$
⁽²⁾

В работах [1, 2] были определены коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве эквимолярной смеси NaCl–KCl при различных температурах. Механизм и кинетика процессов электровосстановления и электроокисления ионов титана при введении K_2 TiF₆ в расплав NaCl–KCl–NaF изучены в исследованиях [4–9]. В работах [8, 9] рассчитаны константы скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ и определена энергия активации процесса переноса заряда.

Электрохимические исследования титана в расплаве KCl–KF крайне немногочисленны. Лишь в работах [3, 6, 7] было рассмотрено электрохимическое поведение титана в эвтектической смеси KCl–KF. Однако данные по коэффициентам диффузии комплексов титана и константам скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF отсутствуют.

) 2

Целью данной работы являлось изучение кинетики переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве $KCl-KF(10 \text{ мас. }\%)-K_2TiF_6$, определение области квазиобратимости процесса (1) и расчет стандартных констант скорости переноса заряда (k_s), а также установление влияния добавок катионов щелочноземельных металлов (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+}) на константы скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в указанном расплаве.

МЕТОДИКА

Исследования проводились в диапазоне температур 1073–1173 К методом циклической вольтамперометрии с помощью динамической электрохимической лаборатории "VoltaLab 40" (программное обеспечение "VoltaMaster 4" (версия 6)). Скорость развертки потенциала изменялась в пределах от 0.1 до 2.0 В \cdot с⁻¹. В качестве контейнера для расплава использовался тигель из стеклоуглерода марки СУ-2000, который одновременно являлся вспомогательным электродом. Вольтамперные кривые регистрировались на электроде из стеклоуглерода марки СУ-2000 диаметром 2.0 мм относительно стеклоуглеродного квази-электрода сравнения.

Хлорид калия квалификации "ч. д. а." перекристаллизовывали, прокаливали в муфельной печи, затем помещали в кварцевую реторту. Реторту вакуумировали при комнатной температуре и ступенчатом нагревании до 873 К. Величина остаточного давления составляла 0.66 Па. Затем реторту заполняли аргоном и расплавляли электролит. Фторид калия (марки "ч") очищали двойной перекристаллизацией из расплава. Соль сушили при температуре 673–773 К в вакууме, затем нагревали до температуры на 50 К выше температуры плавления, выдерживали в течение нескольких часов и затем медленно охлаждали со скоростью 3–4 град/ч до температуры на 50 К ниже точки плавления. После затвердевания соли переносили в перчаточный бокс с контролируемой атмосферой (содержание O_2 и $H_2O \le 2$ ppm) и в боксе механически удаляли загрязнения. Гексафторотитанат калия получали путем перекристаллизации из растворов плавиковой кислоты исходного продукта марки "ч".

Хлорид бария марки "х. ч." сушили в вакуумном шкафу при температуре 433 К в течение 24 ч. Фториды магния ("о. с. ч."), бария ("ч. д. а.") и кальция ("ч.") использовались без дополнительной обработки.

Хлорид стронция марки "ч. д. а." сушили в вакуумном шкафу при температуре 523 К в течение 12 ч. После этого соль перекладывали в стеклянные ампулы и помещали в герметичную реторту, которую вакуумировали при одновременном нагреве со скоростью 100 К/час до температуры 823 К.

Фоновый солевой электролит KCl–KF (10 мас. %) помещали в тигель из стеклоуглерода, загружали его в реторту, повторяли вышеописанные операции вакуумирования — плавления и вводили в расплав K_2 TiF₆.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Типичные циклические вольтамперограммы для редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные на стеклоуглеродном электроде при различных скоростях поляризации, представлены на рис. 1.

На рис. 2*а* представлена зависимость тока пика от корня квадратного из скорости поляризации. Отклонение экспериментальных точек от прямой, проходящей через начало координат, при скоростях поляризации больше $1.0 \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$ указывает на то, что процесс электровосстановления титана в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ при более высоких скоростях поляризации, вероятно, является квазиобратимым [10]. Это предположение подтверждается криволинейной зависимостью потенциала пика от



Рис. 1. Циклические вольтамперограммы расплава KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (C(K₂TiF₆) = $1.22 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³), T = 1023 К. Скорости поляризации (B · c⁻¹): 0.75 (внутренняя кривая); 1.0, 1.25, 1.5, 1.75, 2.0 (наружная).

логарифма скорости (рис. 2*б*), тогда как для необратимого процесса характерна линейная зависимость в данных координатах.

Коэффициенты диффузии комплексов Ti(IV) в расплаве KCl–KF (10 мас. %) были определены при $v = 0.1 \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$ по уравнению Рэндлса–Шевчика [11]:

$$I_n = 0.4463 F^{3/2} R^{-1/2} T^{-1/2} n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2},$$
(3)

где I_n – ток катодного пика, А; A – площадь электрода, см²; C – концентрация электроактивных частиц, моль · см⁻³; D – коэффициент диффузии, см² · с⁻¹; v – скорость поляризации, В · с⁻¹; n – число электронов, участвующих в процессе.

Величины коэффициентов диффузии Ti(IV), полученные по уравнению (3), составили для температуры 1073 К (1.34 ± 0.5) \cdot 10⁻⁵ см² · c⁻¹, для температуры 1123 К – (1.72 ± ± 0.5) \cdot 10⁻⁵ см² · c⁻¹ и для температуры 1173 К (2.5 ± 0.5) \cdot 10⁻⁵ см² · c⁻¹.

Температурная зависимость коэффициентов диффузии, представленная на рис. 3, описывается следующим уравнением:

$$\lg D(T) = -1.62 - 3496/T \pm 0.03.$$
⁽⁴⁾



Рис. 2. Зависимость тока пика (*a*) и потенциала пика (*б*) электровосстановления Ti(IV) до Ti(III) от скорости поляризации в системе KCl–KF(10 мас. %)– K_2 TiF₆ (C(K_2 TiF₆) = 1.22 · 10⁻⁴ моль · см⁻³), *T* = 1073 K.



Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии *D* от температуры в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ ($C(K_2TiF_6) = 1.22 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³) в логарифмических координатах. Скорость поляризации 0.1 В · с⁻¹.

Используя данную зависимость, была рассчитана энергия активации процесса диффузии по уравнению:

$$-\Delta U/2.303R = \partial \lg D/\partial \left(1/T\right).$$
⁽⁵⁾

Величина энергии активации диффузии в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ составила 70 ± 11 кДж · моль⁻¹.

В работе [12] Николсоном была разработана теория определения стандартных констант скорости переноса заряда для квазиобратимых редокс процессов по данным циклической вольтамперометрии. Принимая, что формы *Ох* и *Red* растворимы или в растворе, или в материале электрода и переносятся только путем диффузии, Николсон получил решение, которое не может быть представлено в аналитической форме. В работе [12] установлена корреляция между функцией ψ , связанной с разностью потенциалов катодного и анодного пиков (ΔE_p) и стандартной константой скорости переноса заряда:

$$\Psi_T = \frac{k_{\rm s} \left(D_{\rm ox} / D_{\rm red} \right)^{\alpha/2}}{\sqrt{(\pi D_{\rm ox} n F v) / R T}},\tag{6}$$



Рис. 4. Зависимость $k_{\rm s}$ от скорости поляризации при различных температурах в системе KCl–KF(10 мас. %)– K₂TiF₆ (C(K₂TiF₆) = 1.22 · 10⁻⁴ моль · см⁻³).

где α — коэффициент переноса, *n* — число электронов, участвующих в реакции. В оригинальной работе [12] зависимость между функцией ψ и ΔE_p была установлена для α = = 0.5. Это значение α использовалось и в наших расчетах.

Уравнение (6) может быть упрощено, так как обычно $D_{ox}/D_{red} \approx 1$, тогда выражение принимает вид:

$$\Psi_T = \frac{k_{\rm s}}{\sqrt{(\pi D_{\rm ox} n F v)/RT}}.$$
(7)

Для расчета стандартных констант скорости переноса заряда необходимо данные $\Delta E_{\rm p}$ и ψ , приведенные в работе [12] для температуры 298 К, пересчитать на рабочую температуру. Пересчет производился по уравнениям [13]:

$$(\Delta E_{\rm p})_{298} = \frac{(\Delta E_{\rm p})_T 298}{T},$$
(8)

$$\Psi_T = \Psi_{298} \sqrt{\frac{T}{298}}.$$
(9)

Расчет величин (ΔE_p)₂₉₈ и ψ_T по уравнениям (8, 9) позволял с использованием зависимости (7) и величин коэффициента диффузии Ti(IV) рассчитать стандартные константы скорости переноса заряда.

Стандартные константы скорости переноса заряда (k_s) редокс пары Ti(IV)/Ti(III) при различных температурах и скоростях поляризации представлены на рис. 4. Как



Рис. 5. Зависимость $k_{\rm s}$ от температуры в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (C(K₂TiF₆) = $1.22 \cdot 10^{-4}$ моль · см⁻³) в логарифмических координатах. Скорость поляризации $1.5 \text{ B} \cdot \text{c}^{-1}$.

видно из рисунка, k_s не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры. Увеличение значений констант с ростом температуры обусловлено возрастанием числа частиц с энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера [14].

Температурная зависимость стандартных констант скорости переноса заряда в логарифмических координатах (рис. 5) описывается следующим эмпирическим уравнением:

$$\lg k_{\rm s} = (2.01 \pm 0.40) - (4178 \pm 810)/T \tag{10}$$

с коэффициентом корреляции $R^2 = 0.95$.

Из этого уравнения была рассчитана энергия активации переноса заряда, равная $80 \pm 15 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Полученное значение существенно выше энергии активации, рассчитанной для расплава (NaCl-KCl)_{экв}-NaF(10 мас. %)-K₂TiF₆. [8]

На рис. 6 представлены температурные зависимости стандартных констант скорости переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III), полученные для расплавов (NaCl– KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ [8] и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆. Как видно из рисунка, значения k_s уменьшаются при переходе от расплава (NaCl–KCl)_{экв}– NaF(10 мас. %) к расплаву KCl–KF (10 мас. %) в виду увеличения прочности комплексов титана из-за присутствия во второй координационной сфере катионов калия.



Рис. 6. Зависимость $k_{\rm S}$ от температуры в расплавах KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (C(K₂TiF₆) = 1.22 · 10⁻⁴ моль · см⁻³) и (NaCl–KCl)_{ЭКВ}–NaF(10 мас. %)–K₂TiF₆ (C(K₂TiF₆) = 2.872 · 10⁻⁴ моль · см⁻³ в логарифмических координатах. Скорость поляризации 1.5 В · c⁻¹.

Исследование влияния сильнополяризующих катионов Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ и Ba²⁺ на кинетику переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF (10 мас. %) показало, что при введении добавок солей щелочноземельных металлов в исходный расплав наблюдается увеличение k_s , достигающее максимального значения при определенном отношении Me²⁺/Ti(IV) (рис. 7). Возрастание значений k_s связано с вытеснением катионами щелочноземельных металлов катионов натрия и калия из второй координационной сферы комплексов титана и уменьшению прочности фторидных комплексов титана. Дальнейшее уменьшение k_s происходит, по-видимому, из-за увеличения вязкости солевого расплава (так как расплавы галогенидов щелочноземельных металлов) и, как следствие, уменьшения коэффициентов диффузии.

Такие же результаты (в пределах погрешности эксперимента) были получены при использовании в качестве добавок как хлоридов, так и фторидов щелочноземельных металлов (рис. 8).



Рис. 7. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов щелочноземельных металлов к Ti(IV) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆: Mg²⁺ (*a*), Ca²⁺ (*b*), Sr²⁺ (*b*) и Ba²⁺ (*c*). Скорость поляризации 1.5 B · c⁻¹, T = 1073 K.

Температурные зависимости максимальных значений стандартных констант скорости переноса заряда с добавками катионов щелочноземельных металлов описываются эмпирическими уравнениями:

$$\lg k_{s(Ma^{2+})} = -(0.19 \pm 0.09) - (1150 \pm 240)/T, \tag{11}$$

$$\lg k_{s(C_{2}^{2+})} = -(0.15 \pm 0.01) - (1367 \pm 280)/T,$$
(12)

$$\lg k_{s(Sr^{2+})} = (0.23 \pm 0.04) - (1483 \pm 300)/T,$$
(13)

$$\lg k_{\mathrm{s(Ba^{2+})}} = (0.19 \pm 0.02) - (1710 \pm 350)/T.$$
 (14)

Расчет энергий активации процесса переноса заряда в расплавах с щелочноземельными металлами показал, что их значения (табл. 1) существенно меньше энергии активации исходной системы. Величины энергий активации для расплавов с добавками щелочноземельных металлов имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.



Рис. 8. Зависимость k_s от отношения мольных долей катионов $Ba^{2+} \kappa Ti(IV)$ в системах KCl–KF(10 мас. %)– K₂TiF₆–BaF₂ (C(K₂TiF₆) = 1.21 · 10⁻⁴ моль · см⁻³) и KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆–BaCl₂ (C(K₂TiF₆) = 1.19 · 10⁻⁴ моль · см⁻³). *T* = 1073 K.

На рис. 9 показана зависимость максимального значения k_s от ионного потенциала катионов щелочноземельных металлов для расплавов (NaCl–KCl)_{экв}–NaF(10 мас. %)– K_2TiF_6 и KCl–KF(10 мас. %)– K_2TiF_6 . Как видно из рисунка, константы скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, для обоих расплавов зависимость носит прямолинейный характер и значения k_s редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в системах с добавками сильнополяризующих катионов имеют большие значения для расплава на основе эквимолярной смеси NaCl–KCl.

Катион	<i>E</i> _a , кДж/моль
Mg^{2+}	22 ± 4
Ca ²⁺	26 ± 5
Sr ²⁺	28 ± 5
Ba ²⁺	33 ± 7

Таблица 1. Энергия активации переноса заряда в расплаве KCl–KF(10 мас. %)–K₂TiF₆ при введении в расплав сильнополяризующих катионов



Рис. 9. Зависимость максимального значения стандартной константы скорости переноса заряда от ионного потенциала щелочноземельных металлов в расплавах $KCl-KF(10 \text{ мас. }\%)-K_2TiF_6$ и $(NaCl-KCl)_{3KB}-NaF(10 \text{ мас. }\%)-K_2TiF_6$. T = 1073 K.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе была изучена кинетика переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)– K_2 TiF_{6.} Установлена область квазиобратимости процесса переноса заряда в данной редокс паре. По методу Николсона были рассчитаны стандартные константы скорости переноса заряда (k_s). Показано, что стандартные константы скорости переноса заряда не зависят от скорости поляризации и возрастают с увеличением температуры, что обусловлено повышением тепловой энергии системы и увеличением числа частиц, обладающих энергией, необходимой для преодоления активационного барьера.

Было изучено влияние сильнополяризующих катионов Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} и Ba^{2+} на кинетику переноса заряда редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве KCl–KF(10 мас. %)– K_2 TiF₆. Установлено, что величины констант скорости переноса заряда возрастают с увеличением ионного потенциала, достигая максимального значения для комплексов с внешнесферными катионами магния.

Определены энергии активации процесса переноса заряда для фторидных комплексов редокс пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве $KCl-KF(10 \text{ мас. }\%)-K_2TiF_6$ и в системах
с щелочноземельными металлами. Величины энергий активации в расплавах с добавками сильнополяризующих катионов существенно ниже энергии активации исходной системы и имеют тенденцию к уменьшению при переходе от катионов с меньшим ионным потенциалом к катионам с большим ионным потенциалом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-03-02290_а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. 31. P. 159–161.
- Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // J. Electroanal. Chem. 1988. 239. № 1–2. P. 203–208.
- Полякова Л.П., Стогова Т.В. Исследование механизма взаимодействия титана с хлориднофторидными расплавами // ЖПХ. 1985. № 7. С. 1470–1473.
- Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. 359. P. 244–255.
- Malyshev V., Gab A., Bruskova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts. // Revue Roumaine de Chimie. 2009. 54. № 1. P. 5–25.
- Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti(III) ions in KCl–KF eutectic melt // The Electrochem. Soc. of Japan. 2018. 86. № 2. P. 99–103.
- 7. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of titanium in a water-soluble KCl−KF molten salt // Materials Transactions. 2017. 58. № 3. P. 390–394.
- Ветрова Д.А., Казакова О.С., Кузнецов С.А. Изучение электрохимического поведения редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в расплаве NaCl-KCl-K₂TiF₆ для оптимизации электрорафинирования титана и синтеза сплавов на его основе // ЖПХ. 2014. 87. № 4. С. 446–450.
- Ветрова Д.А., Кузнецов С.А. Влияние сильнополяризующих катионов на кинетику переноса заряда редокс-пары Ti(IV)/Ti(III) в хлоридно-фторидном расплаве // Труды Кольского Научного Центра РАН. Апатиты. 2015. С. 214–217.
- 10. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
- 11. Делахей П. Новые приборы и методы в электрохимии. М.: ИИЛ, 1957.
- 12. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. 37. № 11. P. 1351–1355.
- Кузнецов С.А., Кузнецова С.В., Стангрит П.Т. Катодное восстановление тетрахлорида гафния в расплаве эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Электрохимия. 1990. 26. С. 63–68.
- 14. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А. Введение в электрохимическую кинетику. М.: Высшая школа, 1975.
- Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie // Z. Elektrochem. 1955. 59. P. 494–503.

THE REDOX COUPLE Ti(IV)/Ti(III) ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR IN KCI–KF–K₂TiF₆ MELT WITH ADDITION OF ALKALINE EARTH METAL CATIONS

D. A. Vetrova¹, S. A. Kuznetsov¹

¹Institute of Chemistry, Kola science Centre of the Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia

The charge transfer kinetic for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in the KCl–KF(10 wt %)– K_2TiF_6 was studied. The standard rate constants of charge transfer (k_s) for the redox couple Ti(IV)/Ti(III) in the KCl–KF(10 wt %)– K_2TiF_6 melt and the activation energies of charge transfer were calculated. Influence of strongly polarizing cations on the charge transfer kinetics was studied. It was determined the linear dependence of k_s on ionic potential of alkali earth metal cation. The activation energies of charge transfer in case of strongly polarizing cations addition were calculated.

Keywords: melt, redox couple, titanium complexes, quasi-reversible process, cyclic voltammetry, standard rate constants of charge transfer

REFERENCES

- Polyakova L.P., Stangrit P.T., Polyakov E.G. Electrochemical study of titanium in chloride-fluoride melts // Electrochim. Acta. 1986. 31. P. 159–161.
- Sequeira C.A. Chronopotentiometric study of titanium in molten NaCl + KCl + K₂TiF₆ // J. Electroanal. Chem. 1988. 239. № 1–2. P. 203–208.
- Polyakova L.P., Stogova T.V. Issledovanie mekhanizma vzaimodeistviya titana s chloridno-ftoridnimy rasplavami. [Study of titanium and chloride fluoride melts interaction mechanism] // J. Prikladnoi Himii. [Russian Journal of Applied Chemistry] 1985. № 7. P. 1470–1473. (In Russian).
- 4. Polyakova L.P., Taxil P., Polyakov E.G. Electrochemical behaviour and codeposition of titanium and niobium in chloride–fluoride melts // Alloys and Compd. 2003. **359**. P. 244–255.
- 5. Malyshev V., Gab A., Bruskova D.-M., Astrelin I., Popescu A.-M., Constantin V. Electroreduction processes involving titanium and boron species in halide melts. // Revue Roumaine de Chimie. 2009. 54. № 1. P. 5–25.
- Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrochemical behavior of Ti(III) ions in KCl–KF eutectic melt // The Electrochem. Soc. of Japan. 2018. 86. № 2. P. 99–103.
- 7. Norikawa Y., Yasuda K., Nohira T. Electrodeposition of titanium in a water-soluble KCl–KF molten salt // Materials Transactions. 2017. 58. № 3. P. 390–394.
- 8. Vetrova D.A., Kazakova O.S., Kuznetsov S.A. Izuchenie elektrohimicheskogo povedeniya redoks pary Ti(IV)/Ti(III) v rasplave NaCl-KCl-K₂TiF₆ dlya optimizatsii elektrorafinirovaniya titana i sinteza splavov na ego osnove [A Study of the Electrochemical Behaviour of the Ti(IV)/Ti(III) Redox Couple in the NaCl-KCl-K₂TiF₆ Melt in Order To Optimize the Electrorefining of Titanium and Synthesis of Alloys Based on This Metal] // Jurnal Prikladnoi Himii. 2014. 87. № 4. P. 446–450. (In Russian).
- Vetrova D.A., Kuznetsov S.A. Vliyanie silnopolyarizuyshchih kationov na kinetiku perenosa zaryada redox pary Ti(IV)/Ti(III) v chloridno-ftoridnom rasplave [Influence of strongly polarizing cations on the redox couple Ti(IV)/Ti(III) charge transfer kinetics in chloride-fluoride melt] // Proceedings of the Kola Science Center RAS. Apatity. 2015. P. 214–217. (In Russian).
- 10. Nicholson R.S., Shain J. Theory of stationary electrode polarography // Anal. Chem. 1964. **36**. № 4. P. 706–723.
- Delahay P. Novie pribory i metody v elektrohimii. [New devices and methods in electrochemistry]. Moscow, 1957. (In Russian).
- 12. Nicholson R.S. Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction kinetics // Anal. Chem. 1965. 37. № 11. P. 1351–1355.
- Kuznetsov S.A., Kuznetsova S.V., Stangrit P.T. Katodnoe vosstanovlenie tetrahlorida gafniya v rasplave ekvimol'noj smesi hloridov natriya i kaliya. [Cathodic reduction of hafnium tetrachloride in a melt of an equimolar sodium chloride-potassium chloride mixture] // Elektrohimiya. 1990. 26. P. 63–68. (In Russian).
- 14. Damaskin B.B., Petriy O.A. Vvedenie v elektrohimicheskuyu kinetiku. [Introduction of electrochemical kinetics]. Moscow, Vysshaya Shkola Publ., 1975. (In Russian).
- Matsuda H., Ayabe Y. Zur Theorie der Randles-Sevcikschen kathodenstrahl-polarographie // Z. Elektrochem. 1955. 59. P. 494–503.