

## СОДЕРЖАНИЕ

---

Определение кинетических параметров кристаллизации по термограммам <i>С. А. Фролова, О. В. Соболев, Н. В. Щebetовская, А. Ю. Соболев, Е. А. Покинтелица</i>	443
Кинетика окисления расплавов на основе Ва–Ge кислородом воздуха <i>Н. С. Олимов, И. Н. Ганиев</i>	450
Исследование плотности сплавов системы Al–V для оптимизации режимов получения порошков для 3D печати <i>В. Г. Шевченко, Д. А. Еселевич, М. Н. Бакланов, В. Е. Сидоров, Б. А. Русанов</i>	460
Термодинамические свойства расплавов бинарной системы Al–Y <i>И. О. Гилев, А. Б. Шубин, П. В. Котенков</i>	469
Фазовые превращения в расплавах системы монацит–NaF <i>Л. М. Делицын, В. А. Синельщиков, Р. В. Кулумбеков</i>	482
Изучение карботермического процесса восстановления элементов системы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ методом термодинамического моделирования <i>В. А. Салина, В. И. Жучков</i>	492
Активность оксидов алюминия и кальция в расплавах $\text{CaO--Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ <i>В. Н. Невидимов, Ю. М. Дурина, С. А. Красиков, Е. М. Жилина, А. С. Быков</i>	502
Изучение электрохимических и термодинамических свойств трихлорида диспрозия в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl на инертном и активном электродах <i>А. В. Новоселова, В. В. Смоленский</i>	515
Поверхностное натяжение KF–KCl–KI расплавов <i>А. О. Худорожкова, М. В. Лаптев, А. В. Исаков, А. А. Редькин, Н. П. Кулик, Ю. П. Зайков</i>	525
Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ <i>А. Б. Салюлев, В. Я. Кудряков, Н. И. Москаленко</i>	533
Жучкову Владимиру Ивановичу – 90 лет	543
Степанову Виктору Петровичу – 80 лет	545
Исаеву Владимиру Александровичу – 70 лет	547
Галашеву Александру Евгеньевичу – 70 лет	549

---

---

## CONTENTS

---

Determination of the kinetic parameters of crystallization thermograms <i>S. A. Frolova, O. V. Sobol, N. V. Shchebetovskaya, A. Yu. Sobolev, O. A. Pokyntelytsia</i>	443
Kinetics of oxidation of Ba–Ge based melts by air oxygen <i>N. S. Olimov, I. N. Ganiev</i>	450
The study of density of alloys of the Al–V system for optimizing the modes of producing powders for 3D printing <i>V. G. Shevchenko, D. A. Eselevich, M. N. Baklanov, V. E. Sidorov, B. A. Rusanov</i>	460
Thermodynamic properties of melts of the Al–Y binary system <i>I. O. Gilev, A. B. Shubin, P. V. Kotenkov</i>	469
Phase transformations in the melts of the system monacite–NaF <i>L. M. Delitsyn, V. A. Sinelshchikov, R. V. Kulumbegov</i>	482
Study of carbothermal reduction process of elements of the $\text{Cr}_2\text{O}_3$ –FeO–CaO–SiO <sub>2</sub> –MgO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> system by the method of thermodynamic simulation <i>V. A. Salina, V. I. Zhuchkov</i>	492
Activity of aluminum and calcium oxides in CaO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and CaO–SiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> melts <i>V. N. Nevidimov, Yu. M. Durina, S. A. Krasikov, E. M. Zhilina, A. S. Bykov</i>	502
Study of electrochemical and thermodynamic properties of dysprosium trichloride in fused NaCl–2CsCl eutectic on inert and active electrodes <i>A. V. Novoselova, V. V. Smolenski</i>	515
Volatility of saturated vapor components of molten UCl <sub>4</sub> –KCl and UCl <sub>4</sub> –NaCl mixtures <i>A. B. Salyulev, V. Ya. Kudyakov, N. I. Moskalenko</i>	525
Surface tension of KF–KCl–KI melts <i>A. O. Khudorozhkova, M. V. Laptev, A. V. Isakov, A. A. Redkin, N. P. Kulik, Yu. P. Zaikov</i>	533
To the 90th anniversary of Zhuchkov Vladimir Ivanovich	543
To the 80th anniversary of Stepanov Victor Petrovich	545
To the 70th anniversary of Isaev Vladimir Alexandrovich	547
To the 70th anniversary of Galashev Alexander Evgenievich	549

---

---

---

---

УДК 532.781-548.1

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПО ТЕРМОГРАММАМ

© 2021 г. С. А. Фролова<sup>а, \*</sup>, О. В. Соболев<sup>а</sup>, Н. В. Щebetовская<sup>а</sup>,  
А. Ю. Соболев<sup>а</sup>, Е. А. Покинтелица<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР

\*e-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 16.05.2021 г.

Используя термограммы висмута, полученные методом циклического термического анализа (ЦТА), исследованы процессы плавления и различные виды кристаллизации (квазиравновесная (КРК) и неравновесно-взрывная (НРВК)). Непосредственно по кривым нагревания–охлаждения найдены термокинетические параметры (время плавления  $\tau_L^0$  и кристаллизации  $\tau_S^0$ , скорости нагревания  $v_{\text{нагр}}$  и охлаждения  $v_{\text{охл}}$  и т.п.), которые использовались для расчета параметров зародышеобразования и кристаллизации. Была отмечена разница в параметрах кристаллизации типа КРК и НРВК, связанная с отсутствием этапов зародышеобразования и коагуляции зародышей при неравновесно-взрывной кристаллизации.

*Ключевые слова:* висмут, термический анализ, квазиравновесная и неравновесно-взрывная кристаллизация, переохлаждение, зародышеобразование, коагуляция, докристаллизация

DOI: 10.31857/S0235010621050030

## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остается дискуссионным вопрос о процессах равновесной и неравновесной кристаллизаций. Классическая теория объясняет процесс кристаллизации из расплава, в котором структурными элементами являются атомы. Однако много работ посвящено кластерной структуре расплава. Согласно работам [1–3] расплав имеет квазиполикристаллическую структуру, т.е. состоит из микроскопических упорядоченной зоны (кластеров) и разупорядоченной зоны с хаотическим расположением атомов и молекул (жидкая фаза). Также существует кластерно-коагуляционная модель [4], согласно которой в расплаве сохраняются кластеры со структурой твердой фазы, и расплав кристаллизуется, как бы, на собственных затравках, но кристаллоподобные кластеры сохраняются до определенной критической температуры  $T_K$ . В работах [5–7] нами было показано, что в зависимости от величины прогрева расплава до температур  $T_K$  и при дальнейшем охлаждении меняется вид кристаллизации от квазиравновесной (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) из переохлажденного состояния. Процесс кристаллизации при НРВК состоит из трех этапов: зародышеобразование, коагуляция зародышей и изотермическая докристаллизация по сравнению с кристаллизацией КРК, в которой все три этапа неярко выражены.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различные термические циклические процессы, обеспечивающие повторяемость, а значит надежность, очень важны для изучения обратимых переходов плавление–кристаллизация. Термоциклы дают значительно большее, по сравнению с другими процессами, количество информации о свойствах исследуемой системы. Такими методами, в частности, являются методы циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) [8, 9]. Источником информации для процессов кристаллизации при термоциклировании есть группа параметров, характеризующих изучаемую систему массой  $m$ :

$T_L$  – температура плавления (или температура ликвидуса для сплавов);

$T_S$  – температура кристаллизации (или температура солидуса для сплавов);

$\Delta T^+$  – перегрев относительно температуры  $T_L$  плавления (или температуры ликвидуса для сплавов);

$\Delta T_L^- = T_L - T(T_L > T)$  – степень предкристаллизационного переохлаждения относительно температуры плавления или температуры ликвидуса для сплава;

$\Delta T_S^- = T_S - T(T_S > T)$  – степень переохлаждения относительно температуры солидуса;

$T_k^+$  – температура структурных перестроек в жидкой фазе, т.е. критический перегрев расплава, при котором меняется вид кристаллизации от квазиравновесной без переохлаждений, к неравновесно-взрывной со значительным переохлаждением, или наоборот;

$\Delta H_{LS}$  – удельная теплота плавления;

$\tau_L^0 \approx \tau_L$  – время плавления при КРК и НРВК;

$\tau_S^0$  – время кристаллизации при КРК;

$\tau_S$  – общее время при НРВК ( $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ );

$\tau_1$  – инкубационный период зарождения новой фазы;

$\tau_2$  и  $\omega$  – время и температурная скорость взрывной кристаллизации;

$\tau_3$  – время докристаллизации расплава;

$v_{\text{охл}}$ ,  $v_{\text{нагр}}$  – скорости нагрева и охлаждения.

Для нахождения кинетических характеристик процессов плавления и кристаллизации использовали циклический метод термического анализа [8]. Высокая чувствительность этого метода сводится к тому, что конструкция печи обеспечивает наименьшую температурную разницу между печью и образцом. Обнаруженные при термографировании тепловые эффекты при фазовых переходах проверялись многократным повторением термоциклов. Поэтому нижняя граница  $T_{\text{нижн}} < T_L$  поддерживалась постоянной, а верхнюю границу повышали, либо понижали относительно предыдущего цикла на 1–2 градуса. Погрешность результатов определения параметров плавления и кристаллизации составляла 0.2 К.

По полученным термограммам нагрева и охлаждения, характеризующим квазиравновесную и неравновесно-взрывную кристаллизацию, определялись кинетические параметры:

– скорость массовой кристаллизации  $v_S^0$  при равновесном процессе затвердевания:

$$v_S^0 = \frac{m}{\tau_S^0};$$

– скорость массовой кристаллизации  $v_S$  при неравновесном процессе затвердевания:  $v_S = \frac{m}{\tau_3}$ ;

– температурная скорость  $\bar{\omega}$  взрывной кристаллизации:  $\bar{\omega} = \frac{\Delta T^-}{\tau_2}$ ;

– доля зародышей  $\alpha$  в метастабильной области, образовавшихся за время  $\tau_1$ :  $\alpha = \frac{\tau_1}{\tau_S}$ ;

– доля зародышей  $\beta$ , участвующих в коагуляции в объеме  $V_x$  (массой  $m_x$ ) за время  $\tau_2$ .

Величина  $\beta$  вычисляется из уравнения теплового баланса:  $m_x \Delta H_{LS} = c_p^L m \Delta T^-$ , где левая часть – теплота кристаллизации некоторой части вещества массой  $m_x$  за время  $\tau_2$ , правая часть – теплота, которая идет на прогрев всего вещества массой  $m$  на величину  $\Delta T^-$ . Уравнение составлено с учетом того, что скорость теплоотвода намного меньше скорости прогрева образца. Следовательно:

$$\beta = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p^L \cdot \Delta T^-}{\Delta H_{LS}}$$

где  $c_p^L$  – удельная теплоемкость жидкой фазы;

– доля расплава  $\gamma$ , участвующая в процессе изотермической докристаллизации расплава:  $\gamma = \tau_3 / \tau_S$ . Эта величина рассчитывается отношением времени изотермической докристаллизации  $\tau_3$  при НРВК ко времени изотермической кристаллизации  $\tau_L$  при КРК при одинаковых условиях эксперимента. Доля расплава  $\gamma$  рассчитывается с учетом того, что за время  $\tau_2$  за счет выделения может происходить увеличение или уменьшение объема твердой фазы, образованной за время  $\tau_1$ , за счет присоединения атомов из расплава или отрыва атомов от кластера и ухода в расплав. Так как процесс докристаллизации за время  $\tau_3$  носит равновесный характер, и масса вещества не меняется, то вероятнее всего за общее время затвердевания взять время  $\tau_S$  при КРК;

– скорость  $v_3$  изотермического дозатвердевания при НРВК за время  $\tau_3$ :  $v_3 = \frac{m\gamma}{\tau_3}$ ;

– константы  $Z$  скорости кристаллизации [11]:

при КРК:  $Z_1 = \frac{1}{\tau_S^0} \ln \frac{\rho_S}{\rho_L}$ , при НРВК:  $Z_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_S}{\rho_L}$ ,

где  $\rho_S, \rho_L$  – плотности твердой и жидкой фаз;

– критический размер  $l_k$  зародыша кубической формы [12]:

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_p \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)}$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;

– работа  $A_k$  образования зародыша размером  $l_k$  [12]:

$$A_k = \frac{32\sigma_{LS}^3}{(\rho_S \Delta H_{LS} - c_p \Delta \rho (T_L - \Delta T^-))^2}$$

В данной работе ставилась задача вычисления параметров двух видов кристаллизации (КРК и НРВК) по термограммам плавкости на примере висмута. Для этого были выбраны две последовательно записанные термограммы на одном и том же образце висмута массой 4 г (рис. 1).

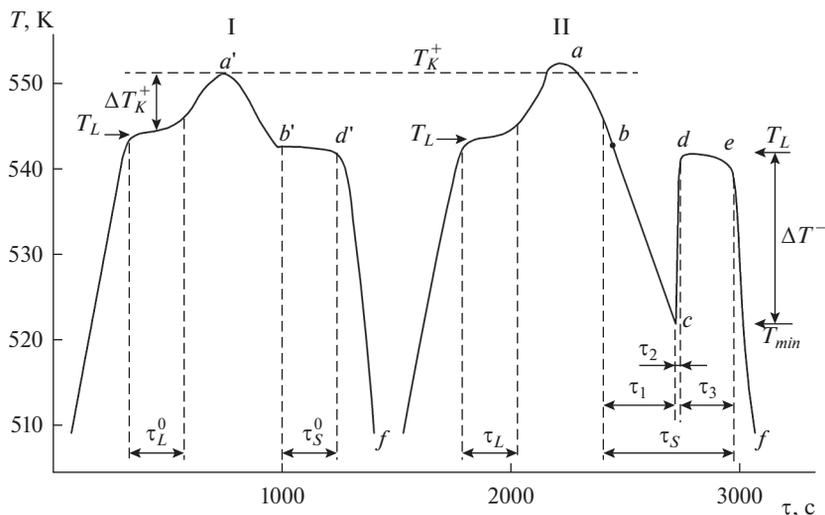


Рис. 1. Термограммы плавкости, характеризующие равновесную (I) и неравновесно-взрывную (II) кристаллизацию.

При циклическом термографировании висмута был обнаружен переход от квазиравновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной при температуре  $T_k^+ = 554$  К. Охлаждение висмута от температуры  $T_k^+$  и ниже приводило к квазиравновесной кристаллизации, а при охлаждении от температур выше  $T_k^+$  наблюдалась кристаллизация со значительным предкристаллизационным переохлаждением  $\Delta T^-$ . Из термограмм I и II на рис. 1 видно, что при неравновесно-взрывной кристаллизации  $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ , а также  $\tau_S > \tau_L$ . При равновесной кристаллизации  $\tau_L = \tau_S^0$ .

Используя эти данные и физические характеристики висмута (табл. 1), определялись следующие кинетические параметры кристаллизации.

Измеренные и вычисленные значения параметров кристаллизации приведены в табл. 2.

При формировании  $N_{\text{зар}}$  в некотором объеме расплава  $V$  за время  $\tau_1$  должна выделяться теплота зародышеобразования  $Q_1$ . Поскольку при образовании каждого зародыша критического размера  $l_k$  совершается работа  $A_k$ , то очевидно:

$$Q_1 = A_k N_{\text{зар}},$$

где  $N_{\text{зар}} = \frac{V'}{V_{\text{зар}}} = \frac{\alpha V}{l_k^3}$  — число зародышей;  $V'$  — объем, занимаемый всеми зародышами;

$V_{\text{зар}} = l_k^3$  — объем одного зародыша.

Теплота  $Q_2$ , выделившаяся при коагуляции зародышей за время  $\tau_2$ , показана ранее при расчете доли расплава, затвердевшего за время  $\tau_2$ , и определяется по формуле:

$$Q_2 = \beta m \Delta H_{LS}.$$

В процессе затвердевания жидкой фазы как при КРК, так и при НРВК за время  $\tau_3$  выделяется теплота докристаллизации  $Q_3$ , вычисляемая по формуле:

$$Q_3 = \gamma m \Delta H_{LS}.$$

**Таблица 1.** Теплофизические характеристики висмута

$T_L, \text{ К}$	$\Delta H_{LS},$ кДж/кг	$\sigma,$ мДж/м <sup>2</sup>	$c_{pS},$ Дж/кг · К	$c_{pL},$ Дж/кг · К	$\rho_S,$ 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	$\rho_L,$ 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	$m_0,$ 10 <sup>-27</sup> кг
544.6	54.69	54.4	143.0	146.2	10.070	10.050	346.9

**Таблица 2.** Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации висмута

Параметры		КРК	НРВК
Масса образца	$m, \text{ г}$	4	4
Время плавления	$\tau_L, \text{ с}$	174	174
Время кристаллизации	$\tau_S, \text{ с}$	174	350.0
Скорость охлаждения	$v_{\text{охл}}, \text{ К/с}$	0.09–0.11	0.09–0.11
Скорость массовой кристаллизации	$v_s, \text{ г/с}$	$22.99 \cdot 10^{-3}$	$11.43 \cdot 10^{-3}$
Время зародышеобразования	$\tau_1, \text{ с}$	–	203.0
Время коагуляции	$\tau_2, \text{ с}$	–	1.0
Время докристаллизации	$\tau_3, \text{ с}$	–	146.0
Степень переохлаждения при НРВК	$\Delta T^-, \text{ К}$	0	20.0
Температурная скорость взрывной кристаллизации	$\varpi, \text{ К/с}$	–	20.0
Доля всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время $\tau_1$	$\alpha$	–	0.58
Доля расплава, затвердевшего в объеме $V_x$ за время $\tau_2$	$\beta$	–	0.053
Константа скорости коагуляции зародышей	$k$	–	2.39
Доля расплава $\gamma$ , участвующая в процессе изотермической докристаллизации	$\gamma$	–	0.84
Скорость изотермического дозатвердевания при НРВК	$v_3, \text{ кг/с}$	–	$23.01 \cdot 10^{-6}$
Константа скорости кристаллизации	$Z, \text{ с}^{-1}$	$-0.18 \cdot 10^{-3}$	$-0.21 \cdot 10^{-3}$
Критический размер зародыша	$l_k, \text{ нм}$	–	0.396
Работа образования зародыша	$A_k, \text{ эВ}$	–	0.273
Теплота зародышеобразования	$Q_1, \text{ Дж}$	–	2.33
Теплота коагуляции	$Q_2, \text{ Дж}$	–	10.94
Теплота докристаллизации	$Q_3, \text{ Дж}$	–	183.76
Скорость теплоотвода при зародышеобразования	$u_1, \text{ Дж/с}$	–	0.023
Скорость теплоотвода при коагуляции	$u_2, \text{ Дж/с}$	–	13.84
Скорость теплоотвода при докристаллизации	$u_3, \text{ Дж/с}$	–	1.406

Скорости тепловыделения  $u_1, u_2, u_3$  вычислялись по отношению:

$$u_1 = Q_1/\tau_1, \quad u_2 = Q_2/\tau_2, \quad u_3 = Q_3/\tau_3.$$

Разница в кинетических параметрах висмута при разных видах кристаллизации (КРК и НРВК) объясняется отсутствием двух этапов (зародышеобразование и коагуляция) при квазиравновесной кристаллизации. А при неравновесно-взрывной кристаллизации появляется возможность определения новых параметров, связанных с

метастабильным состоянием вещества, необходимых для развития кластерно-коагуляционной модели.

## ВЫВОДЫ

На примере термограмм плавления и кристаллизации висмута рассчитаны кинетические параметры квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизаций, существенно отличающихся для разных видов затвердевания при равных условиях эксперимента. Показано, что при неравновесно-взрывной кристаллизации существенную роль играют процессы зародышеобразования и коагуляции, меньшую — процессы изотермической докристаллизации. Таким образом, по термограммам плавкости, используя метод ЦТА, можно определить кинетические параметры кристаллизации, которые, в свою очередь, будут использованы для получения кристаллов с наперед заданными свойствами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копцев В.В. Модель предкристаллизационных процессов // Изв. Челябинск. науч. центра. 2001. 4. № 26. С. 30–33.
2. Новохатский И.А., Яршенко А.В. Определение плотности жидкостей в приповерхностных слоях с учетом явления кластерной адсорбции // Тр. Одес. политех. ун-та. 2002. 1. № 17. С. 1–5.
3. Толочко Н.К., Андрушевич А.А. Кластерная структура расплавов // Литье и металлургия. 2013. 4. № 73. С. 59–64.
4. Александров В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды. Дис. ... доктор хим. наук. Донецк: ДПИ. 1992.
5. Александров В.Д. Влияние термической предыстории расплава сурьмы на скачкообразный переход от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной // Неорганические материалы. 1992. 28. № 4. С. 709–714.
6. Александров В.Д., Фролова С.А. Переохлаждение при кристаллизации соединений  $\text{In}_2\text{Bi}$  и  $\text{InBi}$  // Неорганические материалы. 2004. 40. № 3. С. 1–4.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // Металлы. 2014. С. 19–24.
8. Александров В.Д., Постніков В.А., Фролова С.О. та інші. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу. Патент на изобретение. 2008. № 83721. Бюл. № 15. 11.08.2008 р.
9. Александров В.Д., Алимов В.И. и др. Способ количественной оценки степени кристаллизации при охлаждении в вязкой среде. Патент на полезную модель. UA № U201811634, МПК C09 5/06 (2006.01). Заявлено 26.07.2018, опубл. 15.07.2019. Бюл. № 10.
10. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Москва: Мир, 1979.
11. Александров В.Д., Фролова С.А. Термодинамика и кинетика кристаллизации легкоплавких металлов и сплавов. Изд-во “Донбасс”. Донецк, 2020.
12. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости // Журн. физической химии. 2016. 90. № 9. С. 1385–1388.

## DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF CRYSTALLIZATION THERMOGRAMS

S. A. Frolova<sup>1</sup>, O. V. Sobol<sup>1</sup>, N. V. Shebetovskaya<sup>1</sup>, A. Yu. Sobolev<sup>1</sup>, O. A. Pokyntelytsia<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, DNR

Using thermograms of bismuth, obtained by the method of cyclic thermal analysis (CTA), melting processes and various types of crystallization (quasi-equilibrium) (QRC) and non-equilibrium-explosive (NRVC) are investigated. Thermocinetic parameters (melting  $\tau_L^0$  and crystallization  $\tau_S^0$  times, heating  $v_{\text{heat}}$  and cooling  $v_{\text{cool}}$  rates, etc.), which were used to cal-

culate the parameters of nucleation and crystallization, were found directly from the heating-cooling curves. A difference in the parameters of crystallization of the (QRC) and (NRVC) type was noted, associated with the absence of stages of nucleation and coagulation of nuclei during nonequilibrium explosive crystallization.

*Keywords:* bismuth, thermal analysis, quasi-equilibrium and nonequilibrium-explosive crystallization, supercooling, nucleation, coagulation, recrystallization

## REFERENCES

1. Koptsev V.V. Model' predkristallitsionnykh protsessov [Model of pre-crystallization] // Izv. Chelyabinsk. nauch. tsentra. 2001. 4. № 26. P. 30–33. [In Russian].
2. Novohatskiy I.A., Yaroshenko A.V. Opredeleniye plotnosti zhidkostey v pripoverhnostnykh sloyakh s uchetom yavleniya klasternoy adsorbtsii [Determination of the density of liquid in the near-surface layers taking into account the phenomenon of cluster adsorption] // Tr. Odess. politeh. un-ta. 2002. 1. № 17. P. 1–5. [In Russian].
3. Tolochko N.K., Andrushevich A.A. Klaster'naya struktura rasplavov [Cluster structure of melts] // Lite I metallurgiya. 2013. 4. № 73. P. 59–64. [In Russian].
4. Alexandrov V.D. Issledovaniye kinetiki realnogo zarodysheobrazovaniya pri kristallizatsii pereohlazhdennoy rasplava I amorphnoy sredi [Study of the kinetics of real nucleation during crystallization of a supercooled melt and an amorphous medium]. Dis. ... Doctor of Chem. Sciences. Donetsk: DPI. 1992. [In Russian].
5. Alexandrov V.D. Vliyaniye termicheskoy predistorii rasplava surmi na skachkoobraznyy perehod ot ravnesnoy kristallizatsii k neravnesno-vzrivnoy [Influence of the thermal prehistory of antimony melt on the jump-like transition from equilibrium crystallization to nonequilibrium-explosive] // Neorganicheskiye materialy. 1992. 28. № 4. P. 709–714. [In Russian].
6. Alexandrov V.D., Frolova S.A. Pereohlazhdeniye pri kristallizatsii soyedineniy  $\text{In}_2\text{Bi}$  i  $\text{InBi}$  [Supercooling during crystallization of compounds  $\text{In}_2\text{Bi}$  and  $\text{InBi}$ ] // Neorganicheskiye materialy. 2004. 40. № 3. P. 1–4. [In Russian].
7. Alexandrov V.D., Frolova S.A. Vliyaniye peregreva rasplava galliya na yego pereohlazhdeniye pri kristallizatsii [Influence of overheating of gallium melt on its supercooling during crystallization] // Metalli. 2014. P. 19–24. [In Russian].
8. Aleksandrov V.D., Postnikov V.A., Frolova S.A. and etc. Sposib sumisnogo tsiklichnogo ta diferentsiynogo termichnogo analizu [Method of cyclic and differential thermal analysis]. Patent on invention. 2008, № 83721. Bul. № 15. 11.08.2008. [In Ukraine].
9. Aleksandrov V.D., Alimov V.I. and etc. Sposob kolichestvennoy otsenki stepeni kristallichnosti pri ohlazhdenii v vyazkoy srede [Method for quantifying of crystallization upon cooling in a viscous medium]. Utility model patent. 2019, № U201811634. Bul. № 10. 15.07.2019. [In Ukraine].
10. Wunderlich B. Phisika macromolecul [Macromolecular Physics]. Moskva: Mir. 1979. [In Russian].
11. Alexandrov V.D., Frolova S.A. Termodinamika i kristallizatsiya legkoplavkhih metallov u splavov [Thermodynamics and kinetics of crystallization of low-melting metals and alloys]. Izd-vo "Donbass". Donetsk. 2020. [In Russian].
12. Alexandrov V.D., Pokintelitsa E.A. Metod rascheta razmerov zarodyshey pri gomogennoy kristallizatsii iz pereohlazhdennoy zhidkosti [A method for calculating the size of nuclei during homogeneous crystallization from a supercooled liquid] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 2016. 90. № 9. P. 1385–1388. [In Russian].

УДК 546.261

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ Ва–Ge  
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**© 2021 г. Н. С. Олимов<sup>а</sup>, И. Н. Ганиев<sup>б, \*</sup><sup>а</sup>*Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,  
Душанбе, Таджикистан*<sup>б</sup>*Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан,  
Душанбе, Таджикистан**\*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com*

Поступила в редакцию 24.04.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Методами термогравиметрии, ИК-спектроскопией и рентгенофазовым анализом (РФА) исследована кинетика окисления расплавов Ва–Ge кислородом воздуха. Показано, что добавки германия до 50 мас. % повышают устойчивость сплавов к окислению. Рост температуры способствует увеличению скорости окисления расплавов системы Ва–Ge. Процесс окисления исследуемых расплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> · с. Кажущаяся энергия активации окисления в зависимости от состава сплавов составляет 39.08–262.0 кДж/моль. Продуктами окисления сплавов являются ВаGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> и GeO<sub>2</sub>. Установлен механизм влияния германия на кинетику окисления расплавов Ва–Ge. Доминирующую роль в формировании защитной оксидной пленки играет оксид ВаGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub>.

*Ключевые слова:* сплавы Ва–Ge, термогравиметрия, кинетика окисления, скорость окисления, энергия активации, продукты окисления

**DOI:** 10.31857/S0235010621050108

**ВВЕДЕНИЕ**

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Высокой химической активностью отличаются расплавленные металлы. Так, расплавы алюминия, кремния, германия и щелочноземельных металлов (ЩЗМ) мгновенно вступают в реакцию с кислородом при ничтожно малых значениях его парциального давления. Эти элементы благодаря высокому химическому сродству к кислороду и сере, а также малой растворимости в железе, применяются при обработке стали и чугуна. Однако применение ЩЗМ в чистом виде связано с существенными трудностями. Это, прежде всего, высокая плотность и температура кипения ЩЗМ, возникновение пироэффекта при обработке расплавленной стали, низкое усвоение и неравномерное распределение ЩЗМ. Поэтому, чистые ЩЗМ в металлургии черных металлов имеют весьма ограниченное применение [1–3].

Применение ЩЗМ в виде лигатур на основе кремния имеет существенные преимущества: сокращается время распределения элементов в объеме обрабатываемого металла, повышается использование и раскислительная способность элементов, упрощается аппаратное оформление [4]. Согласно исследованиям [5] система Ва–Ge привлекает внимание исследователей, прежде всего наличием интерметаллидов с не-

обычными типами упорядочения (в частности, клатратными соединениями). Эти соединения демонстрируют своеобразные термоэлектрические и сверхпроводящие характеристики.

Цель настоящего исследования заключается в экспериментальном определении кинетических и энергетических характеристик окисления расплавов на основе Ва–Ge кислородом из газовой фазы.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сплавов для исследования массой 30 г получали в вакуумной печи СНВ-1.31.1/16 в атмосфере инертного газа в корундовых тиглях из бария марки БМ1 (ТУ 48-4-465-85) и монокристаллического германия марки Ge 000. Окисление сплавов в жидком состоянии проводили кислородом воздуха на установке, принцип работы которой описан в работах [6, 7]. Исследование продуктов окисления сплавов выполнено методами ИК-спектроскопии на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-20 в области 400–4000 см<sup>-1</sup> и рентгенофазовым анализом (РФА) на установке ДРОН-1.5.

Для проведения исследований тигель с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Температуру повышали со скоростью 2–3°C/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отчета.

Изменение массы образца фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273–1473 К в окислительной среде в течение 1.5 ч до достижения постоянной массы. Массу образца из исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления

$$k = \frac{m}{S \cdot t^2},$$

где  $m$  – масса металла;  $S$  – поверхность реагирования;  $t$  – время.

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}.$$

Она составила:  $\frac{\Delta k}{k} = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\%$  [1].

Температуру замеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры принята равной  $\pm 2$  К. Ошибка измерений температуры составила:  $\frac{\Delta T}{T} = 2 \left(\frac{100}{900}\right) = 0.22\%$ . Подробная методика исследования кинетики окисления сплавов описано в работах [8–15].

**Таблица 1.** Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплавов системы Ва–Ge

Ва	Ge	Температура плавления сплава, К	Температура окисления сплава, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$ , кг /м <sup>2</sup> · с	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
мас. %					
100.0	0.0	1002	1023	4.8	50.2
			1073	5.8	
			1273	16.6	
96.0	4.0	818	873	4.0	79.9
			923	7.0	
75.0	25.0	1173	1223	10.0	120.6
			1273	17.0	
			1323	13.0	
66.7	33.3	1273	1223	16.0	127.7
			1373	22.0	
			1423	25.0	
50.0	50.0	1418	1473	3.3	262.0
			1523	5.4	
			1573	8.8	
33.3	66.7	1323	1373	11.0	115.2
			1423	17.0	
			1473	13.3	
19.5	80.5	1088	1133	8.0	104.3
			1183	12.0	
			1233	19.0	
8.5	91.5	1173	1273	10.0	72.0
			1323	16.0	
0.0	100.0	1211	1223	4.4	39.8
			1373	4.7	

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика окисления сплавов системы барий–германий нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур со стабильным составом, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержании бария в сплаве [2, 3].

Система барий–германий характеризуется наличием следующих интерметаллических соединений составов Ва<sub>2</sub>Ge, Ва<sub>5</sub>Ge<sub>3</sub>, ВаGe, β-Ва<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub>, ВаGe<sub>2</sub>, Ва<sub>3</sub>Ge<sub>4</sub> [16] и ВаGe<sub>4</sub> [5]. Соединение ВаGe плавится конгруэнтно. Эвтектика со стороны бария кристаллизуется при 96 мас. % бария и 818 К, а со стороны германия – при 80.5 мас. % германия и 1088 К [17]. Химический состав исследованных сплавов приведен в табл. 1.

Кинетику окисления жидкого сплава эвтектического состава, содержащего 4 мас. % Ge, исследовали при температурах 873 и 923 К. В течение 10 мин увеличение массы образца достигло 40 мг/см<sup>2</sup>, затем процесс окисления протекает по параболическому закону и

**Таблица 2.** Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ва–Ge

Содержание германия в барии, мас. %	Частоты, см <sup>-1</sup>								
	695	860	1060	1145	1750				
0.0	695	860	1060	1145	1750				
4.0	695	860	1060	1420	1490				
25.0	535	695	725	750	860	1060	1435		
33.3	695	725	750	860	1060	1435			
50.0	530	585	630	695	720	750	860	1120	1145
66.7	530	625	695	730	750	880	1120		
91.5	695	730	750	880	965	1425			
100.0	525	501	585	880	965	1045	1100	1325	

**Таблица 3.** Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ва–Ge

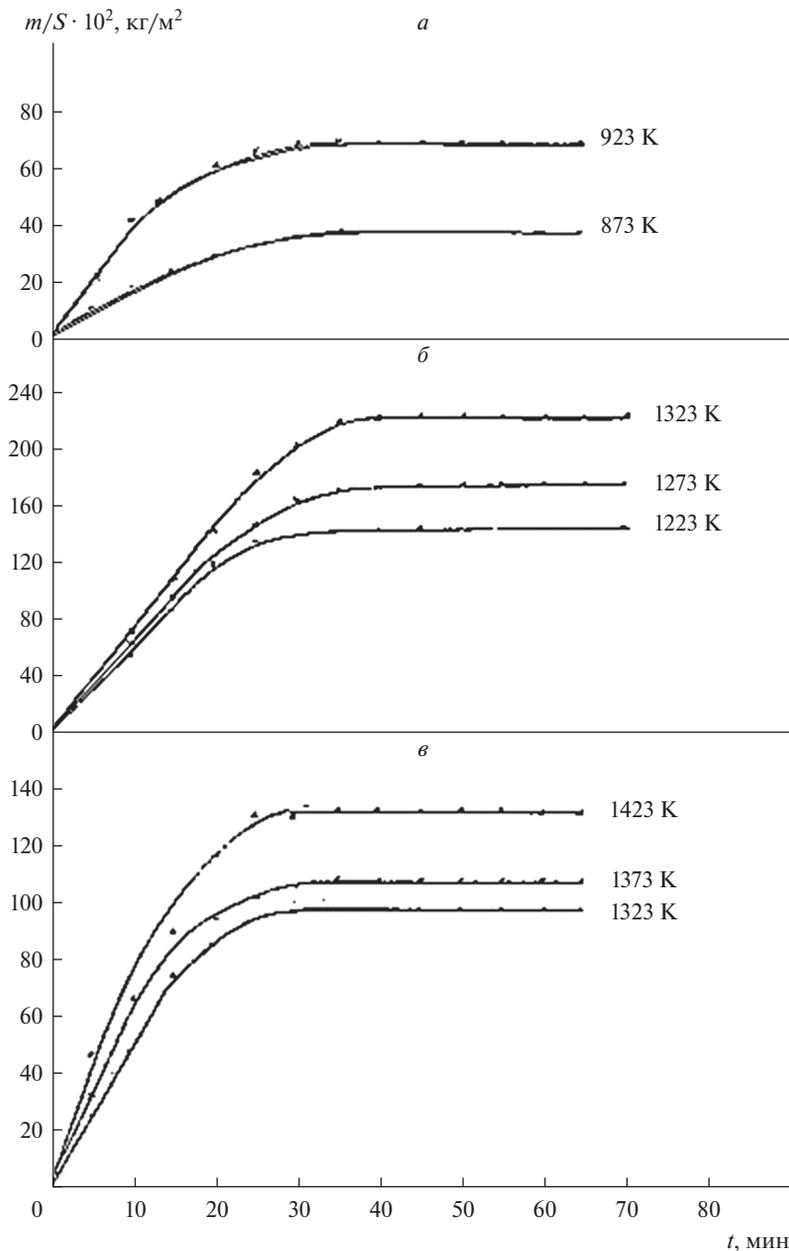
Химический состав сплавов до окисления, мас. %		Фазовый состав продуктов окисления
Ва	Ge	
100.0	0.0	ВаО
96.0	4.0	ВаО
75.0	25.0	ВаО + Ва <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
66.7	33.3	Ва <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub>
50.0	50.0	ВаGeO <sub>3</sub>
33.3	66.7	ВаGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
19.5	80.5	ВаGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
8.5	91.5	ВаGe <sub>4</sub> O <sub>9</sub> + GeO <sub>2</sub>
0.0	100.0	GeO <sub>2</sub>

характеризуется быстрым образованием защитной оксидной пленки. Максимальное значение величины  $\Delta m/S$  равняется 68 мг/см<sup>2</sup> (рис. 1а), кажущаяся энергия активации достигает значения 79.97 кДж/моль. Оксидная пленка сплава в основном состоит из ВаО (табл. 2 и 3). Сплав, содержащий 25 мас. % Ge окисляли при температурах 1223, 1273 и 1323 К. Характер кривых показывает, что окисление расплава протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями, и процесс заканчивается на 60-й минуте. Максимальное значение величины  $\Delta m/S$  равняется 220 мг/см<sup>2</sup> (рис. 1б). Кажущаяся энергия активации достигает значения 120.6 кДж/моль. Продукты окисления данного сплава состоят из двух фаз: ВаО и Ва<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> (рис. 2).

На рис. 1б приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава системы Ва–Ge, содержащего 33.3 мас. % Ge (Ва<sub>2</sub>Ge) при температурах 1323, 1373 и 1423 К. В течение первых 10 мин окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический характер.

В штрих-дифрактограммах продуктов окисления рассматриваемого сплава преобладают интенсивности, относящиеся к оксиду германия GeO<sub>2</sub> (рис. 2). Это подтверждается также ИКС-исследованиями (табл. 2).

Это свидетельствует, что первоначально окисление проходило с образованием рыхлой пленки, далее процесс протекал с диффузионными затруднениями. Максимальный привес данного сплава при 1423 К составил 265 мг/см<sup>2</sup>. Истинная скорость окис-



**Рис. 1.** Кинетические кривые окисления расплавов системы Ва–Ge, содержащих германий, мас. %: а – 4; б – 25; в – 33.3.

ления изменяется от  $16 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  при 1323 К до  $25 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$  при 1423 К. Энергия активации окисления исследуемого сплава составляет 70.4 кДж/моль. Методами ИК-спектроскопии и РФА установлено, что оксидная пленка сплава, содержащего 33.3 мас. % Ge, состоит лишь из  $\text{Ba}_2\text{GeO}_4$  (табл. 2 и 3).

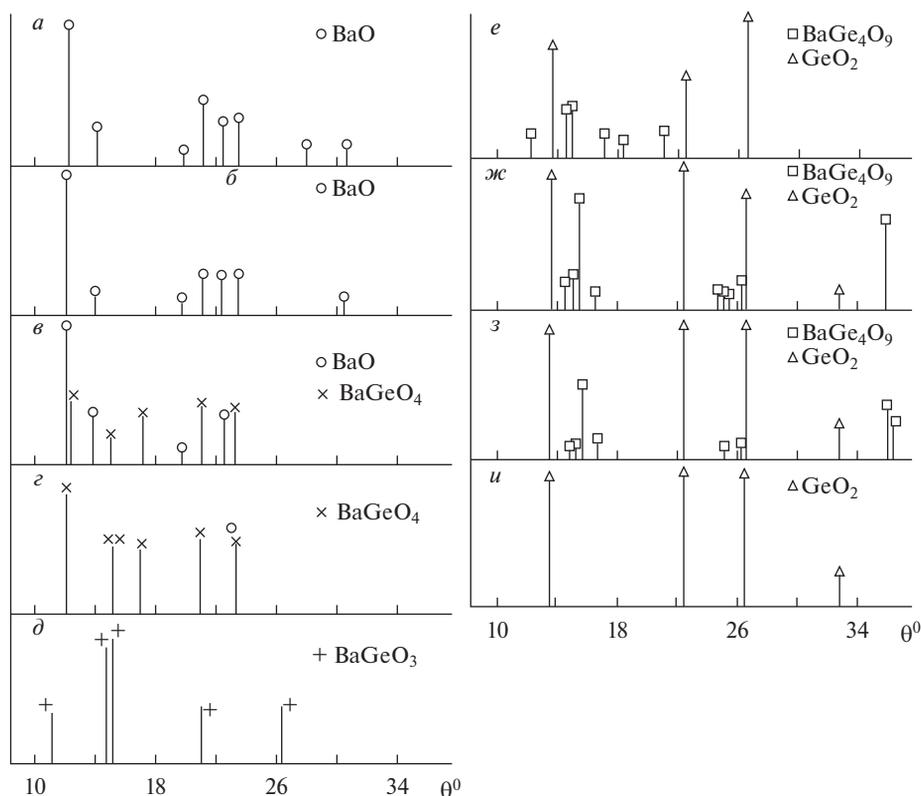


Рис. 2. Штрих дифрактограммы продуктов окисления расплавов системы Ва–Ge, содержащих германий, мас. %.

На рис. 3а приведены кинетические кривые окисления расплава, соответствующего химическому соединению ВаGe (50 мас. % Ge). Исследования проведены при температурах 1473, 1523 и 1573 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону, лимитирующим этапом которого являются диффузионные процессы в оксидной пленке.

Для сплава данного состава при температуре 1573 К максимальная величина привеса  $\Delta m/S$  равна 34 мг/см<sup>2</sup>, минимальный привес 27 мг/см<sup>2</sup> соответствует температуре 1473 К. Вычисленное значение энергии активации равняется 262 кДж/моль. Сложный оксид состава ВаGeO<sub>3</sub> образуется лишь при окислении сплава, в котором соотношение Ва : Ge = 1 : 1. Это соотношение сохраняется также между компонентами в продуктах окисления (табл. 1 и 2). Данный оксид отличается высокими защитными свойствами, о чем свидетельствует высокое значение кажущейся энергии активации, равное 262 кДж/моль.

Окисление сплава, содержащего 66.7 мас. % Ge, что соответствует химическому соединению ВаGe<sub>2</sub>, с температурой плавления 1323 К изучали при температурах 1373, 1423 и 1473 К (рис. 3б). Характер кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 30 минутам взаимодействия с кислородом воздуха. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяется от  $11 \cdot 10^{-4}$  до  $13.33 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> · с. Кажущаяся энергия актива-

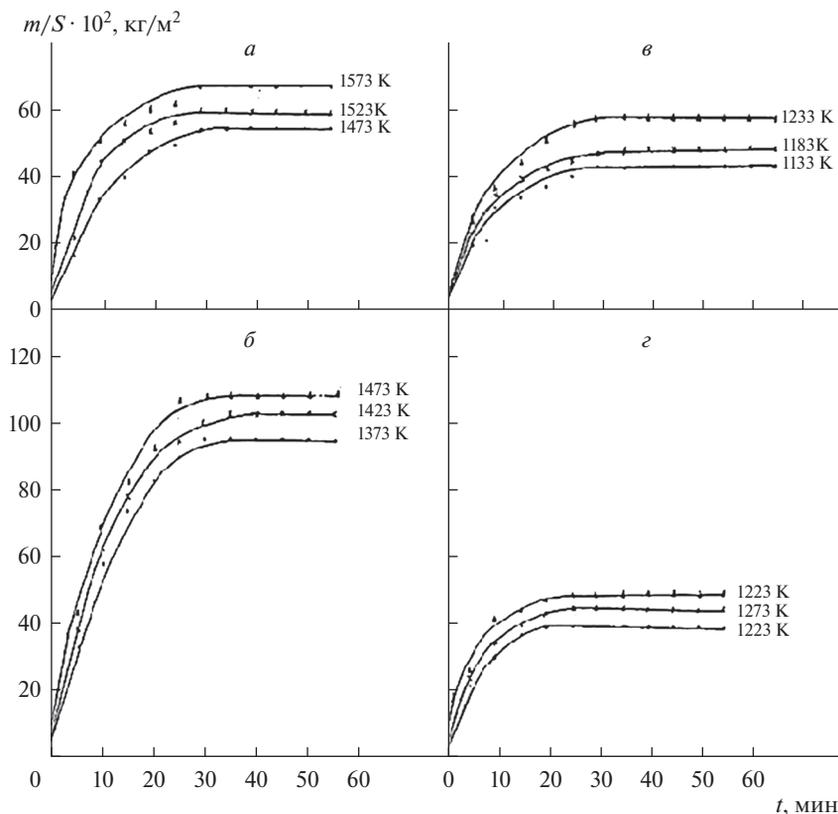


Рис. 3. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ba–Ge, содержащих германий, мас. %: а – 50; б – 66.7; в – 80.5; г – 91.5.

ции процесса окисления составляет 115 кДж/моль. Продукты окисления данного сплава состоят из  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  и  $\text{GeO}_2$  (рис. 2).

Появление  $\text{GeO}_2$  в составе оксидной пленки несколько ухудшает его защитные свойства, о чем свидетельствует резкое падение величины кажущейся энергии активации от 262 кДж/моль для сплава с 50 мас. % до 115.2 кДж/моль для данного сплава, содержащего 66.7 мас. % Ge.

Кинетика окисления сплава эвтектического состава, содержащего 80.5 мас. % Ge, исследовали при температурах 1133, 1183 и 1233 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления. Кинетические кривые окисления (рис. 3в) подчиняются параболическому закону. Истинная скорость окисления изменяется от  $8 \cdot 10^{-4}$  до  $19 \cdot 10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> · с. Кажущаяся энергия активации равна 104.2 кДж/моль. При окислении данного сплава также образуется смесь оксидов  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  и  $\text{GeO}_2$ , которые обладают невысокими защитными свойствами (рис. 2).

Сплав, содержащий 91.5 мас. % Ge, окисляли при температурах 1223, 1273 и 1323 К. Кинетические кривые (рис. 3г), приближающиеся к параболической зависимости, характеризуют процесс, как взаимодействие металлического расплава с кислородом газовой фазы, который лимитируется диффузионными явлениями, т.е. массопереносом через оксидную пленку, а энергия активации равняется 127.7 кДж/моль.

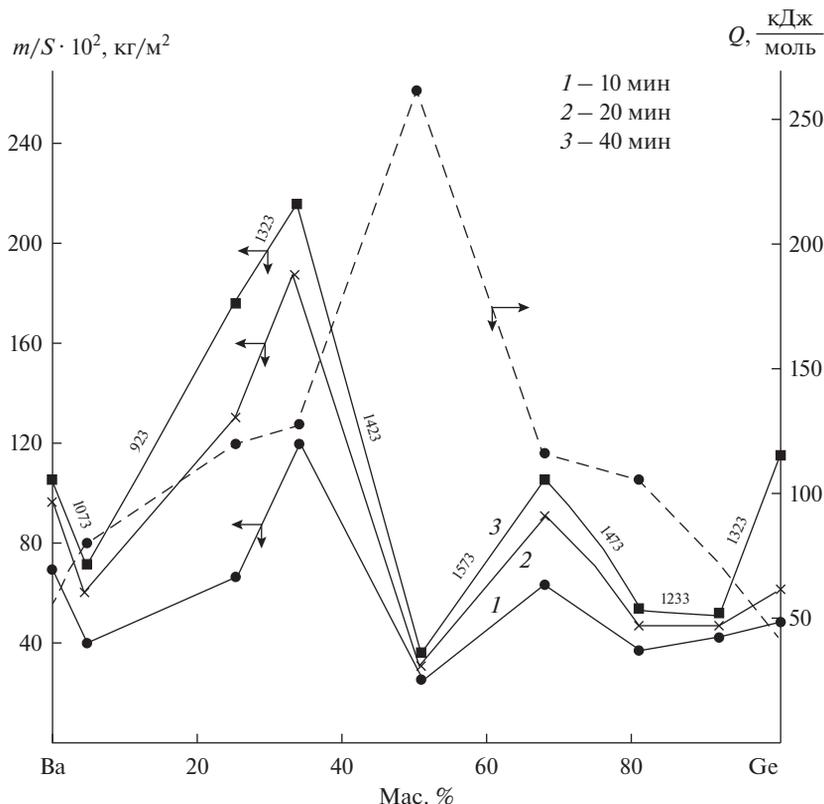


Рис. 4. Изохронны окисления сплавов системы Ва–Ge.

В обобщенном виде изохронны окисления расплавов системы Ва–Ge при 10, 20 и 40 мин приведены на рис. 4. Добавки германия несколько уменьшают скорость окисления жидкого бария, о чем свидетельствует рост энергии активации окисления сплава с 4 мас. % Ge. Добавки бария также уменьшают скорость окисления жидкого германия (табл. 1) за счет образования более сложных оксидов состава  $\text{BaGe}_2\text{O}_9$  и  $\text{BaGeO}_3$ , отличающихся высокими защитными свойствами.

## ВЫВОДЫ

1. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления расплавов на основе Ва–Ge кислородом воздуха. Установлено, что добавки германия до 50 мас. % повышает устойчивость расплава к окислению. Скорость окисления сплавов с ростом температуры увеличивается независимо от химического состава. Истинная скорость окисления имеет порядок  $10^{-4}$  кг/м<sup>2</sup> · с<sup>-1</sup>. Кажущаяся энергия активации окисления в зависимости от состава сплавов составляет 39,08–262 кДж/моль. Показано, что окисление сплавов починается параболическому закону.

2. Методами РФА и ИКС показано, что продуктами окисления сплавов являются оксиды состава  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$  и  $\text{GeO}_2$ . В процессе окисления сплавов доминирующая роль отводится оксиду  $\text{BaGe}_4\text{O}_9$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липинских Б.М., Киселев В.И. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51–54.
2. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных систем с участием бария и стронция. Душанбе: Дониш. 1992.
3. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
4. Денисов В.М., Истомин С.А., Подкопаев О.И. и др. Германий, его соединения и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН. 2002.
5. Violetta K.P., Lydia M.P. Phase diagram of the Ge-rich of the Ba–Ge system and characterisation of single-phase BaGe<sub>4</sub> // J. of Alloys and Compounds. 2014. **599**. P. 228–233.
6. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч. Окисление сплавов системы Al–Ge, в жидком состоянии // Расплавы. 2015. № 4. С. 1–8.
7. Ширинов М.Ч., Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Джабборов Б.Б. Окисление сплавов системы барий–кремний, в жидком состоянии // Вестник педагогического университета им. С. Айни. 2012. **49**. № 6. С. 37–39.
8. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Кинетика окисления сплава АК12М2, модифицированного барием, в твердом состоянии // Известия Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2020. **81**. № 55. С. 28–33.
9. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием // Вестник технологического университета (г. Казань). 2020. **23**. № 8. С. 35–38.
10. Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Рашидов А.Р., Якубов У.Ш., Зувайдуллозода Ф.З. Кинетика окисления сплавов алюминия с никелем, в твердом состоянии // Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна. Серия 1. Естественные и технические науки. 2020. № 1. С. 104–108.
11. Давлатов О.Ш., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Раджабалиев С.С. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.4М5.3Мг1.1Ц4Кр3, легированного оловом, в твердом состоянии // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2021. **82**. № 56. С. 17–22.
12. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2019. **40**. № 4. С. 34–39.
13. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Irene Calliari., Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6%Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34–40.
14. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6%Li, модифицированного церием // Металлы. 2018. № 3. С. 33–38.
15. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39–47.
16. Benhafid R., Belgacem Bouzida A., Djaballah Y., Candan A., İyigör A., Uğur G. Thermodynamic Modeling of the Al–Ba and Ba–Ge Systems Supported by First-Principles Calculations // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. **40**. P. 195–205.
17. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Д44 Справочник: В 3-х т.: Т. 1. М.: Машиностроение. 1996.

## KINETICS OF OXIDATION OF Ba–Ge BASED MELTS BY AIR OXYGEN

N. S. Olimov<sup>1</sup>, I. N. Ganiev<sup>2</sup><sup>1</sup>Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, Dushanbe, Tajikistan<sup>2</sup>Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan

The kinetics of oxidation of Ba–Ge melts by atmospheric oxygen has been studied by thermogravimetry, IR spectroscopy and X-ray phase analysis (XPA). It is shown that the addition of germanium up to 50.0 wt % increases the oxidation stability of the melt. An increase in temperature promotes an increase in the rate of oxidation of melts of the Ba–Ge system. The oxidation process of liquid alloys obeys a parabolic law. The true oxidation rate is of the order of  $10^{-4}$  kg/m<sup>2</sup> · s. The apparent activation energy of oxidation, depending on the composition of the alloys, is 39.08–262.0 kJ/mol. The oxidation products of the alloys are

BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> and GeO<sub>2</sub>. The mechanism of the influence of germanium on the kinetics of oxidation of Ba–Ge melts has been established. The dominant role in the formation of a protective oxide film is played by the BaGe<sub>4</sub>O<sub>9</sub> oxide.

*Keywords:* Ba–Ge alloys, thermogravimetry, oxidation kinetics, oxidation rate, activation energy, oxidation products

## REFERENCES

1. Lipinskikh B.M., Kiselev V.I. Ob okislenii zhidkikh metallov i splavov kislorodom iz gazovoy fazy [On oxidation of liquid metals and alloys by oxygen from the gas phase] // *Izv. AN SSSR. Metall.* 1974. № 5. P. 51–54. [In Russian].
2. Vakhobov A.V., Ganiyev I.N. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem s uchastiyem bariya i stron-tsiya [State diagrams of binary systems with the participation of barium and strontium]. Dushanbe: Donish. 1992. [In Russian].
3. Belousova N.V., Denisov V.M., Istomin S.A. Vzaimodeystviye zhidkikh metallov i splavov s kisl-orodom [Interaction of liquid metals and alloys with oxygen]. Yekaterinburg: UB RAS, 2004. [In Russian].
4. Denisov V.M., Istomin S.A., Podkopayev O.I. Germaniy, yego soyedineniya i splavy [Germanium, its compounds and alloys]. Yekaterinburg: UB RAS. 2002. [In Russian].
5. Violetta K.P., Lydia M.P. Phase diagram of the Ge-rich of the Ba–Ge system and characterisation of single-phase BaGe<sub>4</sub> // *J. of Alloys and Compounds.* 2014. **599**. P. 228–233.
6. Olimov N.S., Ganiyev I.N., Obidov Z.R., Shirinov M.Ch. Okisleniye splavov sistemy Al–Ge, v zhidkom sostoyaniya [Oxidation of Al–Ge system alloys in liquid state] // *Rasplavy.* 2015. № 4. P. 1–8. [In Russian].
7. Shirinov M.Ch., Olimov N.S., Ganiyev I.N., Dzhaborov B.B. Okisleniye splavov sistemy bariy-kremniy, v zhidkom sostoyanii [Oxidation of alloys of the barium-silicon system, in a liquid state] // *Vestnik pedagogicheskogo universiteta im. S. Ayni.* 2012. **49**. № 6. P. 37–39. [In Russian].
8. Zokirov F.Sh., Ganiyev I.N., Berdiyev A.E., Sangov M.M. Kinetika okisleniya splava AK12M2, modifitsirovannogo bariyem, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of the AK12M2 alloy modified by barium in the solid state] // *Izvestiya Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii institut (tekhnicheskii institute).* 2020. **81**. № 55. P. 28–33. [In Russian].
9. Bokiyev L.A., Ganiyev I.N., Khakimov A.Kh., Dzhayloyev Dzh.Kh., Yakubov U.Sh. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH5K10 s tseriyem [Kinetics of oxidation of the aluminum alloy AZH5K10 with cerium] // *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta (g. Kazan’).* 2020. **23**. № 8. P. 35–38. [In Russian].
10. Ganiyev I.N., Dzhayloyev Dzh.Kh., Rashidov A.R., Yakubov U.Sh., Zuvaydulozoda F.Z. Kinetika okisleniya splavov alyuminiya s nikelom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of alloys of aluminum with nickel, in solid state] // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universiteta tekhnologii i dizayna. Seriya 1. Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki.* 2020. № 1. P. 104–108. [In Russian].
11. Davlatov O.Sh., Ganiyev I.N., Odinazoda Kh.O., Radzhabaliyev S.S. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH2.4M5.3Mg1.1TS4Kr3, legirovannogo olovom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of aluminum alloy AZH2.4M5.3Mg1.1Ts4Kr3, alloyed with tin, in solid state] // *Izvestiya Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskii institut (tekhnicheskii institute).* 2021. **82**. № 56. P. 17–22. [In Russian].
12. Dzhayloyev Dzh.Kh., Ganiyev I.N., Ganiyeva N.I., Yakubov U.Sh., Khakimov A.Kh. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH2.18, modifitsirovannogo strontsiyem [Kinetics of oxidation of the aluminum alloy AZH2.18 modified with strontium] // *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial’nogo universiteta.* 2019. **40**. № 4. P. 34–39. [In Russian].
13. Nazarov Sh.A., Ganiyev I.N., Irene Calliari, Berdiyev A.E., Ganiyeva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6%Li, modifitsirovannogo lantanom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of solid state oxidation of Al + 6% Li alloy modified with lanthanum] // *Metally.* 2018. № 1. P. 34–40. [In Russian].
14. Nazarov Sh.A., Ganiyev I.N., Eshov B.B., Ganiyeva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6%Li, modifitsirovannogo tseriyem [Kinetics of oxidation of the Al + 6% Li alloy modified with cerium] // *Metally.* 2018. № 3. P. 33–38. [In Russian].
15. Ganiyev I.N., Ganiyeva N.I., Eshova D.B. Osobennosti okisleniya alyuminiyevykh rasplavov s redkozemel’nymi metallami [Features of oxidation of aluminum melts with rare-earth metals] // *Metally.* 2018. № 3. P. 39–47. [In Russian].
16. Benhafid R., Belgacem Bouzida A., Djaballah Y., Candan A., İyigör A., Uğur G. Thermodynamic Modeling of the Al–Ba and Ba–Ge Systems Supported by First-Principles Calculations // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. **40**. P. 195–205.
17. Lyakishev N.P., Bannykh O.A., Rokhlin L.L. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskikh sistem [Diagrams of the state of double metal systems]. Handbook: V. 1. M.: Mashinostroyeniye. 1996. [In Russian].

УДК 546.62:669.094.3:548.73

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛОТНОСТИ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Al–V ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ

© 2021 г. В. Г. Шевченко<sup>a, \*</sup>, Д. А. Еселевич<sup>a</sup>, М. Н. Бакланов<sup>a, b</sup>,  
В. Е. Сидоров<sup>c</sup>, Б. А. Русанов<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>b</sup>АО “Уралредмет”, Верхняя Пышма, Россия

<sup>c</sup>Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: shevchenko@ihim.uran.ru

Поступила в редакцию 26.03.2021 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 11.06.2021 г.

Методом проникающего гамма-излучения в температурном интервале 300–1500 К изучена плотность алюминия и сплавов на его основе, содержащих 3 и 5 мас. % ванадия. Показано, что с ростом температуры наблюдается скачкообразное уменьшение плотности образцов, связанное с переходом в жидкое состояние. После плавления наблюдается немонотонное изменение плотности, связанное с наличием в изученной области диаграммы состояния Al–V интерметаллических соединений с различными температурами плавления. Структурные особенности расплавов использованы для оптимизации получения порошков Al–V для 3D печати методом селективного лазерного сплавления.

*Ключевые слова:* алюминиевые сплавы и порошки, плотность в системе Al–V, структура сплавов и морфология, распределение по размерам частиц, 3D печать

DOI: 10.31857/S0235010621050133

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие нетрадиционных методов получения материалов и изделий из них, в частности, технологий селективного лазерного сплавления (СЛС), требует разработки не только машин для аддитивного производства изделий, но и решения проблем получения порошковых материалов, являющихся сырьем для метода СЛС [1].

Наиболее востребованными в процессах 3D печати в настоящее время являются широко используемые в порошковой металлургии сплавы на основе алюминия (AlSi<sub>10</sub>Mg, AlSi<sub>12</sub>, AlSi<sub>7</sub>Mg, AlSi<sub>9</sub>Cu<sub>3</sub>, AlMg<sub>4.5</sub>Mn<sub>0.4</sub>) [2, 3]. Однако, для расширения сферы использования технологий СЛС и повышения эксплуатационных характеристик материалов и изделий из них, необходима разработка новых сплавов и порошков на их основе.

Известно [4], что сплавы системы Al–V находят широкое применение в качестве материалов, обладающих высокой коррозионной устойчивостью и повышенными механическими свойствами. Материалы из этих сплавов имеют коммерческое применение при производстве изделий аэрокосмической техники, биоматериалов с высокими механическими свойствами, металломатричных композитов в автомобилестроении и других областях [4–9].

Кроме того, сплавы Al–V являются важными лигатурами для производства как жаропрочных, так и некоторых специальных сплавов [10, 11]. Однако очень большая разница в температурах плавления компонентов системы Al–V (Al – 933 К и V – 2183 К) приводит к трудностям прямого синтеза сплавов требуемого состава, даже при использовании современных методов металлургии, а также большим разбросам экспериментальных данных при определении температуры ликвидус богатых алюминием сплавов [9, 12, 13].

В производстве порошков на основе алюминия широко используется способ их получения посредством диспергирования расплавов [2, 3]. Распыление инертными газами позволяет не только обеспечить равномерность химического состава, но и получить частицы, имеющие форму близкую к сферической. Такие частицы более компактно укладываются при послойном заполнении определенного объема и обеспечивают текучесть порошковой системы при подаче дисперсного материала в область консолидации при лазерном сплавлении.

В доступной литературе сведений о порошках системы Al–V в качестве сырья для производства деталей методом СЛС не обнаружено. В этой связи, представляет интерес разработка технологических основ получения таких порошков для 3D-печати изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками.

В настоящей работе приведены результаты изучения плотности сплавов системы Al–V в области составов, богатых алюминием методом проникающего гамма-излучения в температурном интервале от комнатной температуры до 1570 К. Полученные результаты положены в основу оптимизации режимов синтеза методом распыления расплавов порошков для 3D печати.

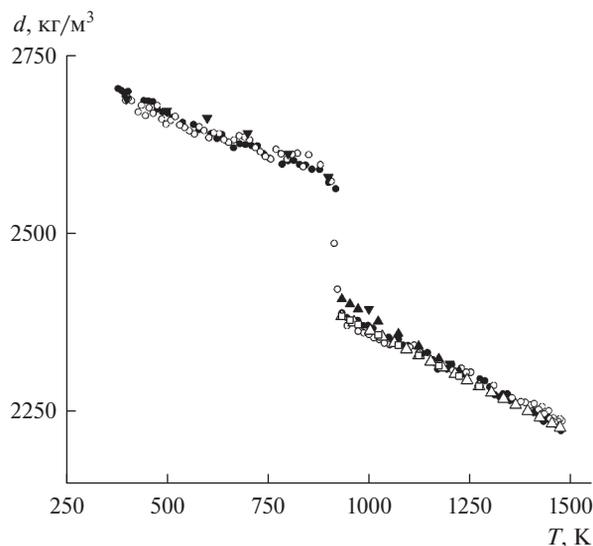
## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ СПЛАВОВ

Для приготовления сплавов использовали технически чистый алюминий марки А85, содержащий 99.85 мас. % Al. В качестве лигатуры использовали состав марки ВнАЛ-1Д, производства АО “Уралредмет”. Плотность сплавов в температурном интервале от комнатной температуры до 1570 К изучали методом проникающего гамма-излучения [14]. Данный метод основан на том, что ослабление узкого пучка гамма-излучения исследуемым материалом описывается уравнением

$$I = I_0 \exp(-\mu dl), \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – соответственно интенсивности пучка до и после прохождения исследуемого образца толщиной  $l$ ,  $d$  – его плотность, а  $\mu$  – массовый коэффициент ослабления пучка, зависящий от химического состава поглотителя и энергии используемых гамма-квантов.

На экспериментальной установке, в которой реализован данный метод, плотность металлических сплавов можно изучать в широком интервале температур 300–2100 К с погрешностью, не превышающей  $\pm 1\%$  [14]. Измерения проводили в тиглях из оксида бериллия, которые обладают, с одной стороны, высокой термической и химической стойкостью, а с другой – практически идеальной цилиндрической геометрией. Взаимодействия образцов с тиглями не обнаружено. Рабочий объем предварительно вакуумировали до остаточного давления порядка 10 мПа, затем заполняли высокочистым гелием и медленно нагревали до 1570 К. При этой температуре образцы выдерживали в течение 30 минут, периодически их перемешивая. Затем также медленно охлаждали до комнатной температуры. Сами измерения проводили в режиме нагрева и последующего охлаждения либо при непрерывном нагреве со скоростью 1 К/мин, либо с шагом 10–25 К и изотермическими выдержками 7–10 мин при каждой температуре.



**Рис. 1.** Температурные зависимости плотности алюминия А85 совместно с литературными данными в кристаллическом и жидком состояниях (● – нагрев, ○ – охлаждение, □ – [14], ▲ – [15], ▼ – [16], △ – [17]).

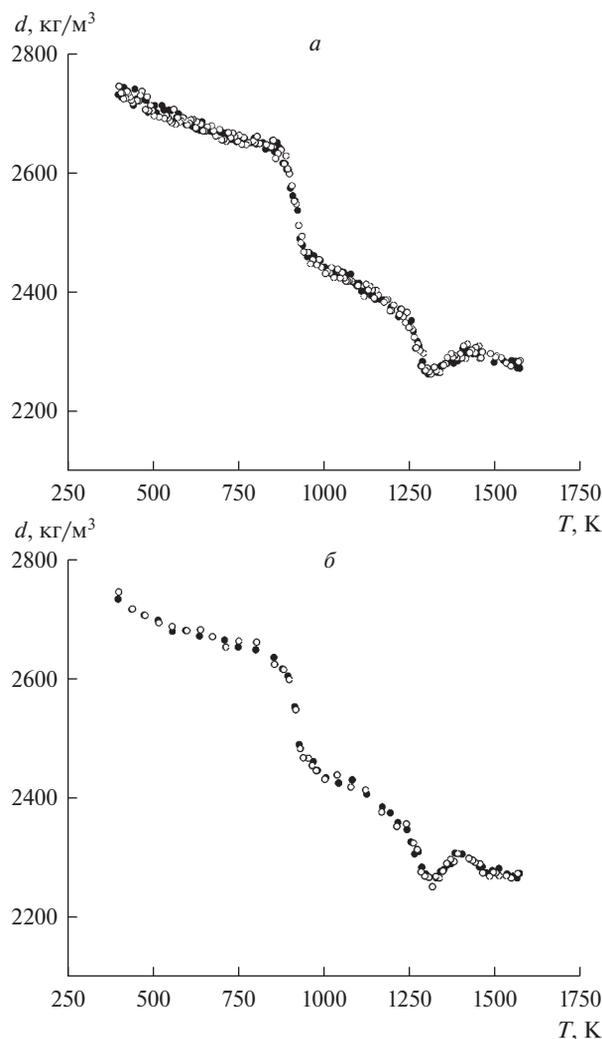
Морфология частиц изучена методом растровой электронной микроскопии (YEOL ISM-6390LA). Данные по распределению частиц по размерам получены на анализаторе Horiba LA-950V2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерения плотности алюминия марки А85 в кристаллическом и жидком состояниях представлены на рис. 1. Здесь же приведены литературные данные для образцов различной степени чистоты [14–19]. Видно, что данные хорошо согласуются между собой в пределах указанных погрешностей и чистоты исходного алюминия.

Температурные зависимости плотности сплава Al–5%V, полученные как в режиме непрерывного нагрева, так и в режиме пошагового нагрева с изотермическими выдержками, показаны на рис. 2а и 2б. Обращают на себя внимание следующие особенности. В твердом состоянии плотность сплава линейно убывает с ростом температуры. Скачкообразное уменьшение плотности, соответствующее процессу плавления алюминиевой матрицы, наблюдается при температуре близкой к температуре плавления чистого алюминия. При дальнейшем нагреве вновь происходит практически линейное уменьшение плотности вплоть до температуры 1240 К. Никаких особенностей при температурах плавления интерметаллидов  $\text{Al}_{21}\text{V}_2$ ,  $\text{Al}_{45}\text{V}_7$ ,  $\text{Al}_{23}\text{V}_4$  [9] не зафиксировано. В интервале 1250–1290 К обнаружено второе резкое уменьшение плотности, а затем происходит аномальный рост плотности до температуры 1390–1400 К. Последняя хорошо согласуется с температурой ликвидус на фазовой диаграмме [9], но почти на 100 К выше, чем в работе [12]. При более высоких температурах плотность опять начинает линейно убывать.

Таким образом, для получения порошка сплава с 5% ванадия необходим нагрев до 1390–1400 К. Этот результат, на наш взгляд, является более достоверным, поскольку отражает поведение реальных исходных материалов, выбранных для его приготовления.



**Рис. 2.** Температурные зависимости плотности сплава Al–5%V: *a*) данные, полученные в режиме непрерывного нагрева/охлаждения, *б*) данные, полученные при измерении с изотермическими выдержками. ● – Нагрев, ○ – охлаждение.

Результаты измерения плотности сплава Al–3%V представлены на рис. 3. Значения плотности в этом случае, получены в режиме пошагового нагрева с изотермическими выдержками. Это связано с меньшими значениями скачкообразного изменения плотности, что позволило уменьшить погрешности определения интенсивности излучения, которые возникают в гетерогенном состоянии сплава.

Температура выхода на линейный участок для этого состава также близка к температуре ликвидус фазовой диаграммы состояния Al–V (рис. 4) и составляет 1290–1300 К, что на 60–70 К выше, чем в работе [12].

Что касается концентрационных зависимостей, то ванадий монотонно увеличивает плотность сплава во всех структурных состояниях, при этом в жидкой фазе его влия-

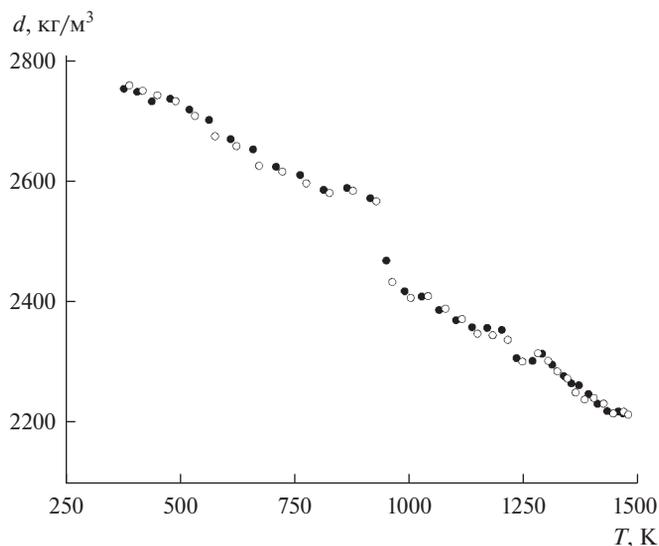


Рис. 3. Температурные зависимости плотности сплава Al–3%V, ● — нагрев, ○ — охлаждение.

ние более заметно (рис. 5). Линии на рисунке — сплайн-аппроксимация точек, приведенная для наглядности.

Полученные сведения о немономном изменении плотности в интервале температур выше температуры плавления алюминия свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в гетерогенной области диаграммы состояния системы Al–V. Эти изменения связаны с наличием в богатых алюминием сплавах интерметаллических соединений  $Al_{21}V_2$ ,  $Al_4V_7$ ,  $Al_{23}V_4$  и  $Al_3V$ . По мере нагрева сплавов до температуры перитектического превращения (1007 К, рис. 4) в структуре сплавов исчезают низкотемпературные фазы интерметаллических соединений, а выше 1007 К в расплаве присутствуют кристаллы  $Al_3V$  вплоть до температуры ликвидус. Как отмечалось выше, на данных по диаграммам состояния [9, 12, 13], трудно определиться с выбором температуры, при которой сплавы полностью переходят в жидкое состояние, что важно для отработки режимов распыления расплавов для получения порошков требуемого состава. Таким образом, результаты по плотности позволяют получить температуры перехода в жидкое состояние сплава с заданной концентрацией V, т.е. определиться с температурой ликвидус, что было использовано при получении порошков этой системы.

Приготовление расплавов и распыление проводили на установке УР-4 фирмы «НЕТРАМ» с использованием газовой форсунки щелевого типа. Металлопровод из графита имел отверстие диаметром 3 мм, что обеспечивало свободное истечение расплава. Для приготовления заготовок использовали технически чистый Al марки А85 и лигатуру производства АО «Уралредмет» марки ВнАЛ-1Д. Лигатура и алюминий в необходимых количествах загружались в тигель установки. Установку вакуумировали до давления 13.3 Па и заполняли азотом особой чистоты (ГОСТ 9293-74). Содержание кислорода в азоте не более 0.0005 мас. %. Проводили плавку и тщательно перемешивали расплав при 1123 К. После прогрева металлопровода до температуры расплава подавали на форсунку азот под давлением 2.5 МПа и осуществляли распыление. В этом режиме был получен порошок требуемой формы и размеров с содержанием ванадия 1.41 мас. %, при содержании V в шихте 1.5 мас. %.

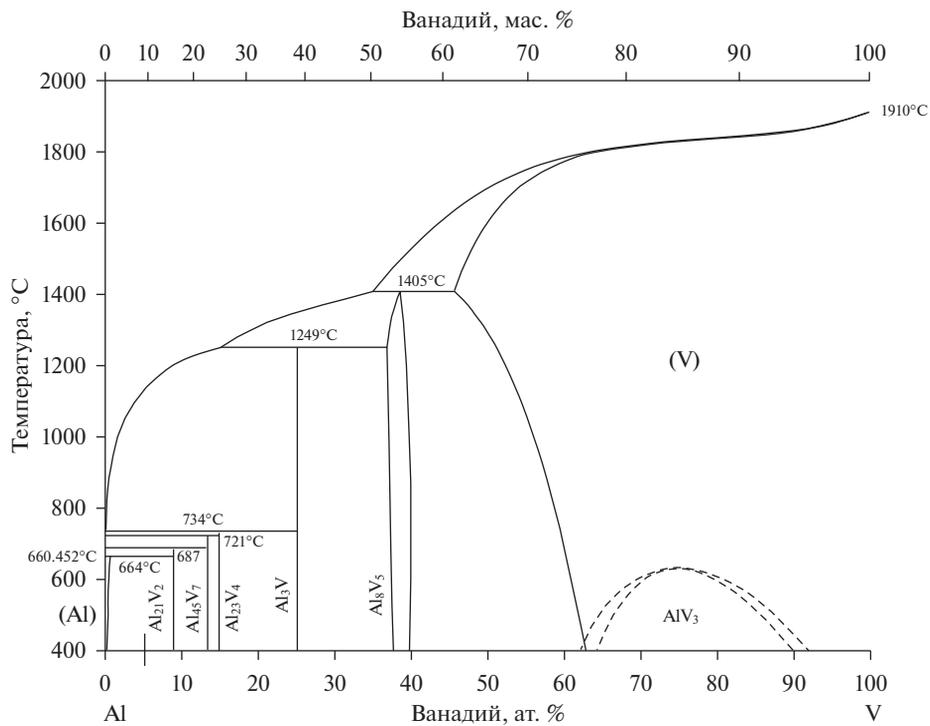


Рис. 4. Диаграмма состояния Al–V.

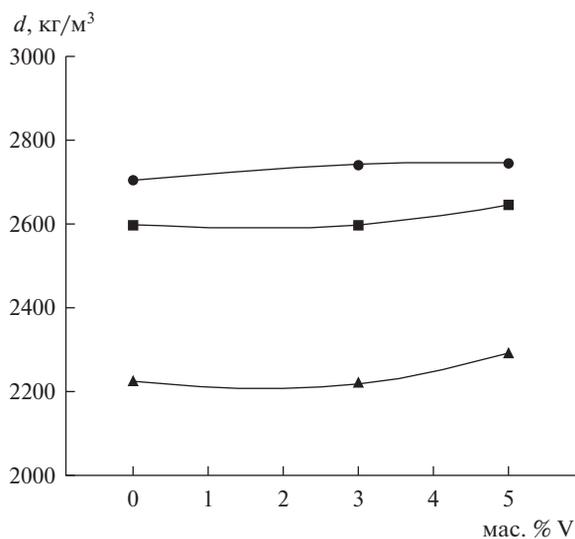


Рис. 5. Влияние содержания ванадия на плотность сплавов Al–V. ● – Значения плотности при комнатной температуре, ■ – значения плотности при 773 К, ▲ – значения плотности при 1473 К.

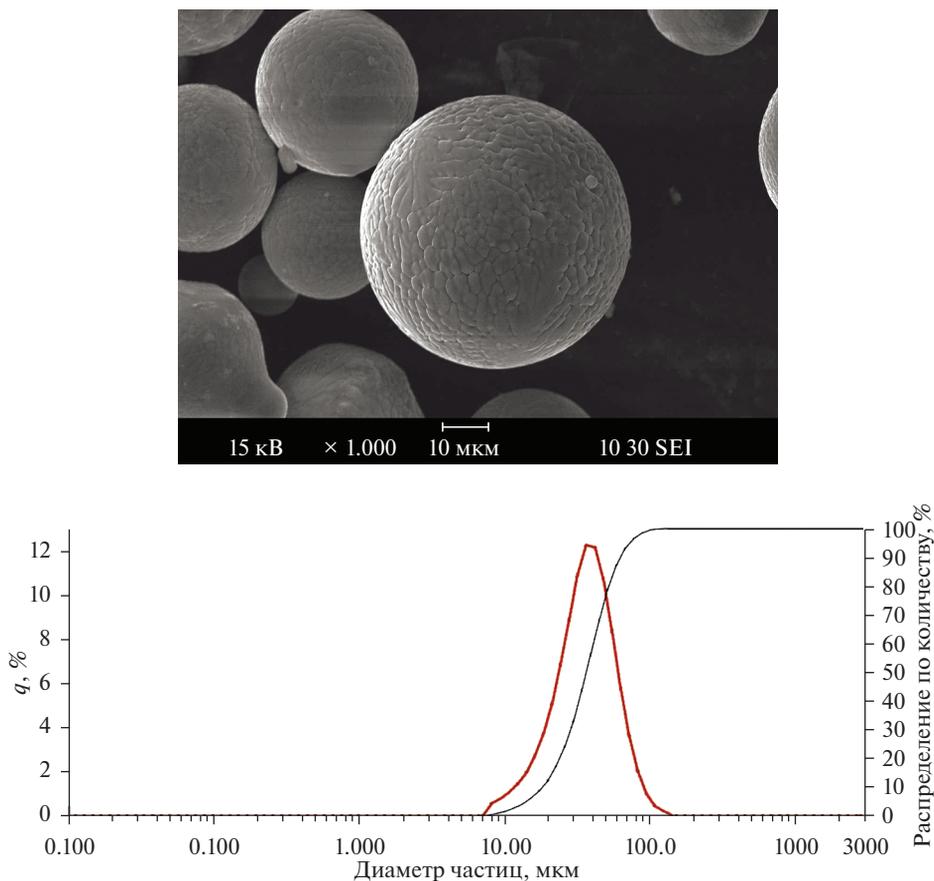


Рис. 6. Морфология (а) и распределение по размерам частиц (б) пор ошка сплава Al–1.41%V для 3D-печати.

На рис. 6 представлены морфология и распределение по размерам частиц порошка Al–1.41 мас. % V. Содержание V определено на приборе “ELAN 9000” для химического анализа методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Остальные примеси в пределах, определяемых используемыми алюминием и соответствующей лигатурой.

Для сплавов и порошков с большим содержанием ванадия требуется модернизация установки в плане повышения температуры в плавильной печи, подбора материала тигля, форсунок и их конструкции. Полученный порошок отвечает требованиям, предъявляемым к исходному сырью для 3D печати.

В заключении следует отметить, что несмотря на высокую перспективность технологии 3D печати, особенно в производстве изделий сложной формы, в ряде случаев, для оптимизации режимов получения порошков заданного размера, формы и состава, кроме сведений о диаграммах фазового равновесия, потребуются привлечение результатов изучения таких свойств расплавов, как вязкость, поверхностное натяжение, плотность и др.

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

Авторы благодарят Директора фирмы “НЕТРАМ” Ш.М. Шейхалиева за помощь в изготовлении порошков.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. М.: ГНЦ РФ ФГУП “НАМИ”. 2015.
2. Осокин Е.Н., Артемьева О.А. Процессы порошковой металлургии. Версия 1.0 [Электронный ресурс]: курс лекций. Красноярск: ИПК СФУ. 2008.
3. Гопиенко В.Г. Металлические порошки алюминия, магния, титана и кремния. Потребительские свойства и области применения. СПб.: Изд-во Политехн. Ун-та. 2012.
4. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем. М.: Физматгиз. Наука. 1959.
5. Omran A.M. Preparation of Al–V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. 2. № 6. P. 36–44.
6. Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // Journal of Materials Science. 1987. 22. № 8. P. 2933–2936.
7. Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometr-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. 16. № 2. P. 213–218.
8. Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al<sub>3</sub>V intermetallic compounds // E3 Journal of Scientific Research. 2014. 2. № 2. P. 026–034.
9. Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2012. 33. № 6. P. 491.
10. De Souza D.A., Nunes C.A. The effect of excess Al and composition and microstructure of V–Al alloys // International journal of refractory metals and hard materials, 2000. 18. № 1. P. 55–60.
11. Wan H., Xu B., Yang L.B., Li D., Dai Y. A novel method of fabricating Al–V intermetallic alloy through electrode heating // Metals. 2019. 9. № 2. P. 558.
12. Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47 The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
13. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т1. М.: Машиностроение, 1996. С. 232–234.
14. Русанов Б.А., Багласова Е.С., Попель П.С., Сидоров В.Е., Сабирзянов А.А. Гамма-плотномер для исследования высокотемпературных металлических расплавов // ТВТ. 2018. 56. № 3. С. 455–460.
15. Ниженко В.И. Плотность жидких металлов и ее температурная зависимость: методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 125–163.
16. Курочкин А.Р., Попель П.С., Ягодин Д.А., Борисенко А.В., Охупкин А.В. Плотность сплавов медь–алюминий при температурах до 1400°C по результатам измерений гамма-методом // ТВТ. 2013. 51. № 2. С. 224–232.
17. Макеев В.В., Демина Е.Л., Попель П.С., Архангельский Е.Л. Исследование плотности металлов методом проникающего гамма-излучения в интервале температур 290–2100 К // ТВТ. 1989. 27. № 5. С. 889–895.
18. Assael M.J., Kakosimos K., Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. 35. P. 285–300.
19. Brillo J., Egry I., Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al–Ag and Al–Cu alloys // Int. J. Mater. Res. 2008. 99. P. 162–167.

### THE STUDY OF DENSITY OF ALLOYS OF THE Al–V SYSTEM FOR OPTIMIZING THE MODES OF PRODUCING POWDERS FOR 3D PRINTING

V. G. Shevchenko<sup>1</sup>, D. A. Eselevich<sup>1</sup>, M. N. Baklanov<sup>1,2</sup>, V. E. Sidorov<sup>3</sup>, B. A. Rusanov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry, UB of the RAS, Yekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>JSC “Uralredmet”, Verkhnyaya Pyshma, Russia

<sup>3</sup>Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia

By the method of penetrating gamma radiation in the temperature range of 300–1500 K, the density of aluminum and alloys based on it, containing 3 and 5 wt % V. It is shown that an abrupt decrease in the density of the samples associated with the transition to the liquid state is observed with increasing temperature. After melting, a non-monotonic change in density is observed, associated with the presence of intermetallic compounds with different melt-

ing points in the studied region of the Al–V phase diagram. The structural features of the melts are used to optimize the production of Al–V powders for 3D printing by selective laser fusion.

*Keywords:* aluminum alloys and powders, density in the Al–V system, alloy structure and morphology, particle size distribution, 3D printing

## REFERENCES

- Zlenko M.A., Nagaytsev M.V., Dovbysh V.M. Additivnyye tekhnologii v mashinostroyenii. Posobiye dlya inzhenerov [Additive technologies in mechanical engineering. A guide for engineers]. M.: SSC RF FSUE "NAMI" 2015. [in Russian].
- Osokin E.N., Artemieva O.A. Protsessy poroshkovoy metallurgii [Powder metallurgy processes]. Version 1.0 [Electronic resource]: a course of lectures. Electron. Dan. Krasnoyarsk: IPK SFU. 2008. [in Russian].
- Gopiyenko V.G. Metallicheskiye poroshki alyuminiya, magniya, titana i kremniya. Potrebitel'skiye svoystva i oblasti primeneniya [Metal powders of aluminum, magnesium, titanium and silicon. Consumer properties and applications]. SPb.: Izd-vo Politekhn. Un-ta. 2012. [in Russian].
- Vol A.E. Stroyeniye i svoystva dvoynnykh metallicheskiykh sistem [The structure and properties of double metal systems]. M.: Fizmatgiz. Nauka. 1959. [in Russian].
- Omran A.M. Preparation of Al–V master alloys from reduction of vanadium pentoxide by aluminum // Al-Azhar University Eng. J. Jaues. 2007. 2. № 6. P. 36–44.
- Stolecki B., Borodziuk-Kulpa A., Zahorowski W. Thin vanadium-aluminum alloys film resistivity saturation // Journal of Materials Science. 1987. 22. № 8. P. 2933–2936.
- Woo K.D., Lee H.B. Fabrication of Al Matrix Composite Reinforced with Submicrometr-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles Formed by Combustion Reaction between HEMM Al and V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Particles during Sintering // Met. Mater. Int. 2010. 16. № 2. P. 213–218.
- Omran A.M. Fabrication and characterization of Al-based in situ composites reinforced by Al<sub>3</sub>V intermetallic compounds // E3 Journal of Scientific Research. 2014. 2. № 2. P. 026–034.
- Okamoto H. Al–V (Aluminum–Vanadium) // Journal of Phase Equilibria and Diffusion. 2012. 33. № 6. P. 491.
- De Souza D.A., Nunes C.A. The effect of excess Al and composition and microstructure of V–Al alloys // International journal of refractory metals and hard materials, 2000. 18. № 1. P. 55–60.
- Wan H., Xu B., Yang L.B., Li D., Dai Y. A novel method of fabricating Al–V intermetallic alloy through electrode heating // Metals. 2019. 9. № 2. P. 558.
- Carlson O.N., Kenney D.J., Wilhelm H.A. Transactions of the ASM. № 47. The Aluminum–Vanadium alloy system. 1955.
- Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynnykh metallicheskiykh sistem: [State diagrams of double metal systems]: Handbook: in 3 vol.: vol. 1. M: Mechanical Engineering, 1996. P. 232–234. [In Russian].
- Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel' P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. Gamma-plotnomer dlya issledovaniya vysokotemperaturnykh metallicheskiykh rasplavov [Gamma-density meter for investigating high-temperature metallic melts] // TVT. 2018. 56. № 3. P. 455–460. [in Russian].
- Nizhenko V.I. Plotnost' zhidkiykh metallov i yeye temperaturnaya zavisimost': metody issledovaniya i svoystva granits razdelnaya kontaktiruyushchikh faz [Density of liquid metals and its temperature dependence: research methods and properties of interfaces of contacting phases]. Kiev: Naukova Dumka, 1977. P. 125–163. [in Russian].
- Kurochkin A.R., Popel' P.S., Yagodin D.A., Borisenko A.V., Okhapkin A.V. Plotnost' splavov med'–alyuminiy pri temperaturakh do 1400°C po rezul'tatam izmereniy gamma-metodom [Density of copper-aluminum alloys at temperatures up to 1400°C according to the results of measurements by the gamma method] // TVT. 2013. 51. № 2. P. 224–232. [in Russian].
- Makeyev V.V., Demina Ye.L., Popel' P.S., Arkhangel'skiy Ye.L. Issledovaniye plotnosti metallov metodom pronikayushchego gamma-izlucheniya v intervale temperatur 290–2100 K [Investigation of the density of metals by the method of penetrating gamma radiation in the temperature range 290–2100 K] // TVT. 1989. 27. № 5. P. 889–895. [in Russian].
- Assael M.J., Kakosimos K. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. 35. P. 285–300.
- Brillo J., Egry I., Westphal J. Density and thermal expansion of liquid binary Al–Ag and Al–Cu alloys // Int. J. Mater. Res. 2008. 99. P. 162–167.

УДК 669.715

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ  
БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ Al–Y**© 2021 г. И. О. Гилев<sup>а</sup>, \*, А. Б. Шубин<sup>а</sup>, П. В. Котенков<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: i.o.gilev@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.04.2021 г.  
После доработки 03.06.2021 г.  
Принята к публикации 07.06.2021 г.

Изучены термодинамические характеристики расплавов системы алюминий–иттрий. Проведен анализ и расчет термодинамических свойств ( $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $(H_{298}^0 - H_0^0)$ ,  $c_p(T)$  и  $c_p(\text{liq})$ ) соединений  $\text{Al}_3\text{Y}$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}$ ,  $\text{AlY}$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}_3$ ,  $\text{AlY}_2$ . Значения стандартных энтальпий образования интерметаллидов были рассчитаны на основе полуэмпирической модели Миедема, и составили  $-49.4$ ,  $-60$ ,  $-63.4$ ,  $-55$ ,  $-46.5$  кДж/моль · ат. для каждого из интерметаллидов, соответственно. Результаты расчетов были использованы при термодинамическом моделировании (ТМ) расплавов системы Al–Y. В качестве расчетного инструмента при ТМ применялся программный комплекс “TERRA”. При моделировании состава и термодинамических характеристик расплавов в качестве расчетной была использована модель идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ). На основе данной модели была изучена термодинамика жидких растворов в системе алюминий–иттрий. Моделирование проводилось в исходной среде аргона при общем давлении  $10^5$  Па. Исследована область температур и составов, соответствующая жидкому состоянию данной системы (1900–2100 К). Сопоставление полученных результатов с результатами моделирования в приближении идеального раствора, позволило определить избыточные интегральные термодинамические характеристики расплавов данной системы (энтальпия, энтропия, энергия Гиббса). Показано, что энтальпии смешения закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры. Найденные значения сравнивались с известными экспериментальными данными интегральных энтальпий смешения для расплавов системы Al–Y. Склонность к наиболее сильному взаимодействию компонентов во всей области концентраций демонстрируют данные, полученные на основе расчетных методов, использованных в настоящей работе. При этом значение интегральной энтальпии смешения достигает  $-59.6$  кДж/моль. Полученные в результате ТМ энергетические кривые проходят через экстремум при  $X_Y = 0.46$ , состав в данной точке близок к составу интерметаллида  $\text{AlY}$ . Экспериментальные данные, свидетельствуют о более слабом взаимодействии компонентов, экстремум расположен на уровне  $-49.6$  кДж/моль. Полученные в работе данные находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными, использованная при ТМ модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий–иттрий.

**Ключевые слова:** расплав, алюминий, иттрий, ассоциаты, интерметаллиды, стандартная энтальпия образования, избыточные термодинамические функции

DOI: 10.31857/S0235010621050054

## ВВЕДЕНИЕ

Исследование термодинамических свойств сплавов редкоземельных элементов (РЗМ,  $R$ ) с легкоплавкими  $p$ -металлами ( $Me$ ) предъявляет ряд жестких требований к экспериментальному оборудованию [1–5]. Эти сплавы обладают уникальными физико-химическими характеристиками и представляют интерес для различных отраслей промышленности. В частности, подобные сплавы могут применяться при создании систем замкнутого топливного цикла в атомной промышленности [6, 7]. Изучение термодинамических свойств металлургических систем дает важные представления о взаимодействии входящих в их состав компонентов, что позволяет решать задачи синтеза и использования сплавов на их основе [8–12]. Наиболее изученными с точки зрения термохимии являются твердые, а также жидкие двухфазные сплавы  $R$ – $Me$ . В то же время, экспериментальные данные по теплотам смешения этих систем весьма ограничены. Кроме того, в ряде литературных источников наблюдаются значительные систематические расхождения термодинамических данных, что требует тщательного анализа: уточнения, обобщения и систематизации представленных результатов. В связи с этим, в некоторых случаях становится необходимым применение расчетных методов, в частности различных полумпирических моделей, например, модель Миедемы [13–16], ИРПВ [17, 18], Викаса–Чандлера–Андерсона (WCA) [19] и другие. Указанные модели могут быть использованы для оценки и сравнения данных различных групп исследователей, а также для расчетов при недостаточности экспериментальных данных по отдельным системам  $R$ – $Me$ .

Повышенный интерес к бинарным системам  $Al$ – $R$  связан (помимо изложенного выше) с возможным практическим применением получаемых на основе этих сплавов нанокристаллических и аморфных материалов [20–22]. Термодинамические характеристики систем  $Al$ – $R$  в твердом состоянии подробно изучены в работах [23–26], однако их свойства в жидком состоянии сравнительно мало исследованы (имеются скудные данные по сплавам отдельных систем и составов). Это обуславливает необходимость проведения критической оценки термохимических свойств фаз и изучения термодинамически жидких растворов  $Al$ –РЗМ.

Данная работа направлена на изучение термодинамических свойств расплавов бинарной системы  $Al$ – $Y$  во всем концентрационном интервале на основе модели идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ), частного случая модели ассоциированных растворов Пригожина и Дефея [27]. Моделирование проводилось с использованием отечественного программного комплекса “TERRA” [28], содержащего в своей базе данных множество полиномов, описывающих температурную зависимость приведенной энергии Гиббса наиболее распространенных веществ.

## РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК

В качестве основы была использована диаграмма состояния бинарной системы  $Al$ – $Y$ , предложенная в работе [29], полученная и оптимизированная с учетом наиболее современных данных. В соответствии с фазовой диаграммой в данной системе образуются пять интерметаллидов:  $Al_3Y$ ,  $Al_2Y$ ,  $AlY$ ,  $Al_2Y_3$  и  $AlY_2$ . Соединения  $Al_2Y$  и  $Al_2Y_3$  плавятся конгруэнтно при 1764 и 1377 К, соответственно. Остальные интерметаллиды формируются по перитектическим реакциям:  $Al_3Y$  при температуре 1251 К,  $AlY$  при 1402 К и  $AlY_2$  при 1246 К.

Для оценки полного комплекса термохимических характеристик системы  $Al$ – $Y$ , предварительно был произведен расчет термодинамических свойств индивидуальных веществ и продуктов их взаимодействия: стандартная энтальпия образования при 298.15 К ( $\Delta_f H_{298}^0$ ); стандартная энтропия при 298.15 К ( $S_{298}^0$ ); изменение энтальпии

при нагреве вещества от 0 до 298.15 К ( $H_{298}^0 - H_0^0$ ); температура перехода вещества из твердого состояния в жидкое ( $T_{ф.п}$ ); энтальпия плавления вещества ( $\Delta H_{ф.п}$ ); зависимость удельной теплоемкости от температуры ( $c_p(T)$ ) при давлении  $p = 0.1$  МПа – const; а так же  $c_p(liq)$  при  $T > T_{ф.п}$ . Для металлических Al и Y описанный набор величин содержится в базе данных TERRA и совпадает со справочными значениями.

Величины  $\Delta_f H_{298}^0$  были рассчитаны на основе полуэмпирической модели Миедема [13]. Несмотря на то, что использованная модель позволяет описывать системы R–Me с доверительным интервалом для каждого отдельного значения приблизительно  $\pm 13$  кДж/г · ат. [30], что превышает случайную погрешность экспериментального определения  $\Delta_f H_{298}^0$ , она применима для оценочных расчетов и при анализе сильно различающихся опытных данных [30]. Согласно [13], стандартная энтальпия образования рассчитана по уравнению (1):

$$\Delta_f H_{298}^0 = f(C_{Al}^S, C_Y^S) \cdot g(C_{Al}, C_Y) \cdot F \cdot P \cdot \left[ -(\Delta\phi^*)^2 + \frac{Q_0}{P} \left( \Delta n_{WS}^{\frac{1}{3}} \right)^2 - \frac{R}{P} \right], \quad (\text{Дж/моль} \cdot \text{ат.}), \quad (1)$$

где  $f(C_{Al}^S, C_Y^S)$  и  $g(C_{Al}, C_Y)$  – функция концентрации компонентов,  $C_{Al}$  и  $C_Y$  – атомные концентрации Al и Y в интерметаллическом соединении,  $C_{Al}^S$  и  $C_Y^S$  – поверхностные концентрации Al и Y в интерметаллическом соединении,  $F$  – постоянная Фарадея,  $P$ ,  $\frac{Q_0}{P}$ ,  $\frac{R}{P}$  – эмпирические константы для различных групп сплавов, определенные в работе [13],  $\phi^*$  – параметр электроотрицательности,  $n_{WS}$  – электронная плотность на границах ячеек Вигнера–Зейца.

Поверхностные концентрации Al и Y в интерметаллиде были вычислены из зависимостей (2) и (3) соответственно:

$$C_{Al}^S = \frac{C_{Al} \cdot V_{Al}^{\frac{2}{3}}}{\left( C_{Al} \cdot V_{Al}^{\frac{2}{3}} + C_Y \cdot V_Y^{\frac{2}{3}} \right)}, \quad (2)$$

$$C_Y^S = \frac{C_Y \cdot V_Y^{\frac{2}{3}}}{\left( C_{Al} \cdot V_{Al}^{\frac{2}{3}} + C_Y \cdot V_Y^{\frac{2}{3}} \right)}, \quad (3)$$

где  $V_{Al}$  и  $V_Y$  – молярные объемы компонентов, см<sup>3</sup>/моль.

Функции концентраций были рассчитаны из следующих уравнений (4) и (5):

$$f(C_{Al}^S, C_Y^S) = C_{Al}^S \cdot C_Y^S \cdot \left[ 1 + 8 \cdot (C_{Al}^S \cdot C_Y^S)^2 \right], \quad (4)$$

$$g(C_{Al}, C_Y) = \frac{2 \cdot \left( C_{Al} \cdot V_{Al}^{\frac{2}{3}} + C_Y \cdot V_Y^{\frac{2}{3}} \right)}{\left( V_{Al}^{\frac{2}{3}} + V_Y^{\frac{2}{3}} \right)}. \quad (5)$$

**Таблица 1.** Значения параметров  $V_{Me}^{2/3}$ ,  $n_{WS}^{1/3}$ ,  $\varphi^*$  и  $\frac{R}{P}$ 

Металл	$V_{Me}^{2/3}$ , см <sup>2</sup>	$n_{WS}^{1/3}$ , (ед. пл.) <sup>1/3</sup>	$\varphi^*$ , В	$\frac{R}{P}$ , В <sup>2</sup>
Al	4.6	1.39	4.2	0
Y	7.36	1.22	3.2	–

**Таблица 2.** Стандартные энтальпии образования ( $\Delta_f H_{298}^0$ ) интерметаллических соединений в системе алюминий–иттрий

ИМС	$-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль · ат.			
	[32, 33]	[34]	[35]	рассчитанные
Al <sub>3</sub> Y	–	46.4 ± 1.8	42.2 ± 1.2	49.4
Al <sub>2</sub> Y	50.4 ± 1.3 [32]	53.47 ± 2.5	53.6 ± 1.2	60
AlY	–	–	71.0 ± 1.6	63.4
Al <sub>2</sub> Y <sub>3</sub>	40 ± 1.6 [33]	46.88 ± 3.9	81.4 ± 2.1	55
AlY <sub>2</sub>	–	–	73 ± 17	46.5

Значения эмпирических констант  $P$ ,  $\frac{Q_0}{P}$ ,  $\frac{R}{P}$  были найдены методом подбора, подробно изложенным в [31]. Параметры  $n_{WS}$  и  $\varphi^*$  для интерметаллидов были рассчитаны аддитивно. Значения  $n_{WS}$  для чистых металлов определялись по формуле (6):

$$n_{WS} = \left[ \left( \frac{B}{V_{Me}} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot 10^{-2} \right]^{\frac{1}{3}}, \text{ (ед. пл.)}^{1/3}, \quad (6)$$

где  $B$  – модуль упругости чистого металла, кгс/см<sup>2</sup>.

Значения параметров, рассчитанных для чистых компонентов, приведены в табл. 1.

Подставляя полученные значения в ур. (1), были вычислены стандартные энтальпии образования интерметаллидов в системе Al–Y. Результаты расчетов, а так же экспериментально измеренные значения  $\Delta_f H_{298}^0$  представлены в табл. 2.

Экспериментальные данные из источников [32, 33] (дифференциальная сканирующая калориметрия) и [34] (высокотемпературный изопериболический Кальве-калориметр) демонстрируют хорошую согласованность между собой для соединений Al<sub>2</sub>Y и Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub>. Однако для остальных ИМС значения  $\Delta_f H_{298}^0$  не приведены. Величины, полученные в работе [35] (метод измерения ЭДС) значительно отличаются от калориметрических данных. Наличие “пробелов” и большой разброс экспериментальных значений, ограничивают их использование для дальнейших расчетов. Таким образом, для дальнейшего анализа были приняты данные, рассчитанные в настоящей работе на основе модели Миедемы, адаптированной для данной группы сплавов.

На рис. 1 приведены опытные и принятые нами величины энтальпий образования интерметаллидов.

Можно наблюдать, что большинство экспериментальных величин попадают в доверительный интервал значений  $\Delta_f H_{298}^0$ , полученных при описании системы на основе

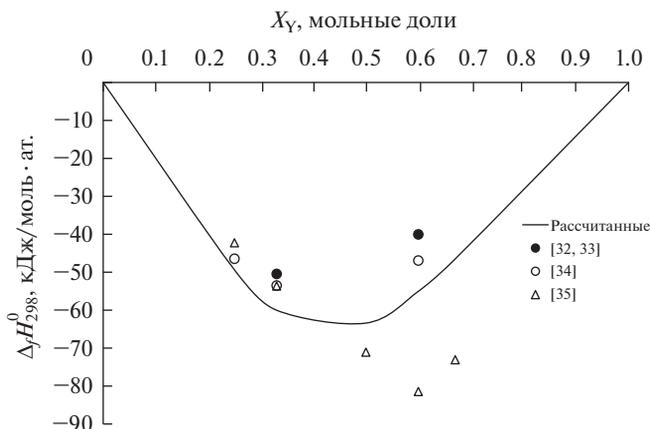


Рис. 1. Стандартные энтальпии образования интерметаллидов: экспериментальные данные (точки), рассчитанные значения (сплошная линия).

модели Миедемы (при одинаковых концентрациях Y). Это подтверждает корректность принятых для анализа значений.

Дальнейшая оценка проводилась при помощи расчетных методик, подробно изложенных в работах [36, 37], в соответствии с которыми:

1) Величина  $S_{298}^0$  может быть представлена как аддитивная сумма энтропий составляющих систему исходных компонентов;

2) Для определения значения  $H_{298}^0 - H_0^0$  возможно применение уравнения (7):

$$H_{298}^0 - H_0^0 = 0.5c_{p298}^0 \cdot 298.15, \quad (7)$$

где  $c_{p298}^0$  — удельная теплоемкость при постоянном давлении ( $p - \text{const}$ ) и температуре 298.15 К (рассчитывается аддитивно).

3) Величина  $\Delta H_{\text{ф.п}}$  была оценена на основе соотношения (8):

$$\Delta H_{\text{ф.п}} = T_{\text{ф.п}} \cdot \Delta S_{\text{ф.п}}. \quad (8)$$

При этом, для конгруэнтно плавящихся интерметаллидов  $T_{\text{ф.п}}$  соответствует температуре плавления и определяется исходя из фазовой диаграммы, а  $\Delta S_{\text{ф.п}} = \Delta S$  плавления (на один моль соединения) определяется по формуле (9):

$$\Delta S_{\text{ф.п}} \approx \sum_i N_i \cdot \Delta S_{\text{пл}}(\text{Me}_i), \quad (9)$$

где  $\Delta S_{\text{пл}}(\text{Me}_i)$  — изменение энтропии при плавлении одного моля  $i$ -того металла, входящего в состав интерметаллида;  $N_i$  — количество атомов  $i$ -того металла в формуле интерметаллида.

4) Для определения температурной зависимости удельной теплоемкости применимо правило Нейманна–Коппа. Зависимость  $c_p(T)$  была представлена в виде стандартного полинома (10):

$$c_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 T^{-2}, \quad y = T \cdot 10^{-3} \quad (10)$$

Таблица 3. Термохимические свойства соединений системы Al–Y

ИМС	$-\Delta_f H_{298}^0$ , кДж/моль	$S_{298}^0$ , Дж/моль·К	$H_{298}^0 - H_0^0$ , Дж/моль	$T_{ф.п.}$ К	$\Delta H_{ф.п.}$ , Дж/моль	$c_p(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e \cdot 10^5 T^{-2}$ , $y = T \cdot 10^{-3}$					$c_p(\text{liq})$ при $T > T_{пл}$ , Дж/моль·К
						$a$	$b$	$c$	$d$	$e$	
Al <sub>3</sub> Y	197.6	129.48	14845	1251	50869	89.62	-2.02	107.12	-66.18	2.61	135.4
Al <sub>2</sub> Y	180	101.13	11215	1764	51512	20.42	161.87	-117.47	29.31	14.6	109.0
AlY	126.8	72.78	7584	1402	24873	22.11	84.47	-57.92	14.18	7.52	70.6
Al <sub>2</sub> Y <sub>3</sub>	275	189.99	19122	1377	57506	82.73	128.48	-61.44	8.08	11.24	175.3
AlY <sub>2</sub>	139.5	117.21	11538	1246	29930	69.7	12.04	35.69	-22.05	1.39	103.5

5)  $c_p(\text{liq})$  при  $T > T_{ф.п.}$  рассчитывали по уравнению (11) из [36]:

$$c_p(\text{liq}) \approx (c_p(\text{cr}) + (1/4) \cdot \Delta S_{пл}), \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}, \quad (11)$$

где  $c_p(\text{cr})$  – удельная теплоемкость кристаллического соединения (интерметаллида) при  $T_{ф.п.}$

Термохимические свойства соединений системы Al–Y, принятые для дальнейших расчетов, приведены в табл. 3.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

При термодинамическом моделировании была использована модель ИРПВ. В соответствии с данной моделью, состав содержащихся в растворе ассоциатов тождествен составу реально существующих соединений в соответствии с фазовой диаграммой [18]. Избыточные термодинамические функции расплава могут быть вычислены при сравнении результатов с применением модели ИРПВ и результатами моделирования в приближении идеального раствора (ИР) [18, 38].

Моделирование выполнено в атмосфере аргона при общем давлении системы  $p = 10^5$  Па, при температурах от 1900 до 2100 К, в интервале концентраций  $0 \leq x_Y \leq 1$ , где  $x_Y$  – исходное содержание иттрия в расплаве. В соответствии с фазовой диаграммой, в изученном температурном интервале система Al–Y находится в жидком состоянии. При моделировании учитывали термодинамические функции следующих элементов и соединений: газообразных Al, Al<sub>2</sub>, Y, Ar, а так же конденсированных Al, Y, Al<sub>3</sub>Y, Al<sub>2</sub>Y, AlY, Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> и AlY<sub>2</sub>. В состав идеального раствора были включены только чистые алюминий и иттрий. В модели ИРПВ наряду с Al и Y в состав раствора были включены ассоциаты, соответствующие соединениям Al<sub>3</sub>Y, Al<sub>2</sub>Y, AlY, Al<sub>2</sub>Y<sub>3</sub> и AlY<sub>2</sub>.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены концентрационные зависимости составляющих расплава Al–Y при температурах 1900 и 2100 К по результатам термодинамического моделирования. При повышении температуры количество атомов алюминия и иттрия в расплаве увеличивается, а содержание ассоциатов снижается. Согласно диаграмме состояния максимальные концентрации ассоциатов  $Y_m Al_n$  соответствуют составу отвечающих им интерметаллидов.

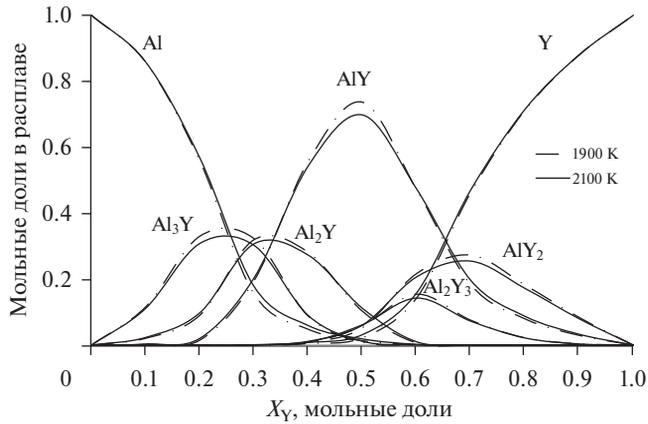


Рис. 2. Концентрационные зависимости составляющих расплавов системы Al–Y в модели ИРПВ: при  $T = 1900$  (---) и  $2100$  К (—).

Интегральные избыточные энтальпия ( $\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ ) и энтропия ( $\Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ ) смешения, были найдены из данных термодинамического моделирования по ур. (12) и (13) соответственно, как разность величин, рассчитанных в модели ИРПВ и ИР:

$$\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}} = H_{\text{ИРПВ}} - H_{\text{ИР}}, \tag{12}$$

$$\Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}} = S_{\text{ИРПВ}} - S_{\text{ИР}}. \tag{13}$$

Интегральная избыточная энергия Гиббса была рассчитана по ур. (14):

$$\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}} = \Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}} - T \Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}. \tag{14}$$

В табл. 4 приведены расчетные данные об избыточных функциях системы Al–Y при температурах 1900, 2000 и 2100 К.

Таблица 4. Зависимость избыточных интегральных термодинамических функций от температуры и состава в системе Al–Y

$X_Y$	1900 К			2000 К			2100 К		
	$-\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль · К	$-\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль · К	$-\Delta H_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль	$-\Delta S_{\text{инт}}^{\text{изб}}$ , Дж/моль · К
0.1	18679	18686	-0.01	18616	18689	-0.04	18551	18694	-0.07
0.2	36789	35394	0.73	36615	35326	0.64	36440	35265	0.56
0.3	49908	46752	1.66	49666	46592	1.54	49429	46444	1.42
0.4	56786	51961	2.54	56518	51714	2.40	56244	51480	2.27
0.5	59619	53127	3.42	59282	52794	3.24	58946	52479	3.08
0.6	54710	49556	2.71	54654	49287	2.68	54581	49019	2.65
0.7	42714	40201	1.32	42738	40067	1.34	42759	39932	1.35
0.8	28919	27943	0.51	28948	27892	0.53	28975	27838	0.54
0.9	14576	14342	0.12	14595	14329	0.13	14613	14316	0.14

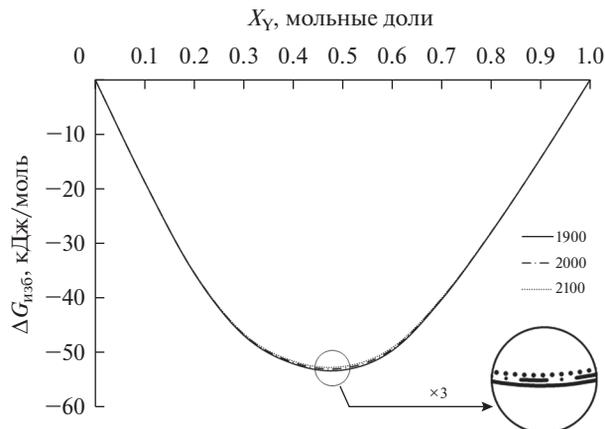


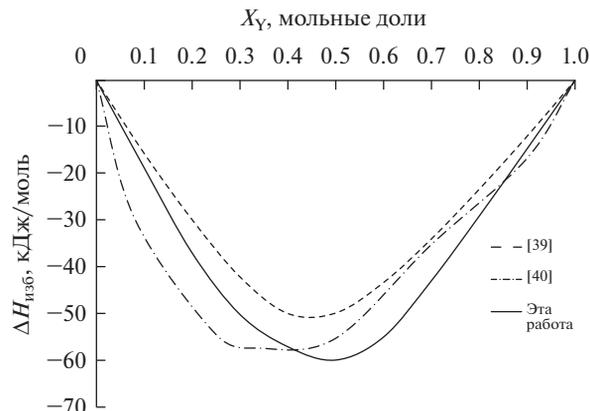
Рис. 3. Интегральная избыточная энергия Гиббса в системе алюминий–иттрий при различных температурах:  $T = 1900$  (—),  $2000$  (---),  $2100$  К (···).

В соответствии с табл. 4, энтальпия смешения и энергия Гиббса закономерно уменьшаются по абсолютному значению с ростом температуры. Высокие по модулю значения  $\Delta G_{\text{инт}}^{\text{изб}}$  свидетельствуют о сильном взаимодействии компонентов расплава. На рис. 3 показаны зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса от концентрации и температуры.

Все кривые на рис. 3 проходят через экстремум при  $X_Y = 0.46$ , состав в данной точке близок к составу интерметаллида  $\text{AlY}$ . Полученный результат согласуется с данными термодинамического моделирования (рис. 2): содержание ассоциата  $\text{AlY}$  в расплаве максимально, а значит и его образование вносит наибольший вклад в энергетику. Тем не менее, присутствие других ассоциатов оказывает влияние на энергию, поэтому минимум оказывается незначительно сдвинутым относительно данной точки в сторону меньшей концентрации иттрия. Из рис. 2 следует, что влияние температуры на изменение энергии Гиббса и энтальпии незначительно.

На рис. 4 представлены зависимости интегральных энтальпий смешения ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) от концентрации компонентов в системе  $\text{Al}-\text{Y}$ , рассчитанные в данной работе, в сравнении с экспериментальными данными [39, 40].

Показано, что образование жидких сплавов данной системы сопровождается значительным выделением тепла. Так как влияние температуры на  $\Delta H_{\text{mix}}$  незначительно, следует заключить, что склонность к наиболее сильному взаимодействию компонентов в системе  $\text{Al}-\text{Y}$  во всей области концентраций демонстрируют данные, полученные на основе расчетных методов, использованных в настоящей работе. При этом значение интегральной энтальпии смешения достигает  $-59.6$  кДж/моль. Экспериментальные данные, полученные в работе [39] методом высокотемпературной калориметрии смешения, свидетельствуют о более слабом взаимодействии компонентов, экстремум расположен на уровне  $-49.6$  кДж/моль, однако он в большей степени оказывается смещенным относительно точки  $X_Y = 0.5$  в область с меньшей концентрацией иттрия, по сравнению с данными ТМ. Согласно [3], значения энтальпий образования сплавов в ряду  $\text{Sc}-\text{Y}-\text{La}$ , полученные при помощи высокотемпературной калориметрии смешения, являются систематически заниженными, что согласуется с результатами расчетов, полученными в настоящей работе. Данные масс-спектрометрических измерений энтальпий сплавообразования [40], заметно отличаются от калориметриче-



**Рис. 4.** Энтальпия смешения в системе Al–Y: экспериментальные данные при 1873 К [39], экспериментальные данные [40], данные, полученные в результате моделирования при 1900 К (эта работа).

ских, при этом значение интегральной энтальпии смешения достигает  $-57.1$  кДж/моль, что на 4.2% ниже (по модулю) результатов ТМ. Однако кривая энтальпии смешения, в данном случае, не имеет ярко выраженного максимума. Кроме того, не трудно заметить, что в результате ее сглаживания максимум, как и в случае с данными [39], оказался бы в большей степени сдвинут относительно точки  $X_Y = 0.5$ , в область с меньшей концентрацией иттрия, по сравнению с результатами ТМ. Тем не менее, полученные в результате ТМ значения интегральных энтальпий смешения находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. В работе [41] проводилось исследование расплавов системы Al–Y методами ТМ. Концентрационные зависимости интегральной энергии Гиббса и энтальпии смешения имели вид немонотонных кривых с экстремумом при  $X_{Al} = 0.5$ , что хорошо согласуется с результатами, полученными в настоящей работе. Так, модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий–иттрий.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате литературного анализа на основе полуэмпирической модели Миедымы, адаптированной для данной группы сплавов, были рассчитаны стандартные энтальпии образования интерметаллидов в системе Al–Y. Проведена оценка термодинамических свойств интерметаллидов  $Al_3Y$ ,  $Al_2Y$ ,  $AlY$ ,  $Al_2Y_3$  и  $AlY_2$ . Полученные значения использовались при термодинамическом моделировании равновесных составов и термохимических свойств сплавов алюминий–иттрий в области выше линии ликвидус (1900–2100 К). Определены концентрационные и температурные зависимости компонентов расплава Al–Y, интегральные характеристики смешения, а также состав расплавов по модели ИРПВ. Показано, что образование жидкого сплава системы Al–Y сопровождается значительным выделением тепла ( $\Delta H_{mix} = -59619$  Дж/моль при  $T = 1900$  К). Полученные в результате ТМ значения интегральных энтальпий смешения находятся в удовлетворительном соответствии с экспериментальными данными. Энергетические кривые проходят через экстремум при  $X_Y = 0.46$ , состав в данной точке близок к составу интерметаллида  $AlY$ . Таким образом, использованная при ТМ модель ИРПВ позволила адекватно описать термодинамические свойства расплава алюминий–иттрий.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meschel S.V., Kleppa O.J. // *J. Alloys Compd.* 1993. **191**. P. 111–116.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90280-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90280-Z)
2. Jung W.-G., Kleppa O.J., Topor L. // *J. Alloys Compd.*, 1991. **176**. P. 309–318.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90039-X)
3. Лебедев В.А., Ямщиков В.И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск: Металлургия. 1989.
4. Semari F., Boulechfar R., Dahmane F., Abdiche A., Ahmed R., Naqib S.H., Bouhemadou A., Khenata R., Wang X.T. // *Inorganic Chemistry Communications*. Available online 22 October 2020, 108304.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108304>
5. Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V. // *Thermochimica Acta*. 2005. **437**. № 1–2. P. 62–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.015>
6. Kubaschewski O. Review of alloy Thermodynamics // *Thermodynamics of Nuclear Materials*, IAEA, Vienna. 1968. P. 685–698.
7. Bowergox D.F., Reavis J.G., Mullins L.J. et al. Pyrochemical processing of plutonium and reactor fuels // *Int. Conf. Nucl. and Radiochem.*, Linday, 1984. P. 86–92.
8. Yadav S.K., Lamichhane S., Jha L.N., Adhikari N.P., Adhikari D. // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2016. **54**. P. 370–383.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1095640>
9. Dubinin N.E., Vatolin N.A. // *Doklady Physics*, 2016. **61**. P. 527–530.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335816110033>
10. Dubinin N.E. // *Acta Physica Polonica A*, 2017. **131**. P. 237–239.  
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.237>
11. Trybula M.E., Szafran'ski P.W., Korzhavyi P.A. // *J. Mater. Sci.* 2018. **53**. P. 8285–8301.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2116-8>
12. Son L.D., Ryltsev R.E., Sidorov V.E. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. **353**. P. 3722–3726.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.137>
13. Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. // *Journal of the Less Common Metals*. 1975. **41**. № 2. P. 283–298.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90034-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90034-X)
14. Miedema R. // *Journal of the Less Common Metals*. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90180-6)
15. Miedema A.R., De Boer F.R. // *Calphad*. 1977. **1**. № 4. P. 341–359.  
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(77\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0364-5916(77)90011-6)
16. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. // *J. Less Common Metals*. 1976. **45**. № 2. P. 237–245.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90270-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90270-8)
17. Ватоллин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия. 1994.
18. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: Изд-во ЮурГУ. 1999.
19. Ueda S., Morita K. // *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2020. (in press).  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119743>
20. Rachek O.P. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. **352**. № 36–37. P. 3781–3786.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.031>
21. Cuevas F.G., Lozano-Perez S., Aranda R.M., Ternero F. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. **512**. P. 15–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.013>
22. Yongzhi Zh., Gao H., Kuai Y., Han Y., Wang J., Sun B., Gu S., You W. // *Materials Characterization*. 2013. **86**. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.09.004>
23. Sacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. // *Intermetallics*. 1999. **7**. P. 101–118.  
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00022-3)
24. Пягай И.Н., Вахобов А.В. Энтальпии образования алюминидов в системе Al–Sc // *Металлы*. 1990. № 5. С. 55–56.
25. Бодряков В.Ю., Замятин В.М., Московских О.П. и др. Энтальпия и теплоемкость многокомпонентных алюминиевых сплавов в твердом и жидком состояниях // *Расплавы*. 1997. № 3. С. 3–9.

26. Ryltsev R.E., Son L.D. // *Physica B*. 2011. **406**. P. 3625–3630.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.056>
27. Prigogine I., Defay R.: *Chemical Thermodynamics*. London: Longmans Green, 1954.
28. Белов Г.В., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ имени Н.Э. Баумана, 2013.
29. Kang Y.B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D. // *Calphad*. 2008. **32**. № 2. P. 413–422.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.03.002>
30. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu., Kulikova T.V. // *Russian Metallurgy*. 2008. **5**. P. 364–369.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029508050029>
31. Шубин А.Б., Ямшиков Л.Ф., Распопин С.П. Оценка теплот образования сплавов редкоземельных и актиноидных элементов // *Изв. ВУЗов. Цветная металлургия*. 1986. № 4. С. 73–76.
32. Jung W.-G., Kleppa O.J., Topor L. // *J. Alloys and Compounds*. 1991. **176**. № 2. P. 309–318.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90039-X)
33. Meschel S.V., Kleppa O.J. // *J. of Alloys and Compounds*, 1993. **191**. № 1. P. 111–116.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90280-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90280-Z)
34. Timofeev V.S., Turchanin A.A., Zubkov A.A., Tomilin I.A. // *Thermochimica Acta*. 1997. **299**. № 1–2. P. 37–41.  
[https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00134-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00134-2)
35. Кобер В.И., Ничков И.Ф., Распопин С.П., Науман В.Н. Фазовый состав и термодинамические свойства соединений системы Y–Al // *Изв. вузов. Цветная металлургия*. 1979. № 5. С. 40–43.
36. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ (альтернативный банк данных АСТРА.OWN). Екатеринбург: УрО РАН, 1997.
37. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термодинамических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: Изд. УрО РАН, 2001.
38. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Vykov V., Shunyaev K. // *Kovové materiály – Metallic Materials*. 2015. **53**. № 3. P. 133–137.  
[https://doi.org/10.4149/km\\_2015\\_3\\_133](https://doi.org/10.4149/km_2015_3_133)
39. Рысс Г.М., Есин Ю.О., Строганов А.И., Гельд П.В. Энтальпии образования жидких сплавов иттрия с алюминием // *Журн. физич. химии*. 1976. **50**. № 4. С. 985–986.
40. Звиададзе Г.Н., Петров А.А., Казенас Е.К. Термодинамика металлических расплавов скандия, иттрия, лантана и неодима с алюминием // *Тез. докл. IX Всес. конф. по калориметрии и химической свойств термодинамике*. Тбилиси. 1982. С. 356–357.
41. Упорова Н.С., Упоров С.А., Сидоров В.Е., Ильиных Н.И., Куликова Т.В. Магнитные свойства и состав расплавов Al–PЗМ // *Материаловедение*. 2011. № 11. С. 22–27.

## THERMODYNAMIC PROPERTIES OF MELTS OF THE Al–Y BINARY SYSTEM

I. O. Gilev<sup>1</sup>, A. B. Shubin<sup>1</sup>, P. V. Kotenkov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The thermodynamic characteristics of aluminum–yttrium melts were studied. The thermodynamic properties ( $\Delta_f H_{298}^0$ ,  $S_{298}^0$ ,  $(H_{298}^0 - H_0^0)$ ,  $C_p(T)$ , and  $C_p(\text{liq})$ ) of  $\text{Al}_3\text{Y}$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}$ ,  $\text{AlY}$ ,  $\text{Al}_2\text{Y}_3$ ,  $\text{AlY}_2$  compounds were calculated and analyzed. The values of the standard enthalpies of formation for intermetallic compounds were calculated using the semiempirical Miedema model, and were equal to  $-49.4$ ,  $-60$ ,  $-63.4$ ,  $-55$ ,  $-46.5$  (kJ/mol at) for each of the intermetallic compounds, respectively. The calculations results were used in the thermodynamic modeling (TM) of the Al–Y melts. The “TERRA” software package was used as a calculation tool for TM. The model of ideal solutions of interaction products (ISIP) was used as a calculation model in the process of modeling the composition and thermodynamic characteristics of melts. The simulation was carried out in an initial argon atmosphere at a total pressure of  $10^5$  Pa. The range of temperatures and concentrations corresponding to the liquid state of this system (1900–2100 K) were investigated. A comparison of the results obtained with the results of modeling in the approximation of an ideal solution made it possible to determine the excess integral thermodynamic characteristics (enthalpy, entropy, Gibbs energy) of the Al–Y melts. It was shown that the absolute value of enthalpies of mixing regularly decreases with increasing the temperature. The obtained values were compared with the known experimental data on the integral enthalpies of mixing for aluminum–yttrium melts. The tenden-

cy for the strongest interaction of the components in this system in the entire concentration range was demonstrated by the data obtained on the basis of the calculation methods used in this work. The value of the integral enthalpy of mixing reaches  $-59.6$  kJ/mol. The energy curves obtained as a result of TM pass through an extremum at  $X_Y = 0.46$ , the composition at this value is close to the composition of the AlY intermetallic compound. Experimental data indicate a lesser interaction of components, the extremum is located at the level of  $-49.6$  kJ/mol. The data obtained in this work are in satisfactory agreement with the experimental data, the ISIP model used for TM made it possible to adequately describe the thermodynamic properties of the aluminum–yttrium melts.

*Keywords:* melt, aluminum, yttrium, associates, intermetallic compounds, standard enthalpy of formation, excess thermodynamic functions

## REFERENCES

- Meschel S.V., Kleppa O.J. // *J. Alloys Compd.* 1993. **191**. P. 111–116.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90280-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90280-Z)
- Jung W.-G., Kleppa O.J., Topor L. // *J. Alloys Compd.*, 1991. **176**. P. 309–318.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90039-X)
- Lebedev V.A., Yamshchikov V.I., Yamshchikov L.F. *Termokhimiya splavov redkozemel'nykh i aktinoidnykh elementov* [Thermochemistry of alloys of rare earth and actinide elements]. Chelyabinsk: Metallurgiya. 1989. [In Russian].
- Semari F., Boulechfar R., Dahmane F., Abdiche A., Ahmed R., Naqib S.H., Bouhemadou A., Khenata R., Wang X.T. // *Inorganic Chemistry Communications*. Available online 22 October 2020, 108304.  
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.108304>
- Kanibolotsky D.S., Bieloborodova O.A., Lisnyak V.V. // *Thermochimica Acta*. 2005. **437**. № 1–2. P. 62–66.  
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2005.06.015>
- Kubaschewski O. *Review of alloy Thermodynamics // Thermodynamics of Nuclear Materials*, IAEA, Vienna. 1968. P. 685–698.
- Bowergox D.F., Reavis J.G., Mullins L.J. et al. *Pyrochemical processing of plutonium and reactor fuels // Int. Conf. Nucl. and Radiochem.*, Linday, 1984. P. 86–92.
- Yadav S.K., Lamichhane S., Jha L.N., Adhikari N.P., Adhikari D. // *Physics and Chemistry of Liquids*. 2016. **54**. P. 370–383.  
<https://doi.org/10.1080/00319104.2015.1095640>
- Dubinina N.E., Vatolin N.A. // *Doklady Physics*, 2016. **61**. P. 527–530.  
<https://doi.org/10.1134/S1028335816110033>
- Dubinina N.E. // *Acta Physica Polonica A*, 2017. **131**. P. 237–239.  
<https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.237>
- Trybula M.E., Szafran'ski P.W., Korzhavyi P.A. // *J. Mater. Sci.* 2018. **53**. P. 8285–8301.  
<https://doi.org/10.1007/s10853-018-2116-8>
- Son L.D., Ryltsev R.E., Sidorov V.E. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2007. **353**. P. 3722–3726.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.137>
- Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. // *J. Less Common Metals*. 1975. **41**. № 2. P. 283–298.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(75\)90034-X](https://doi.org/10.1016/0022-5088(75)90034-X)
- Miedema R. // *Journal of the Less Common Metals*. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90180-6](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90180-6)
- Miedema A.R., De Boer F.R. // *Calphad*. 1977. **1**. № 4. P. 341–359.  
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(77\)90011-6](https://doi.org/10.1016/0364-5916(77)90011-6)
- Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. // *J. Less Common Metals*. 1976. **45**. № 2. P. 237–245.  
[https://doi.org/10.1016/0022-5088\(76\)90270-8](https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90270-8)
- Vatolin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. *Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. M.: Metallurgiya. 1994. [In Russian].
- Moiseyev G.K., Vyatkin G.P. *Termodinamicheskoye modelirovaniye v neorganicheskikh sistemakh* [Thermodynamic modeling in inorganic systems]. Chelyabinsk: Izd-vo YuurGU. 1999. [In Russian].
- Ueda S., Morita K. // *J. Non-Crystalline Solids*, 2020. (in press).  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119743>
- Rachek O.P. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2006. **352**. № 36–37. P. 3781–3786.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.031>

21. Cuevas F.G., Lozano-Perez S., Aranda R.M., Ternero F. // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2019. **512**. P. 15–24.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.02.013>
22. Yongzhi Zh., Gao H., Kuai Y., Han Y., Wang J., Sun B., Gu S., You W. // *Materials Characterization*. 2013. **86**. P. 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.09.004>
23. Cacciamani G., Riani P., Borzone G. et al. // *Intermetallics*. 1999. **7**. P. 101–118.  
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(98\)00022-3](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(98)00022-3)
24. Pyagay I.N., Vakhobov A.V. Ental'pii obrazovaniya alyuminidov v sisteme Al–Sc [Enthalpies of formation of aluminides in the Al–Sc system] // *Metally*. 1990. № 5. P. 55–56. [In Russian].
25. Bodryakov V.Yu., Zamyatin V.M., Moskovskikh O.P. Ental'piya i tpeploemkost' mnogokomponentnykh alyuminiyevykh splavov v tverdom i zhidkom sostoyaniyakh [Enthalpy and heat capacity of multicomponent aluminum alloys in solid and liquid states] // *Raspavy*. 1997. № 3. P. 3–9. [In Russian].
26. Ryltsev R.E., Son L.D. // *Physica B*. 2011. **406**. P. 3625–3630.  
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.06.056>
27. Prigogine I., Defay R.: *Chemical Thermodynamics*. London: Longmans Green, 1954.
28. Belov G.V., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye khimicheskii reaktivnykh sistem [Thermodynamic modeling of chemically reacting systems]. M.: MG TU imeni N.E. Bauman, 2013. [In Russian].
29. Kang Y.B., Pelton A.D., Chartrand P., Fuerst C.D. // *Calphad*. 2008. **32**. № 2. P. 413–422.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2008.03.002>
30. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu., Kulikova T.V. // *Russian Metallurgy*. 2008. **5**. P. 364–369.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029508050029>
31. Shubin A.B., Yamshchikov L.F., Raspopin S.P. Otsenka teplot obrazovaniya splavov redkozemel'nykh i aktinoidnykh elementov [Estimation of heats of formation of alloys of rare-earth and actinide elements] // *Izv. VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1986. № 4. P. 73–76. [In Russian].
32. Jung W.-G., Kleppa O.J., Topor L. // *J. Alloys and Compounds*. 1991. **176**. № 2. P. 309–318.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(91\)90039-X](https://doi.org/10.1016/0925-8388(91)90039-X)
33. Meschel S.V., Kleppa O.J. // *J. of Alloys and Compounds*, 1993. **191**. № 1. P. 111–116.  
[https://doi.org/10.1016/0925-8388\(93\)90280-Z](https://doi.org/10.1016/0925-8388(93)90280-Z)
34. Timofeev V.S., Turchanin A.A., Zubkov A.A., Tomilin I.A. // *Thermochemica Acta*. 1997. **299**. № 1–2. P. 37–41. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(97\)00134-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(97)00134-2)
35. Kober V.I., Nishkov I.F., Raspopin S.P., Nauman V.N. Fazovyy sostav i termodinamicheskiye svoystva soyedineniy sistemy Y–Al [Phase composition and thermodynamic properties of compounds of the Y–Al system] // *Izv. vuzov. Tsvetnaya metallurgiya*. 1979. № 5. P. 40–43. [In Russian].
36. Moiseyev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inykh N.I. Temperaturnyye zavisimosti privedennoy energii Gibbsa nekotorykh neorganicheskikh veshchestv (al'ternativnyy bank dannykh ASTRA.OWN) [Temperature dependences of the reduced Gibbs energy of some inorganic substances (alternative data bank ASTRA.OWN)]. Yekaterinburg: UrO RAN, 1997. [In Russian].
37. Moiseyev G.K., Vatolin N.A. Nekotoryye zakonomernosti izmeneniya i metody rascheta termokhimicheskikh svoystv neorganicheskikh soyedineniy [Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of inorganic compounds]. Yekaterinburg: Izd. UrO RAN, 2001. [In Russian].
38. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Bykov V., Shunyaev K. // *Kovové materiály – Metallic Materials*. 2015. **53**. № 3. P. 133–137.  
[https://doi.org/10.4149/km\\_2015\\_3\\_133](https://doi.org/10.4149/km_2015_3_133)
39. Ryss G.M., Yesin Yu.O., Stroganov A.I., Gel'd P.V. Ental'pii obrazovaniya zhidkikh splavov ittriya s alyuminiyem [Enthalpies of formation of liquid yttrium-aluminum alloys] // *Zhurn. fizich. khimii*. 1976. **50**. № 4. P. 985–986. [In Russian].
40. Zviadadze G.N., Petrov A.A., Kazenas Ye.K. Termodinamika metallicheskh raspavov skandiya, ittriya, lantana i neodima s alyuminiyem [Thermodynamics of metallic melts of scandium, yttrium, lanthanum and neodymium with aluminum] // *Tez. dokl. IX Vses. konf. po kalorimetrii i khimicheskoy termodinamike*. Tbilisi. 1982. P. 356–357. [In Russian].
41. Uporova N.S., Uporov S.A., Sidorov V.Ye., Il'inykh N.I., Kulikova T.V. Magnitnyye svoystva i sostav raspavov Al–RZM [Uporova N.S., Uporov S.A., Sidorov V.E., Ilyinykh N.I., Kulikova T.V. Magnetic properties and composition of Al–REM melts] // *Materialovedeniye*. 2011. № 11. P. 22–27. [In Russian].

---

---

УДК 669.85.86

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В РАСПЛАВАХ СИСТЕМЫ МОНАЦИТ–NaF

© 2021 г. Л. М. Делицын<sup>а, \*</sup>, В. А. Синельщиков<sup>а</sup>, Р. В. Кулумбегов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, Москва, Россия

\*e-mail: delitzin@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 05.06.2021 г.

Несмотря на возрастающие потребности в редкоземельной продукции, в России отсутствуют предприятия, перерабатывающие природное сырье и удовлетворяющие запросы промышленности. Основное количество редкоземельных элементов (РЗЭ) > 95% закупается за рубежом, в то время как на территории РФ находится уникальное Томторское месторождение, в котором содержание РЗЭ составляет от 15 до 40%. Проведено исследование фазовых превращений в расплавах системы монацит–NaF с целью получения данных, которые могут быть использованы в разработке технологии переработки монацитового сырья и редкоземельных руд коры выветривания Томторского месторождения. При плавлении монацитовых руд Томтора образуются два несмешивающихся расплава: силикатный и фосфатно-солевой, в котором концентрируется до 85% РЗЭ. По своим физико-химическим свойствам фосфатно-солевой расплав ликвидационной плавки системы руда–NaF практически идентичен расплаву системы монацит–NaF. В расплаве системы монацит–NaF в результате химических реакций кристаллизуются двойной фосфат –  $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$  и фторидофосфат –  $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$ , которые легко растворяются в слабом растворе азотной кислоты. Из азотно-фосфорнокислых фильтратов получены оксалаты и гидроксиды РЗЭ.

*Ключевые слова:* солевые расплавы, монацит, ДСК-анализ, двойная соль РЗЭ и Na, фторидофосфат РЗЭ и Na, фторид натрия, кристаллизация, оксалаты РЗЭ, гидроксиды РЗЭ

DOI: 10.31857/S0235010621050029

## ВВЕДЕНИЕ

Немалую роль в технологическом развитии страны играют технологии с использованием редкоземельных элементов (РЗЭ). Мировое потребление РЗЭ, которые используются в таких высокотехнологичных отраслях промышленности как радиотехника, робототехника, машиностроение, нефтехимия, металлургия, атомная, военная техника и др., постоянно растет. В РФ основное количество РЗЭ (>95%) закупается за рубежом, в то время как на территории РФ находится уникальное Томторское месторождение, в котором содержание РЗЭ составляет от 15 до 40% [1]. По содержанию РЗЭ оно не имеет мировых аналогов. Освоение отечественных месторождений и разработка технологии производства РЗЭ сыграет положительную роль в создании собственной редкоземельной промышленности, что отвечает постановлению Правительства РФ от 30 апреля 2019 г. № 542 “О внесении изменений в Положение о Правительственной комиссии по импортозамещению”.

Исследование реакций, протекающих между монацитом ( $\text{LnPO}_4$ ) и NaF, является составной частью технологии переработки монацитовых руд. Эти исследования могут

**Таблица 1.** Содержание карбонатов РЗЭ в концентрате

Карбонаты РЗЭ	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
%, мас.	26.1	54.2	5.0	13.0	0.97	0.18	0.15	0.02	0.11	0.27

так же быть использованы при технологии ликвационной плавки редкоземельных руд Томторского месторождения, которое характеризуется низким содержанием Th [1]. В процессе ликвации руды с NaF образуются два несмешивающихся расплава: силикатный и фосфатно-солевой, в котором концентрируются не менее 85% РЗЭ и основная часть фтора [2].

По своим физико-химическим свойствам фосфатно-солевой расплав ликвационной плавки системы руда–NaF практически идентичен расплаву системы монацит–NaF. В связи с этим эксперименты были выполнены на базе синтезированного монацита, который по содержанию РЗЭ близок к природному Томторскому монациту [3]. Руды представляют собой тонкозернистое сырье с большим количеством шламов (50–60%), что делает невозможным использовать традиционные методы обогащения (флотация, магнитная сепарация и т.п.) для получения концентратов РЗЭ (30–40%), пригодных для дальнейшего промышленного извлечения. При использовании операции обесшламливания теряется до 30% РЗЭ, и возрастает стоимость конечной продукции. В настоящее время для вскрытия концентратов РЗЭ используют щелочной или сернокислотный методы [4, 5] с последующим извлечением РЗЭ из полученных растворов экстракцией трибутилфосфатом или методом дробной кристаллизации [6–8]. Однако, кеки, получаемые после щелочного или кислотного вскрытия, отличаются повышенным содержанием  $PO_4^{3-}$ . Известны также методы вскрытия и переработки монацита, включающие: *a* – вскрытие измельченного монацита 7–10 М раствором азотной кислоты при температуре 150–250°C и давлении 1.5–2.5 МПа, *б* – вскрытие фосфорной кислотой при температуре от 300 до 550°C [9, 10].

Предлагаемый в данной работе метод плавления монацита с NaF позволяет снизить температуру плавления монацита до ~800°C. Целью исследования является изучение процессов фазовых превращений, протекающих в фосфатно-солевом расплаве, результаты которого могут быть применены в разработке технологии переработки руд Томторского месторождения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения экспериментов были использованы синтезированный монацит и химические реактивы:  $H_3PO_4$  (ч. д. а., ООО “Воскресенский завод фосфорных кислот”), карбонаты редкоземельных металлов влажные  $Ln_2(CO_3)_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm$ ), (ТУ 1767-009-00545484-2000, лот № 790, ОАО “Соликамский магниевый завод”),  $HNO_3$  (ТУ РБ 500036524.109-2004, ООО “Воскресенский завод фосфорных кислот”),  $H_2C_2O_4$  (ООО “РусХим”. 99.78%, вес 1 кг, партия L/18, 12.2018), NaF (ч. д. а., ООО “Группа компаний Химпром”),  $NH_4OH$  (ч. д. а., 25%, АО “Новомосковский азот”).

Монацит  $LnPO_4$ , для многих редкоземельных металлов обнаружены только два устойчивых состояния окисления  $Ln^{3+}$  и  $Ln^{2+}$  [11], синтезировали из концентрата карбонатов РЗЭ (табл. 1) и  $H_3PO_4$  по следующей методике: 100 г высушенного до постоянного веса концентрата карбонатов перемешивали с 250 мл дистиллированной воды в верхнеприводной мешалке Stegler MB-6 в течение 30 мин до образования однородной пульпы.

К полученной пульпе добавляли 240 мл  $H_3PO_4$  (17.0%) и перемешивали полученную смесь в течение 2 ч в механической мешалке (500 об./мин) при комнатной температу-

ре. Образовавшийся осадок отфильтровывали и промывали дистиллированной водой (90–95°C) до полного исчезновения в промывных водах  $\text{PO}_4^{3-}$ . Осадок высушивали 6 часов при температуре 120°C и затем прокаливали в течение 5 часов при температуре 650°C. По данным рентгенофазового анализа осадок представляет собой монацит моноклинной сингонии с параметрами решетки:  $a = 6.785 \text{ \AA}$ ,  $b = 7.0162 \text{ \AA}$ ,  $c = 6.467 \text{ \AA}$ ,  $V = 299.48 \text{ \AA}^3$ .

EDS анализ материала поверхностей шлифов образцов сплавов монацита с NaF в массовых соотношениях 50/50, 60/40 и 70/30 проводился безэталоным методом на растровом электронном микроскопе NovaNanoSem 650 с использованием системы энергодисперсионного анализа EDAX и кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов. Шлифы были предоставлены с углеродным покрытием.

Анализируемые пробы представляли собой смесь порошков монацита и NaF, которые растирали в яшмовой ступе до классов  $\leq 74$  мкм в различном массовом соотношении. Экспериментальное изучение системы монацит – NaF, проводили на термоанализаторе STD Q600, который позволяет одновременно проводить термогравиметрический (ТГ) и дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализ. Максимальная температура нагрева составила 1400°C при скорости нагрева 10 °C/мин в атмосфере особо чистого азота в платиновых микротиглях. Сложность исследования системы монацит–NaF заключается в большом различии температур плавления и кипения компонентов: для NaF  $\tau_{\text{пл}} = 996^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{\text{кип}} = 1705^\circ\text{C}$ , для монацита  $\tau_{\text{пл}}$  по аналогии с  $\text{CePO}_4$  принята в 2045°C. Потеря массы в экспериментах составляла 1.2–2.5 мас. % при температуре до 1200°C, а при температуре выше 1200°C потеря веса увеличивается до 3.0–4.0 мас. %, что недопустимо, поскольку приводит к нарушению состава расплавов. Для удаления NaF сплавы в системе монацит–NaF выщелачивали дистиллированной водой при 20°C, постоянно перемешивая в течение 3 часов в отношении Ж : Тв = 40 : 1. Нерастворимые в воде остатки выщелачивали в 10.0% растворе  $\text{HNO}_3$  при 80°C при непрерывном перемешивании в течение 2 ч. Для повышения растворимости фосфатно-солевого сплава в азотнокислый раствор добавляли 3%-й раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Фильтрат, полученный после обработки фосфатно-солевого расплава  $\text{HNO}_3$  (10%) и  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%), обрабатывали  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (11.1%) при температуре 90°C в течение 2 ч. После 12-часового отстаивания пульпу фильтровали на нутч-филт্রে, сушили при 120°C до постоянного веса. Полученный концентрат содержал 65.95% оксалатов РЗЭ. Для доизвлечения РЗЭ фильтрат нейтрализовали 4.5% аммиачным раствором при рН 8.8–9.0 с получением пульпы гидроксидов РЗЭ. После фильтрации, сушки и прокаливания осадка при 650°C был получен концентрат гидроксидов РЗЭ. Выход гидроксидов РЗЭ составил 9.04%.

Для повышения содержания РЗЭ в концентрате оксалатов и гидроксидов концентраты подверглись перечистке методом дробной кристаллизации [7].

Полученные в экспериментах образцы исследовали петрографическим методом в прозрачных и полированных шлифах с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610LV, оснащенного аналитическим спектрометром INCA – Energy 450, и рентгеновским методом на дифрактометре ДРОН-2,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, идентификация фаз проводилась на основе базы данных Pcpdfwin – ICPDS.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За счет химических реакций между монацитом и NaF из расплавов кристаллизуются новые кристаллические фазы: двойные фосфаты РЗЭ и Na, фторидофосфаты РЗЭ и Na, двойные фториды РЗЭ и Na.

**Таблица 2.** Фазовый состав сплавов в зависимости от состава шихты

№	Содержание в шихте, мас. %		Фазовый состав сплавов, мас. %				
	монацит	NaF	монацит	двойной фосфат P3Э	фторидо-фосфат P3Э	NaF	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , NaLnF <sub>4</sub> и пр.
1	50.0	50.0	25.0	18.0	15.0	40.8	1.0
2	60.0	40.0	28.0	22.9	19.9	28.5	0.7
3	63.0	37.0	30.0	24.0	19.6	26.3	0.1
4	70.0	30.0	38.1	23.5	19.8	18.5	0.1

Близость ионных радиусов Na<sup>+</sup> и Ln<sup>3+</sup>, O<sup>2-</sup> и F<sup>-</sup> допускает возможность протекания химических реакций между компонентами с образованием двойных ортофосфатов и фторидофосфатов Ln и Na и двойных фторидов Ln и Na по схематической реакции:



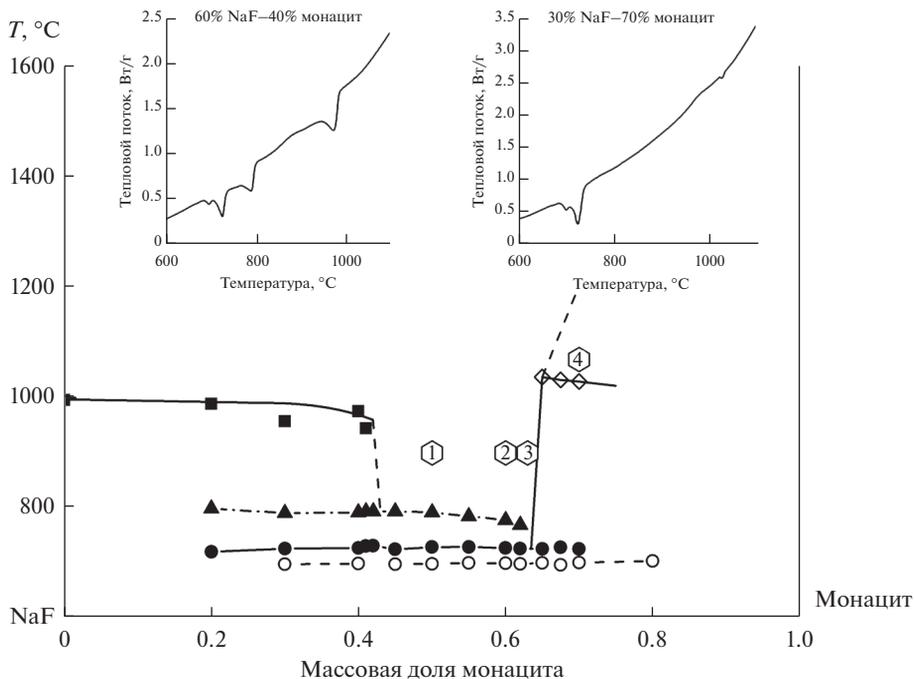
Содержание перечисленных фаз в образцах приведено в табл. 2. В небольшом количестве установлены оксиды и фториды P3Э. На рис. 1 приведена диаграмма монацит–NaF, полученная из анализа ДСК кривых, две из которых в качестве примера приведены в верхней части диаграммы. Компоненты системы полностью взаимнорастворимы в области расплавленного состояния. При температуре 727 ± 2.5°С в системе установлена эвтектика, содержащая, мас. %: 68 монацита и 32 NaF.

Для исследования фазового состава продуктов кристаллизации из расплава, последовательности выделения фаз и их химического состава выбрано 4 точки, положение которых указано на диаграмме монацит–NaF (рис. 1).

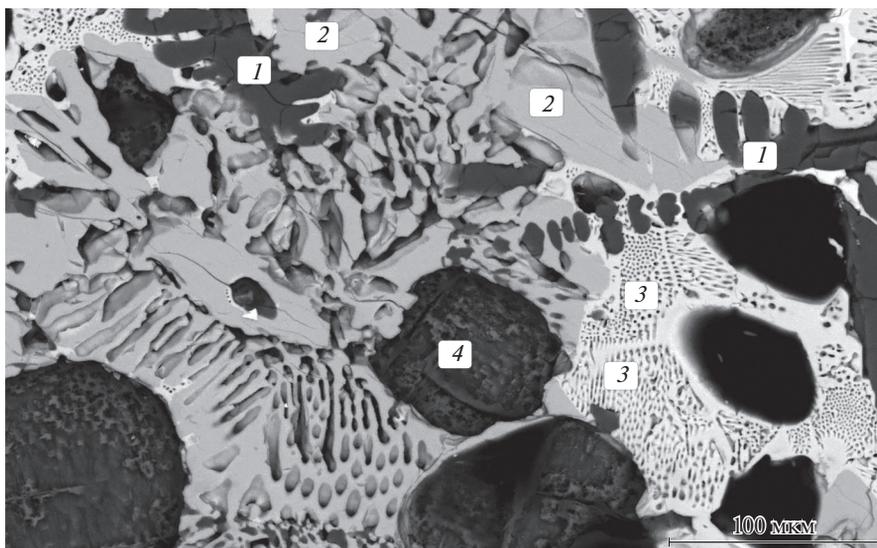
Точки 1, 2 и 3 плавил при 900°С, (точка 3 находится рядом с эвтектикой), точку 4 плавил при 1070°С в высокотемпературной области диаграммы. Кристаллизация расплавов, соответствующих точкам 1, 2 и 3, начинается с выделения первичных кристаллов NaF (т. 4, рис. 2), к которым при 800°С присоединяются реакционные фазы – двойной фосфат Na<sub>3</sub>Ln[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (т. 2, рис. 2) и фторидофосфат Na<sub>2</sub>Ln[PO<sub>4</sub>]F<sub>2</sub> (т. 3, рис. 2), и заканчивается при 732°С в эвтектике. Кроме того, обнаружено присутствие Na<sub>3</sub>AlF<sub>7</sub> (т. 1, рис. 2). Кристаллизация расплавов, отвечающих точке 4 на рис. 1, начинается с появления первичных кристаллов монацита; при этом расплав обогащается Na и F и к монациту присоединяются Na<sub>3</sub>Ln[PO<sub>4</sub>]<sub>2</sub> (т. 1, рис. 3) и Na<sub>2</sub>Ln[PO<sub>4</sub>]F<sub>2</sub> (т. 2, рис. 3). Заканчивается кристаллизация фаз в эвтектике при 727°С. Таким образом, в системе монацит–NaF в результате химических реакций между монацитом и NaF образуются следующие основные фазы: двойные фосфаты P3Э и Na; фторидофосфаты P3Э и Na и небольшое количество NaLnF<sub>4</sub> (табл. 2).

После растворения в воде полученного сплава в нерастворимых остатках по данным РФА анализа отсутствует NaF. В составе сухих солей после упаривания фильтратов находится только NaF. Проба фенолфталеином на обнаружение в сухих солях Na<sup>+</sup> показала его отсутствие. Количество фазы, выщелоченное водой, имеет прямолинейный характер, что говорит о выщелачивании из расплавов только фторида натрия. В отличие от щелочного и серноокислотного методов, применяемых в технологии переработки монацита, где применяются высококонцентрированные растворы [6], для извлечения редких земель фосфатно-солевые сплавы, после удаления NaF, были подвергнуты разложению слабым раствором HNO<sub>3</sub> (10%) (табл. 3).

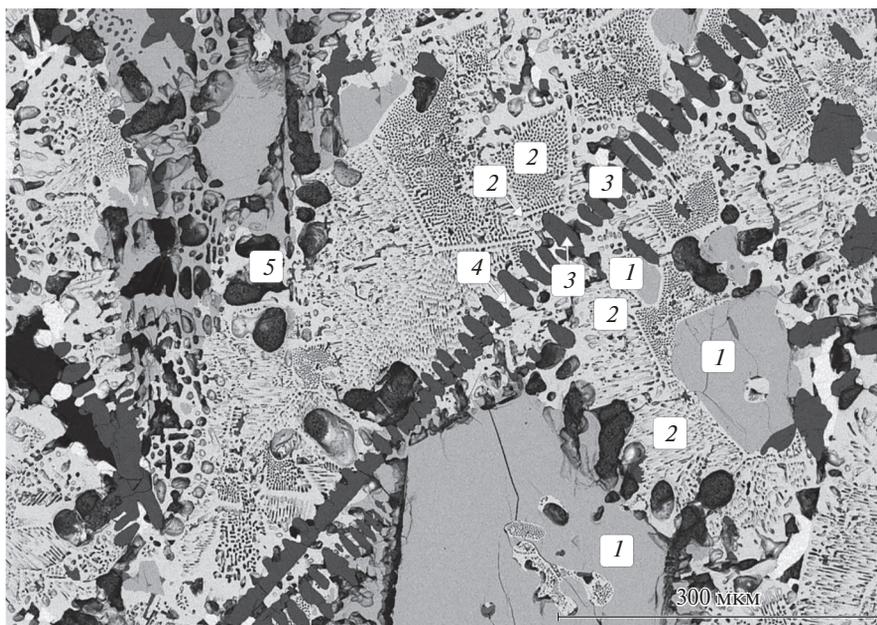
Из расплава, содержащего 63% монацита и 37% NaF, водой было выщелочено 26.3% фторида натрия, который выводится из системы и повторно используется.



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы монацит–NaF.  $\diamond$  – температура разложения монацита;  $\blacksquare$  – температура кристаллизации NaF;  $\blacktriangle$  – температура кристаллизации  $\text{Na}_3\text{Ln}(\text{PO}_4)_2$ ;  $\bullet$  – температура кристаллизации  $\text{Na}_2\text{LnPO}_4\text{F}_2$ ;  $\circ$  – температура кристаллизации  $\text{NaLnF}_4$ .



**Рис. 2.** Кристаллическая структура расплава  $50\text{LnPO}_4 + 50\text{NaF}$  (мас. %), изначально содержащего: 1 –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 2 –  $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$ , 3 –  $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$ , 4 – NaF.



**Рис. 3.** Кристаллическая структура расплава  $70\text{LnPO}_4 + 30\text{NaF}$  (мас. %), изначально содержащего: 1 –  $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$ , 2 –  $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$ , 3 –  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , 4 –  $\text{CeO}_2$ , 5 – NaF.

Оставшиеся 73.7% солей, были растворены в  $\text{HNO}_3$  (10%), при этом в раствор (фильтрат) извлекается 59.1% компонентов. Нерастворимый в кислоте остаток согласно РФА представлен фторидами РЗЭ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и монацитом.

В нерастворимых остатках (монацит,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и фториды РЗЭ) полностью отсутствуют двойной фосфат  $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$  и фторидофосфат  $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$ . Присутствие монацита, скорее всего, можно объяснить инконгруэнтным разложением сплавов в растворе азотной кислоты. После растворения сплавов в растворе азотной кислоты количество нерастворимого остатка для образцов 1–3 значительно уменьшилось и составило 26.2–30.1%. Для сплава, содержащего 70% монацита, оно немного выше и равно 38.2%.

Известно, что в слабокислой среде добавление  $\text{H}_2\text{O}_2$  приводит к увеличению растворимости солей РЗЭ [12]. Данные по растворимости сплавов в растворе азотной

**Таблица 3.** Растворимость сплавов системы монацит–NaF в растворе  $\text{HNO}_3$  (10%),  $80^\circ\text{C}$ , 2 ч в зависимости от состава шихты

№	Содержание в шихте, мас. %		Растворилось, в $\text{H}_2\text{O}$ , мас. %	Растворилось, в $\text{HNO}_3$ , мас. %	Нерастворимый в $\text{HNO}_3$ остаток, мас. %	Сумма, %
	монацит	NaF				
1	50	50	40.8	33.0	26.2	100.0
2	60	40	28.5	42.8	28.7	100.0
3	63	37	26.3	43.6	30.1	100.0
4	70	30	18.5	43.3	38.2	100.0

**Таблица 4.** Растворимость сплавов системы монацит–NaF в HNO<sub>3</sub> (10%) + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%), 80°C, 2 ч в зависимости от состава исходной шихты

№	Содержание в шихте, мас. %		Растворилось в H <sub>2</sub> O, мас. %	Растворилось, в HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , мас. %	Нерастворимый в HNO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> остаток, мас. %	Сумма, %
	монацит	NaF				
1	50.0	50.0	40.8	51.5	7.7	100.0
2	60.0	40.0	28.5	67.3	4.2	100.0
3	63.0	37.0	26.3	70.0	3.7	100.0
4	70.0	30.0	18.5	57.6	23.9	100.0

**Таблица 5.** Распределение основных элементов между фазами в образце 4, (монацита 70% + NaF 30%)

Фаза	Содержание элементов, мас. %									
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Na	Al	F	P	Σ C, Si, O
1	–	–	–	–	–	30.9	9.4	42.5	0.4	16.8
2	10.1	8.8	2.6	6.1	–	18.8	–	–	13.4	40.2
3	12.8	13.2	3.0	7.3	–	12.3	–	7.3	8.1	36.0
4	–	–	–	–	–	49.2	–	32.5	–	18.3
5	1.5	58.8	0.4	2.8	–	–	–	–	0.9	35.6

кислоты с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> приведены в табл. 3. В присутствии H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> растворимость солевого сплава возрастает, а содержание нерастворимых остатков значительно уменьшается. Для сплавов, содержащих 50–63% монацита, содержание нерастворимого остатка составило от 3.7 до 7.7%, т.е. уменьшилось ~ в 7 раз (табл. 4). Примечательно, что при содержании 70% монацита в исходной шихте добавление H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> привело к увеличению растворимости лишь в ~1.5 раза. Вероятно, данное обстоятельство связано с трансформацией моноклинного монацита в лантаноиды гексагональной структуры LnPO<sub>4</sub> [13].

После растворения водонерастворимых остатков в растворе HNO<sub>3</sub> с добавлением H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в кислотонерастворимых остатках остаются те же фазы, что и при растворении в HNO<sub>3</sub>, но количество их значительно уменьшается.

Исследование в обратно-рассеянных электронах, чувствительных к среднему атомному номеру, совместно с EDS анализом показало, что на поверхности шлифов присутствуют пять основных образований (рис. 2, 3).

На рис. 2 и 3: 1 – темно-серая фаза, состоящая из отдельных дендритов, длиной в несколько десятков мкм, содержащая преимущественно Al, Na и F; 2 – серая фаза шириной в несколько мкм и длиной до ~60 мкм, содержит все исходные элементы за исключением F<sup>-</sup>; 3 – светло-серая фаза в виде тонкодисперсных “губчатого” вида колоний из дендритов размерами до нескольких мкм, окружающих ямки от выкрошенных в процессе шлифовки частиц и содержащая все исходные элементы; 4 – темные округлые, достигающие в поперечнике ~150–200 мкм кристаллы, обогащенные в основном Na<sup>+</sup> и F<sup>-</sup> (рис. 2); 5 – яркие выделения неправильной формы и яркие частицы субмикронных и микронных размеров, содержащие в основном Ce<sup>4+</sup> и O<sup>2-</sup> с некоторым количеством La, Nd, Pr (рис. 3, т. 4). Распределение РЗЭ между различными фазами представлено в табл. 5.

Расплавы с высоким содержанием фтора являются агрессивными и корродируют стенки керамических тиглей, что приводит к небольшому растворению  $Al_2O_3$  в NaF с образованием криолита  $Na_3AlF_6$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в системе монацит–NaF в результате химических реакций между монацитом и NaF образуются следующие, растворимые в слабокислой среде, основные фазы: двойные фосфаты PЗЭ и Na; фторидофосфаты PЗЭ и Na и небольшое количество  $NaLnF_4$ . Показано, что NaF позволяет снизить температуру плавки системы монацит–NaF до  $800^\circ C$  (температура плавления монацита  $\sim 2050^\circ C$ ). Количество фазы, выщелоченное водой, имеет прямолинейный характер, что говорит о выщелачивании из сплавов только фторида натрия. Очевидно, что метод сплавления монацита с NaF может использоваться вместо сернокислотного и щелочного методов переработки монацитовых руд. Потери полезных компонентов при данном методе меньше, чем при традиционных методах (сернокислотный и щелочной). Фосфатно-солевой сплав предлагается обрабатывать раствором азотной и шавелевой кислот с получением оксалатов PЗЭ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФФ № 17-08-00583.

Авторы выражают благодарность научному сотруднику ОИВТ РАН Г.А. Сычеву за помощь при проведении ряда экспериментов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делицын Л.М. Механизм ликвации в природных и технологических силикатно-солевых расплавах – концентраторах редких земель и ниобия. М.: ГЕОС, 2018. С. 344–390.
2. Делицын Л.М., Мелентьев Г.Б., Зиновьев Д.В., Дюбанов В.Г. Переработка продуктов ликвационной плавки руды Томторского месторождения // Металлы. 2019. № 4. С. 10–17.
3. Лазарева Е.В., Жмодик С.М., Добрецов Н.Л., Толстов А.В., Щербов Б.Л., Карманов Н.С., Герасимов Е.Ю., Брянская А.В. Главные рудообразующие минералы аномально богатых руд месторождения Томтор (Арктическая Сибирь) // Геология и геофизика. 2015. 56. № 6. С. 1080–1115.
4. Локшин Э.П., Тареева О.А., Кашулина Т.Г. Влияние серной кислоты и катионов натрия на растворимость лантаноидов в фосфорной кислоте // Журн. прикладной химии. 2008. 81. № 1. С. 3–9.
5. Локшин Э.П., Калинин В.Т. Об извлечении редкоземельных элементов при сернокислотной переработке хибинского апатитового концентрата // Химическая технология. 2011. 12. № 1. С. 48–58.
6. Поляков Е.Г., Нечаев А.В., Смирнов А.В. Металлургия редкоземельных металлов. М.: Металлургия, 2018.
7. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов. Т. 2. Томск. Изд-во Томского университета, 1961.
8. Черемесина О.В. Опытнo-промышленная установка для извлечения соединений редкоземельных металлов из растворов фосфорной кислоты // Цветные металлы. 2009. № 12. С. 45–52.
9. Муслимова А.В., Молоков П.Б., Русаков И.Ю., Буйновский А.С. Патент РФ № 2633859. Способ переработки монацита. Оpubл. 18.10.2017, бюл. № 29.
10. Шагалов В.В., Егоров Н.Б., Соболев В.И. Патент РФ № 2620229. Способ вскрытия монацитового концентрата. Оpubл. 23.05.2017.
11. Хохлов В.А., Новоселова А.В., Николаева Е.В., Ткачева О.Ю., Салюлев А.Б. Окислительно-восстановительные реакции в расплавленных электролитах, содержащих хлориды редкоземельных металлов // Электрохимия. 2007. 43. № 8. С. 1010–1016.

12. Большаков К.А. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Ч. II. М.: Высшая школа, 1976.
13. Mooney R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // *Acta Crystallographica*. 1950. 3. P. 337–340.

## PHASE TRANSFORMATIONS IN THE MELTS OF THE SYSTEM MONACITE–NaF

L. M. Delitsyn<sup>1</sup>, V. A. Sinelshchikov<sup>1</sup>, R. V. Kulumbegov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Joint Institute for High Temperatures of the RAS, Moscow, Russia*

Despite the growing demand for rare-earth products, there are no enterprises in Russia that process natural raw materials and meet the needs of industry. The main amount of rare earth elements (REE) > 95% is purchased abroad, while the unique Tomtorskoye field is located on the territory of the Russian Federation, in which the REE content ranges from 15 to 40%. The study of phase transformations in melts of the monazite–NaF system was carried out in order to obtain data that can be used in the development of technology for processing monazite raw materials and rare earth ores of the weathering crust of the Tomtorskoye field. When melting Tomtor monocyte ores, two immiscible melts are formed: silicate and phosphate-salt, in which up to 85% of REE is concentrated. According to its physical and chemical properties, the phosphate-salt melt of the liquation melting of the ore–NaF system is almost identical to the melt of the monazite–NaF system. In the melt of the monazite–NaF system, as a result of chemical reactions, double phosphate– $\text{Na}_3\text{Ln}[\text{PO}_4]_2$  and fluoride phosphate –  $\text{Na}_2\text{Ln}[\text{PO}_4]\text{F}_2$  are crystallized, which are easily dissolved in a weak solution of nitric acid. Oxalates and REE hydroxides were obtained from nitrogen-phosphoric acid filtrates.

*Keywords:* salt melts, monazite, DSC analysis, double salt of REE and Na, fluoride phosphate of REE and Na, sodium fluoride, crystallization, REE oxalates, REE hydroxides

## REFERENCES

1. Delitsyn L.M. Mekhanizm likvatsii v prirodnyh i tekhnologicheskikh silikatno-solevyh rasplavah – koncentratorah redkikh zemel' i niobiya [The mechanism of liquation in natural and technological silicate-salt melts – concentrators of rare earths and niobium]. M.: GEOS, 2018. P. 344–390. [In Russian].
2. Delitsyn L.M., Melent'ev G.B., Zinoveev D.V., Dyubanov V.G. Pererabotka produktov likvatsionnoy plavki rudy Tomtorskogo mestorozhdeniya [Processing of products of liquation smelting of ore from the Tomtor deposit] // *Metally*. 2019. № 4. P. 10–17. [In Russian].
3. Lazareva E.V., Zhmodik S.M., Dobrecov N.L., Tolstov A.V., Shcherbov B.L., Karmanov N.S., Gerasimov E.Yu., Bryanskaya A.V. Glavnye rudoobrazuyushchie mineraly anomal'no bogatykh rud mestorozhdeniya Tomtor (Arkticheskaya Sibir') [The main ore-forming minerals of anomalously rich ores of the Tomtor deposit (Arctic Siberia)] // *Geologiya i geofizika*. 2015. 56. № 6. P. 1080–1115. [In Russian].
4. Lokshin E.P., Tareeva O.A., Kashulina T.G. Vliyaniye sernoy kisloty i kationov natriya na rastvorimost' lantanoidov v fosfornoy kislyote [Effect of sulfuric acid and sodium cations on the solubility of lanthanides in phosphoric acid] // *Zhurnal prikladnoy khimii*. 2008. 81. № 1. P. 3–9. [In Russian].
5. Lokshin E.P., Kalinnikov V.T. Ob izvlechenii redkozemel'nykh elementov pri sernokis-lotnoy pererabotke khibinskogo apatitovogo konsentrata [On the extraction of rare-earth elements in the sulfuric-acid processing of Khibiny apatite concentrate] // *Khimicheskaya tekhnologiya*. 2011. 12. № 1. P. 48–58. [In Russian].
6. Polyakov E.G., Nechaev A.V., Smirnov A.V. Metallurgiya redkozemel'nykh metallov [Metallurgy of rare earth metals]. M.: Metallurgiya, 2018. [In Russian].
7. Serebrennikov V.V. Himiya redkozemel'nykh elementov [Chemistry of rare earth elements]. Vol. 2. Tomsk. Izd-vo Tomskogo universiteta. 1961. [In Russian].

8. Cheremesina O.V. Oпытно-promyshlennaya ustanovka dlya izvlecheniya soedinenij redkozemel'nykh metallov iz rastvorov fosfornoj kisloty [Pilot plant for the extraction of rare-earth metal compounds from phosphoric acid solutions] // Cvetnye metally. 2009. № 12. P. 45–52. [In Russian].
9. Muslimova A.V., Molokov P.B., Rusakov I.Yu., Buinovskiy A.S. RF patent № 2633859. Sposob pererabotki monatsita [Method for processing monazite]. Publ. 18.10.2017, bul. № 29. [In Russian].
10. Shagalov V.V., Egorov N.B., Sobolev V.I. RF patent № 2620229. Sposob vskrytiya mona-tsitovogo kontsentrata [Method for opening monazite concentrate]. Publ. 23.05.2017. [In Russian].
11. Khokhlov V.A., Novoselova A.V., Nikolaeva E.V., Tkacheva O.Yu., Salyulev A.B. Okislitel'no-vosstanovitel'nyye reaktsii v rasplavlennykh elektrolitakh, soderzhashchikh khloridy redkozemel'nykh metallov [Redox reactions in molten electrolytes containing rare-earth metal chlorides] // Elektrokhiimiya. 2007. **43**. № 8. P. 1010–1016. [In Russian].
12. Bol'shakov K.A. Khimiya i tekhnologiya redkikh i rasseyannykh elementov [Chemistry and technology of rare and trace elements]. CH. II. M.: Vysshaya shkola. 1976. P. 112–114. [In Russian].
13. Mooney R.C.L. X-ray diffraction study of cerous phosphate and related crystals. I. Hexagonal modification // Acta Crystallographica. 1950. **3**. P. 337–340.

УДК 536:669.168

## ИЗУЧЕНИЕ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. В. А. Салина<sup>a, b, \*</sup>, В. И. Жучков<sup>a</sup><sup>a</sup>Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: valentina\_salina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.04.2021 г.

После доработки 19.05.2021 г.

Принята к публикации 08.06.2021 г.

Для изучения возможности процесса восстановления элементов многокомпонентной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  проведено термодинамическое моделирование в жидком состоянии. Параметры исходного состояния системы: интервал температур ( $t$ ) 1500–1800°C с шагом 100°C, общее давление системы 0.1 МПа и количество азота 2.24 м<sup>3</sup>. Цель работы – изучение влияния количества пыли газоочистки, добавленной к руде, на процесс восстановления элементов при выплавке феррохрома. Состав оксидной системы соответствовал хромовой руде (38%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 11.1% FeO; 0.17% CaO; 15%  $\text{SiO}_2$ ; 29.7% MgO; 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и пыли газоочисток (15.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 7.5% FeO; 0.8% CaO; 67.3%  $\text{SiO}_2$ ; 7.2% MgO; 1.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при получении феррохрома среднеуглеродистого. Количество пыли в смеси составило 0; 5; 10; 20%. В качестве восстановителя использовали углерод. Расход восстановителя увеличен на 10% от стехиометрии на восстановление Fe и Cr и на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома, кремния. Моделирование проведено с применением ПК HSC Chemistry 6.12 (Outokumpu, Финляндия). В базу данных введены термодинамические данные соединения CrO(II), уточнены существующие в базе данных термохимические характеристики соединений:  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , SiC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . Установлено, что повышение температуры расплава с 1500 до 1700°C увеличивает степень восстановления хрома ( $\eta_{\text{Cr}}$ ) с 90.2 до 94.8% при различном содержании пыли в системе. Повышение количества пыли в смеси с 0 до 20% снизило  $\eta_{\text{Cr}}$ . При этом наибольшее значение  $\eta_{\text{Cr}}$  характерно для системы без пыли и равно 94.8% при  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2) = 2.0$  и  $t = 1700^\circ\text{C}$ . Определены химические составы металлического и шлакового расплавов. Содержание [Cr] составило 64–65.6% при температуре расплава 1700°C. Результаты моделирования могут быть использованы при анализе восстановительных процессов хромосодержащих систем и технологии получения сплавов.

**Ключевые слова:** состав, система, углерод, температура, теплота, расплав, фаза, термодинамическое моделирование, степень восстановления, жидкофазное состояние

DOI: 10.31857/S023501062105011X

### ВВЕДЕНИЕ

Металлургическое производство характеризуется образованием больших объемов техногенных отходов как побочных продуктов технологического процесса. Наибольшая часть отходов представлена шлаками, пылью циклонов и газоочистных сооружений, шламами, а также ферросплавным газом. Более 80% всех отходов производства являются конкурентоспособными с используемым сырьем и содержат такие элемен-

ты, как железо, марганец, хром, кальций, магний, которые могут быть вовлечены в металлургический передел в качестве шихтовых материалов [1–3].

В шлаковых отвалах России накоплено более 300 млн тонн шлаков металлургического производства, которые должны подлежать переработке по существующим технологиям [4–6]. Примерно 94% всего объема ферросплавов производится в рудовосстановительных электропечах непрерывным углетермическим процессом, в результате которого образуется значительное количество отходов. При объеме выплавки ~2 млн тонн всех видов ферросплавов образуется ~1 млн тонн шлаков и ~130 тыс тонн пыли и шламов [7, 8].

Шлаки производства высокоуглеродистого феррохрома высокопрочные и применяются в виде щебня в дорожном строительстве, а шлаки низко- и среднеуглеродистого феррохрома при остывании рассыпаются в порошок фракции <0.1 мм из-за образования двухкальциевого силиката ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ ). После магнитной сепарации они складируются на отвалах либо используются в виде различных добавок [9, 10].

В литературе приведены данные о продуктах карботермического процесса восстановления хрома [11–13], кинетической модели процесса [14], технологиях получения окатышей [15], высокоуглеродистого феррохрома [16] и проволоки [17] с применением хромовых отходов (шлак, пыль газоочисток).

Авторами работы [11] изучен процесс восстановления элементов системы Fe–Cr–O углеродом и термодинамически определены возможные продукты. Установлено, что больше раствора Fe–Cr–C и меньше остаточного содержания углерода получается при высоких температурах и низких соотношениях  $n_C : n_O$  (исходное молярное отношение C к O в образце). На начальной стадии процесса восстановления образуются карбиды металлов, а раствор Fe–Cr–C, когда степень восстановления достаточно высокая.

Проведен термодинамический анализ реакций восстановления  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (наполнитель порошковой проволоки) углеродом в стандартном состоянии и в условиях, отличных от стандартных, авторами работы [12]. Определено, что при протекании восстановительных реакций образуются карбиды хрома. Термодинамически вероятным является процесс образования хрома как компонента наплавочной ванны при температуре  $2227^\circ\text{C}$ . Оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  имеет наивысшую реакционную способность в жидком состоянии. Наиболее вероятно участие углерода в восстановительном процессе при прямом восстановлении.

Авторами работы [13] проведено исследование термодинамики взаимодействия компонентов пыли газоочистки электросталеплавильной печи с твердым углеродом с применением программного комплекса Terra. Определены металлы, которые восстанавливаются до температуры  $1200^\circ\text{C}$ : Fe, Zn, Pb, Na, K, Cu, Cd. Процесс взаимодействия железа с углеродом начинается при температурах выше  $650^\circ\text{C}$  с образованием цементита, а в твердой фазе в виде металла остается при более высоких температурах.

В работе [14] разработана и представлена кинетическая модель карботермического процесса восстановления оксида хрома из шлака при получении нержавеющей стали. Химический состав шлака, %: 38.1 CaO; 23.9  $\text{SiO}_2$ ; 13.2  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 17.2 MgO; 1.2 FeO; 2 MnO; 4.1  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Определены минимальные значения температур для получения конечной концентрации оксида хрома в шлаке 1.2; 1; 0.8%. Модель позволяет определять наиболее важные параметры процесса, время обработки и температуру, которые имеют большое значение при карботермическом процессе восстановления для снижения концентрации оксида хрома в шлаке.

В работе [15] представлена технология и приведены результаты получения комплексных хромовых окатышей с заданными физико-химическими свойствами для выплавки хромовых ферросплавов в электродуговых печах. Мелкодисперсный хромовый концентрат Донского ГОКа ( $\geq 50\%$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), железистую (~10% Fe и 60%  $\text{SiO}_2$ ) и/или высокожелезистую (~25% Fe и 25%  $\text{SiO}_2$ ) диатомитовую руду Муголжарской

группы месторождений, шлаки рафинированного феррохрома и кокс АО “Сары-Арка” с последующим окатыванием и спеканием использовали в составе шихты. Уменьшение температуры обжига окатышей с 1350 до 1200°C для получения неметаллизированных окатышей возможно при содержании 3% кокса в составе шихты без существенного изменения аппаратурно-технологического оформления процесса обжига. Химический состав полученных окатышей, %: 44 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 6.08 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 18.65 SiO<sub>2</sub>; 12.48 FeO; 1.57 CaO; 9.95 MgO; 7.27 остальное. Средняя прочность при температуре обжига окатышей, Н/окатыш: 1050°C – 2893; 1100°C – 3971.7; 1150°C – 4511.1; 1200°C – 5325.

Разработана технология получения высокоуглеродистого феррохрома с использованием до 30–70% антрацита ( $P^d - 0.016\%$ ,  $S^d - 0.15\%$ ) в навеске шихтовых материалов в качестве частичной замены традиционного кокса авторами работы [16]. В качестве шихтовых материалов использовали: хромовую руду, металлоконцентрат, шлак ферросилиция, хромовые отходы, отсева кварцита, хромовые брикеты. При использовании в качестве восстановителя кокса и антрацита (30–50% на колошу) коэффициент извлечения хрома составил 84.4% и 84.7% при применении кокса и угля.

Изготовление порошковых проволок на основе пыли газоочистки производства феррохрома рассмотрено в работе [17]. Порошки кремния, алюминия и пыли газоочистки алюминиевого производства используются как восстановители в количестве не менее 27%. Определено, что усвоение хрома в наплавленном слое полностью зависит от коэффициента заполнения порошковой проволоки.

В работах [18, 19] приведены результаты термодинамического моделирования процесса восстановления хрома с применением в составе системы шлака феррохрома низкоуглеродистого. Определено изменение степени восстановления хрома от температуры и количества шлака, а также химические составы и содержание продуктов процесса восстановления.

Авторами [20] приведены данные об извлечении хрома из шлака высокоуглеродистого феррохрома методом магнитной сепарации, измерении вязкости шлака системы CaO–SiO<sub>2</sub>–CrO [21] и применении феррохромного шлака в черной металлургии при получении огнеупорных материалов, керамики и в строительстве [22].

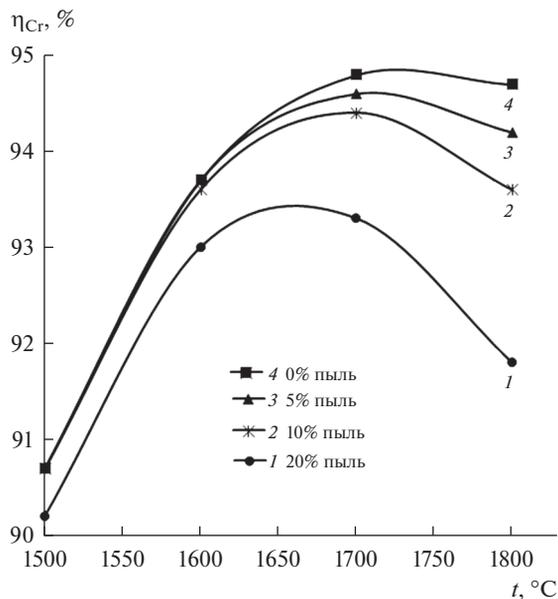
Представленный литературный обзор показал область применения отходов производства при получении металлопродукции (окатыши, феррохром, проволока). Однако физико-химические процессы восстановления в многокомпонентной неорганической оксидной системе Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом термодинамического моделирования изучены недостаточно. Не обнаружено данных о применении в составе шихты пыли газоочисток при выплавке феррохрома среднеуглеродистого (ФХСУ). В связи с этим в статье рассмотрен процесс восстановления элементов из оксидов углеродом с применением в качестве исходных материалов хромовой руды и пыли газоочисток ФХСУ. Использование отходов ферросплавного производства, в частности хромсодержащей пыли газоочисток, имеет важное значение для экологии производства.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Целью настоящей работы является изучение карботермического процесса восстановления элементов многокомпонентной системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в жидком состоянии (1500–1800°C) методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование процесса восстановления элементов системы Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–CaO–SiO<sub>2</sub>–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с применением в качестве восстановителя углерода проведено по следующим вариантам:

1) изучение влияния температуры процесса ( $t$ ) в интервале 1500–1800°C на степень восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) в металлический расплав из состава хромовой руды и 0; 5; 10; 20% пыли газоочисток ФХСУ (рис. 1);



**Рис. 1.** Изменение степени восстановления хрома ( $\eta_{Cr}$ ) в металлическом расплаве от температуры ( $t$ ) при содержании 0; 5; 10; 20% пыли газоочисток.

2) определение влияния количества пыли на степень восстановления хрома при температуре 1700°C (рис. 2);

3) изучение влияния количества пыли в смеси на состав металлического (рис. 3а) и оксидного расплавов (рис. 3б) при температуре 1700°C.

Химический состав пыли ФХСУ, %: 15.5  $Cr_2O_3$ ; 7.5 FeO; 0.8 CaO; 67.3  $SiO_2$ ; 7.2 MgO; 1.7  $Al_2O_3$ . В табл. 1 приведены химические составы смесей при различных соотношениях компонентов системы.

В качестве восстановителя использовали углерод, расход которого увеличен на 10% от стехиометрически необходимого на полное восстановление железа и хрома и на 8% от массы металла для образования карбидов железа, хрома и кремния.

Для проведения термодинамического моделирования использовали программный комплекс HSC Chemistry 6.12, разработанный Outokumpu, и основанный на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики [23]. Равновесный состав многокомпонентной системы  $Cr_2O_3$ –FeO–CaO– $SiO_2$ –MgO– $Al_2O_3$  определен с применением подпрограммы “Equilibrium Compositions”. Исходные параметры для проведения термодинамического моделирования: интервал температур 1500–1800°C

**Таблица 1.** Химические составы компонентов системы, %

Соотношение руда : пыль	$Cr_2O_3$	FeO	CaO	$SiO_2$	MgO	$Al_2O_3$	$(CaO + MgO)/$ $(SiO_2)$	MgO/ $Al_2O_3$
100 : 0	38	11	0.2	15	29.8	6	2.0	5.0
95 : 5	36.8	10.9	0.23	17.7	28.57	5.8	1.6	4.9
90 : 10	35.8	10.8	0.26	20.2	27.34	5.6	1.4	4.9
80 : 20	33.5	10.3	0.32	25.48	25.3	5.1	1.0	5.0

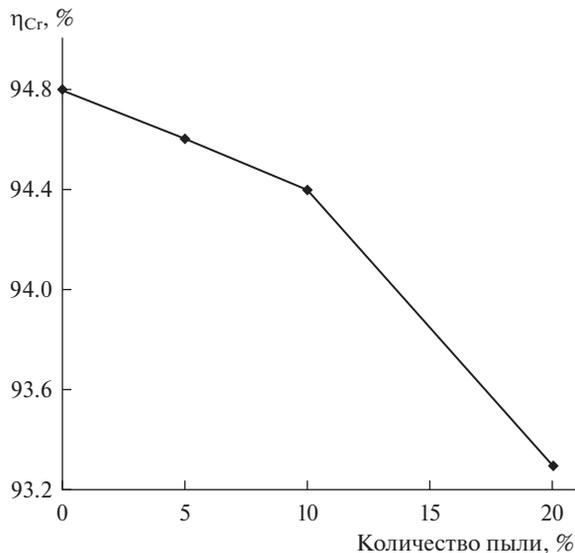


Рис. 2. Изменение степени восстановления хрома от количества пыли при температуре расплава 1700°C.

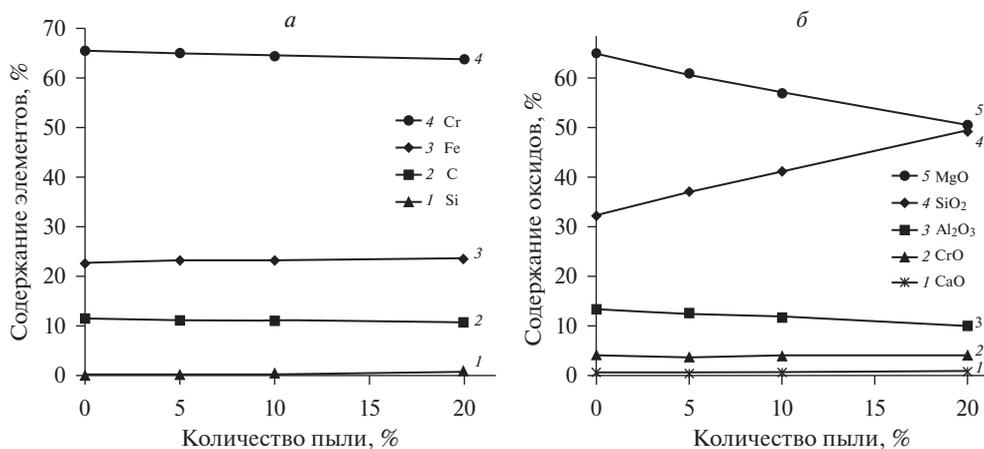


Рис. 3. Изменение содержания элементов в металлическом (а) и оксидном расплавах (б) от количества пыли в смеси при температуре 1700°C.

с шагом 100°C, общее давление 0.1 МПа, количество азота (N<sub>2</sub>) в системе 2.24 м<sup>3</sup>. В базу данных ПК HSC Chemistry 6.12 введены термодинамические характеристики оксида хрома CrO(II), скорректированы существующие в базе данных термодинамические константы соединений: CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>C, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, SiC [24].

## РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

В жидком состоянии системы развиваются реакции взаимодействия оксида хрома с углеродом, реакционная способность которого увеличивается с повышением температуры. Основным восстановителем Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является твердый углерод. Хром с углеродом обра-

**Таблица 2.** Уравнения  $\Delta_r G^\circ(T)$  реакций восстановления оксидов хрома углеродом

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta H^\circ(T) - T \cdot \Delta S^\circ(T)$ , кДж/моль	Температура, при которой $\Delta_r G^\circ(T) = 0$ , °C
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{13}{3}\text{C} = \frac{2}{3}\text{Cr}_3\text{C}_2 + 3\text{CO}$	$730940 - 511.68 \cdot T$	1157
$\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{18}{7}\text{C} = \frac{4}{21}\text{Cr}_7\text{C}_3 + 2\text{CO}$	$511128 - 364.57 \cdot T$	1130
$\text{Cr}_2\text{O}_3 + \frac{81}{23}\text{C} = \frac{2}{23}\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 3\text{CO}$	$749452 - 526.47 \cdot T$	1151
$\frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{C} = \frac{4}{3}\text{Cr} + 2\text{CO}$	$546624 - 360.8 \cdot T$	1240
$3(\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3) + 3\text{C} = 3\text{Fe} + 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{CO}$	$491490 - 415.3 \cdot T$	912
$\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cr} + \text{MgO} + 3\text{CO}$	$720350 - 520.8 \cdot T$	1273

зует прочные карбиды, которые являются носителями углерода:  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\Delta G^\circ(298.15) = -81.169 \pm 6.276$  кДж/моль),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  ( $\Delta G^\circ(298.15) = -163.176 \pm 8.368$  кДж/моль) и  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  ( $\Delta G^\circ(298.15) = -347.272 \pm 8.368$  кДж/моль) [24]. Термодинамические характеристики ( $\Delta_r G^\circ(T)$ ) реакций восстановления оксидов хрома углеродом приведены в табл. 2 [25, 26].

Из приведенных данных в табл. 2 следует, что температуры равновесия реакций образования карбидов ( $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) в расплаве не существенно отличаются, что объясняется близким значением термодинамической прочности (энергией Гиббса) всех трех карбидов. Происходит науглероживание жидкофазного металлического расплава вследствие образования карбидов железа, хрома и получение высокоуглеродистого феррохрома [27].

Содержание оксидов железа в расплаве облегчает процесс восстановления хрома из-за снижения температуры плавления сплава [24–26, 28] и уже при 1100°C наблюдается его восстановление из расплава  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—C—Fe}$ , тогда как без железа хром при указанной температуре не восстанавливается [28]. Присутствие железа в расплаве улучшает условия восстановления кремния [25].

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления элементов многокомпонентной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—FeO—CaO—SiO}_2\text{—MgO—Al}_2\text{O}_3$  с применением в качестве восстановителя углерода представлены в виде графических зависимостей (рис. 1–3). На рис. 1 показана температурная зависимость степени восстановления хрома при содержании в системе 0; 5; 10; 20% пыли.

На рис. 1 показано, что повышение температуры расплава с 1500 до 1700°C увеличивает степень восстановления хрома. Это объяснимо тем, что химические реакции карботермического процесса восстановления хрома (табл. 2) эндотермические, т.е. протекают с поглощением теплоты термодинамической системой при постоянном давлении, смещая ее равновесное состояние в сторону образования продуктов реакций. При этом степень восстановления хрома увеличилась на 4% для шихты без пыли (0%), на 3.9; 3.7 и 3.1% для систем с 5; 10 и 20% пыли соответственно. Уменьшение степени восстановления хрома в интервале температур 1700–1800°C, в основном, для систем с 5; 10 и 20% пыли объясняется снижением основности шлака ( $\text{CaO} + \text{MgO}/(\text{SiO}_2)$ ) с 1.6 до 1.0 (табл. 1). Повышение содержания кремнезема снизило активности компонентов  $\text{CaO}$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в оксидном расплаве, образуя прочные силикаты кальция ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{CaSiO}_3$ ).

Увеличение в термодинамической системе содержания пыли с 0 до 20% снижает степень восстановления хрома с 94.8 до 93.3% (рис. 2). Это связано со снижением суммарного содержания  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе (до 33.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при 20% пыли, см. табл. 1). При содержании 5% пыли в системе степень восстановления хрома практически не изменилась. Самая высокая  $\eta_{\text{Cr}}$ , равная 94.8%, получена для расплава с 0% оксидной составляющей (пыли) при основности шлака 2.0 и температуре 1700°C. Увеличение содержания кремнезема с 15 до 25.5% в системе, как флюсующего компонента, не оказало влияния на повышение степени восстановления хрома в расплав.

На рис. 3 показано изменение содержания элементов в металлическом и оксидном расплавах при температуре 1700°C. Повышение количества пыли до 20% снижает содержание хрома в расплаве с 65.6 до 64% (рис. 3а), что связано с уменьшением  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в суммарной смеси и степени восстановления хрома с 94.8 до 93.3% (рис. 2). Содержание железа в металле увеличивается незначительно с 22.7 до 23.9% при степени восстановления 99.9%. Согласно термодинамической прочности оксидов восстановление хрома протекает после железа и соответствует данным, полученным авторами работ [25, 26, 28]. Количество углерода в металле уменьшается незначительно и составляет 11.5–11.1%. Содержание кремния в металле также мало изменяется (0.26–0.99%).

Химический состав шлака, образованного в процессе восстановления, в основном представлен такими фазовыми составляющими, как  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}$  и  $\text{CaO}$  (рис. 3б). С повышением количества пыли в системе увеличивается содержание  $\text{SiO}_2$  в 1.5 раза (с 28.1 до 43.1%) и незначительно  $\text{CaO}$  и  $\text{CrO}$ , а количество  $\text{MgO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшается. Изменение состава оксидной системы связано с вносимыми пылью компонентами.

Таким образом, проведенные расчеты показали, что при получении углеродистого феррохрома в рудной части шихты можно использовать пыль газоочисток после окускования.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления элементов многокомпонентной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ – $\text{FeO}$ – $\text{CaO}$ – $\text{SiO}_2$ – $\text{MgO}$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$  углеродом при изменении ее состава из-за ввода оксидных составляющих (пыли газоочисток феррохрома среднеуглеродистого) в количестве 0; 5; 10 и 20% в состав системы показали, что повышение температуры процесса расплава с 1500 до 1700°C увеличивает степень восстановления хрома. Уменьшение основности шлака  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2)$  с 2.0 до 1.0 снижает  $\eta_{\text{Cr}}$  в металлический расплав. Повышение количества пыли с 0 до 20% снижает степень восстановления хрома и его содержание с 65.6 до 64% в сплаве. Определено, что наибольшее значение степени восстановления хрома, равное 94.8%, получено для системы с 0% пыли при  $(\text{CaO} + \text{MgO})/(\text{SiO}_2) = 2.0$  и температуре 1700°C. Процесс восстановления железа и хрома протекает через образование карбидов  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Расчетным путем определены химический состав металлического и оксидного расплавов жидкофазного процесса восстановления. Пыль газоочисток приведенного состава в количестве до 20% может использоваться в рудной части шихты при выплавке углеродистого феррохрома без заметного изменения показателей процесса плавки. При разработке технологии получения хромовых ферросплавов с вовлечением в металлургический передел отходов производства могут быть использованы полученные результаты термодинамического моделирования для жидкого состояния системы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-24027.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nikitin L.D., Dyachok N.G., Vashchenko A.V., Shentsov A.I., Kutran' V.I. // *Steel in Translation*. 2019. 49. № 7. P. 472–477. <https://doi.org/10.3103/S0967091219070064>
2. Темников В.В., Калимулина Е.Г., Тлеугабулов Б.С. Анализ образования и переработки металлургических отходов в АО “ЕВРАЗ НТМК” // *Черные металлы*. 2018. № 7. С. 32–37.
3. Буторина И.В., Буторина М.В. Обзор технологий утилизации отходов горно-металлургической отрасли // *Черные металлы*. 2018. № 12. С. 44–49.
4. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Щерабаков Е.Н. Стабилизация распадающихся ферросплавных и сталеплавильных шлаков // *Тр. науч.-практ. конф. “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы”*. Екатеринбург. 2018. С. 342–345.
5. Демин Б.Л., Сорокин Ю.В., Смирнов Л.А., Щерабаков Е.Н. Существующие способы переработки и направления использования ферросплавных шлаков // *Тр. науч.-практ. конф.*

- “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР: Ферросплавы”. Екатеринбург. 2018. С. 346–350.
6. Государственный доклад “О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2015 году”. Дата обращения 17.03.2020.  
[http://www.mnr.gov.ru/docs/o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii/gosudarstvennyy\\_doklad\\_o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okruzhayushchey\\_sredy\\_rossiyskoy\\_federatsii\\_v\\_2016/](http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii/gosudarstvennyy_doklad_o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okruzhayushchey_sredy_rossiyskoy_federatsii_v_2016/)
  7. Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. // *Metallurgist*. 2015. **58**. № 11–12. P. 1064–1070.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-015-0041-5>
  8. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Sychev A.V. // *Russian Metallurgy*. 2020. № 6. P. 662–666.  
<https://doi.org/10.1134/S003602952006018X>
  9. Кушнерев И.В., Оржех М.Б., Либанов Б.Б., Коротеев С.А., Платонов А.А., Плюхин В.В. Стабилизация шлаков внепечной обработки стали от силикатного распада // *Новые огнеупоры*. 2018. № 4. С. 44.
  10. Kozlov V.V., Shevchik A.P., Suvorov S.A., Arbozova N.V., Kuznetsov D.V. // *Refractories and industrial ceramics*. 2019. **59**. № 5. P. 502–506.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00262-9>
  11. Zhang Yang-ling, Liu Y., Wei Wen-jie // *International journal of minerals, metallurgy and materials*. 2013. **20**. № 10. P. 931–940.  
<https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1>
  12. Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. // *Steel in Translation*. 2019. **49**. P. 843–847.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091219120052>
  13. Doronin I.E., Svyazhin A.G. // *Metallurgist*. 2013. **57**. № 1–2. P. 41–48.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-013-9688-y>
  14. Leuchtenmüller M., Antrekowitsch J., Steinlechner S. // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019. **50B**. № 5. P. 2221–2228.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01649-2>
  15. Bondarenko I.V., Tastanov E.A. // *Metallurgist*. 2019. **62**. № 11–12. P. 1213–1218.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0>
  16. Kaliaqparov A.G., Baltabaev S.R., Strakhov V.M., Mukhtar A.A. // *Metallurgist*. 2017. **61**. № 9–10. P. 765–769.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-018-0561-x>
  17. Козырев Н.А., Усольцев А.А., Прудников А.Н., Крюков Р.Е., Михно А.Р. Изучение свойств порошковой проволоки на основе пыли газоочистки феррохрома // *Черная металлургия*. 2019. **75**. № 3. С. 365–372.  
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-3-365-372>
  18. Жучков В.И., Салина В.А., Заякин О.В., Сычев А.В. Изучение влияния температуры и состава оксидной системы на восстановление хрома методом термодинамического моделирования // *Тр. V-й науч.-практ. конф. “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР”*. Екатеринбург: УрО РАН. 2020. С. 212–215.
  19. Салина В.А., Жучков В.И., Сычев А.В. Термодинамическое моделирование карботермического процесса восстановления хрома из оксидной системы  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  // *Расплавы*. 2020. № 6. С. 608–615.
  20. Bai Z.T., Zhang Z.A., Guo M., Hou X.M., Zhang M. // *Material Research Innovations*. 2015. № 5. P. 113–118.  
<https://doi.org/10.1179/1432891714z.0000000001065>
  21. Wu T., Yuan F., Zhang Ya. // *ISIJ International*. 2018. **58**. № 2. P. 367–369.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-558>
  22. Sahu N., Biswas A., Gajanan U Kapure // *Mineral processing and extractive metallurgy review*. 2016. **37**. № 4. P. 211–219.  
<https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1168415>
  23. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
  24. Глушко В.П. Термические константы веществ. М.: Академия наук СССР. М.: Академия наук СССР, 1979. IX.; 1970. IV. Ч. I.; 1974. VII. Ч. I.; 1972. VI. Ч. I.; 1971. V.
  25. Рысс М.А. Производство ферросплавов. М.: Металлургия. 1985.
  26. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. Теория и технология производства ферросплавов. М.: Металлургия. 1988.
  27. Гасик М.И., Лякишев Н.П. Металлургия хрома. М.: ЭЛИЗ. 1999.
  28. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarvoi K.I. // *Steel in Translation*. 2013. **43**. № 6. P. 379–382.  
<https://doi.org/10.3103/S096709121306017X>

**STUDY OF CARBOTHERMAL REDUCTION PROCESS  
OF ELEMENTS OF THE  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  SYSTEM  
BY THE METHOD OF THERMODYNAMIC SIMULATION**

**V. A. Salina<sup>1,2</sup>, V. I. Zhuchkov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy of Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

To study the possibility of the reduction process of elements from the multicomponent  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{--FeO--CaO--SiO}_2\text{--MgO--Al}_2\text{O}_3$  liquid system the thermodynamic simulation was made. The system initial state parameters were: the temperature range ( $t$ ) 1500–1800°C with the step of 100°C, the total pressure 0.1 MPa and the amount of nitrogen of 2.24 m<sup>3</sup>. The purpose of the work is to study the effect of the amount of dust of gas purifications in the charge on the process of producing ferrochrome. The composition of the oxide system corresponded to chrome ore (38%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 11.1% FeO; 0.17% CaO; 15%  $\text{SiO}_2$ ; 29.7% MgO; 6%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and gas treatment dust (15.5%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; 7.5% FeO; 0.8% CaO; 67.3%  $\text{SiO}_2$ ; 7.2% MgO; 1.7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) during smelting of medium-carbon ferrochrome. The amount of added dust was 0; 5; 10; 20%. The carbon was used a reducing agent. The consumption of reducing agent was increased by 10% of the stoichiometry for the reduction of Fe and Cr and by 8% of the metal mass for the formation of iron, chromium and silicon carbides. The simulation was performed using the HSC Chemistry 6.12 software package developed from Outokumpu, Finland. The thermodynamic data of CrO(II) compound were entered into the software package's database. The thermochemical characteristics of compounds  $\text{CaCr}_2\text{O}_4$ , SiC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$ . It was found that increasing the melt temperature from 1500 to 1700°C increases the degree of chromium reduction ( $\eta_{\text{Cr}}$ ) from 90.2 to 94.8% for various dust contents in the system. An increase in the amount of dust in the system from 0 to 20% decreased  $\eta_{\text{Cr}}$ . Moreover, the largest  $\eta_{\text{Cr}}$  value is characteristic of the composition of the system no dust and is equal to 94.8% at  $(\text{CaO}) + \text{MgO}/(\text{SiO}_2) = 2.0$  and melt temperature 1700°C. The chemical compositions of metal and slag melts are determined. The Cr content in the metal was 64–65.6%. The simulation results can be used in the analysis of reduction processes of chromium-containing systems and alloys production technology.

*Keywords:* composition, system, carbon, temperature, heat, melt, phase, thermodynamic simulation, degree of reduction, liquid phase state

## REFERENCES

1. Nikitin L.D., Dyachok N.G., Vashchenko A.V., Shentsov A.I., Kutran' V.I. // *Steel in Translation*. 2019. **49**. № 7. P. 472–477.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091219070064>
2. Temnikov V.V., Kalimulina E.G., Tleugabulov B.S. Analiz obrazovaniya i pererabotki metallurgicheskikh othodov v AO "EVRAZ NTMK" [Analysis of the formation and processing of metallurgical waste in the JSC "EVRAZ NTMP"] // *Chernye metally*. 2018. № 7. P. 32–37. [In Russian].
3. Butorina I.V., Butorina M.V. Obzor tekhnologij utilizatsii othodov gorno-metallurgicheskoy otrasli [Review of waste disposal technologies for the mining and metallurgical industry] // *Chernye metally*. 2018. № 12. P. 44–49. [In Russian].
4. Demin B.L., Sorokin Yu.V., Smirnov L.A., Shcherabakov E.N. Stabilizatsiya raspadayushchihsya ferrosplavnnyh i staleplavil'nyh shlakov [Stabilization of decaying ferroalloy and steelmaking slag] // *Tr. nauch.-prakt. konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennyh fundamental'nyh issledovaniy i NIOKR: Ferrosplavy"*. Yekaterinburg, 2018. P. 342–345. [In Russian].
5. Demin B.L., Sorokin Yu.V., Smirnov L.A., Shcherabakov E.N. Sushchestvuyushchie sposoby pererabotki i napravleniya ispol'zovaniya ferrosplavnnyh shlakov [Existing methods of processing and directions of use of ferroalloy slags] // *Tr. nauch.-prakt. konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennyh fundamental'nyh issledovaniy i NIOKR: Ferrosplavy"*. Yekaterinburg, 2018. P. 346–350. [In Russian].
6. Gosudarstvennyj doklad "O sostoyanii i ob ohrane okruzhayushchej sredy Rossijskoj Federatsii v 2015 godu" [About the state and environmental protection of the Russian Federation in 2015]. Date of the application 17.03.2020. [http://www.mnr.gov.ru/docs/o\\_sostoyanii\\_i\\_ob\\_okhrane\\_okru](http://www.mnr.gov.ru/docs/o_sostoyanii_i_ob_okhrane_okru)

- zhayushchey\_sredy\_rossiyskoy\_federatsii/gosudarstvennyy\_doklad\_o\_sostoyanii\_i\_ob\_okhrane\_okruzhayushchey\_sredy\_rossiyskoy\_federatsii\_v\_2016\_/ [In Russian].
7. Zhdanov A.V., Zhuchkov V.I., Dashevskii V.Ya., Leont'ev L.I. // *Metallurgist*. 2015. **58**. № 11–12. P. 1064–1070.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-015-0041-5>
  8. Zhuchkov V.I., Zayakin O.V., Sychev A.V. // *Russian Metallurgy*. 2020. № 6. P. 662–666.  
<https://doi.org/10.1134/S003602952006018X>
  9. Kushnerev I.V., Orzhekh M.B., Libanov B.B., Koroteev S.A., Platonov A.A., Plyuhin V.V. Stabilizatsiya shlakov vnepechnoj obrabotki stali ot silikatnogo raspada [Stabilization of slags of steel ladle treatment from silicate decomposition] // *Novye ognepuory*. 2018. № 4. P. 44. [In Russian].
  10. Kozlov V.V., Shevchik A.P., Suvorov S.A., Arbozova N.V., Kuznetsov D.V. // *Refractories and industrial ceramics*. 2019. **59**. № 5. P. 502–506.  
<https://doi.org/10.1007/s11148-019-00262-9>
  11. Zhang Yang-ling, Liu Y., Wei Wen-jie // *International journal of minerals, metallurgy and materials*. 2013. **20**. № 10. P. 931–940.  
<https://doi.org/10.1007/s12613-013-0817-1>
  12. Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. // *Steel in Translation*. 2019. **49**. P. 843–847.  
<https://doi.org/10.3103/S0967091219120052>
  13. Doronin I.E., Svyazhin A.G. // *Metallurgist*. 2013. **57**. № 1–2. P. 41–48.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-013-9688-y>
  14. Leuchtenmüller M., Antrekowitsch J., Steinlechner S. // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2019. **50B**. № 5. P. 2221–2228.  
<https://doi.org/10.1007/s11663-019-01649-2>
  15. Bondarenko I.V., Tastanov E.A. // *Metallurgist*. 2019. **62**. № 11–12. P. 1213–1218.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-019-00776-0>
  16. Kaliakparov A.G., Baltabaev S.R., Strakhov V.M., Mukhtar A.A. // *Metallurgist*. 2017. **61**. № 9–10. P. 765–769.  
<https://doi.org/10.1007/s11015-018-0561-x>
  17. Kozyrev N.A., Usol'cev A.A., Prudnikov A.N., Kryukov R.E., Mihno A.R. Izuchenie svoystv poroshkovoj provoloki na osnove pyli gazoochistki ferrohroma [Study of the properties of flux-cored wire based on dust of gas purifications from ferrochrome] // *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tehnicheskoy i ekonomicheskoy informatsii*. 2019. **75**. № 3. P. 365–372. [In Russian].  
<https://doi.org/10.32339/0135-5910-2019-3-365-372>
  18. Zhuchkov V.I., Salina V.A., Zayakin O.V., Sychev A.V. Izuchenie vliyaniya temperatury i sostava oksidnoj sistemy na vosstanovlenie hroma metodom termodinamicheskogo modelirovaniya [Study of the effect of temperature and composition of the oxide system on the reduction of chromium by the method of thermodynamic simulation] // *Tr. V-j nauch.-prakt. konf. "Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroeniya s ispol'zovaniem zavershennykh fundamental'nyh issledovaniy i NIOKR"*. Yekaterinburg: UrO RAN. 2020. P. 212–215. [In Russian].
  19. Salina V.A., Zhuchkov V.I., Sychev A.V. Termodinamicheskoe modelirovanie karbotermicheskogo processa vosstanovleniya hroma iz oksidnoj sistemy  $Cr_2O_3-FeO-CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$  [Thermodynamic simulation of the carbothermal process of chrome reduction from the  $Cr_2O_3-FeO-CaO-SiO_2-MgO-Al_2O_3$  oxide system] // *Raspavy*. 2020. № 6. P. 608–615. [In Russian].
  20. Bai Z.T., Zhang Z.A., Guo M., Hou X.M., Zhang M. // *Material Research Innovations*. 2015. № 5. P. 113–118.  
<https://doi.org/10.1179/1432891714z.0000000001065>
  21. Wu T., Yuan F., Zhang Ya. // *ISIJ International*. 2018. **58**. № 2. P. 367–369.  
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2017-558>
  22. Sahu N., Biswas A., Gajanan U Kapure // *Mineral processing and extractive metallurgy review*. 2016. **37**. № 4. P. 211–219.  
<https://doi.org/10.1080/08827508.2016.1168415>
  23. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.
  24. Glushko V.P. Termicheskie konstanty veshchestv [Thermal constants of substances]. M.: Akademiya nauk SSSR. 1979. IX.; 1970. IV. Ch. I.; 1974. VII. Ch. I.; 1972. VI. Ch. I.; 1971. V. [In Russia].
  25. Ryss M.A. Proizvodstvo ferrosplavov [Production of ferroalloys]. M.: Metallurgiya. 1985. [In Russia].
  26. Gasik M.I., Lyakishev N.P., Emlin B.I. Teoriya i tehnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology for the production of ferroalloys]. M.: Metallurgiya. 1988. [In Russian].
  27. Gasik M.I., Lyakishev N.P. Metallurgiya khroma [Chromium metallurgy]. M.: ELIZ. 1999 [In Russian].
  28. Ryabchikov I.V., Mizin V.G., Yarovoi K.I. // *Steel in Translation*. 2013. **43**. № 6. P. 379–382.  
<https://doi.org/10.3103/S096709121306017X>

УДК 544-971

**АКТИВНОСТЬ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И КАЛЬЦИЯ  
В РАСПЛАВАХ CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****© 2021 г. В. Н. Невидимов<sup>a</sup>, Ю. М. Дурина<sup>a</sup>, С. А. Красиков<sup>b, \*</sup>,  
Е. М. Жилина<sup>b</sup>, А. С. Быков<sup>b</sup>***<sup>a</sup>Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
Екатеринбург, Россия**<sup>b</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**\*e-mail: sankr@mail.ru*

Поступила в редакцию 20.05.2021 г.

После доработки 08.06.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

Выполнены расчеты термодинамической активности оксидов алюминия и кальция в системах CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием представлений полимерной модели оксидных расплавов, учитывающей переменную функциональность мономера. При проведении расчетов по уравнениям полимерной теории находили константы полимеризации в бинарных оксидных системах “оксид модификатора–оксид комплексообразователя”. Активность оксида алюминия рассматривали как “эффективную”, которая определялась с учетом доли алюминия, расположенного в тетраэдрических полостях между четырьмя ионами кислорода и, соответственно, образующего анионы AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup>, и в октаэдрических полостях между шестью ионами кислорода с присутствием в расплаве в виде катиона Al<sup>3+</sup>, выполняющего функцию модификатора. В расчетах активности оксидов алюминия и кальция в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> предполагалось, что алюминий при мольной доле  $X$  оксида кальция менее 0.7 присутствует в четверной координации и проявляет кислотные свойства. При больших содержаниях CaO алюминий проявляет как кислотные, так и основные свойства. В шлаках CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласование расчетных и экспериментальных значений активности компонентов достигалось за счет варьирования доли алюминия в четверной и шестерной координации по отношению к кислороду. Установлено, что зависимость активности оксида алюминия от мольной доли диоксида кремния носит экстремальный характер с максимумом при  $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$ . Выявленная тенденция объясняется тем, что с увеличением доли диоксида кремния до 0.3 растет количество Al<sup>3+</sup>, обладающего большими степенями свободы и характеризующего проявление основных свойств, и уменьшается присутствие алюминия в четверной координации, что влияет на проявление кислотных свойств. С повышением мольной доли SiO<sub>2</sub> более 0.3 алюминий в большей степени получает возможность формировать свои обособленные комплексы AlO<sub>4</sub><sup>5-</sup> и, соответственно, снижается активность алюминия из-за повышения его связанности с атомами кислорода и опять преобладают кислотные свойства Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

*Ключевые слова:* полимерная модель, активность, оксидная система, четверная и шестерная координация, функциональность мономера, константа полимеризации

**DOI:** 10.31857/S023501062105008X

## ВВЕДЕНИЕ

Оксидные расплавы играют важную роль шлаков в пирометаллургических процессах производства металлов и сплавов. Качество выплавляемого металла зависит от физико-химических свойств наводимого шлака. Термодинамические свойства оксидного расплава контролируют процессы десульфурации, дефосфорации, рафинирования стали и сплавов. Одним из таких свойств является термодинамическая активность компонентов. Наиболее распространенными металлургическими шлаками являются оксидные системы на основе оксидов кальция, кремния и алюминия.

Физико-химические свойства расплавов системы  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  определяются их составом, а, следовательно, и их композиционно-зависимой структурой. Часто при описании структуры и свойств используются различные термодинамические модели упорядоченных растворов, фазовые диаграммы состояния [1–6]. Однако недостатком этого подхода является большое количество задействованных модельных параметров. Более того, по диаграммам состояния трудно оценить структурные особенности жидкого состояния.

Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в силикатных расплавах устойчивых структурных единиц – кремнекислородных тетраэдров  $\text{SiO}_4$  [7–10]. Авторы [9] допускают существование либо простых, либо более сложных образований кремний-кислород в пределе блоков  $\text{SiO}_2$ .

Большую информацию о структуре силикатов дают их колебательные спектры. Раман-спектроскопия стеклообразных силикатов обнаруживает присутствие лишь нескольких структурных единиц с 4, 3, 2, 1 и 0 концевыми атомами кислорода на один атом кремния [11].

Применение аналитического метода триметилсилилирования анионов с последующей идентификацией их триметилсилиловых производных методом газовой хроматографии показало [12], что в силикатных стеклах помимо простых кремнекислородных анионов присутствуют трудновываемые сложные образования. Их концентрация сильно возрастает с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$ . Эти экспериментальные данные подтверждены методом бумажной хроматографии [13].

Таким образом, имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные свидетельствуют о наличии в силикатных расплавах наряду со сложными кремнекислородными образованиями простейших силикатных анионов: мономеров, коротких линейных цепочек, плоских колец. В кристаллических, стеклообразных и в жидких силикатах не обнаружено изомерных форм анионов, например, разветвленных цепочек.

Существующие в настоящее время полимерные модели силикатных расплавов позволяют получить уравнения для расчета основных структурных характеристик жидкой фазы. Однако, результирующие уравнения либо применимы в ограниченном интервале составов, либо требуют очень трудоемких вычислений. Это связано со сложностью учета всех возможных форм комплексных анионов [14, 15]. Такие доводы указывают на необходимость дальнейшего развития полимерной модели силикатных расплавов, учитывающей переменную функциональность мономера [16]. Весьма перспективным представляется рассмотрение сравнительно малоизученного поведения оксида алюминия в шлаковых расплавах.

Известно, что  $\text{Al}_2\text{O}_3$  является амфотерным оксидом [17, 18] и поэтому в оксидных расплавах алюминий может находиться как в четверной, так и в шестерной координации по кислороду [18–27].

В случае четверной координации катионы алюминия занимают тетраэдрические полости между четырьмя ионами кислорода и образуют алюмокислородные тетраэдры, которые по сравнению с кремнекислородными имеют лишний отрицательный заряд. Этот избыточный заряд равномерно распределен по объему тетраэдра. Алюминий проявляет кислотные свойства, что позволяет рассматривать  $\text{Al}_2\text{O}_3$  как кислый оксид.

В случае шестерной координации алюминий занимает октаэдрические полости между шестью ионами кислорода и присутствует в расплаве в виде катиона  $Al^{3+}$ , т.е. является модификатором. Здесь Al проявляет основные свойства, а оксид алюминия можно рассматривать как основной оксид.

В настоящей работе предпринята попытка описания термодинамической активности оксидов алюминия и кальция в системах  $CaO-Al_2O_3$  и  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  с помощью представлений полимерной модели оксидных расплавов, учитывающей переменную функциональность мономера [28–30].

### ПОДРОБНОСТИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Вплоть до настоящего времени имеющиеся в литературе данные об активности оксида алюминия в системах  $CaO-Al_2O_3$  и  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  [21, 30] были ограниченными и не учитывали амфотерность алюминия. В настоящей работе мы предприняли попытку устранить этот недостаток.

В рамках полимерной модели были получены уравнения, позволяющие сравнительно просто рассчитывать основные структурные характеристики алюмосиликатных расплавов и активности компонентов во всем диапазоне составов жидкой фазы. В частности, оказалось возможным рассчитывать активность оксида алюминия, принимая, что алюминий находится только в четверной или шестерной координации по отношению к кислороду. Например, расчет активности оксида алюминия в системе  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  при четверной координации металла можно выполнить по уравнениям [19]:

$$\ln a_{AlO_{1.5}} = \ln \left( \frac{K_p^2 \cdot X_{SiO_4^{4-}} \cdot X_{AlO_{1.5}}}{X_{O^{2-}}^2 \cdot (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})} + \frac{1 - \alpha}{(X_{CaO} + X_{MgO}) \cdot (X_{SiO_2} + X_{AlO_{1.5}})} \cdot q \right),$$

где

$$q = X_{CaO} \cdot \ln \left[ \left( \frac{K_{p(CaO-AlO_{1.5})}}{K_{p(CaO-SiO_2)}} \right)^{X_{SiO_2}} \right] + X_{MgO} \cdot \ln \left[ \left( \frac{K_{p(MgO-AlO_{1.5})}}{K_{p(MgO-SiO_2)}} \right)^{X_{SiO_2}} \right],$$

$a$  – активность компонента,  $X_i$  – мольная доля  $i$ -го компонента,  $K_p$  – константы полимеризации в бинарных силикатных и алюминатных системах [18],  $\alpha$  – степень полимеризации.

Для определения активности оксида алюминия в системе  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  при шестерной координации Al можно применить соотношение [20]:

$$\ln a_{Al_2O_3} = \ln (X_{O^{2-}} \cdot X_{Al^{3+}}) + \frac{1 - \alpha}{(X_{CaO} - X_{Al_2O_3})^2} \cdot X_{CaO} \cdot \ln \left[ \left( \frac{K_{p(Al_2O_3-SiO_2)}}{K_{p(CaO-SiO_2)}} \right)^{X_{SiO_2}} \right].$$

Структурные характеристики оксидных расплавов – степень полимеризации  $\alpha$ , ионную долю “свободного кислорода”  $X_{O^{2-}}$ , среднелогарифмическую константу полимеризации  $\bar{K}_p$  – рассчитывали по алгоритму, взятому из [17].

Константу полимеризации  $\bar{K}_p$  рассчитывали по уравнению:

$$\bar{K}_p = \frac{\alpha \cdot (1 - 3 \cdot X_{SA} + 2 \cdot \alpha \cdot X_{SA})}{\left( 1 - \sum_{q=1}^k X_q \right) \cdot (1 - \alpha)^2}, \quad (1)$$

где  $X_{SA}$  – сумма мольных долей оксидов кремния и алюминия,  $X_q$  – мольная доля  $q$ -го комплексобразующего оксида.

Для определения  $\alpha$  уравнение (1) приводили к виду:

$$A \cdot \alpha^2 + B \cdot \alpha + C = 0,$$

где  $A = X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 2 \cdot X_{SA}$ ,  $B = 3 \cdot X_{SA} - 2 \cdot X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 1$ ,  $C = X_{SA} \cdot \bar{K}_p$ .

$$\alpha_{1,2} = \frac{-B \pm \sqrt{B^2 - 4 \cdot A \cdot C}}{2 \cdot A},$$

$$\alpha_{1,2} = \frac{1 + 3 \cdot X_{SA} + 2 \cdot X_{SA} \cdot \bar{K}_p \pm \sqrt{(3 \cdot X_{SA} - 2 \cdot X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 1)^2 - 4 \cdot (X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 2 \cdot X_{SA}) \cdot (X_{SA} \cdot \bar{K}_p)}}{2 \cdot (X_{SA} \cdot \bar{K}_p - 2 \cdot X_{SA})}.$$

Уравнение для нахождения ионной доли “свободного кислорода”  $X_{O^{2-}}$  имеет вид:

$$X_{O^{2-}} = \frac{1 - 3 \cdot X_{SA} + \alpha \cdot 2 \cdot X_{SA}}{1 - 2 \cdot X_{SA} + \alpha \cdot X_{SA}}.$$

Для системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> среднелогарифмическую константу полимеризации можно выразить как

$$\ln \bar{K}_p = \frac{X_{SiO_2}}{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3}} \cdot \ln K_{p(CaO-Al_2O_3)} + \frac{X_{Al_2O_3}}{X_{SiO_2} + X_{Al_2O_3}} \cdot \ln K_{p(CaO-Al_2O_3)}.$$

Расчет активностей компонентов по уравнениям полимерной модели предполагает использование констант полимеризации в бинарных оксидных системах “оксид–модификатор–оксид–комплексобразователь”. Однако, величины  $K_p$  в бинарных системах CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> неизвестны.

Константу полимеризации в бинарной системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> устанавливали по известным экспериментальным данным об активностях Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO в данной системе [30].

Экспериментальные данные об активностях в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, где алюминий проявляет основные свойства, отсутствуют. Поэтому в работе использован подход, учитывающий взаимосвязь электроотрицательности  $x$  и оптической основности  $\lambda$  компонентов. Первая из них количественно характеризует силу притяжения электронов и, соответственно, степень ионности ковалентной связи, а вторая определяет отношение атомов кислорода, находящихся в кремнекислородных тетраэдрах, к атомам кислорода, не входящим в эти образования.

В табл. 1 содержатся данные об электроотрицательностях  $x$  [31] и оптических основностях  $\lambda$ , которые связаны между собой уравнением:

$$\lambda = \frac{1}{1.36 \cdot (x - 0.26)}.$$

Константу полимеризации системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> определяли по известной оптической основности Mn (табл. 1). Принимая во внимание равенство величин электроотрицательностей алюминия и марганца, допустили возможность равных значений констант полимеризации  $K_{p(MnO-SiO_2)} = K_{p(Al_2O_3-SiO_2)} = 0.19$ .

Для определения активности алюминия в системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где алюминий может проявлять как основные, так и кислотные свойства, предложена так называемая “эффективная” активность. Величина “эффективной” активности выражается как сумма двух членов, относящихся соответственно к четверной и шестерной коор-

**Таблица 1.** Исходные данные для расчета констант полимеризации (Me = Ca, Mg, Al, Mn)

Оксид Me	x [31]	$\lambda$	MeO–SiO <sub>2</sub>		MeO–Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
			$K_p$	$\ln K_p$	$K_p$	$\ln K_p$
CaO	1.0	0.99	0.0016	–6.44	0.11	–4.82
MgO	1.2	0.78	0.025	–3.69	0.055	–2.90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.5	0.59	0.19	–1.66	0.3	–1.20
MnO	1.5	0.59	0.19	–1.66	0.3	–1.20

**Таблица 2.** Составы шлака и мольные доли ионов в системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1550°C

№ состава	$X_{CaO}$	$X_{Al_2O_3}$	$X_{Al^{3+}}$	$X_{AlO_4^{5-}}$
1	0.50	0.50	0.00	0.50
2	0.55	0.45	0.00	0.45
3	0.60	0.40	0.00	0.40
4	0.65	0.35	0.00	0.35
5	0.70	0.30	0.10	0.20

динации алюминия. Каждое слагаемое является произведением двух величин – активности и мольной доли алюминия – взятых для указанных координаций:

$$\bar{a}_{Al_2O_3} = a_{Al^{3+}} \cdot X_{Al^{3+}} + a_{AlO_4^{5-}} \cdot X_{AlO_4^{5-}},$$

где  $a_{Al^{3+}}$  – активность алюминия в шестерной координации,  $a_{AlO_4^{5-}}$  – активность алюминия в четверной координации,  $X_{Al^{3+}}$  and  $X_{AlO_4^{5-}}$  – мольные доли алюминия в шестерной и четверной координациях, соответственно.

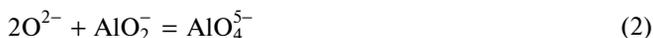
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

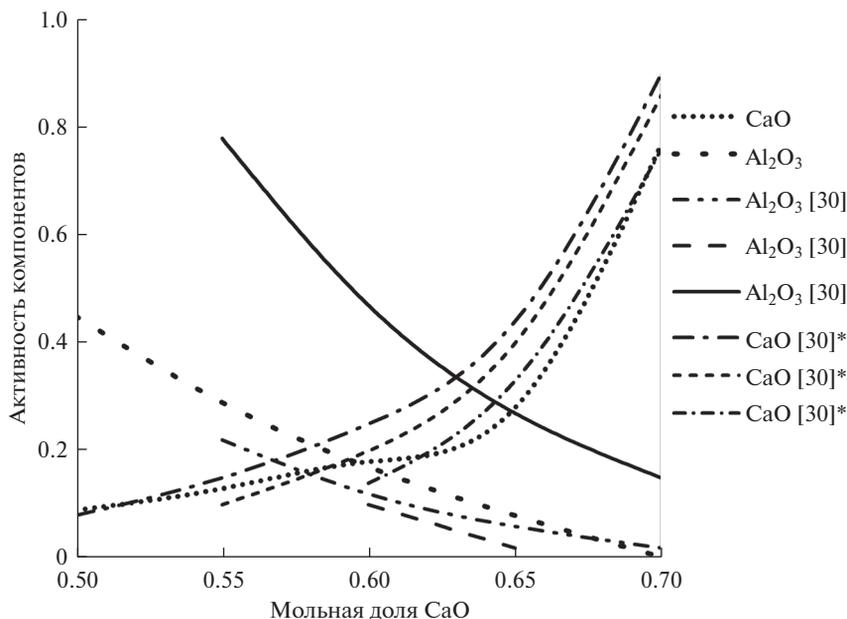
Активности оксидов в бинарной системе CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1) рассчитывали для составов, представленных в табл. 2. Было установлено, что расчетные величины активностей равны их экспериментальным значениям при  $K_{p(CaO-Al_2O_3)} = 0.11$ . Для составов № 1–4 допускали, что Al проявляет кислотные свойства. При рассмотрении состава № 5 сделали предположение, что после увеличения содержания оксида кальция до  $X_{CaO} = 0.7$  алюминий начинает проявлять как основные, так и кислотные свойства. Полученные нами данные не входят в существенное противоречие с результатами других авторов [30]. Как видно из табл. 3 и рис. 1, различие значений по активностям оксидов кальция и алюминия составляют 20–70%.

По данным [30] выбраны составы расплавов системы CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Они перечислены в табл. 4 и 5.

При рассмотрении активностей в тройной системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> изменяли долю Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с алюминием, находящимся как в четверной, так и в шестерной координации. Как видно из табл. 4 и 5, имеется удовлетворительное согласие полученных нами значений активностей оксидов кремния, кальция и алюминия с данными [30].

Из реакции образования ортоалюминатного аниона





**Рис. 1.** Зависимости активности компонентов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  от  $X_{\text{CaO}}$  при температуре  $1550^\circ\text{C}$ . \* – Величины одних и тех же параметров, полученные разными авторами и собранные вместе в справочнике [30] в целях сравнения.

следует, что увеличение содержания ионов свободного кислорода в шлаке должно приводить к смещению равновесия в сторону ортоалюминатного аниона. В то же время, согласно данным табл. 4 и рис. 2, с увеличением ионной доли “свободного” кислорода увеличивается доля алюминия в тетраэдрической координации и уменьшается доля алюминия в октаэдрической координации. Это свидетельствует о допустимости такого предположения и соответствии подобранных долей алюминия равновесию из уравнения (2).

В рассмотренных выше данных при расчете активностей оксидов кальция и алюминия для системы  $\text{CaO--SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$  мольная доля оксида алюминия не превышала 0.26 (рис. 2). Для установления применимости предложенного подхода (допускающего сосуществование алюминия в четверной и шестерной координации для оксидной систе-

**Таблица 3.** Активности компонентов оксидной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$  при  $1550^\circ\text{C}$

№ состава	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{CaO}}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]*	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]*	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]*	$a_{\text{CaO}}$ [30]*	$a_{\text{CaO}}$ [30]*	$a_{\text{CaO}}$ [30]*
1	0.45	0.09	0.48	—	—	0.08	—	—
2	0.29	0.13	0.22	—	0.78	0.15	0.10	—
3	0.17	0.18	0.12	0.10	0.47	0.25	0.20	0.14
4	0.08	0.28	0.06	0.02	0.27	0.44	0.40	0.33
5	0.003	0.77	0.02	—	0.15	0.90	0.86	0.76

\* Величины одних и тех же параметров, полученные разными авторами и собранные вместе в справочнике [30] в целях сравнения.

**Таблица 4.** Составы шлака и активность  $\text{SiO}_2$  в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1600^\circ\text{C}$ 

№ состава	$X_{\text{CaO}}$	$X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{Al}^{3+}}$	$X_{\text{AlO}_4^{5-}}$	$X_{\text{O}^{2-}}$	$a_{\text{SiO}_2}$	$a_{\text{SiO}_2}$ [30]
1	0.30	0.47	0.23	0.23	0.00	0.01589	0.29	0.20
2	0.33	0.42	0.25	0.25	0.00	0.02612	0.14	0.10
3	0.36	0.37	0.27	0.26	0.01	0.04148	0.05	0.05
4	0.39	0.33	0.28	0.23	0.05	0.02781	0.05	0.05
5	0.40	0.31	0.29	0.24	0.05	0.04382	0.02	0.02
6	0.43	0.27	0.30	0.22	0.08	0.04929	0.01	0.01
7	0.46	0.22	0.32	0.20	0.12	0.06517	$0.04 \cdot 10^{-1}$	$0.05 \cdot 10^{-1}$
8	0.47	0.20	0.33	0.18	0.15	0.04316	$0.07 \cdot 10^{-1}$	$0.05 \cdot 10^{-1}$
9	0.50	0.16	0.34	0.16	0.18	0.06842	$0.02 \cdot 10^{-1}$	$0.02 \cdot 10^{-1}$
10	0.52	0.12	0.36	0.15	0.21	0.10953	$0.07 \cdot 10^{-2}$	$0.05 \cdot 10^{-2}$
11	0.53	0.11	0.36	0.13	0.23	0.08245	$0.01 \cdot 10^{-2}$	$0.01 \cdot 10^{-1}$
12	0.55	0.08	0.37	0.12	0.25	0.12865	$0.04 \cdot 10^{-2}$	$0.03 \cdot 10^{-2}$
13	0.56	0.06	0.38	0.12	0.26	0.17779	$0.02 \cdot 10^{-2}$	$0.01 \cdot 10^{-2}$

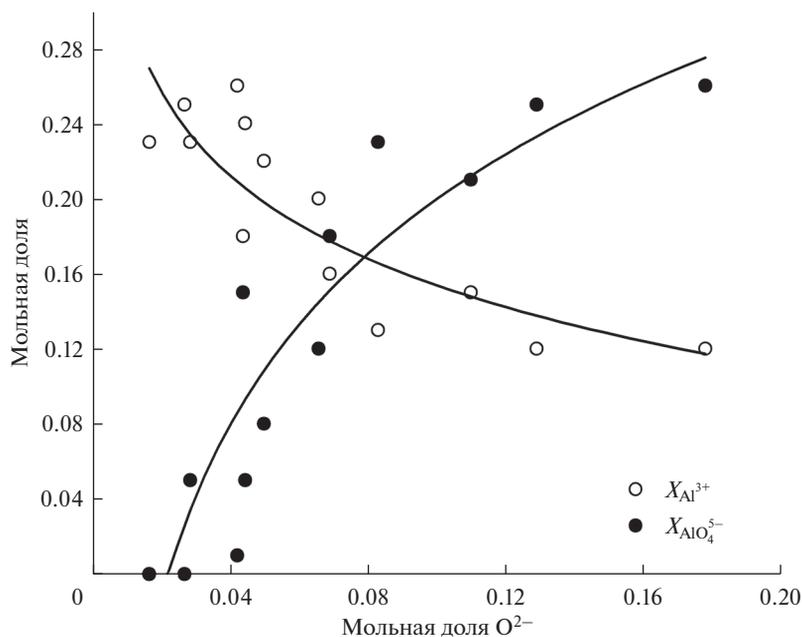
**Таблица 5.** Составы шлака и активность  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  с низкой ( $<0.3$ ) мольной долей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $1600^\circ\text{C}$ 

№ состава	$X_{\text{CaO}}$	$X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{Al}^{3+}}$	$X_{\text{AlO}_4^{5-}}$	$X_{\text{O}^{2-}}$	$a_{\text{CaO}}$	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{CaO}}$ [30]	$a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ [30]
1	0.06	0.86	0.08	0.06	0.02	0.00115	$0.04 \cdot 10^{-2}$	$0.07 \cdot 10^{-1}$	$0.05 \cdot 10^{-2}$	0.01
2	0.21	0.72	0.07	0.06	0.01	0.00105	$0.06 \cdot 10^{-2}$	$0.07 \cdot 10^{-1}$	$0.01 \cdot 10^{-1}$	0.001
3	0.19	0.62	0.19	0.00	0.19	0.00057	$0.06 \cdot 10^{-2}$	0.30	$0.05 \cdot 10^{-2}$	0.40
4	0.28	0.60	0.12	0.12	0.00	0.00333	$0.16 \cdot 10^{-2}$	0.02	$0.02 \cdot 10^{-1}$	0.03
5	0.40	0.50	0.10	0.09	0.01	0.00360	$0.02 \cdot 10^{-1}$	0.02	0.01	0.01
6	0.35	0.43	0.22	0.19	0.03	0.01050	$0.56 \cdot 10^{-2}$	0.03	$0.05 \cdot 10^{-1}$	0.40
7	0.45	0.39	0.16	0.14	0.02	0.01235	$0.08 \cdot 10^{-1}$	0.05	0.02	0.05
8	0.47	0.29	0.24	0.19	0.05	0.07314	$0.54 \cdot 10^{-1}$	0.10	0.03	0.20
9	0.60	0.15	0.25	0.15	0.10	0.50404	0.40	$0.55 \cdot 10^{-1}$	0.30	0.05
10	0.60	0.14	0.26	0.00	0.26	0.06216	0.06	0.20	0.08	0.40

мы с повышенным содержанием оксида алюминия) рассмотрены составы алюмокальций-силикатных расплавов с изменением мольной доли оксида алюминия в интервале 0.29–0.48.

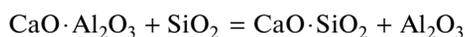
Как видно из табл. 6, рис. 3 и 4, результаты расчета активностей оксидов кальция и алюминия для составов системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ , где  $X_{\text{Al}_2\text{O}_3} > 0.3$ , удовлетворительно согласуются с данными [21] при допущении о том, что 70–80 мас. % от общего количества алюминия находятся в четверной координации. Этот результат в принципе не противоречит работе [22], авторы которой отмечают, что в шлаках с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  более 30 мас. % оксид алюминия ведет себя как кислотный оксид при любой соотношении  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Зависимость активности оксида алюминия от мольной доли оксида кремния (рис. 4) является экстремальной с максимумом при  $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$ . Наличие максимума можно



**Рис. 2.** Зависимости  $X_{Al^{3+}}$  и  $X_{AlO_4^{5-}}$  от  $X_{O^{2-}}$  в системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1600°С. Сплошные линии – аппроксимация светлых и темных точек с помощью логарифмического закона для выявления общих тенденций.

объяснить тем фактом, что активность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, как и любого оксида, определяется одновременно величинами коэффициента активности и мольной доли. По-видимому, при росте мольной доли оксида кремния до 0.3 определяющим фактором является рост коэффициента активности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вследствие возможности протекания реакции [32]



**Таблица 6.** Составы шлака и активность CaO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с высокой (≥0.29) мольной долей Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1600°С

№ состава	$X_{CaO}$	$X_{SiO_2}$	$X_{Al_2O_3}$	$X_{Al^{3+}}$	$X_{AlO_4^{5-}}$	$X_{O^{2-}}$	$a_{CaO}$	$a_{Al_2O_3}$	$a_{CaO}$ [21]	$a_{Al_2O_3}$ [21]
1	0.52	0.00	0.48	0.13	0.35	0.06802	0.23	0.01	0.36	0.058
2	0.49	0.05	0.46	0.16	0.30	0.04459	0.15	0.06	0.25	0.08
3	0.46	0.10	0.44	0.11	0.33	0.01449	0.03	0.10	0.21	0.11
4	0.44	0.15	0.41	0.10	0.31	0.01037	0.02	0.15	0.15	0.15
5	0.41	0.20	0.39	0.09	0.30	0.00706	0.01	0.22	0.08	0.23
6	0.39	0.25	0.36	0.07	0.29	0.00560	0.01	0.31	0.03	0.30
7	0.36	0.30	0.34	0.06	0.28	0.00409	0.005	0.36	0.015	0.35
8	0.34	0.35	0.32	0.06	0.26	0.00265	0.003	0.35	0.012	0.33
9	0.31	0.40	0.29	0.06	0.23	0.00238	0.003	0.30	0.01	0.29

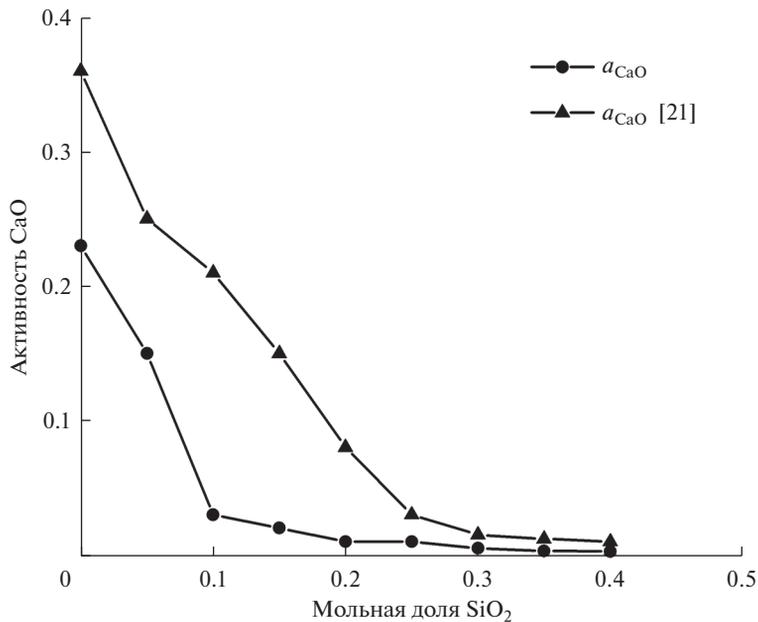


Рис. 3. Зависимость активности CaO от мольной доли SiO<sub>2</sub> в системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с отношением  $X_{CaO}/X_{Al_2O_3} = 1.04–1.08$  при 1600°C.

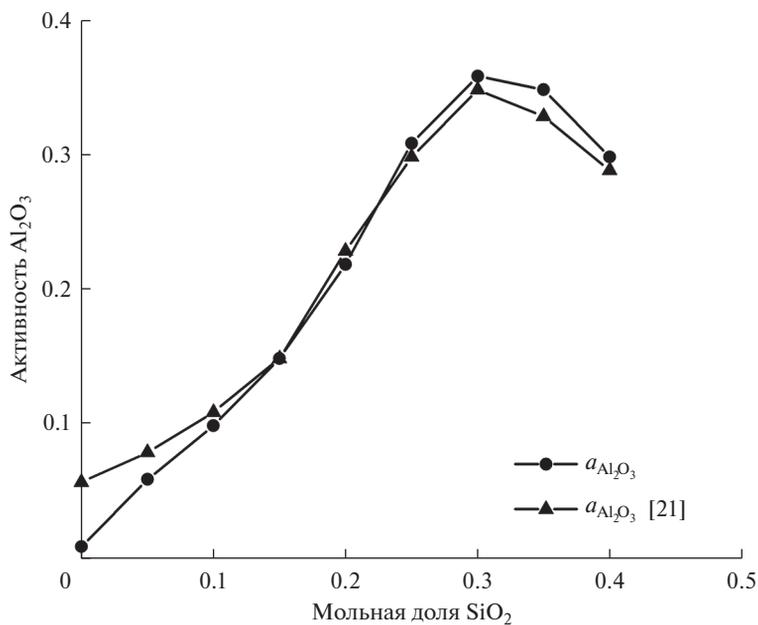


Рис. 4. Зависимость активности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от мольной доли SiO<sub>2</sub> в системе CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с отношением  $X_{CaO}/X_{Al_2O_3} = 1.04–1.08$  при 1600°C.

в прямом направлении. Катионы  $Al^{3+}$  обладают большими степенями свободы и отвечают за проявление основных свойств, тогда как присутствие алюминия в четверной координации вызывает развитие кислых свойств. Когда мольная доля оксида кремния увеличивается до 0.3, но еще не превосходит эту величину, содержание  $Al^{3+}$  возрастает, а содержание алюминия в четверной координации уменьшается, обеспечивая тем самым преобладание основных свойств. С увеличением мольной доли  $SiO_2$  свыше 0.3 алюминий получает больше возможностей формировать свои обособленные комплексы  $AlO_4^{5-}$ . Активность алюминия соответственно снижается из-за повышения его связанности с атомами кислорода и превалируют кислотные свойства  $Al_2O_3$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием представлений полимерной модели, учитывающей переменное координационное состояние алюминия, выполнен расчет активностей оксидов алюминия и кальция в системах  $CaO-Al_2O_3$  и  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ . Найденные данные по величинам активности удовлетворительно согласуются с известной литературной информацией. Полученные результаты подтверждают применимость описанной модели для оценки термодинамической активности оксидов алюминия и кальция.

Работа выполнена по государственному заданию для Института металлургии УрО РАН и Уральского федерального университета.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jak E., Degterov S., Hayes P.C., Pelton A.D. // *Fuel*. 1998. **77**. P. 77–84.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00137-3)
2. Kim W.-Y., Yang X., Yan L., Pelton A.D., Decterov S.A. // *Calphad*. 2011. **35**. P. 542–550.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.09.005>
3. Eriksson G., Wu P., Pelton A.D. // *Calphad*. 1993. **17**. P. 189–205.  
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90019-8)
4. Kang Y.-B., Pelton A.D., Lee H.-G. // *Calphad*. 2015. **51**. P. 346–347.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.012>
5. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the  $CaO-MgO-SiO_2$  system. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. **25**. P. 313–333.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.012>
6. Blander M., Pelton A.D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. **51**. P. 85–95.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90009-3)
7. Ватолин Н.А., Пастухов Э.А. Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980.
8. Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*. New-York: McGraw-Hill International book Co., 1980.
9. Сокольский В.Э., Казимиров В.П., Баталин Г.И. и др. Некоторые закономерности строения расплавов бинарных силикатных систем, составляющих основу сварочных шлаков // *Изв. вузов. Черная металлургия*. 1986. **3**. С. 4–9.
10. Takagi Y., Ohno H., Igarashi K., Toratani H., Nakamura T., Furukawa K., Mochinaga J., Izumitani T. // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1985. **26**. P. 451–461.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26.451>
11. Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A. Curve-fitting of Raman spectra of amorphous materials // *Am. Mineral.* 1982. **67**. P. 686–695.
12. Smart R.M., Glasser F.P. Silicate anion constitution of lead silicate glasses and crystals // *Phys. Chem. Glasses*. 1978. **19**. № 5. P. 95–102.
13. Wieker W., Hoebbel D., Götz J. Die anionenverteilung in silikatgläsern und ihre bedeutung für die glasbildung // *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-nat.wiss. Reihe*. 1979. **28**. P. 277–285.
14. Заломов Н.И., Бороненков В.Н., Шалимов М.П. Расчет ионного состава и активностей компонентов в расплавах  $CaO-Al_2O_3$  на основе полимерной теории // *Расплавы*. 1992. № 1. С. 49–55.
15. Zalomov N.I., Boronenkov V.N., Zinigrad M.I., Shanchurov S.M. // *Glass Phys. Chem.*, 2007. **33**. P. 455–458.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659607050033>

16. Новиков В.К. Развитие полимерной модели силикатных расплавов // *Расплавы*. 1987. № 6. С. 21–33.
17. Новиков В.К., Невидимов В.Н. Полимерная природа расплавленных шлаков. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006.
18. Истомин С.А., Пастухов Э.А., Денисов В.М. Физико-химические свойства оксидно-фторидных расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2009.
19. Невидимов В.Н. Расчет активности оксида алюминия в алюмосиликатных расплавах // В сб.: *Инновации в материаловедении и металлургии: материалы I международной интерактивной научно-практической конференции*. Екатеринбург. 2012. С. 200–203.
20. Новиков В.К., Невидимов В.Н., Топорищев Г.А. Сравнение моделей шлаковых расплавов на примере расчета активности оксидов в многокомпонентной алюмосиликатной системе // *Расплавы*. 1991. № 1. С. 3–9.
21. Koroušič V. Predicting oxide activities in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system by computer model // *Kov. Zlit. Tehnol.* 1993. 27. P. 313–318.
22. Некрасов И.В., Шешуков О.Ю., Егиазарьян Д.К., Михеенков М.А. О координации катионов алюминия в оксидных расплавах // В сб.: *Строение и свойства металлургических и шлаковых расплавов: труды XIV Российской конференции*. Екатеринбург: УрО РАН. 2015. С. 200.
23. Han S.-M., Park J.-G., Sohn I. // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2011. 357. P. 2868–2875. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.023>
24. Wallenberger F.T., Hicks R.J., Bierhals A.T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2004. 349. P. 377–387. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215>
25. Rajavaram R., Kim H., Park J., Lee C.-H., Cho W.-S., Lee J. // *Ceram. Int.* 2019. 45. P. 19409–19414. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.194>
26. Wang Z., Wen G., Liu Q., Huang S., Tang P., Yu L. // *J. of Non-Cryst. Solids*. 2020. 531. P. 119851. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119851>
27. Yu Z.-G., Leng H.-Y., Wang L.-J., Chou K.-C. // *Ceram. Int.* 2019. 45. P. 7180–7187. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.225>
28. Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. // *Russian Metallurgy*. 2016. № 7. P. 752–755. <https://doi.org/10.1134/S0036029516080140>
29. Zhilina E.M., Krasikov S.A. // *Russian Metallurgy*. 2017. № 6. P. 642–643. <https://doi.org/10.1134/S0036029517080146>
30. Атлас шлаков. Справочное издание. М.: Металлургия, 1985.
31. Полинг Л. Общая химия. М.: Мир, 1974.
32. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.

## ACTIVITY OF ALUMINUM AND CALCIUM OXIDES IN CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MELTS

V. N. Nevidimov<sup>1</sup>, Yu. M. Durina<sup>1</sup>, S. A. Krasikov<sup>2</sup>, E. M. Zhilina<sup>2</sup>, A. S. Bykov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

Calculations of the thermodynamic activity of aluminum and calcium oxides in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems have been performed using the representations of the polymer model of oxide melts, taking into account the variable functionality of the monomer. When carrying out calculations using the equations of the polymer theory, the polymerization constants were found in binary oxide systems “modifier oxide–complexing agent oxide”. The activity of aluminum oxide was considered as “effective”, which was determined taking into account the fraction of aluminum located in the tetrahedral cavities between the four oxygen ions and, accordingly, forming the AlO<sub>4</sub><sup>5–</sup> anions, and in the octahedral cavities between the six oxygen ions, which are present in the melt in the form of the Al<sup>3+</sup> cation, acting as a modifier. In the calculations of the activity of aluminum and calcium oxides in the CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, it was assumed that aluminum with a molar fraction X of calcium oxide less than 0.7 is present in quadruple coordination and exhibits acidic properties. At high CaO contents, aluminum exhibits both acidic and basic properties. In the CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags, agreement between the calculated and experimental values of the

activity of the components was achieved by varying the proportion of aluminum in the quaternary and sixfold coordination with respect to oxygen. It was found that the dependence of the activity of aluminum oxide on the molar fraction of silicon dioxide has an extreme character with a maximum at  $X_{\text{SiO}_2} = 0.3$ . The revealed tendency is explained by the fact that with an increase in the proportion of silicon dioxide to 0.3, the amount of  $\text{Al}^{3+}$ , which has large degrees of freedom and characterizes the manifestation of basic properties, increases, and the presence of aluminum in fourfold coordination decreases, which affects the manifestation of acidic properties. With an increase in the molar fraction of  $\text{SiO}_2$  to more than 0.3, aluminum becomes more able to form its own isolated complexes  $\text{AlO}_4^{5-}$  and, accordingly, the activity of aluminum decreases due to an increase in its bonding with oxygen atoms, and again the acidic properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prevail.

*Keywords:* polymer model, activity, oxide system, quaternary and sixfold coordination, monomer functionality, polymerization constant

## REFERENCES

1. Jak E., Degterov S., Hayes P.C., Pelton A.D. // *Fuel*. 1998. **77**. P. 77–84.  
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00137-3](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00137-3).
2. Kim W.-Y., Yang X., Yan L., Pelton A.D., Dechterov S.A. // *Calphad*. 2011. **35**. P. 542–550.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2011.09.005>.
3. Eriksson G., Wu P., Pelton A.D. // *Calphad*. 1993. **17**. P. 189–205.  
[https://doi.org/10.1016/0364-5916\(93\)90019-8](https://doi.org/10.1016/0364-5916(93)90019-8).
4. Kang Y.-B., Pelton A.D., Lee H.-G. // *Calphad*. 2015. **51**. P. 346–347.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2015.01.012>.
5. Jung I.-H., Dechterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the  $\text{CaO-MgO-SiO}_2$  system. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. **25**. P. 313–333.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.02.012>.
6. Blander M., Pelton A.D. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1987. **51**. P. 85–95.  
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(87\)90009-3](https://doi.org/10.1016/0016-7037(87)90009-3).
7. Vatolin N.A., Pastukhov E.A. Difraktsionnyye issledovaniya stroyeniya vysokotemperaturnykh rasplavov [Diffraction studies of the structure of high-temperature melts]. M.: Nauka, 1980. [In Russian].
8. Waseda Y. *The Structure of Non-Crystalline Materials: Liquids and Amorphous Solids*. New-York: McGraw-Hill International book Co., 1980.
9. Sokolsky V.E., Kazimirov V.P., Batalin G.I. Nekotoryye zakonomernosti stroyeniya rasplavov binarnykh silikatnykh sistem, sostavlyayushchikh osnovu svarochnykh shlakov [Some regularities in the structure of melts of binary silicate systems that form the basis of welding slag] // *Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1986. **3**. P. 4–9. [In Russian].
10. Takagi Y., Ohno H., Igarashi K., Toratani H., Nakamura T., Furukawa K., Mochinaga J., Izumitani T. // *Trans. Jpn. Inst. Met.* 1985. **26**. P. 451–461.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans1960.26.451>
11. Mysen B.O., Finger L.W., Virgo D., Seifert F.A. Curve-fitting of Raman spectra of amorphous materials // *Am. Mineral.* 1982. **67**. P. 686–695.
12. Smart R.M., Glasser F.P. Silicate anion constitution of lead silicate glasses and crystals // *Phys. Chem. Glasses*. 1978. **19**. № 5. P. 95–102.
13. Wieker W., Hoebbel D., Götz J. Die anionenverteilung in silikatgläsern und ihre bedeutung für die glasbildung // *Wiss. Z. Friedrich-Schiller-Univ. Jena, Math.-nat.wiss. Reihe*. 1979. **28**. P. 277–285.
14. Zalomov N.I., Boronenkov V.N., Shalimov M.P. [Calculation of the ionic composition and activities of components in  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  melts based on polymer theory] // *Rasplavy*. 1992. № 1. P. 49–55. [In Russian].
15. Zalomov N.I., Boronenkov V.N., Zinigrad M.I., Shanchurov S.M. // *Glass Phys. Chem.* 2007. **33**. P. 455–458.  
<https://doi.org/10.1134/S1087659607050033>.
16. Novikov V.K. Razvitiye polimernoy modeli silikatnykh rasplavov [Development of a polymer model of silicate melts] // *Rasplavy*. 1987. № 6. P. 21–33. [In Russian].
17. Novikov V.K., Nevdimov V.N. Polimernaya priroda rasplavlennykh shlakov [The polymeric nature of molten slags]. Yekaterinburg: GOU VPO UGTU–UPI, 2006. [In Russian].
18. Istomin S.A., Pastukhov E.A., Denisov V.M. Fiziko-khimicheskiye svoystva oksidno-ftoridnykh rasplavov [Physicochemical properties of oxide-fluoride melts]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2009. 2009. [In Russian].

19. Nevidimov V.N. Raschet aktivnosti oksida alyuminiya v alyumosilikatnykh rasplavakh [Calculation of the activity of aluminum oxide in aluminosilicate melts] // V sb.: Innovatsii v materialovedenii i metallurgii: materialy I mezhdunarodnoy interaktivnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii. Yekaterinburg. 2012. P. 200–203. [In Russian].
20. Novikov V.K., Nevidimov V.N., Toporishchev G.A. Sravneniye modeley shlakovykh rasplavov na primere rascheta aktivnosti oksidov v mnogokomponentnoy alyumosilikatnoy sisteme [Comparison of models of slag melts on the example of calculating the activity of oxides in a multicomponent aluminosilicate system] // Rasplavy. 1991. № 1. P. 3–9. [In Russian].
21. Koroušič B. Predicting oxide activities in CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> system by computer model // Kov. Zlit. Tehnol. 1993. 27. P. 313–318.
22. Nekrasov I.V., Sheshukov O.Yu., Egiazaryan D.K., Mikheenkova M.A. O koordinatsii kationov alyuminiya v oksidnykh rasplavakh [On the coordination of aluminum cations in oxide melts] // V sb.: Stroyeniye i svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov: trudy XIV Rossiyskoy konferentsii. Yekaterinburg: UrO RAN. 2015. P. 200. [In Russian].
23. Han S.-M., Park J.-G., Sohn I. // J. of Non-Cryst. Solids. 2011. 357. P. 2868–2875.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.03.023>.
24. Wallenberger F.T., Hicks R.J., Bierhals A.T. // J. of Non-Cryst. Solids. 2004. 349. P. 377–387.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.215>.
25. Rajavaram R., Kim H., Park J., Lee C.-H., Cho W.-S., Lee J. // Ceram. Int. 2019. 45. P. 19409–19414.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.06.194>.
26. Wang Z., Wen G., Liu Q., Huang S., Tang P., Yu L. // J. of Non-Cryst. Solids. 2020. 531. P. 119851.  
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119851>.
27. Yu Z.-G., Leng H.-Y., Wang L.-J., Chou K.-C. // Ceram. Int. 2019. 45. P. 7180–7187.  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.225>.
28. Zhilina E.M., Krasikov S.A., Agafonov S.N. // Russian Metallurgy. 2016. № 7. P. 752–755.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029516080140>.
29. Zhilina E.M., Krasikov S.A. // Russian Metallurgy. 2017. № 6. P. 642–643.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029517080146>.
30. Atlas shlakov [Atlas of slags]. Reference edition. M.: Metallurgy, 1985. [In Russian].
31. Pauling L. Obshchaya khimiya [General chemistry]. M.: Mir, 1974. [In Russian].
32. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.

УДК 541.135

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРИХЛОРИДА ДИСПРОЗИЯ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ NaCl–2CsCl НА ИНЕРТНОМ И АКТИВНОМ ЭЛЕКТРОДАХ**© 2021 г. А. В. Новоселова<sup>a, b, \*</sup>, В. В. Смоленский<sup>a, b</sup><sup>a</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия<sup>b</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: alena\_novoselova@list.ru

Поступила в редакцию 22.04.2021 г.

После доработки 23.05.2021 г.

Принята к публикации 18.06.2021 г.

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов Dy(III) на инертном молибденовом и активном галлиевом электродах в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl в интервале температур 843–973 К в инертной атмосфере. В опытах использовали безводный трихлорид диспрозия фирмы “Aldrich”, а хлориды натрия и цезия подвергали дополнительной очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Кроме этого, в экспериментальную ячейку помещали циркониевый геттер для поглощения следов кислорода и влаги, адсорбированных на внутренних стенках кварцевой пробирки. На циклической вольтамперограмме расплава NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub> в исследуемом “электрохимическом окне” на молибденовом электроде фиксируется один катодный пик тока, соответствующий выделению металлического диспрозия, и один анодный пик тока, связанный с его растворением. Следовательно, реакция восстановления ионов Dy(III) до металла протекает в одну стадию. Используя диагностические критерии установлено, что процесс восстановления протекает необратимо и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диффузии ионов [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Их температурная зависимость описывается уравнением  $\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02$  и подчиняется закону Аррениуса. Методом потенциометрии при нулевом токе определена зависимость условного стандартного потенциала пары Dy(III)/Dy от температуры. Она описывается линейным уравнением:  $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.827 \pm 0.005) + (6.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.003$  В. Определены изменение условной стандартной энергии Гиббса, энтальпии и энтропии реакции образования трихлорида диспрозия из элементов в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl. На циклической вольтамперограмме расплава NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>, полученной на галлиевом электроде, наблюдается процесс сплавообразования, который предшествует выделению металлического диспрозия на катоде. Методом потенциометрии при нулевом токе установлена зависимость условного стандартного потенциала сплава Dy–Ga от температуры. Полученная зависимость описывается линейным уравнением:  $E_{Dy(III)/Dy}^* = -(3.092 \pm 0.006) + (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005$  В. Рассчитаны коэффициенты активности твердого диспрозия в жидком галлии в зависимости от температуры.

*Ключевые слова:* трихлорид диспрозия, расплавленные соли, механизм катодного процесса, коэффициенты диффузии, термодинамика, сплавообразование

DOI: 10.31857/S0235010621050091

## ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные металлы высокой степени чистоты обладают рядом уникальных физических и химических свойств и представляют большой интерес для разных отраслей промышленности. Основные методы их получения – электролиз и металлотермия. Расплавленные соли являются хорошими реакционными средами для селективного растворения или осаждения чистых реагентов. Электрохимические и термодинамические характеристики, с одной стороны, являются необходимой предпосылкой создания теоретических основ электрохимических процессов получения, разделения и рафинирования редкоземельных металлов, их оптимизации и совершенствования. С другой стороны, служат фундаментом и критерием правильности представлений о механизмах взаимодействия металлов и их соединений с солевой средой [1].

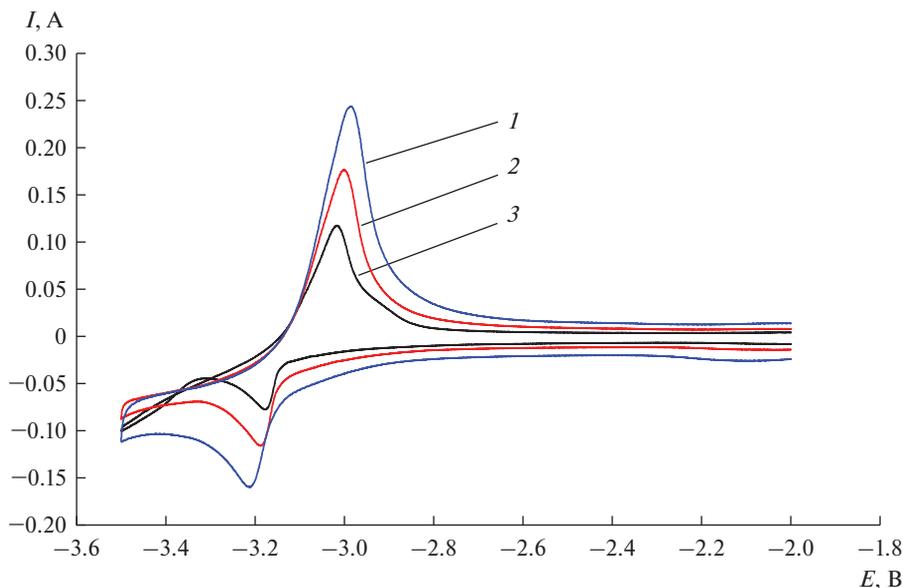
За последние годы открыта новая область использования расплавленных солей – их возможное применение для процессов пирохимической очистки основных компонентов ядерного топлива от продуктов деления. Концепция разделения и трансмутации в настоящее время рассматривается как одна из основных стратегий снижения токсичности ядерных отходов. Для достижения этой цели необходимо эффективное извлечение и многократная рециркуляция актинидов в современных специализированных реакторах. Пирохимические методы разделения обладают потенциальными преимуществами по сравнению с гидрометаллургическими процессами отделения актинидов от продуктов деления, содержащихся в облученном топливе [2–8].

В литературе имеются ограниченные сведения об электрохимическом поведении соединений диспрозия в расплавленных солях. Изучены электронные спектры поглощения самария(III), диспрозия(III), гольмия(III) и эрбия(III) в ряду от LiCl до CsCl [9]. Показано, что в расплавах происходит образование комплексных группировок  $[LnCl_6]^{3-}$ . Исследовано электрохимическое поведение ионов Dy(III) в хлоридных и фторидных расплавах на активных твердых электродах [10–12]. Установлено, что электродные процессы протекают с деполяризацией с образованием интерметаллических соединений разного состава. В работе [13] изучено электровосстановление ионов Dy(III) в расплаве эвтектики 3LiCl–2KCl на инертном W и активном Al электродах. На инертном электроде процесс протекает в две последовательные стадии, а на активном электроде – в одну стадию с деполяризацией. Исследован механизм катодного восстановления ионов Dy(III) до металла в эвтектическом расплаве 3LiCl–2KCl на инертном Mo и активном Ga электродах [14]. Сделан вывод об одностадийном процессе электрохимического восстановления. Рассчитаны параметры электродного процесса.

Целью работы является изучение электрохимических свойств ионов диспрозия(III) в расплавленной эвтектике NaCl–2CsCl и расчет термодинамических характеристик исследуемого процесса.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В опытах использовали безводный трихлорид диспрозия фирмы “Aldrich”, а хлориды натрия и цезия квалификации “х. ч.” подвергали дополнительной очистке от кислородсодержащих примесей методом направленной кристаллизации. Электрохимические исследования проводили в стандартной трехэлектродной кварцевой ячейке в тигле из стеклоглерида под атмосферой сухого аргона в интервале температур 843–973 К. В качестве рабочего электрода применяли молибденовую проволоку диаметром 1 мм, которую погружали в расплав на глубину 3–10 мм. Площадь поверхности катода определяли экспериментально после каждого опыта. В качестве катода также использовали электрод из жидкого галлия, который находился в кварцевом микротигле. Масса галлия составляла 2–4 г. Противоеlectродом служил стержень из стеклоглерида диаметром 3 мм. Измерения осуществляли относительно стандартного хлорного электрода сравнения [15]. Для анализа электрохимических процессов были использо-



**Рис. 1.** Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}-\text{DyCl}_3$ , полученные на  $\text{Mo}$  электроде ( $S = 0.16 \text{ cm}^2$ ) при разных скоростях сканирования, В/с: 1 – 0.5; 2 – 0.2; 3 – 0.075.  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 853 \text{ K}$ .

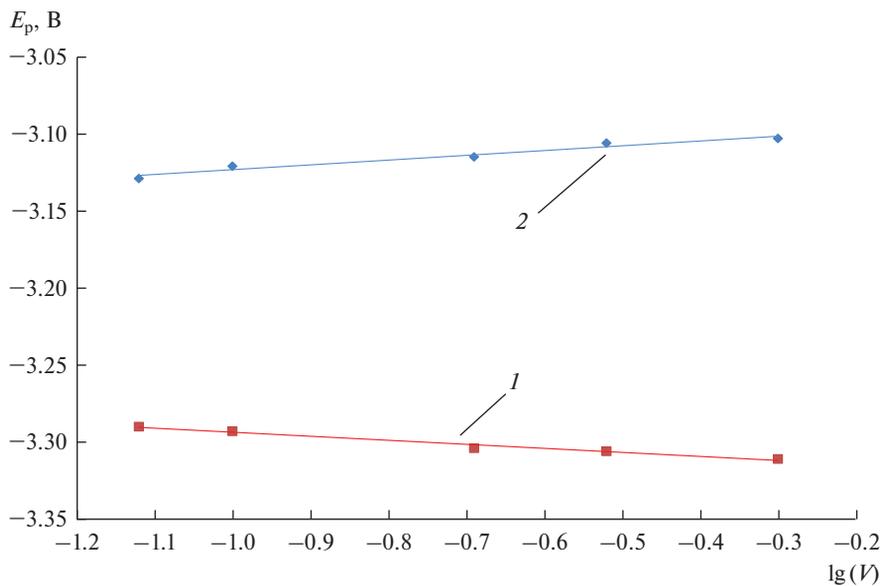
ваны следующие методы: циклическая вольтамперометрия и потенциометрия при нулевом токе. Измерения выполняли на потенциостате-гальваностате AUTOLAB PGSTAT302N с программным обеспечением (NOVA 1.11).

Образцы растворов проб, содержащие диспрозий, анализировали методом ICP-MS на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Perkin Elmer OPTIMA 4300 DV.

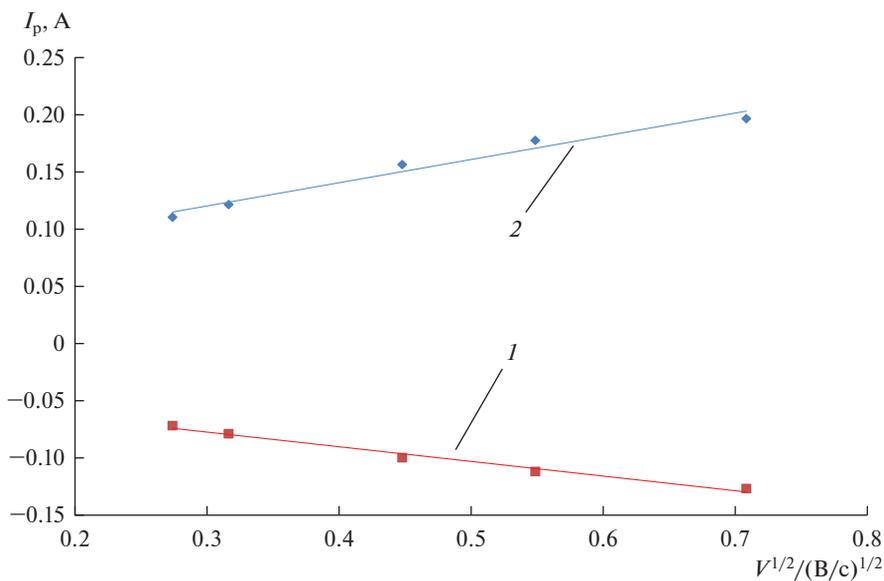
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}-\text{DyCl}_3$ , полученные на молибденовом инертном электроде при 853 K, представлены на рис. 1. В исследуемом “электрохимическом окне” фиксируется один катодный пик тока при потенциале  $-3.21 \pm 0.09 \text{ V}$  и соответствующий ему анодный пик тока при потенциале  $-3.01 \pm 0.09 \text{ V}$  относительно хлорного электрода сравнения. Анализ циклических вольтамперограмм показал, что потенциал пика восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла смещается в отрицательную сторону с увеличением скорости сканирования, в тоже время анодный процесс имеет обратную тенденцию, рис. 2. Установлено, что ток пика прямо пропорционален корню квадратному от скорости поляризации во всем исследуемом диапазоне потенциалов, рис. 3.

Расплавленные галогениды щелочных металлов и их растворы представляют собой ионные жидкости с дальнедействующим кулоновским взаимодействием частиц. Растворение многозарядных катионов в расплавленных хлоридных средах сопровождается образованием комплексных ионов различной конфигурации, например, тетраэдрической  $\text{MeCl}_4^{(4-n)-}$  или октаэдрической  $\text{MeCl}_6^{(6-n)-}$  [15]. Как было установлено в работе [9], ионы  $\text{Dy(III)}$  образуют в хлоридных расплавах комплексные ионы  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ .



**Рис. 2.** Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала в расплаве NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>. 1 – катодная зависимость; 2 – анодная зависимость.  $S(\text{Mo}) = 0.16 \text{ см}^2$ .  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 853 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Зависимость тока пика от корня квадратного скорости развертки потенциала в расплаве NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>. 1 – катодная зависимость; 2 – анодная зависимость.  $S(\text{Mo}) = 0.16 \text{ см}^2$ .  $m(\text{DyCl}_3) = 4.7 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 853 \text{ K}$ .

Согласно теории циклической вольтамперометрии процесс катодного восстановления ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$  до металла протекает необратимо, в одну стадию по реакции (1) и контролируется скоростью переноса заряда [16, 17].



Коэффициенты диффузии ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$  в расплавленной эвтектике  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  определяли методом циклической вольтамперометрии по уравнению (2) [17], действительного для необратимого процесса.

$$I_p = 0.496nFSC_0 \left( \frac{\alpha n F D v}{RT} \right), \quad (2)$$

где  $I_p$  – ток пика, А;  $S$  – площадь рабочего электрода,  $\text{см}^2$ ;  $C_0$  – концентрация ионов диспрозия,  $\text{моль}/\text{см}^3$ ;  $D$  – коэффициент диффузии,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $v$  – скорость сканирования,  $\text{В}/\text{с}$ ,  $\alpha$  – коэффициент переноса.

Влияние температуры на коэффициенты диффузии подчиняется закону Аррениуса и описывается следующим уравнением:

$$\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02. \quad (3)$$

Значения коэффициентов диффузии были использованы для расчета энергии активации процесса диффузии.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \pm \Delta, \quad (4)$$

где  $E_A$  – энергия активации процесса диффузии,  $\text{кДж}/\text{моль}$ ;  $D_0$  – предэкспоненциальный коэффициент,  $\text{см}^2/\text{с}$ ;  $\Delta$  – экспериментальная ошибка.

Рассчитанная величина энергии активации для процесса диффузии ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$  в расплавленной эвтектике  $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$  составляет  $-36.74$   $\text{кДж}/\text{моль}$ .

Определение условного стандартного потенциала пары  $\text{Dy(III)}/\text{Dy}$  при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, рис. 4 (2). Для этого инертный молибденовый катод поляризовали током 50 мА в течение 30–45 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. На полученных зависимостях четко фиксируется плато, которое соответствует квазиравновесному потенциалу  $\text{Dy(III)}/\text{Dy}$ . Для расчета условного стандартного потенциала применяли уравнение Нернста:

$$E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}} = E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^* + \frac{RT}{nF} \ln X_{\text{DyCl}_3}, \quad (5)$$

где

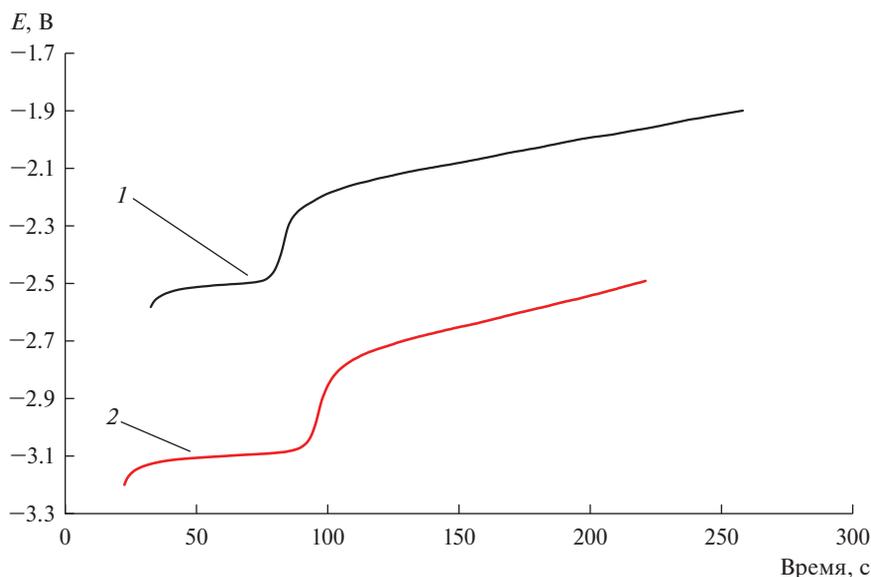
$$E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^* = E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \gamma_{\text{DyCl}_3}. \quad (6)$$

Экспериментальные значения удовлетворительно описываются линейным уравнением (7), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$E_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^* = -(3.827 \pm 0.005) + (6.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} T \pm 0.003 \text{ В}. \quad (7)$$

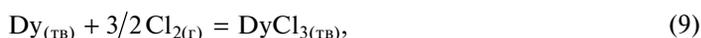
Изменение условной стандартной энергии Гиббса ( $\Delta G_{\text{DyCl}_3}^*$ ) определяли по следующему выражению (8):

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = nFE_{\text{Dy(III)}/\text{Dy}}^*. \quad (8)$$



**Рис. 4.** Зависимости потенциал–время, снятые после катодной поляризации Ga(1) и Mo(2) рабочего электрода в расплаве NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>.  $m(\text{DyCl}_3) = 5.3 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 845$  К. Ga(1) –  $I = 5$  мА;  $\tau = 110$  с; Mo(2) –  $I = 50$  мА;  $\tau = 30$ –45 с. 1 – квазиравновесный потенциал сплава Ga–Dy; 2 – квазиравновесный потенциал пары Dy(III)/Dy.

Поскольку известна зависимость условного стандартного потенциала ( $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^*$ ) от температуры, представляется возможным определить энтальпию ( $\Delta H_{\text{DyCl}_3}^*$ ) и энтропию ( $\Delta S_{\text{DyCl}_3}^*$ ) исследуемой реакции (9), которая описывается выражением (11):

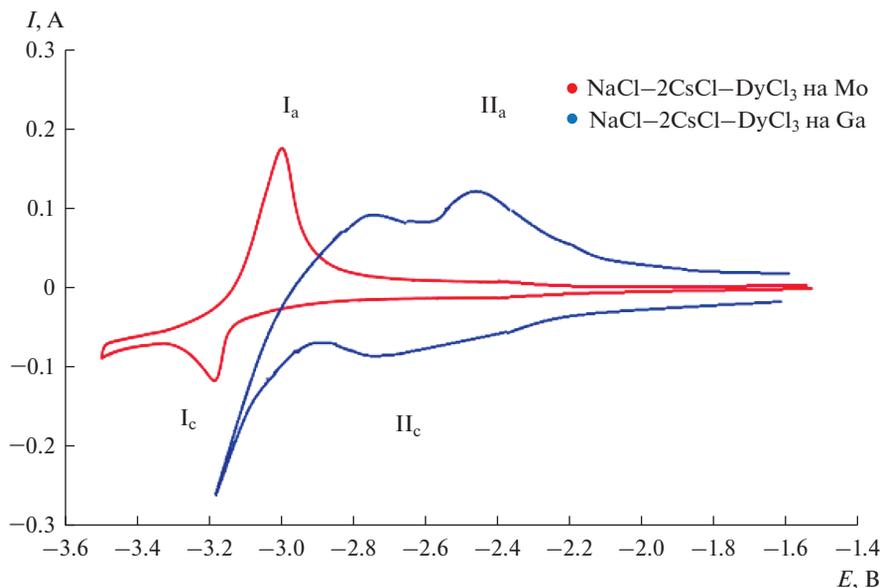


$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = \Delta H_{\text{DyCl}_3}^* - T \Delta S_{\text{DyCl}_3}^*, \quad (10)$$

$$\Delta G_{\text{DyCl}_3}^* = -1107.9 + 0.191 \cdot T \pm 0.9 \text{ кДж/моль}. \quad (11)$$

Циклические вольтамперограммы расплава NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub>, полученные на Mo (красная линия) и Ga (синяя линия) электродах при скорости сканирования 0.2 В/с представлены на рис. 5. Анализируя полученные результаты можно констатировать, что в случае использования активного галлиевого электрода процессу выделения металла предшествует процесс образования интерметаллического соединения Dy–Ga. Реакция сплавообразования протекает с деполяризацией, величина которой достигает 0.5–0.6 В, рис. 4.

Определение условного стандартного потенциала сплава Dy–Ga при разных температурах проводили методом потенциометрии при нулевом токе, рис. 4 (1). Для этого активный галлиевый электрод поляризовали током 5.0–10.0 мА в течение 60–240 с, а затем снимали зависимость потенциал–время. На полученных зависимостях четко фиксируется плато, которое соответствует квазиравновесному потенциалу сплава.



**Рис. 5.** Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{NaCl-2CsCl-DyCl}_3$ , полученные на Mo (красная линия) и Ga (синяя линия) электродах при скорости сканирования 0.2 В/с.  $m(\text{DyCl}_3) = 4.9 \cdot 10^{-2}$  моль/кг.  $T = 859$  К.

Экспериментальные данные, обработанные методом наименьших квадратов, удовлетворительно описываются линейным уравнением (12):

$$E_{\text{Dy-Ga}}^* = -(3.092 \pm 0.006) + (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} T \pm 0.005 \text{ В.} \quad (12)$$

Коэффициенты активности твердого диспрозия в жидком галлии рассчитывали по уравнению (13) [18]:

$$\lg \gamma_{\text{Dy-Ga}} = \frac{nF}{2.303RT} \left( E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* - E_{\text{Dy-Ga}}^{**} \right). \quad (13)$$

Экспериментальные значения описываются выражением (14), полученным с использованием метода наименьших квадратов с доверительным интервалом 0.95:

$$\lg \gamma_{\text{Dy(Ga)}} = 4.54 - \frac{11133}{T} \pm 0.14. \quad (14)$$

Низкие значения коэффициентов активности свидетельствуют о сильном взаимодействии диспрозия с жидким галлием.

## ВЫВОДЫ

Нестационарными и стационарными электрохимическими методами исследована реакция катодного восстановления ионов  $\text{Dy(III)}$  до металла в расплавленной эвтектике  $\text{NaCl-2CsCl}$  в интервале температур 843–973 К на инертном молибденовом и активном галлиевом электродах. Установлен механизм осаждения металлического диспрозия. Показано, что электродная реакция протекает в одну стадию, необратима и контролируется скоростью переноса заряда. Рассчитаны коэффициенты диф-

фузии ионов  $[\text{DyCl}_6]^{3-}$ . Их температурная зависимость описывается уравнением  $\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02$  и подчиняется закону Аррениуса. Рассчитаны основные термодинамические характеристики трихлорида диспрозия. Показано, что при использовании активного галлиевого электрода, наблюдается процесс сплавообразования, который предшествует выделению металлического диспрозия на катоде и протекает с деполаризацией. Методом потенциометрии при нулевом токе установлена зависимость условного стандартного потенциала сплава Dy–Ga от температуры. Получена температурная зависимость коэффициентов активности твердого диспрозия в жидком галлии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00743.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Барабошкин А.Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука, 1976.
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study. 2002.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “ $\text{UO}_2$  to  $\text{UO}_2$ ” “ $\text{MOX}$  to  $\text{PuO}_2$ ” and “ $\text{MOX}$  to  $\text{MOX}$ ”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
4. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // Расплавы. 2000. № 2. С. 59–65.
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. **31**. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmer D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // J. Alloys Compd. 1998. **271**–**273**. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // J. Sci. Technol. 2000. **37**. P. 75–83.
8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electro-separation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // J. Electrochem. Soc. 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // J. Alloys Compd. 2007. **441**. P. L10–L13.
10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in LiF–CaF<sub>2</sub> on Mo, Ni and Cu electrodes // J. Electroanal. Chem. 2010. **642**. P. 150–156.
11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl<sub>3</sub> // Electrochim. Acta. 2013. **106**. P. 293–300.
12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 87–95.
13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // Electrochim. Acta. 2005. **50**. P. 2047–2057.
14. Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical behavior of dysprosium in fused LiCl–KCl eutectic at solid inert Mo and liquid active Ga electrodes // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. 112510.
15. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
16. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир, 1974.
17. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.
18. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия, 1993.

## STUDY OF ELECTROCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF DYSPROSIUM TRICHLORIDE IN FUSED NaCl–2CsCl EUTECTIC ON INERT AND ACTIVE ELECTRODES

A. V. Novoselova<sup>1,2</sup>, V. V. Smolenski<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*The Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The cathodic reaction of the reduction of Dy(III) ions on inert molybdenum and active gallium electrodes in molten NaCl–2CsCl eutectic at the temperature range of 843–973 K in inert gas atmosphere by stationary and non-stationary electrochemical methods was studied. Anhydrous dysprosium trichloride from “Aldrich” company was used in experiments. Sodium and cesium chlorides were purified from oxygen-containing impurities by the method of directed crystallization before use. In addition, a zirconium getter was placed in the experimental cell to absorb traces of oxygen adsorbed on the inner walls of the quartz tube. One cathode current peak corresponding to the reduction of Dy(III) ions to metal and one anode peak associated with its dissolution are recorded on the cyclic voltammograms of NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub> molten salt solution in the studied “electrochemical window”. According to the theory of linear sweep voltammetry, the process of the cathodic reduction of Dy(III) ions to the metal at the inert electrode proceeds in one stage, is irreversibly and controlled by the charge transfer rate. The diffusion coefficient of [DyCl<sub>6</sub>]<sup>3-</sup> ions in molten NaCl–2CsCl eutectic obeys the Arrhenius’s law through the following equation:  $\lg D = -2.81 - \frac{1920}{T} \pm 0.02$ . The electrode potential of Dy(III)/Dy couple was determined at several temperatures by open-circuit potentiometry. Experimental values are described by the linear equation:  $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.827 \pm 0.005) + (6.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.003$  V. The apparent standard Gibbs energy change, enthalpy, and entropy of the reaction of the formation of dysprosium trichloride from the elements were determined. On the cyclic voltammogram of the NaCl–2CsCl–DyCl<sub>3</sub> molten solution, obtained on the active gallium electrode, the process of alloy formation was observed. This process proceeds of formation of metallic dysprosium at the cathode. The electrode potential of Dy–Ga alloy was determined at several temperatures by open-circuit potentiometry. Experimental values are described by the linear equation:  $E_{\text{Dy(III)/Dy}}^* = -(3.092 \pm 0.006) + (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \cdot T \pm 0.005$  V. The activity coefficients of solid Dy in liquid Ga as a function of the temperature were calculated.

*Keywords:* dysprosium trichloride, molten salts, mechanism of the cathode process, diffusion coefficients, thermodynamics, alloy formation

### REFERENCES

1. Baraboshkin A.N. Electrocrystallization of metals from molten salts [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka, 1976. [in Russian].
2. OCDE/NEA Report: Accelerator-driven systems (ADS) and Fast Reactors (FR) in Advanced Nuclear Fuel Cycles. A Comparative Study, 2002.
3. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S. Pyroelectrochemical reprocessing of irradiated fuel of fast reactors. VI. Generalization of experience on BOR-60 spent nuclear fuel reprocessing using approaches “UO<sub>2</sub> to UO<sub>2</sub>” “MOX to PuO<sub>2</sub>” and “MOX to MOX”, Global 2003, USA, New Orleans. 2003. P. 782–783.
4. Komarov V.E., Smolenski V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Outlook for using molten salts in radiochemical technologies] // Rasplavy. 2000. № 2. P. 59–65. [in Russian].
5. Laidler J.J., Battles J.E., Miller W.E., Ackerman J.P., Carls E.L. Development of pyroprocessing technology // Prog. Nucl. Energ. 1997. 31. P. 131–140.
6. Sakamura Y., Hijikata T., Kinoshita K., Inoue T., Storvick T.S., Krueger C.L., Roy J.J., Grimmitt D.L., Fusselman S.P., Gay R.L. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in

- LiCl–KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining // *J. Alloys Compd.* 1998. **271–273**. P. 592–596.
7. Kinoshita K., Kurata M., Inoue T. Estimation of material balance in pyrometallurgical partitioning process of transuranic elements from high-level liquid waste // *J. Sci. Technol.* 2000. **37**. P. 75–83.
  8. Serp J., Allibert M., Le Terrier A., Malmbeck R., Ougier M., Rebizant J., Glatz J.-P. Electroseparation of actinides from lanthanides on solid aluminum electrode in LiCl–KCl eutectic melts // *J. Electrochem. Soc.* 2005. **152**. № 3. P. C167–C172.
  9. Fujii T., Nagai T., Uehara A., Yamana H. Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride. III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides // *J. Alloys Compd.* 2007. **441**. P. L10–L13.
  10. Saïla A., Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Affoune A.M. Electrochemical behavior of dysprosium(III) in LiF–CaF<sub>2</sub> on Mo, Ni and Cu electrodes // *J. Electroanal. Chem.* 2010. **642**. P. 150–156.
  11. Kouji Ya., Kobayashi S., Nohira T., Hagiwara R. Electrochemical formation of Dy–Ni alloys in molten NaCl–KCl–DyCl<sub>3</sub> // *Electrochim. Acta.* 2013. **106**. P. 293–300.
  12. Su L.-L., Liu K., Liu Y.-L., Wang L., Yuan L.-Y., Wang L., Li Z.-J., Zhao X.-L., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta.* 2014. **147**. P. 87–95.
  13. Castrillejo Y., Bermejo M.R., Barrado A.I., Pardo R., Barrado E., Martínez A.M. Electrochemical behavior of dysprosium in the eutectic LiCl–KCl at W and Al electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 2047–2057.
  14. Novoselova A., Smolenski V., Volkovich V.A. Electrochemical behavior of dysprosium in fused LiCl–KCl eutectic at solid inert Mo and liquid active Ga electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 112510.
  15. Smirnov M.V. *Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh* [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka, 1973. [in Russian].
  16. Galus Z. *Teoreticheskie osnovy elektrokhimicheskogo analiza* [Theoretical bases of electrochemical analysis]. M.: Mir, 1974. [in Russian].
  17. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. N.-Y.: John Wiley & Sons, 1980.
  18. Lebedev V.A. *Izbitatel'nost' zhidkometallicheskiykh elektrodov v rasplavlennykh galogenidakh* [Selectivity of Liquid Metal Electrodes in Molten Halide]. Chelyabinsk: Metallurgiya, 1993. [in Russian].

УДК 544.35

## ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ KF–KCl–KI РАСПЛАВОВ

© 2021 г. А. О. Худорожкова<sup>а</sup>, М. В. Лаптев<sup>а</sup>, А. В. Исаков<sup>а, \*</sup>,  
А. А. Редькин<sup>а</sup>, Н. П. Кулик<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а</sup><sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: isakov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 14.05.2021 г.

После доработки 02.06.2021 г.

Принята к публикации 16.06.2021 г.

Поверхностное натяжение расплавленных солевых систем KF–KCl–KI при фиксированном отношении KF/KCl в зависимости от содержания KI были измерены с использованием метода отрыва платинового цилиндра. Измерения проводились в инертной атмосфере с использованием конструктивных материалов, устойчивых к исследуемым расплавам. Было выполнено измерение поверхностного натяжения расплавов (66KF–34KCl)–KI (мол. %) с молярным отношением KI к сумме фторида и хлорида калия от 0 до 100% в диапазоне температур 863–1083 К. Установлено, что добавки йодида калия в расплав KF–KCl приводят к уменьшению поверхностного натяжения. Температурные зависимости поверхностного натяжения расплавов были описаны при помощи линейных функций. Показано, что увеличение концентрации KI приводит к уменьшению коэффициента температурной зависимости поверхностного натяжения.

*Ключевые слова:* расплавы солей, поверхностное натяжение, фторид калия, хлорид калия, иодид калия

DOI: 10.31857/S0235010621050078

## ВВЕДЕНИЕ

Электровосстановление кремния в расплавах солей является перспективным способом получения кремниевых наноматериалов [1–7]. Электрорафинирование кремния в расплавах с целью получения кремния высокой чистоты обладает большими возможностями повышения энергоэффективности промышленных процессов получения кремния высокой чистоты для солнечной энергетики [8]. Выполнены исследования, направленные на синтез и ядерное легирование фосфором тонких пленок кремния [9, 10]. Показана стабильность кремниевых пленок при воздействии спектра тепловых нейтронов.

Перспективным расплавом для синтеза кремниевых наноматериалов является расплав KF–KCl–KI. Расплавы солей на основе KF–KCl–KI способны обеспечить низкотемпературный синтез кремниевых наноматериалов, и их свойства систематически исследуются. [10–12]. Помимо синтеза кремниевых материалов система KF–KCl–KI потенциально может быть применима в будущем и для других высокотемпературных технологий [13, 14].

Поверхностное натяжение является важным технологическим параметром для процессов электролиза расплавленных солей. Закономерности изменения поверхностного натяжения могут помочь объяснить взаимодействия между компонентами сложных расплавленных смесей [15, 16]. В связи с этим значительное количество исследований

**Таблица 1.** Результаты расчета  $\Delta G$  реакций при 723 К

№	Химическая реакция	$\Delta G$ , кДж/моль
1	$2K_2O + 2I_2 = 4KI + O_2\uparrow$	-702.350
2	$KIO_4 = KI + 2O_2\uparrow$	-105.730
3	$KIO_3 = KI + 1.5O_2\uparrow$	-16.111
4	$2I_2 + 5O_{2(g)} = 2I_2O_5$	110.249

было направлено на изучение поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов и их смесей [16].

В работе [16] доступны данные по поверхностному натяжению двойных систем KF–KCl, KF–KI, KCl–KI как функции температуры и состава. Отмечено, что поверхностное натяжение бинарных расплавленных смесей линейно уменьшается с повышением температуры, как и в случае индивидуальных солей. Установлено, что поверхностное натяжение в бинарных смесях отклоняется от аддитивных величин в сторону меньших значений. Отклонения растут по мере разницы в размерах, заменяемых друг на друга ионов. Замена катиона влияет на поверхностное натяжение сильнее, чем замена аниона.

Вместе с тем, доступных данных по закономерностям изменения поверхностного натяжения в расплавах KF–KCl–KI не обнаружено.

Данная работа посвящена исследованию поверхностного натяжения как функции температуры и состава в KF–KCl–KI расплавах солей.

Полученные данные будут использованы, чтобы разработать основы процессов получения тонких пленок кремния электровосстановлением из расплавов и смогут быть использованы что бы расширить представления о взаимодействии тройных систем галогенидов щелочных металлов с общим катионом.

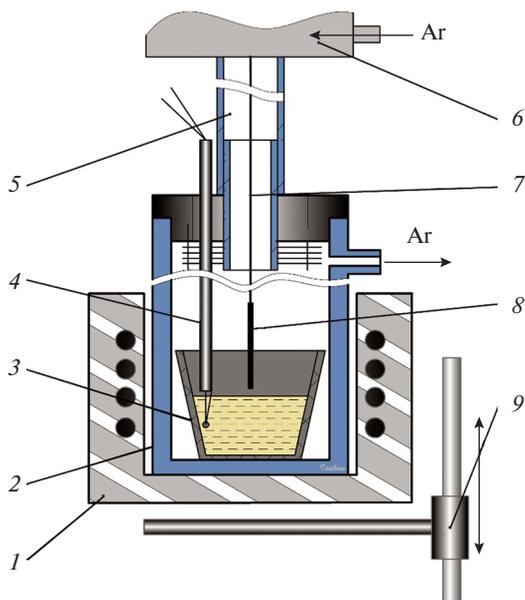
## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили в образцах KF–KCl–KI расплавов. Образцы расплавов для исследований предварительно готовили из индивидуальных солей по методике, описанной в работе [17]. Приготовление расплавов выполняли, используя соли: KF · HF (99.97 мас. %), KCl (99.9 мас. %, “Реакхим”), и KI (99.9 мас. %, “Химреактивснаб”).

Хлорид калия сушили под вакуумом в течение 4 часов в контейнере из стеклотуглерода. Далее соль плавил и выдерживали в течение часа при 1073 К, затем охлаждали. Йодид калия подвергали йодированию. При помощи йодирования KI очищали от кислородных примесей. Йодирование проводили нагреванием навески KI, смешанной с избытком кристаллического йода. Процесс вели при 723 К до испарения йода. При этом кислородные примеси удалялись согласно реакции, представленной в табл. 1 (№ 1).

При этом согласно реакциям 2 и 3 (табл. 1) при температуре йодирования кислородные примеси в виде йодатов являются неустойчивыми. Так же предварительные расчеты (табл. 1, реакция 4) показывают, что  $\Delta G$  реакции взаимодействия йода с кислородом положительна. По завершении процесса йодирования KI переплавляли и выдерживали при 1073 К в течение часа. Затем плав остужали до комнатной температуры и помещали для хранения в сухой бокс.

Подготовленный хлорид калия смешивали с калием фтористым кислотным в необходимом количестве и переплавляли на воздухе. Расплав KF–KCl выдерживали на воздухе в течение 3 ч. Фторид водорода удалялся из расплава вследствие термического разложения KF·HF. Далее KF–KCl расплав замораживали и направляли на приготовление расплавов. Образцы готовили сплавлением KF–KCl и KI.



**Рис. 1.** Схема установки для измерения поверхностного натяжения расплава методом отрыва платинового цилиндра: 1 – печь сопротивления; 2 – кварцевая реторта; 3 – стеклоуглеродный контейнер; 4 – термопара; 5 – шлюз; 6 – весы; 7 – подвес; 8 – платиновый цилиндр; 9 – подъемник.

## МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСПЛАВОВ

В работе использовали наиболее простой, часто применяемый и надежный метод измерения поверхностного натяжения расплавов, метод отрыва платинового цилиндра [18].

Схема ячейки для измерений поверхностного натяжения представлена на рис. 1.

Измерительная ячейка представляла собой кварцевую реторту, снабженную пробкой из вакуумной резины, которая была соединена с пространством электронных весов “Mettler AT20”. Платиновый груз подвешивали на платиновую проволоку, длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами. Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона 99.999% чистоты производства “Уралкриогаз”.

Пространство ячейки и весов вакуумировали, постепенно повышая температуру, которую задавали с помощью терморегулятора “Варта”. Для измерения температуры использовали платино/платино-родиевую термопару.

После установления в ячейке температуры примерно на 50 градусов выше точки плавления соли начинали фиксировать массу цилиндра, висящего над расплавом. Ее записывали через каждые 6 секунд с помощью компьютера. Медленно и осторожно с помощью микрометров опускали цилиндр до касания им расплава. Момент касания определяли по резкому увеличению массы в результате натекания мениска жидкости. Высоту уровня электролита фиксировали с помощью двух микрометров,  $h_0$ .

Медленно поднимали цилиндр, вместе с которым поднимался и жидкий мениск. Масса при этом увеличивалась до максимальной величины, а затем начинала уменьшаться в результате оттекания части жидкости. Фиксировали наибольшую массу и

**Таблица 2.** Температурные зависимости поверхностного натяжения системы (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %)

№	мол. %			$\rho = a - b \cdot T, \text{ г/см}^3$		Диапазон применимости, К
	KF	KCl	KI	$a$	$b \cdot 10^3$	
1*	66.6	33.40	0	241.55	87.69	973–1073
2*	60.0	30.00	10	223.79	83.20	973–1073
3*	46.6	23.40	30	188.23	78.82	958–1073
4*	33.3	16.70	50	171.82	71.40	863–1073
5*	16.7	8.30	75	153.48	64.54	928–1073
6*	13.3	6.70	80	150.59	63.70	913–1073
7*	6.66	3.44	90	144.99	61.87	958–1073
8*	–	–	100	131.90	57.20	963–1083

\* Номера соответствуют кривым на рис. 2.

высоту, при которой она достигалась. После отрыва цилиндра от поверхности жидкой фазы процедуру повторяли еще дважды для данной температуры и аналогичным образом проводили измерения при других температурах. Поверхностное натяжение было рассчитано по уравнению:

$$\sigma = g \cdot \Delta m / 2\pi r \cdot \cos\Theta, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\Delta m$  – масса мениска;  $r$  – радиус цилиндра;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\Theta$  – краевой угол смачивания.

Поскольку платина полностью смачивается галогенидными расплавами,  $\Theta = 0$ , и  $\cos\Theta = 1$ . Однако воспользоваться этой простой формулой можно только при первом соприкосновении образца с жидкой фазой. После отрыва от расплава на торце цилиндра остается капля жидкости, масса которой может меняться от нескольких единиц до десятков миллиграмм, поэтому расчет при повторном погружении цилиндра нужно производить по уравнению:

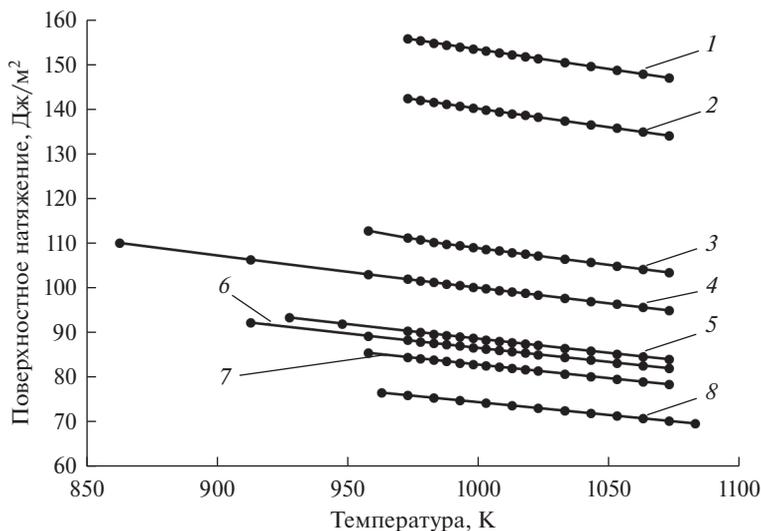
$$\sigma = (g/2\pi r) \cdot (\Delta m - \pi r^2 \rho \Delta h), \quad (2)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $\Delta m$  – максимальная масса мениска;  $r$  – радиус цилиндра;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho$  – плотность расплава;  $\Delta h$  – максимальная высота подъема мениска относительно начального уровня расплава в тигле.

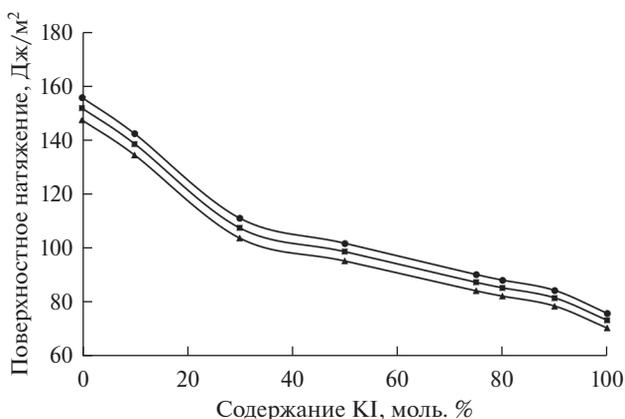
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение поверхностного натяжения проводили в расплавах KF–KCl–KI с мольным соотношением KF/KCl = 2. Поверхностное натяжение измерялось в интервале от 863 до 1083 К, для всех составов. Температурные и концентрационные зависимости поверхностного натяжения регистрировали при разных концентрациях KI. На рис. 2 представлена зависимость поверхностного натяжения расплава (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) от температуры с отношением KF/KCl равным 2.

Зависимости изменения поверхностного натяжения для расплавов (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) расплавов могут быть аппроксимированы линейными уравнениями в температурном диапазоне применимости:  $\sigma = a - b \cdot T$ . Коэффициенты температурных зависимостей  $a$  и  $b$  для системы (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) состава представлены в табл. 2.



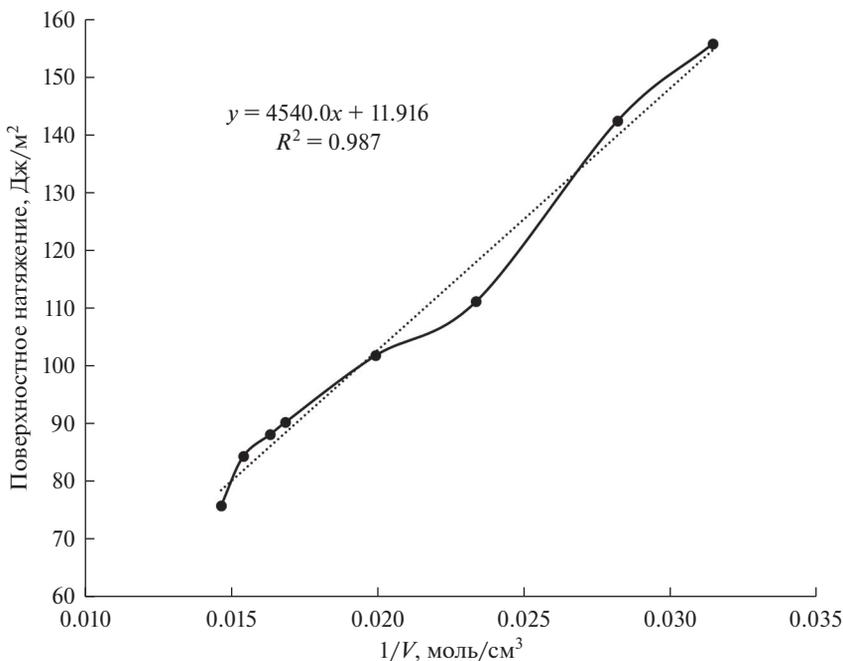
**Рис. 2.** Зависимость поверхностного натяжения расплавленных солевых систем (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) от температуры, при содержании KI, мол. %: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 30; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 80; 7 – 90; 8 – 100.



**Рис. 3.** Зависимости поверхностного натяжения (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) расплавов от содержания KI при температуре: ● – 978; ■ – 998; ▲ – 1073 К.

Показано, что добавки KI к расплаву (66.6KF–33.4KCl) (мол. %) с мольным соотношением KF/KCl равным 2 приводят к уменьшению поверхностного натяжения. Результаты демонстрируют, что наиболее значительно на поверхностное натяжение влияют добавки от 0 до 75 мол. % (кривые 1–5, рис. 2).

Изотермы поверхностного натяжения приведены на рис. 3. Наиболее значительное изменение поверхностного натяжения происходит при первых добавках иодида калия. Изменение поверхностного натяжения становится линейным, если рассмотреть это изменение в зависимости от обратного мольного объема (рис. 4).



**Рис. 4.** Зависимости поверхностного натяжения расплава (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) от обратного мольного объема при температуре 978 К.

## ВЫВОДЫ

Предложена усовершенствованная методика измерения поверхностного натяжения солевых расплавов методом отрыва платинового цилиндра. Измерено поверхностное натяжение расплавов (66.6KF–33.4KCl)–KI (мол. %) в зависимости от добавок KI (0–100 мол. %). Показано, что добавление KI приводит к уменьшению поверхностного натяжения расплавов. Установлено, что добавка KI в изотермических условиях понижает поверхностное натяжение расплавов системы KF–KCl не линейно, а пропорционально обратному мольному объему солевого расплава.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 19-33-90154.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kuznetsov S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsova S.A. // Russ. J. Electrochem. 2009. **45**. № 7. P. 742–748. <https://doi.org/10.1134/S1023193509070052>
2. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. // Tstevn. Met. 2017. **11**. P. 49–54. <https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.09>
3. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. // Adv. Funct. Mater. 2018. **28**. № 1. P. 1703551. <https://doi.org/10.1002/adfm.201703551>
4. Yang X., Ji L., Zou X., Lim T., Zhao J., Yu E.T., Bard A.J. // Angewandte Chemie. 2017. **56**. № 47. P. 15078–15082. <https://doi.org/10.1002/anie.201707635>
5. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–455.
6. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. // Nat. Commun. 2019. **10**. P. 5772. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13065-w>

7. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.  
<https://doi.org/10.1149/2.0441509jes>
8. Tseng M.-F., Ricci L., Tao M. Multi-potential electropurification of a reusable CaCl<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> eutectic salt for solar-grade Si electrorefining // *Separation and Purification Technology*. 2021. **274**. 119030.
9. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of Thin Silicon Films from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
10. Isakov A., Khvostov S., Kinev E., Laptev M., Khudorozhkova A., Grishenkova O., Rychkov V., Zaikov Yu. Neutron Transmutation Doping of Thin Silicon Films Electrodeposited from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 082515.
11. Khudorozhkova O.V., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080081>
12. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Red'kin A.A., Zaikov Yu.P. Density of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 918–924.
13. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // *J. of Molecular Liquids*. 2014. **200**. P. 120–121.
14. Nagashima A. Viscosity, Thermal Conductivity, and Surface Tension of High-Temperature Melts // *International Journal of Thermophysics*. 1990. **11**. № 2. P. 417–432.
15. Xiaoping Z., Shuchen S., Shuaidan L., Xiaoxiao H., Kuanhe L., Ganfeng T., Xiaowei H., Shaodong H. Surface tension of light rare earth fluoride molten salts electrolyte system // *Thermochimica Acta*. 2016. **636**. P. 42–47.
16. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // *Electrochimica Acta*. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563.
17. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
18. Bredbury B.T., Maddocks W.R. Surface tension measurements on binary phosphates // *J. Soc. Glas. Tech.* 1959. **43**. № 213. P. 325–336.

## SURFACE TENSION OF KF–KCl–KI MELTS

**A. O. Khudorozhkova<sup>1</sup>, M. V. Laptev<sup>1</sup>, A. V. Isakov<sup>1</sup>,  
A. A. Redkin<sup>1</sup>, N. P. Kulik<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The surface tension of the KF–KCl–KI molten salt systems at a fixed KF/KCl ratio as a function of KI content was measured using the platinum cylinder pull-off method. The measurements were carried out in inert atmosphere using construction materials resistant to melts under investigation. The surface tension of the melts (66KF–34KCl)–KI (mol %) was measured with a molar ratio of KI to the sum of potassium chloride and potassium fluoride from 0 to 100% in the temperature range 863–1083 K. The addition of potassium iodide into the KF–KCl melt leads to decrease in the surface tension. The temperature dependences of surface tension of melts were described using linear functions. The increase in the KI concentration leads to decrease in the temperature coefficient of surface tension.

*Keywords:* molten salts, surface tension, potassium fluoride, potassium chloride, potassium iodide

## REFERENCES

1. Kuznetsov S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsova S.A. // *Russ. J. Electrochem.* 2009. **45**. № 7. P. 742–748.  
<https://doi.org/10.1134/S1023193509070052>
2. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. // *Tstevn. Met.* 2017. **11**. P. 49–54.  
<https://doi.org/10.17580/tsm.2017.11.09>
3. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. // *Adv. Funct. Mater.* 2018. **28**. № 1. P. 1703551.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703551>

4. Yang X., Ji L., Zou X., Lim T., Zhao J., Yu E.T., Bard A.J. // *Angewandte Chemie*. 2017. **56**. № 47. P. 15078–15082.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201707635>
5. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [Electrodeposition of silicon from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P 441–455. [In Russian].
6. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. // *Nat. Commun*. 2019. **10**. P. 5772.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-019-13065-w>
7. Yasuda K., Maeda K., Nohira T., Hagiwara R., Homma T. // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. D95–D99.  
<https://doi.org/10.1149/2.0441509jes>
8. Tseng M.-F., Ricci L., Tao M. Multi-potential electropurification of a reusable CaCl<sub>2</sub>–CaF<sub>2</sub> eutectic salt for solar-grade Si electrorefining // *Separation and Purification Technology*. 2021. **274**. 119030.
9. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of Thin Silicon Films from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
10. Isakov A., Khvostov S., Kinev E., Laptev M., Khudorozhkova A., Grishenkova O., Rychkov V., Zaikov Yu. Neutron Transmutation Doping of Thin Silicon Films Electrodeposited from the KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> Melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 082515.
11. Khudorozhkova O.V., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/S0036029519080081>
12. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Red'kin A.A., Zaikov Yu.P. Density of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2020. № 8. P. 918–924.
13. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // *J. of Molecular Liquids*. 2014. **200**. P. 120–121.
14. Nagashima A. Viscosity, Thermal Conductivity, and Surface Tension of High-Temperature Melts // *International Journal of Thermophysics*. 1990. **11**. № 2. P. 417–432.
15. Xiaoping Z., Shuchen S., Shuidan L., Xiaoxiao H., Kuanhe L., Ganfeng T., Xiaowei H., Shaodong H. Surface tension of light rare earth fluoride molten salts electrolyte system // *Thermochimica Acta*. 2016. **636**. P. 42–47.
16. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // *Electrochimica Acta*. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563.
17. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Red'kin A.A., Zaikov Y.P. Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts // *Russian Metallurgy*. 2019. № 8. P. 830–834.  
<https://doi.org/10.1134/s0036029519080081>
18. Bredbury B.T., Maddocks W.R. Surface tension measurements on binary phosphates // *J. Soc. Glas. Tech.* 1959. **43**. № 213. P. 325–336.

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

## ЛЕТУЧЕСТИ КОМПОНЕНТОВ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ $UCl_4-KCl$ И $UCl_4-NaCl$

© 2021 г. А. Б. Салюлев<sup>а</sup>, \*, В. Я. Кудяков<sup>а</sup>, Н. И. Москаленко<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 24.05.2021 г.

После доработки 30.05.2021 г.

Принята к публикации 20.06.2021 г.

Измерены методом потока летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4-KCl$  и  $UCl_4-NaCl$ , содержащих 2, 5, 12, 25, 33 и 50 мол. %  $UCl_4$ , в диапазоне температур 880–1300 К. Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в паровой фазе двойных соединений наиболее вероятного состава  $NaUCl_5$  и  $KUCl_5$ , вносящих существенный вклад в общее давление паров. Найдено, что исследованные расплавленные смеси имеют значительные отрицательные отклонения от идеального поведения, в сторону меньших летучестей тетрахлорида урана.

*Ключевые слова:* испарение, летучесть, давление паров, расплавленные соли,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $UCl_4$

DOI: 10.31857/S0235010621050121

### ВВЕДЕНИЕ

Растворы хлоридов урана в расплавленных хлоридах щелочных металлов могут быть использованы для получения и рафинирования металлического урана и его сплавов электролизом, а также в процессах регенерации отработавшего ядерного топлива. Летучесть является одним из важных параметров, определяющих течение этих высокотемпературных процессов и характеризующих переход того или иного компонента расплавленных смесей в паровую фазу в виде всех присущих ему газообразных соединений (например,  $UCl_4$ ,  $NaUCl_5$ ,  $KUCl_5$  в случае тетрахлорида урана).

Ранее нами была измерена летучесть компонентов расплавленных смесей  $UCl_4-CsCl$  и  $UCl_4-LiCl$  [1], а также  $UCl_4-(NaCl-KCl, 1:1)$  [2]. Представляло интерес продолжить аналогичные исследования для растворов тетрахлорида урана в расплавах других хлоридов щелочных металлов с целью выявления общих закономерностей, тем более что в литературе данных по летучести компонентов этих солевых систем нет.

В настоящем сообщении приведены результаты экспериментальных исследований летучести компонентов и химического состава паров для расплавленных смесей  $UCl_4-KCl$  и  $UCl_4-NaCl$  в широких интервалах температур и концентраций.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали хлориды натрия и калия марки “х. ч.”, тщательно осушенные [2]. Безводный тетрахлорид урана синтезировали хлорированием двуокиси урана тетрахлоридом углерода марки “ос. ч.” с последующей многократной дистилляцией полученного продукта [2–5]. Синтезированный таким путем хлорид урана представ-

лял собой кристаллическую массу оливково-зеленого цвета, в которой атомное отношение Cl/U составляло 3.95. Соли, взятые в требуемых соотношениях, сплавляли в кварцевых пробирках в инертной атмосфере. Загрузку индивидуальных хлоридов и их плавов заданного состава в кварцевые приборы проводили в сухом боксе с  $P_2O_5$  в атмосфере азота. Подробнее методика подготовки солей была описана ранее [2].

Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4-KCl$  и  $UCl_4-NaCl$  определяли классическим методом переноса [6] с помощью кварцевого измерительного прибора по отработанной нами ранее методике [1, 2, 7, 8]. Измерения проводили в условиях, обеспечивающих термодинамическое равновесие между расплавленной солевой и паровой фазами, сведя к минимуму (не более 0.3–0.5%) вклад диффузионной составляющей в общий перенос паров из испарителя в конденсатор прибора [2, 6–9].

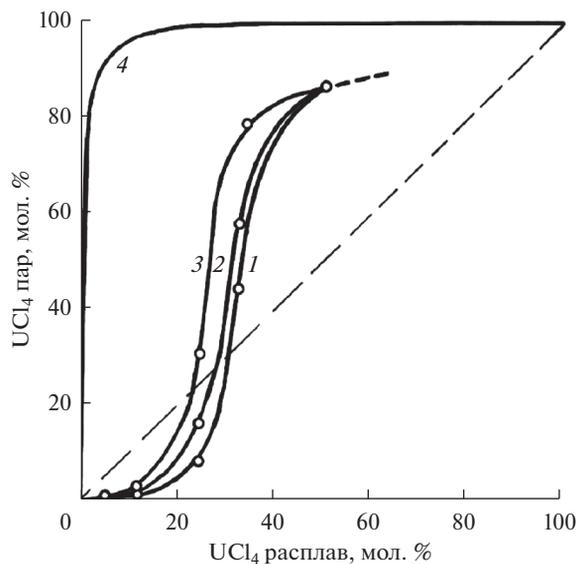
Для опытов брали достаточно большие навески плавов солей (по 20–40 г). В качестве газа-носителя использовали гелий марки “ос. ч.” дополнительно очищенный от следов кислорода и влаги. Скорость газового потока была в пределах  $2.5 \cdot 10^{-7}$ – $7 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>/с. Количество пропущенного газа-носителя определяли по объему вытесненной воды из газосборника. Ячейки с солями нагревали в электропечи сопротивления, снабженной массивным металлическим блоком. Температуру расплава, фиксируемую Pt/Pt–Rh термопарой, поддерживали постоянной при заданных значениях в пределах  $\pm 1$  К. Детальное описание конструкции измерительной ячейки и методики проведения опытов дано в работах [1, 2, 7–9].

Конденсирующиеся пары солей накапливались в съемных кварцевых конденсаторах, которые взвешивали до и после опыта на аналитических весах АДВ-200М. Собранный конденсат паров смывали бидистиллированной водой и анализировали на содержание урана, натрия и калия. Уран находили весовым или фотоколориметрическим методом с арсеназо III в зависимости от количества возгонов и концентрации в них тетрахлорида, щелочной металл – по атомно-абсорбционным спектрам на спектрофотометре фирмы Perkin-Elmer, США. Ошибки определения урана и щелочных металлов, в зависимости от их содержания в конденсатах паров и применявшегося метода анализа, составляли от 2 до 10%.

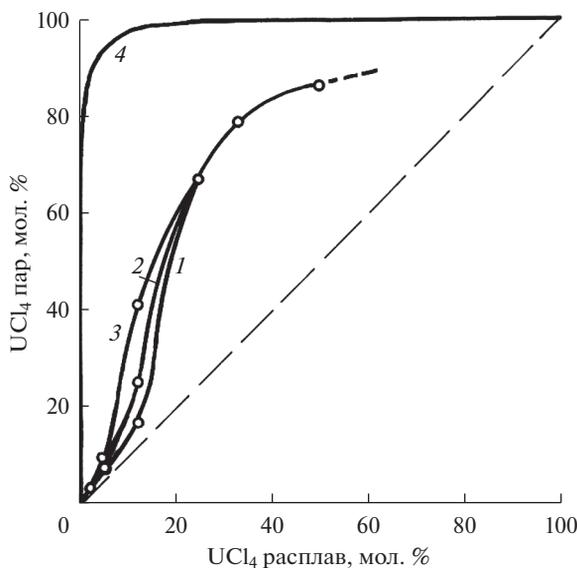
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что концентрация тетрахлорида урана в насыщенных парах рассматриваемых расплавленных бинарных смесей возрастает с температурой для большинства исследованных составов жидкой фазы. Только у наиболее концентрированных из них – с 50 мол. %  $UCl_4$  для расплава  $UCl_4-KCl$  (рис. 1) и с 25, 33, 50 мол. %  $UCl_4$  для расплавов  $UCl_4-NaCl$  (рис. 2) состав паров остается практически постоянным.

На рис. 1, 2 можно проследить также изменение состава паровой фазы с составом солевых расплавов при 973, 1073 и 1173 К. Здесь же приведены изотермы для 1073 К (кривые 4), построенные в предположении идеального поведения соответствующих бинарных расплавленных смесей с учетом литературных данных по давлению насыщенных паров над чистыми жидкими NaCl, KCl [10, 11] и  $UCl_4$  [4, 12]. Видно, что смеси  $UCl_4-KCl$  и  $UCl_4-NaCl$  значительно (причем тем в большей степени, чем ниже температура) отклоняются от идеального поведения в сторону меньших летучестей компонентов, очевидно, из-за комплексообразования в расплавах. В результате – равновесная паровая фаза над солевыми смесями  $UCl_4-KCl$ , содержащими не более 23 или 31 мол. %  $UCl_4$  для температур 1173 и 973 К соответственно, становится даже беднее по тетрахлориду урана, чем жидкая (рис. 1). Эти расплавы при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться легколетучим компонентом – тетрахлоридом урана, что следует учитывать при практическом использовании. У более же кон-



**Рис. 1.** Изменение концентрации  $UCl_4$  в насыщенных парах в зависимости от состава расплавленных смесей  $UCl_4-KCl$  при 973 (1), 1073 (2) и 1173 К (3); для идеального поведения смесей при 1073 К (4).



**Рис. 2.** Изменение концентрации  $UCl_4$  в насыщенных парах в зависимости от состава расплавленных смесей  $UCl_4-NaCl$  при 973 (1), 1073 (2) и 1173 К (3); для идеального поведения смесей при 1073 К (4).

центрированных растворов в этой системе и у всех растворов в системе  $UCl_4-NaCl$  (рис. 2) жидкая фаза, как и следовало ожидать, будет обедняться, а паровая обогащается  $UCl_4$  по сравнению с расплавом. При неизменной температуре концентрация  $UCl_4$  в газовой фазе возрастает при увеличении его концентрации в расплаве.

**Таблица 1.** Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов расплавленных смесей  $UCl_4$ – $KCl$  разных концентраций

[ $UCl_4$ ], мол. %	$T$ , К	$n^*$	$\lg f^{**} = A - B/T \pm \Delta$ , Па					
			$UCl_4$			$KCl$		
			$A$	$B$	$\Delta$	$A$	$B$	$\Delta$
2.1	1070–1300	16	10.0	11600	0.02	10.3	8900	0.02
5.3	1050–1280	11	10.7	11600	0.03	10.1	8600	0.02
12.0	1001–1190	11	11.0	11500	0.02	11.0	9700	0.04
25.0	972–1180	12	11.7	11400	0.02	8.5	7300	0.02
33.0	912–1130	11	12.1	10900	0.01	9.7	8600	0.01
50.0	877–1115	13	12.0	8800	0.02	11.2	8800	0.03

\* Количество экспериментальных точек.

\*\* По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией  $UCl_4$  тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ( $P_{KUCl_5} > P_{UCl_4}$ ), а хлорид калия – в виде мономеров ( $P_{KCl} > P_{K_2Cl_2} > P_{KUCl_5}$ ). У расплавов с высокой концентрацией  $UCl_4$  вклад различных молекулярных форм в летучесть компонентов расплава значительно изменяется ( $P_{UCl_4} > P_{KUCl_5}$ ;  $P_{KUCl_5} > P_{KCl} > P_{K_2Cl_2}$ ).

**Таблица 2.** Коэффициенты уравнений температурной зависимости летучестей компонентов расплавленных смесей  $UCl_4$ – $NaCl$  разных концентраций

[ $UCl_4$ ], мол. %	$T$ , К	$n^*$	$\lg f^{**} = A - B/T \pm \Delta$ , Па					
			$UCl_4$			$NaCl$		
			$A$	$B$	$\Delta$	$A$	$B$	$\Delta$
2.0	1075–1220	11	8.3	8400	0.02	10.8	9600	0.02
5.0	1020–1180	12	8.5	8200	0.03	10.6	9400	0.03
12.0	1020–1180	14	9.0	8200	0.01	12.3	11200	0.01
25.0	923–1185	15	9.9	8300	0.02	10.0	8700	0.04
33.0	880–1080	13	10.4	8100	0.03	9.8	8100	0.01
50.0	934–1170	12	10.7	7400	0.01	9.9	7400	0.02

\* Количество экспериментальных точек.

\*\* По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией  $UCl_4$  тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ( $P_{NaUCl_5} > P_{UCl_4}$ ), а хлорид натрия – в виде мономеров ( $P_{NaCl} > P_{Na_2Cl_2} > P_{NaUCl_5}$ ). У расплавов с высокой концентрацией  $UCl_4$  вклад различных молекулярных форм в летучесть компонентов расплава значительно изменяется ( $P_{UCl_4} > P_{NaUCl_5}$ ;  $P_{NaUCl_5} > P_{NaCl} > P_{Na_2Cl_2}$ ).

Экспериментальные данные по количеству и элементному составу возгонов, отбираемых в условиях равновесия жидкой и паровой фаз в расчете на определенный объем газа-носителя, дают возможность рассчитать как и ранее [2, 7–9] по известным соотношениям [6] летучесть компонентов расплавленных смесей в предположении, что из расплава в паровую фазу они переходят только в виде мономерных молекул ( $UCl_4$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ). Найденные таким способом летучести компонентов меняются с температурой согласно эмпирическим уравнениям вида  $\lg f = A - B/T$ . Значения постоянных  $A$  и  $B$ , определенных из экспериментальных данных методом наименьших квадратов, приведены в табл. 1 и 2. Там же указан среднеквадратичный разброс экспериментальных точек,  $\Delta$ .

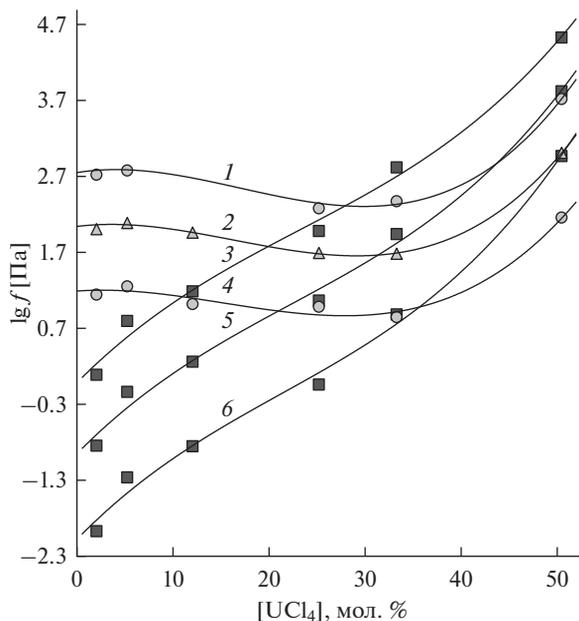


Рис. 3. Изотермы летучести компонентов расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{-KCl}$ : 1, 2, 4 –  $\text{UCl}_4$ , 3, 5, 6 –  $\text{KCl}$ ; 1, 3 – 1173 К, 2, 5 – 1073 К, 4, 6 – 973 К.

Известно, что в парах реальных солевых систем могут присутствовать, наряду с мономерными ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{UCl}_4$ ), димерные ( $\text{K}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ ), в незначительных количествах полимерные ( $\text{K}_3\text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_4\text{Cl}_4$  и т.п.) молекулы хлоридов щелочных металлов, а также комплексные соединения (например,  $\text{KUCl}_5$ ,  $\text{NaUCl}_5$ ) [4–6, 10–16]. Тем не менее рассчитанные нами летучести компонентов очень нужны на практике для количественной оценки суммарного перехода того или иного вещества или относительного перехода (летучиваемости) различных веществ из расплавленных смесей в паровую фазу вне зависимости от молекулярных форм, в виде которых компоненты расплавов испаряются.

Летучести  $\text{UCl}_4$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  увеличиваются с ростом температуры (рис. 3, 4). У тетрахлорида урана летучесть возрастает с повышением его содержания в расплавах обеих бинарных систем и при концентрациях свыше 27–35 (рис. 3) или 16–22 мол. %  $\text{UCl}_4$  (рис. 4) становится выше летучести хлоридов калия или натрия, соответственно. Можно было ожидать, что так же как для  $\text{UCl}_4$ , летучесть  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  с понижением их содержания в расплавах должна была бы уменьшаться. В действительности же (рис. 3, 4) она при этом сначала почти не меняется (или очень слабо уменьшается), а затем начинает возрастать, достигая максимальных величин у расплавленных смесей с минимальной концентрацией хлоридов щелочных металлов (50 мол. %), где она превышает летучесть над расплавами индивидуальных  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ . Аналогичная картина концентрационных зависимостей летучестей хлоридов щелочных металлов была обнаружена нами ранее для расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{-CsCl}$ ,  $\text{UCl}_4\text{-LiCl}$  и  $\text{UCl}_4\text{-(NaCl-KCl, 1 : 1)}$  [1, 2] и для родственных им расплавов  $\text{ThCl}_4\text{-MCl}$  ( $\text{M} = \text{Cs, Rb, K, Na, Li}$ ) [17]. Аномальный концентрационный ход изменения  $f_{\text{MCl}}$  однозначно свидетельствует о том, что, также как в упомянутых выше случаях, из расплавленных смесей с тетрахлоридом

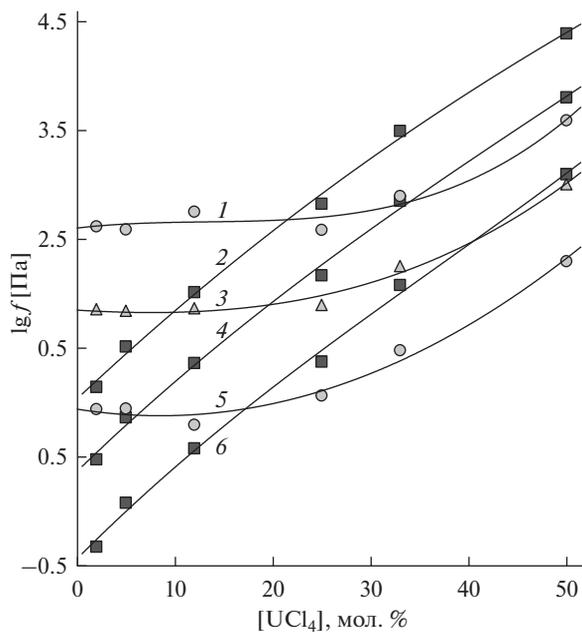


Рис. 4. Изотермы летучестей компонентов расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ : 1, 3, 5 –  $\text{UCl}_4$ , 2, 4, 6 –  $\text{NaCl}$ ; 1, 2 – 1173 К, 3, 4 – 1073 К, 5, 6 – 973 К.

урана хлориды калия и натрия испаряются не только в виде мономеров и димеров  $\text{MCl}$  и  $\text{M}_2\text{Cl}_2$ , но и в составе их двойных соединений с более летучим  $\text{UCl}_4$ . Из последних, согласно литературным сведениям [14] и результатам наших исследований [1], преобладают комплексы типа  $\text{MUCl}_5$ , подобные  $\text{MThCl}_5$  [17]. Таким образом:

$$f_{\text{MCl}} = P_{\text{MCl}} + 2P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MUCl}_5}, \quad (1)$$

$$f_{\text{MUCl}_5} = P_{\text{MUCl}_5} + P_{\text{UCl}_4}, \quad (2)$$

где  $f$  – летучесть, а  $P$  – парциальное давление соответствующих компонента или молекулярных форм частиц пара.

Вклад газообразных комплексов  $\text{KUCl}_5$  и  $\text{NaUCl}_5$  в летучесть хлоридов натрия и калия ( $f_{\text{MCl}}$ ) становится наибольшим у расплавленных смесей с максимальной концентрацией тетрахлорида урана. Судя по ходу изотерм  $f_{\text{MCl}}$  на рис. 3 и 4 долевой вклад этих комплексов выше у расплавов  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ , поскольку становится заметным, начиная с более низких концентраций тетрахлорида в расплавленных смесях по сравнению с  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ .

Летучесть тетрахлорида урана из расплавленных смесей  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$  и  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$  уменьшается в 20–110 раз при понижении температуры от 1173 до 973 К (табл. 3). Значительно в большей степени летучесть  $\text{UCl}_4$  убывает при понижении его концентрации в расплавах с 50 до 2 мол. %. Так, например, она уменьшается приблизительно в 1800 и в 2700 раз в системе  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$  при 1173 и 973 К; в 24000 и в 90000 раз в системе  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$  при тех же температурах, а в расплавах  $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$  – еще выше (на 3–4 порядка) [1]. При одинаковых температурах летучесть  $\text{UCl}_4$  понижается в 10–40 раз при переходе от смесей  $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$  к смесям  $\text{UCl}_4\text{--KCl}$  (разбавленные растворы, табл. 3) и

**Таблица 3.** Летучесть тетрахлорида урана (в Па) из расплавленных смесей  $UCl_4-KCl$  и  $UCl_4-NaCl$

T, K	Летучесть * $UCl_4$ (Па) при его концентрации в расплаве, мол. %					
	2.0	12.0	50.0	2.0	12.0	50.0
	$UCl_4-KCl$			$UCl_4-NaCl$		
973	$1.00 \cdot 10^{-2}$	$1.52 \cdot 10^{-1}$	$9.03 \cdot 10^2$	$4.64 \cdot 10^{-1}$	3.74	$1.24 \cdot 10^3$
1073	$1.44 \cdot 10^{-1}$	1.92	$6.29 \cdot 10^3$	2.96	$2.28 \cdot 10^1$	$6.36 \cdot 10^3$
1173	1.30	$1.57 \cdot 10^1$	$3.15 \cdot 10^4$	$1.38 \cdot 10^1$	$1.02 \cdot 10^2$	$2.46 \cdot 10^4$

\* По нашим оценкам из расплавов с низкой концентрацией  $UCl_4$  тетрахлорид испаряется преимущественно в составе комплексных молекул ( $P_{NaUCl_5} > P_{UCl_4}$ ;  $P_{KUCl_5} > P_{UCl_4}$ ), а из высококонцентрированных – в составе простых молекул ( $P_{UCl_4} > P_{NaUCl_5}$ ;  $P_{UCl_4} > P_{KUCl_5}$ ).

на 1–3 порядка при переходе от смесей  $UCl_4-LiCl$  к смесям  $UCl_4-CsCl$  [1]. Наибольшие изменения в летучести тетрахлорида урана для рассматриваемых переходов фиксируются при минимальных температурах и концентрациях  $UCl_4$  в расплавах, а также для его расплавленных смесей с наиболее крупными щелочными катионами ( $K^+$ ,  $Cs^+$ ).

Резкое понижение летучести тетрахлорида урана при замене соли-растворителя и при понижении его концентрации в исследованных нами расплавленных смесях происходит, очевидно, в результате комплексообразования (образования анионов  $UCl_7^{3-}$  и  $UCl_6^{2-}$  в разбавленных растворах, полимерных  $U_2Cl_{10}^{2-}$  и  $U_3Cl_{14}^{2-}$  – в концентрированных [18]). Подробнее об этом сообщалось ранее [2].

Прочность комплексных анионов, образуемых четырехвалентным ураном, должна возрастать при понижении контрполяризирующего воздействия более крупного щелочного катиона ( $K^+$  вместо  $Na^+$ ) на анионы хлора, входящие состав хлорокомплексных группировок. Это должно приводить к понижению летучести  $UCl_4$ , наиболее значительному – в области с наиболее сильным комплексообразованием  $UCl_4$  – в его разбавленных растворах (с 2–5 мол. %) в расплавленных смесях [2, 19], что и наблюдается экспериментально (табл. 3).

Летучесть тетрахлорида урана для таких разбавленных растворов, найденная в настоящей и наших предыдущих работах [1, 2], показана на рис. 5 при температурах 1173, 1073 и 973 К в зависимости от обратных величин эффективных ионных радиусов щелочных металлов по Шеннону [20]. Также как для термодинамических функций галогенидов различных поливалентных металлов [17, 19, 21, 22] наблюдается практически линейное изменение  $\lg f_{UCl_4}$  от  $1/r_{M^+}$ , что дает возможность оценивать летучесть тетрахлорида урана и из других его расплавленных смесей с хлоридами щелочных металлов.

Более подробное обсуждение причин и закономерностей изменения летучести тетрахлорида урана из его расплавленных смесей мы предполагаем провести в нашей следующей статье, в которой будут также представлены результаты некоторых дополнительных экспериментальных исследований.

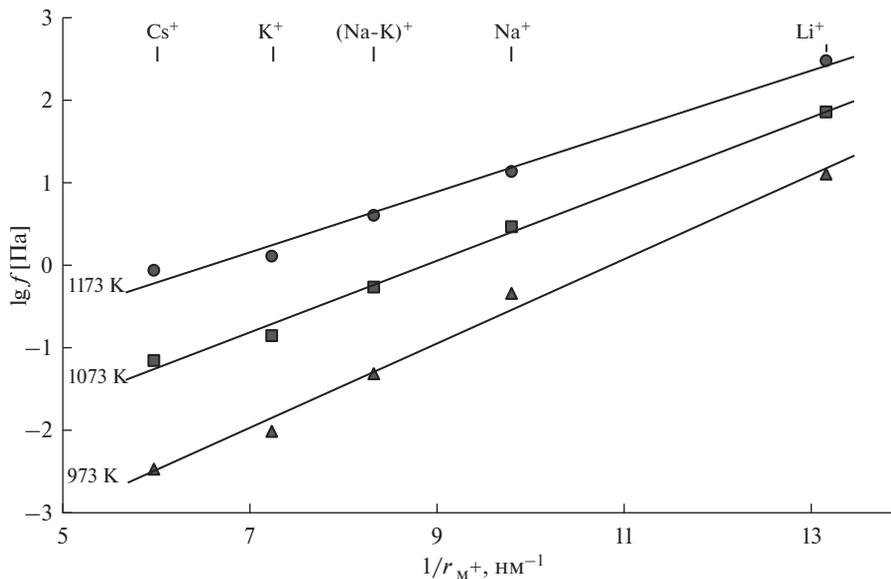


Рис. 5. Изотермы летучести  $UCl_4$  из его разбавленных растворов в расплавленных  $CsCl$ ,  $KCl$ ,  $NaCl$ ,  $LiCl$  или эквимольной смеси  $NaCl-KCl$ , содержащих 2.0 мол. %  $UCl_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Измерены в широком интервале температур летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4-KCl$  и  $UCl_4-NaCl$ , содержащих от ~2 до 50 мол. %  $UCl_4$ . Определен химический состав насыщенных паров. Сделан вывод о присутствии в них летучих комплексных соединений наиболее вероятного состава  $KUCl_5$  и  $NaUCl_5$ . Найдены температурные и концентрационные зависимости летучести компонентов исследованных расплавов. Отмечена корреляция между летучестью тетрахлорида урана и прочностью образуемых им комплексных хлоридных анионов в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов различного состава.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б., Комаров В.Е., Посохин Ю.В., Афоничкин В.К. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей  $UCl_4-CsCl$  и  $UCl_4-LiCl$  // Радиохимия. 1979. 21. № 1. С. 18–21.
- Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров растворов  $UCl_4$  в расплавленной эквимольной смеси  $NaCl-KCl$  // Расплавы. 2021. № 3. С. 223–232.
- Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // J. Nucl. Sci. and Technol. 1971. 8. № 9. P. 498–502.
- Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. New York, London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
- Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, New York, Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
- Суворов А.В. Термодинамическая химия парообразного состояния. Л.: Химия. 1970.

7. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Худоложкин В.Н., Шерстобитова И.А. Летучести компонентов расплавленных смесей  $\text{KCl}-\text{ThCl}_4$  // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. Вып. 18. С. 33–40.
8. Смирнов М.В., Худоложкин В.Н., Кудяков В.Я., Шерстобитова И.А. Летучесть и активность  $\text{ThCl}_4$  и  $\text{CsCl}$  в их расплавленных смесях // Труды Ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1973. Вып. 20. С. 27–32.
9. Салюлев А.Б. Давление насыщенных паров и термодинамика растворов тетрахлорида гафния в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их бинарных смесях. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск, 1981.
10. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
11. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // “Успехи термодинамики расплавов”: материалы Всесоюзного семинара. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
12. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
13. Wang L.L., Wallace T.C. Vacuum evaporation of  $\text{KCl}-\text{NaCl}$  salts: Part I. Thermodynamic modeling of vapor pressures of solid and liquid solutions // *Metallurg. and Mater. Trans.* 1996. **27B**. P. 141–146.
14. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе // Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
15. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
16. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of  $\text{ThCl}_4$  and  $\text{UCl}_4$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
17. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of  $\text{ThCl}_4$  solutions in molten alkali chlorides // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
18. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of  $\text{UCl}_n-\text{NaCl}$  ( $n = 3, 4$ ) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
19. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука. 1973.
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of  $\text{GaCl}_3$  and alkali metal chlorides // *Radiochemistry*. 2004. **46**. № 4. P. 343–347.
22. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of  $\text{HfCl}_4$  solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.

## VOLATILITY OF SATURATED VAPOR COMPONENTS OF MOLTEN $\text{UCl}_4-\text{KCl}$ AND $\text{UCl}_4-\text{NaCl}$ MIXTURES

A. B. Salyulev<sup>1</sup>, V. Ya. Kudyakov<sup>1</sup>, N. I. Moskalenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The volatility of saturated vapor components of molten  $\text{UCl}_4-\text{KCl}$  and  $\text{UCl}_4-\text{NaCl}$  mixtures containing 2, 5, 12, 25, 33, and 50 mol %  $\text{UCl}_4$  in the temperature range 880–1300 K was measured using a transpiration technique. The chemical composition of saturated vapors was determined. It is concluded that double compounds of the most probable composition  $\text{KUCl}_5$  and  $\text{NaUCl}_5$  are present in the vapor phase, making a significant contribution to the total vapor pressure. It was found that the investigated molten mixtures exhibit negative deviations from the ideal behavior, in the direction of lower volatility of uranium tetrachloride.

*Keywords:* evaporation, volatility, vapor pressure, molten salts,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{UCl}_4$

## REFERENCES

1. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov raspplavlennykh smesey  $\text{UCl}_4-\text{CsCl}$  i  $\text{UCl}_4-\text{LiCl}$  [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures  $\text{UCl}_4-\text{CsCl}$  and  $\text{UCl}_4-\text{LiCl}$ ] // *Radiokhimiya*. 1979. **21**. № 1. P. 18–21. [In Russian].

2. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rastvorov  $UCl_4$  v rasplavlennoy ekvimol'noy smesi  $NaCl-KCl$  [Volatility of the components of saturated vapors of  $UCl_4$  solutions in a molten equimolar mixture of  $NaCl-KCl$ ] // *Rasplavy*. 2021. № 3. P. 223–232. [In Russian].
3. Yoshimura T., Miyake Ch., Imoto Sh. Preparation of anhydrous uranium tetrachloride and measurements on its magnetic susceptibility // *J. Nucl. Sci. and Technol.* 1971. **8**. № 9. P. 498–502.
4. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. New York, London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951. Part 1.
5. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, New York, Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
6. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya. 1970. [In Russian].
7. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Khudolozhkin V.N., Sherstobitova I.A. Letuchesti komponentov rasplavlennykh smesey  $KCl-ThCl_4$  [Volatility of the components of molten mixtures  $KCl-ThCl_4$ ] // *Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR*. 1972. Issue 18. P. 33–40. [In Russian].
8. Smirnov M.V., Khudolozhkin V.N., Kudyakov V.Ya., Sherstobitova I.A. Letuchest' i aktivnost'  $ThCl_4$  i  $CsCl$  v ikh rasplavlennykh smesyakh [Volatility and activity of  $ThCl_4$  and  $CsCl$  in their molten mixtures] // *Trudy Inst. elektrokhim. Ural Nauchn. Tsentra AN SSSR*. 1973. Issue 20. P. 27–32. [In Russian].
9. Salyulev A.B. Davleniye nasyshchennykh parov i termodinamika rastvorov tetrakhlorida gafniya v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov i ikh binarnykh smesyakh [Saturated vapor pressure and thermodynamics of hafnium tetrachloride solutions in molten alkali metal chlorides and their binary mixtures]. Dis. ... kand. khim. nauk. Sverdlovsk, 1981. [In Russian].
10. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
11. Mironov V.L., Burylev B.P. Davleniye nasyshchennogo para individualnykh khloridov i ikh binarnykh smesey [Saturated vapor pressure of individual chlorides and their binary mixtures] // “Uspekhi termodinamiki rasplavov”: materialy Vsesoyuznogo seminar. Krasnodar: Krasnodar. politekh. in-t, 1976. P. 25–84. [In Russian].
12. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
13. Wang L.L., Wallace T.C. Vacuum evaporation of  $KCl-NaCl$  salts: Part I. Thermodynamic modeling of vapor pressures of solid and liquid solutions // *Metallurg. and Mater. Trans.* 1996. **27B**. P. 141–146.
14. Shugurov S.M. Termicheskaya ustoychivost' neorganicheskikh assotsiatov v gazovoy faze [Thermal stability of inorganic associates in the gas phase]. Dis. ... dokt. khim. nauk. St. Petersburg, 2018. [In Russian].
15. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
16. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of  $ThCl_4$  and  $UCl_4$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
17. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of  $ThCl_4$  solutions in molten alkali chlorides // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
18. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of  $UCl_n-NaCl$  ( $n = 3, 4$ ) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
19. Smirnov M.V. Elektroodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. [In Russian].
20. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
21. Salyulev A.B., Smolenski V.V., Moskalenko N.I. Saturated vapor pressure over molten mixtures of  $GaCl_3$  and alkali metal chlorides // *Radiochemistry*. 2004. **46**. № 4. P. 343–347.
22. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of  $HfCl_4$  solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.

**ЖУЧКОВУ ВЛАДИМИРУ ИВАНОВИЧУ – 90 ЛЕТ**

DOI: 10.31857/S0235010621050157



3 июля 2021 года исполнилось 90 лет доктору технических наук, профессору, главному научному сотруднику Института металлургии Уральского отделения РАН Жучкову Владимиру Ивановичу.

Трудовой стаж В.И. Жучкова после окончания УПИ им. С.М. Кирова начался с должности мастера литейного цеха завода Уралхиммаш. В 1955 году он поступил на работу в Институт металлургии Уральского филиала АН СССР младшим научным сотрудником. Защитил диссертации на соискание ученой степени кандидата (1965 г.) и доктора технических наук (1984 г.). С 1976 по 2003 гг. В.И. Жучков работал в должности заведующего лабораторией стали и ферросплавов.

Научная деятельность Владимира Ивановича посвящена разработке физико-химических и технологических основ создания новых рациональных композиций, процессов получения ферросплавов и внедрения их в производство.

На ЧЭМК, КЗФ испытаны и внедрены новые прогрессивные процессы производства ферросплавов, разработаны и предложены новые методы увеличения электросо-

противления ванн рудовосстановительных электропечей (ЧЭМК, Кузнецкий завод ферросплавов), способы промышленного использования отечественного бедного рудного сырья для производства ванадиевых и ниобиевых ферросплавов (СЗФ, ЧЭМК), новая технология брикетирования и суспензионной разливки кремниевых ферросплавов (Ермаковский завод ферросплавов, Казахстан).

При его непосредственном участии более чем на десяти заводах включая НТМК, ММК и ряде других предприятий созданы и освоены комплексы нового инжекционного оборудования и технологии. Совместные работы велись с предприятиями Китая и Германии, с учеными Казахстана, Украины и Грузии.

В настоящее время Владимир Иванович развивает научные основы процесса восстановления бора, ниобия и разработке технологии получения ферросиликоалюмобора, ниобиевых ферросплавов.

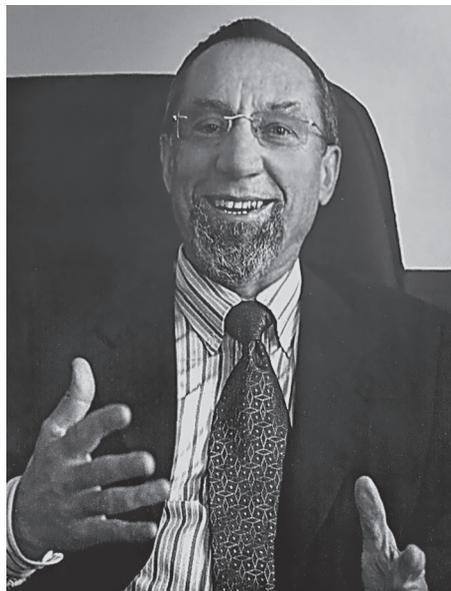
Много лет В.И. Жучков был профессором кафедры металлургии железа и сплавов УрФУ, членом диссертационных советов при ИМЕТ УрО РАН и УрФУ. Под его руководством защищены 3 докторские и 15 кандидатских диссертаций, опубликовано более 700 научных трудов, в т.ч. 15 монографий, 128 авторских свидетельств на изобретения и патенты.

В.И. Жучков избран почетным доктором НМетАУ (Украина), почетным профессором ХМИ им. Ж. Абишева (Казахстан).

В.И. Жучков удостоен почетного звания “Заслуженный деятель науки РФ” (1998 г.) “Заслуженный изобретатель РФ” (1992 г.), лауреат премий Правительства РФ (1998, 2009 г.), лауреат премии УрО РАН им. Грум-Гржимайло (2003 г.), премии Президиума РАН им. И.П. Бардина (2010 г.), награжден орденами “Знак почета”, “Дружбы” и медалями.

**СТЕПАНОВУ ВИКТОРУ ПЕТРОВИЧУ – 80 ЛЕТ**

DOI: 10.31857/S0235010621050145



В.П. Степанов – крупный ученый в области высокотемпературной электрохимии неорганических веществ. Он основал свое направление исследований высокотемпературных ионных расплавов и в 1992 году возглавил лабораторию межфазных явлений. Его основные достижения связаны с установлением закономерностей и механизма адсорбции на границах раздела ионных расплавов с газовыми, жидкими и твердыми фазами, а также межчастичных взаимодействий в месте контакта фаз и их объемах.

Научные работы и полученные результаты физико-химических свойств легли в основу разрабатываемой технологии жидкосолевых реакторов, внедрение в производство которых позволит увеличить безопасность работы атомных реакторов и снизить радиационную нагрузку на окружающую среду. Данное направление – составляющая часть 14 национального проекта “Развитие техники, технологий и научных исследований в области использования атомной энергии в РФ на период до 2024 года”, утвержденное Правительством Российской Федерации.

В.П. Степанов является соавтором 9 патентов на изобретения, которые касаются разработки новых электролитов, оригинальных методов электрохимического получения ряда металлов, утилизации отходящих газов черной и цветной металлургии, теплопреобразующих устройств с расплавленными солями.

При участии В.П. Степанова в Институте высокотемпературной электрохимии создан филиал кафедры физической химии Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, где он организовал цикл обучения сту-

дентов старших курсов, разработал и читает специальный курс “Основные вопросы теоретической электрохимии”.

Под руководством Виктора Петровича успешно защищены 6 диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук. Его ученики продолжают трудиться в области физической химии – занимаются преподавательской и исследовательской деятельностью в России и за рубежом.

В.П. Степанов обладает высокой научной активностью: им опубликовано более 300 научных работ, в том числе 150 статей в таких высокорейтинговых журналах, как Теплофизика Высоких Температур, Электрохимия, Journal of Solid State Electrochemistry, Journal of Chemical Thermodynamics, Journal of Chemical and Engineering Data, Ionics, Physical Chemistry Chemical Physics и др. Помимо этого он является автором и соавтором 3 монографий (“Ионные расплавы: упругие и калорические свойства”, “Межфазные явления в ионных солевых расплавах”, “Физическая химия поверхности твердых электродов в солевых расплавах”), которые посвящены фундаментальным вопросам высокотемпературной электрохимии и используются не только в качестве научной, но и учебной литературы в рамках образовательных программ магистратуры и бакалавриата по специальностям “Физическая химия” и “Электрохимия”.

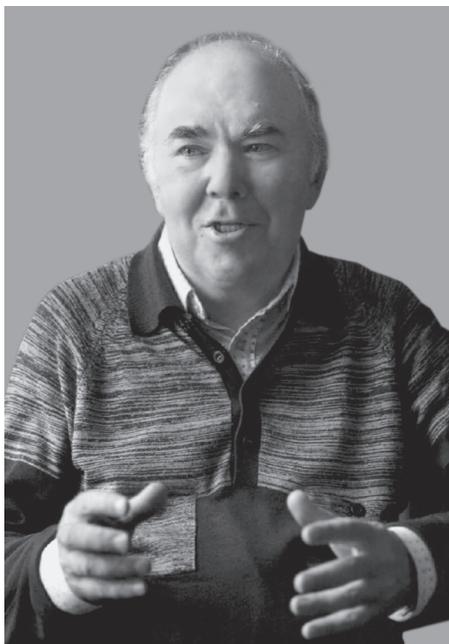
В.П. Степанов – эксперт Российской Академии Наук (РАН) Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ). В течение многих лет он является заместителем председателя диссертационного совета при Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН, членом бюро Научного совета по электрохимии РАН и Объединенного совета УрО РАН по химическим наукам.

В 1988 г. за вклад в развитие науки об ионных расплавах удостоен звания лауреата Государственной премии СССР. Богатый опыт, обширные знания, замечательные деловые и человеческие качества, ответственность за порученное дело снискали Виктору Петровичу уважение среди коллег.

Редакционная коллегия журнала “Расплавы”, Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, сотрудники Уральского федерального университета поздравляют Виктора Петровича и желают новых научных достижений.

**ИСАЕВУ ВЛАДИМИРУ АЛЕКСАНДРОВИЧУ – 70 ЛЕТ**

DOI: 10.31857/S0235010621050066



11 сентября 2021 г. исполняется 70 лет доктору химических наук, главному научному сотруднику Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Владимиру Александровичу Исаеву.

Владимир Александрович родился в г. Свердловске. В 1973 году окончил физический факультет Уральского государственного университета им. А.М. Горького по специальности “Физика”, а в 1975 году поступил на работу в Институт электрохимии УФАН СССР. Первые серьезные научные успехи были достигнуты им в сотрудничестве с известным теоретиком Василием Николаевичем Чеботиным, возглавлявшим теоретическую группу института. В 1981 году Владимир Александрович защитил кандидатскую диссертацию “Кинетика начальных стадий электроосаждения металлов из расплавленных солей”, а в 1996 году – докторскую диссертацию “Кинетика фазообразования в процессах электроосаждения металлов”. С 1996 по 2006 годы он руководил лабораторией электрокристаллизации, продолжив и расширив направления исследований, начатые академиком Алексеем Николаевичем Барабошкиным. В настоящее время Владимир Александрович является главным научным сотрудником отдела электролиза ИВТЭ УрО РАН.

Владимир Александрович активно занимается фундаментальными исследованиями электрокристаллизации, в том числе в рамках проектов РНФ, РФФИ, программ Президиума РАН и УрО РАН. Он является автором монографии “Электрохимическое фа-

зообразование” и многочисленных публикаций в высокорейтинговых научных журналах.

Владимиром Александровичем получен широкий ряд важных результатов, касающихся теоретического анализа процессов образования и роста новой фазы в электрохимических системах. Им исследованы теоретические аспекты кинетики процессов, происходящих в диффузионном слое (нестационарные диффузионные процессы, двухстадийное восстановление ионов, электроосаждение из электролитов, содержащих взвешенные частицы с осаждаемым веществом), стационарной и нестационарной электрохимической нуклеации, механизмов и кинетики образования и роста новой фазы при постоянном и переменном пересыщении, формирования 2D и 3D электродного осадка. Разработаны модели полевой кристаллизации в процессе формирования анодных пленок, нуклеации и роста зародышей в потенциостатических и гальваностатических условиях, образования, роста и растворения нанокристаллов при циклической развертке потенциала.

Несомненная научная ценность работ В.А. Исаева сочетается с практической значимостью полученных результатов, позволяющих анализировать и оптимизировать протекание процессов электрокристаллизации в различных системах. Результаты его исследований были использованы при разработке научных основ технологий получения благородных и тугоплавких металлов, сплавов и оксидных соединений. В 2003 году В.А. Исаев был награжден премией имени академика А.Н. Барабошкина за разработку проблемы “Фазообразование и структура электрохимических осадков”.

Научный авторитет и широкая эрудиция, глубокие познания в области физической химии и электрохимии, преданность делу, а также хорошее чувство юмора, общительность и потребность щедро делиться своими знаниями снискали Владимиру Александровичу признание и уважение среди российских и зарубежных коллег.

Коллектив Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН поздравляет юбиляра и желает ему здоровья и новых научных успехов.

**ГАЛАШЕВУ АЛЕКСАНДРУ ЕВГЕНЬЕВИЧУ – 70 ЛЕТ**

DOI: 10.31857/S0235010621050042



2 сентября 2021 года исполняется 70 лет доктору физико-математических наук, Александру Евгеньевичу Галашеву, выдающемуся специалисту в области молекулярно-динамического моделирования. За годы своего труда А.Е. Галашев опубликовал более чем 250 научных работ, является автором 5 монографий и более 15 глав в зарубежных научных сборниках.

Александр Евгеньевич Галашев родился 2 сентября 1951 года в г. Котласе Архангельской области, поступив на физфак Ленинградского политехнического университета, на втором курсе перевелся в Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова, который закончил с отличием в 1974 г. по специальности “Техническая физика”.

Свою научную деятельность А.Е. Галашев начал в Отделе физико-технических проблем энергетики УНЦ АН СССР (преобразованный в 1988 г. в Институт теплофизики УрО РАН). Вот уже более 50 лет сфера его научных интересов связана с областью молекулярно-динамических исследований. В 1981 году Александр Евгеньевич защитил кандидатскую диссертацию на тему “Устойчивость и структура жидкости и кристалла в молекулярно-динамической модели аргона”, в 80-е годы прошлого века занимался вопросами моделирования метастабильных фазовых состояний переохлажденных жидкостей.

Александр Евгеньевич, талантливый и увлеченный ученый, даже в самые трудные для науки 90-е годы прошлого века не оставил дело своей жизни, опубликовал серию работ, связанных с МД изучением структурных и физико-химических свойств водных кластеров, взаимодействующих с галогеноводородами. В 1997 году Александр Евгеньевич защитил диссертацию на тему “Исследование устойчивости метастабильных фаз и кластеров методом молекулярной динамики”, и ему была присвоена степень доктора физико-математических наук.

В 2002 году А.Е. Галашев переходит в ИПЭ УрО РАН. Здесь фокус его научного внимания оказывается сосредоточен на исследованиях взаимодействия кластеров воды с атмосферными газами. Совместно со своими аспирантами А.Е. Галашев публикует многолетний цикл работ, в которых приводятся результаты МД расчетов структурных и кинетических свойств, инфракрасных и рамановских спектров водных кластеров, взаимодействующих с различными атмосферными включениями:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NO}^{3-}$  в приложении к изучению механизмов парникового эффекта на молекулярном уровне. В 2010 году ему была присуждена премия Международной академической издательской компании “Наука/Интерпериодика” за цикл работ по этой тематике в Коллоидном журнале. В 2011 году Александр Евгеньевич принят в члены американского общества Nano.

В 2015 году Александр Евгеньевич переходит в ИВТЭ УрО РАН и совместно со своими сотрудниками, аспирантами и студентами начинает заниматься вопросами МД, а также квантово-механического моделирования новых двумерных материалов (графен, силицен) в приложении их применения в высокоемких аккумуляторах нового поколения. Также в ИВТЭ УрО РАН его научные интересы связаны с разработкой расчетных моделей, направленных на исследование возможности повторного использования отработавшего ядерного топлива, созданием моделей функциональных слоистых наноматериалов.

Серьезным отношением к делу и неугасающим вдохновением Александр Евгеньевич сподвигает своих учеников выходить за рамки поставленной задачи, искать новые методы решения научной проблемы и проявлять инициативу.

Редакционная коллегия журнала “Расплавы”, Институт высокотемпературной электрохимии поздравляют Александра Евгеньевича с юбилеем, желают ему здоровья, новых идей и горизонтов, больших успехов на благо Науки!