

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

РАСПЛАВЫ

1

Январь - Февраль



2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Об измерении зависимости эффективной проводимости жидких металлов с твердыми частицами от объемной доли примеси <i>Г. Л. Лосев, Р. С. Окатьев</i>	3
Исследование фазовых равновесий в двухкомпонентной системе дифенилоксид – <i>n</i> -нонадекан <i>А. И. Казакова, И. Г. Яковлев, И. К. Гаркушин</i>	17
Исследование процесса восстановления церия алюминием и карбидом кальция из церий-содержащих шлаков <i>А. Г. Уполовникова, Р. Р. Шартдинов, А. Н. Сметанников</i>	26
К теории роста системы кристаллов в переохлажденных / пересыщенных жидкостях <i>Е. В. Маковеева, И. Е. Корозникова, А. Е. Глебова, А. А. Иванов, М. А. Никишина, Л. В. Торопова, Д. В. Александров</i>	36
Растворимость церия в расплавах (NaCl–KCl)–CeCl ₃ при температуре 850°C <i>В. Ю. Шишкин, В. М. Ивенко</i>	60
Исследование функционального покрытия системы вольфрам–бор, полученного при плазменном синтезе на подложке Al ₂ O ₃ <i>Д. И. Балахонов, С. В. Николенко</i>	67
Наплавление многокомпонентных сплавов, содержащих тугоплавкие металлы <i>К. И. Олейник, И. С. Бахтеев, А. С. Русских, Т. В. Осинкина, Е. М. Жилина</i>	82
Коррозионное поведение высокоэнтропийного сплава AlNiCoCuZr эквиатомного состава в растворе NaCl <i>Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, Б. А. Русанов</i>	90
Расчет изотермической сжимаемости расплавов галогенидов калия и бинарных смесей KI–KX (X = F, Cl, Br) методом молекулярной динамики <i>М.А. Кобелев</i>	101
К юбилею Ткачевой Ольге Юрьевне	109

CONTENTS

On measurement of the dependence of the effective conductivity of liquid metals with solid particles on the volume fraction of the impurity <i>G.L. Losev, R. S. Okatiev</i>	3
Study of phase equilibria in a two-component system diphenyloxide – <i>n</i> -nonadecane <i>A. I. Kazakova, I. G. Yakovlev, I. K. Garkushin</i>	17
Study of the process of cerium restoration by aluminum and calcium carbide from cerium-containing slag <i>A. G. Upolovnikova, R. R. Sharudinov, A. N. Smetannikov</i>	26
Towards a theory of growth of a crystal system in supercooled/supersaturated liquids <i>E.V. Makoveeva, I.E. Koroznikova, A.E. Glebova, A.A. Ivanov, M.A. Nikishina, D.V. Alexandrov</i>	36
Solubility of cerium in melts (NaCl–KCl)–CeCl ₃ at a temperature of 850°C <i>V. Yu. Shishkin, V. M. Ivenko</i>	60
Obtaining a functional coating during the plasma-chemical synthesis of borides W-B systems on Al ₂ O ₃ substrate <i>D. I. Balakhonov, S. V. Nikolenko</i>	67
Corrosion behavior of AlNiCoCuZr high-entropy equiatomic alloy in NaCl solution <i>E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, B. A. Rusanov</i>	82
Hardfacing of multicomponent alloys containing refractory metals <i>K.I. Oleinik, I. S. Bakhteev, A.S. Russkih, T.V. Osinkina, E.M. Zhilina</i>	90
Calculation of isothermal compressibility of potassium halide melts and in binary mixtures KI–KX (X = F, Cl, Br) by the classical molecular dynamics <i>M. A. Kobelev</i>	101
To the anniversary of Tkacheva Olga Yurievna	109

УДК: 537.84, 532.3

ОБ ИЗМЕРЕНИИ ЗАВИСИМОСТИ ЭФФЕКТИВНОЙ ПРОВОДИМОСТИ ЖИДКИХ МЕТАЛЛОВ С ТВЕРДЫМИ ЧАСТИЦАМИ ОТ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ ПРИМЕСИ

© 2024 г. Г. Л. Лосев^{а,*}, Р. С. Окатьев^а

^а *Институт механики сплошных сред Уральского отделения РАН, Пермь, Россия*

^{*} *e-mail: losev.g@icmm.ru*

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

После доработки 20.10.2023 г.

Принята к публикации 25.10.2023 г.

Предложен и реализован способ экспериментального измерения эффективной проводимости ограниченного объема металлического расплава с примесью твердых хорошо проводящих частиц в зависимости от объемной доли примеси в диапазоне от нуля до семи процентов. Проведено сравнение с известными теоретическими зависимостями для эффективной проводимости. Показано, что ни одна из рассмотренных моделей не обеспечивает даже качественного согласия с экспериментом. На экспериментальной кривой можно выделить несколько участков с различными зависимостями проводимости от объемной доли примеси. Экспериментальные данные аппроксимированы аналитическими функциями, позволяющими использовать полученные результаты для численного моделирования МГД-процессов.

Ключевые слова: неоднородная электропроводность, измерение, проводимость, гетерогенная среда, жидкий металл, дисперсная примесь

DOI: 10.31857/S0235010624010016

ВВЕДЕНИЕ

При моделировании различных МГД-процессов, связанных с жидкими металлами и частицами примеси в них (сепарация, перемешивание), необходимо использовать ту или иную модель многофазной среды. При моделировании частиц как отдельной дисперсной фазы возможны два принципиально разных подхода. Первый условно можно назвать лагранжевым — в его рамках для каждой из частиц решается обыкновенное уравнение движения с учетом различных сил, таких как подъемная сила, сила трения, электромагнитная сила, сила Бассэ и т.д. [1, 2].

Другой подход основан на использовании модели двухскоростного континуума [3] и может условно называться эйлеровым. При его использовании предполагается, что двухфазная среда представляет собой совокупность взаимопроникающих жидкостей, каждая из которых занимает весь объем и характеризуется объемной долей. Гидродинамическое взаимодействие фаз описывается силовым слагаемым, пропорциональным разности скоростей фаз.

Модели, построенные в рамках этих двух подходов, отличаются возможностью учета различных физических механизмов путем добавления соответствующих

силовых слагаемых. Основная сложность применения таких моделей заключается в том, что в каждое силовое слагаемое входят один или несколько материальных параметров, которые к тому же могут зависеть от характеристик процесса.

Наиболее наглядным примером такого параметра является коэффициент гидродинамического сопротивления. В общем случае он не только является функцией размеров и формы частиц, плотностей фаз и вязкости несущей жидкости, но и каким-то функциональным образом зависит от скоростей движения фаз (см., напр., [4]). Эта зависимость должна быть найдена экспериментально [5], причем в идеале эксперименты должны быть поставлены на масштабах, сопоставимых с масштабами частиц.

Экспериментально измеримыми величинами являются макроскопические параметры физических систем. Применительно к задачам гидродинамики это значения отдельных компонент скорости течения среды (смеси в целом, но не отдельных составляющих), температуры, давления, концентрации в конечном числе точек рабочего объема, а также средние, или же эффективные, свойства ограниченного объема среды. К числу таких свойств можно отнести плотность, вязкость, теплопроводность текучей среды и др.

Одной из ключевых подзадач построения математической модели становится установление связи измеримых на макромасштабах средних или эффективных величин с мезо- и микромасштабными параметрами модели.

Некоторым компромиссом между вычислительной сложностью, удобством идентификации модели и точностью описания процессов являются модели, основанные на рассмотрении эффективных свойств среды. В рамках таких моделей предполагается, что физические свойства среды (вязкость, температуропроводность, плотность и др.) являются функциями концентрации (объемной доли) примеси. Отметим еще раз, что все макромасштабные эксперименты с двухфазными средами так или иначе позволяют определить именно эффективные свойства жидкости.

Ситуация еще больше осложняется при рассмотрении задач гидродинамики расплавов металлов. Ввиду оптической непрозрачности и высокой химической агрессивности жидких металлов и появления дополнительного механизма электромагнитного силового воздействия спектр измерительных техник и объем информации о свойствах и поведении среды сильно сужается.

Для моделирования МГД-процессов важной составляющей математических моделей является выражение для электромагнитной силы

$$F = j \times B, \quad (1)$$

где j — плотность электрического тока, B — индукция магнитного поля. Для проводящей сплошной среды плотность электрического тока определяется законом Ома:

$$j = \sigma(E + v \times B),$$

Здесь E — напряженность электрического поля, v — скорость движения сплошной среды, σ — электропроводность среды.

Электропроводность, как и остальные физические свойства гетерогенной среды, зависит от объемной доли примеси φ . В настоящее время разработаны теоретические модели для описания электрических свойств твердых гетерогенных сред [6], включая электропроводность, диэлектрическую проницаемость и др. Большинство приведенных моделей выводятся для твердых сред и, строго говоря, не могут в полной мере

отображать процессы, протекающие в жидкой среде. В работе [7] одна из таких моделей была использована для описания свойств жидкости с твердой примесью, однако выбор использованной модели не был обоснован. Авторам не известно ни одной работы, посвященной физически или математически строгому построению моделей, описывающих зависимость эффективной электропроводности многофазной жидкости от концентрации твердых частиц примеси.

Целью данной работы является измерение эффективной электропроводности жидкого металла с примесью твердых, хорошо проводящих частиц и проверка возможности известных в литературе моделей эффективной проводимости описывать свойства таких сред. В работе рассматривается система жидкого галлиевого сплава с примесью медных частиц. Здесь и далее под термином «хорошо проводящие частицы» подразумеваем, что проводимость примеси более чем на порядок превышает проводимость несущей жидкости.

МОДЕЛИ ЭФФЕКТИВНОЙ ПРОВОДИМОСТИ

Рассмотрим ряд моделей эффективных электрических свойств и допущения, в рамках которых они выводятся.

Простейшая модель смеси подразумевает линейную зависимость свойств от объемной доли примеси φ . Для эффективной проводимости такая модель принимает вид

$$\sigma_{eff} = (1 - \varphi) \cdot \sigma_L + \varphi \cdot \sigma_S, \quad (2)$$

В рамках модели концентрации отдельных фаз рассматриваются как весовые коэффициенты вкладов проводимостей σ_L и σ_S отдельных фаз в общую проводимость смеси σ_{eff} . Во всех приведенных далее моделях нижний индекс L относится к несущей фазе, а индекс S — ко вторичной.

Линейная модель выводится в первую очередь для аддитивных величин, например, массы смеси. Применение такой модели к задаче определения эффективной электропроводности можно рассматривать как наиболее очевидное и наиболее грубое приближение [8]. Аналогом линейной модели (2) в терминах электрического сопротивления (величины обратной проводимости) является модель

$$\sigma_{eff} = (1 - \varphi) \cdot \sigma_L + \varphi \cdot \sigma_S, \quad (3)$$

Фактически модели (2) и (3) идентичны [8], так как их можно рассматривать как осреднение суммы независимых вкладов.

Более сложные модели в той или иной мере учитывают сугубо нелинейное влияние примеси на свойства среды. Модель эффективной среды (*effective medium theory*) [9, 10]

$$(1 - \varphi) \frac{\sigma_L - \sigma_{eff}}{\sigma_L + 2\sigma_{eff}} + \varphi \frac{\sigma_P - \sigma_{eff}}{\sigma_P + 2\sigma_{eff}} = 0, \quad (4)$$

вводится для объема, заполненного кристаллическими элементами двух фаз, имеющими хороший электрический контакт (предполагается отсутствие контактного сопротивления между кристаллами разных фаз). При выводе уравнения предполагается, что включения

имеют сферическую форму. Определение проводимости среды осуществляется из соотношения равенства дипольных моментов частицы и окружающей ее матрицы.

Модель Максвелла–Гарнетта [11, 12]

$$\sigma_{eff} = \sigma_L \cdot \left(1 + \frac{3(\alpha - 1)\varphi}{(\alpha + 2) - (\alpha - 1)\varphi} \right), \quad (5)$$

выведена изначально для диэлектрической проницаемости твердой среды с микроструктурами дисперсного типа (т.е. с отдельными фазами матрицы и включения).

Применимость подобной модели для описания эффективной электропроводности обусловлена подобием исходных уравнений. В выражении (5) $\alpha = \sigma_s / \sigma_L$ — отношение проводимостей дисперсной и диспергированной фаз. При выводе модели используется усреднение электрического поля по объемам, большим характерных масштабов неоднородностей. В таком предположении модель применима не только к твердым композитам, но и к различным мелкодисперсным смесям [13]. Отмечается, что даже в случае твердых сред модель Максвелла–Гарнетта хорошо описывает свойства неоднородных сред лишь при очень малых объемных долях примеси [14].

Модель Гамильтона [15]

$$\sigma_{eff} = \sigma_L \cdot \left(\frac{\alpha + (n - 1) + (n - 1)(\alpha - 1)\varphi}{\alpha + (n - 1) + (1 - \alpha)\varphi} \right), \quad (6)$$

предложена для описания теплопроводности гетерогенных систем с включениями различной геометрической формы. Влияние формы учитывается через введение коэффициента формы частиц n .

Вывод модели основан на работах Гамильтона [16] и Фрике [17], предложивших, соответственно, формулу для теплопроводности дисперсной среды со сферическими частицами и выражение для описания электрических свойств эллипсоида с произвольными полуосями. Применение данной модели к задаче электропроводности сводится к формальной замене коэффициента теплопроводности на электрическую проводимость среды. При этом неявно предполагается, что в силу связи электро- и теплопроводности среды [18] эти свойства будут зависеть от концентрации примеси схожим образом.

Модель

$$\sigma_{eff} = \sigma_L \cdot \left(\frac{1 + (\sqrt{\alpha} - 1)\varphi}{1 + (\sqrt{1/\alpha} - 1)\varphi} \right), \quad (7)$$

является дальнейшим развитием модели Максвелла–Гарнетта (5), учитывающим распределение примесных частиц по форме и размерам [19]. Как и модель Максвелла–Гарнетта, модель (7) вводится для диэлектрической проницаемости твердого композита. Основным отличием от модели (5) является предположение, что примесные частицы имеют разные размеры в некотором диапазоне значений. Рассмотрение средних по размерам величин позволяет несколько скорректировать модель для учета нелинейных свойств среды.

Отметим, что вывод моделей зачастую осуществляется скорее из математических, чем физических соображений. Приведенные модели применимы лишь в узком диапазоне значений концентрации примеси [14]. Использование таких моделей для решения задач с произвольной концентрацией примеси в жидкой среде, для описания которой модели изначально не предназначены, является вынужденной мерой в отсутствие точных решений достаточно сложной проблемы моделирования поведения большого количества микроскопических частиц в макроскопическом объеме.

В большинстве практических задач объемная доля неметаллических включений составляет от 0.001 до 3.6% [20]. Малые количества примеси оказывают сравнительно слабое влияние на поле скорости дисперсной фазы за счет обмена импульсами двух фаз, однако значительно влияют на электрические свойства сред [21, 22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Существует ограниченное количество методов контроля химической чистоты и проводимости жидких металлов. Отдельные измерительные схемы были предложены еще в 60-е годы прошлого века, их практическая реализация оказалась весьма ограниченной в силу несовершенства измерительной и вычислительной техники тех лет.

Среди наиболее разработанных методик можно выделить кондуктометр Блейка [23], электрохимический метод [24, 25], магниторазрядный вакуумный метод [26]. Каждый из предложенных методов имеет существенные недостатки, главным из которых является крупногабаритное дорогостоящее оборудование. Мы остановили свой выбор на кондуктометрическом методе [27] в силу сравнительной простоты реализации и интерпретации результатов.

Экспериментальная установка включает в себя электромагнит постоянного поля, ячейку с гетерогенной проводящей средой, рычаг и электронные весы (рис. 1).

На С-образном магнитопроводе 1 размещены подключенные последовательно катушки 2. Питание катушек электромагнита осуществляется от источника GPR-6015 HD. В зазоре магнитопровода располагается кювета 3 из плексигласа с рабочей областью в форме прямоугольного параллелепипеда. На торцах кюветы расположены плоские медные электроды, соединенные с гибкими токоподводами 4, подключенными к источнику постоянного тока UT3005C-3. Кювета располагается на рычажном механизме 6, одно плечо которого соединено с балансирующей пружиной, обеспечивающей горизонтальное положение рычага. На конце измерительного плеча на нерастяжимой нити закреплен грузик 7, помещенный на чашу электронных весов 8.

Кювета 5 заполнена жидким галлиевым сплавом $\text{Ga}_{86.3}\text{Zn}_{10.8}\text{Sn}_{2.9}$ (вес. %) с примесью твердых медных частиц диаметром 100 мкм. Плотность жидкости 6 150 кг/м³, электропроводность жидкости $2.8 \cdot 10^6$ См/м, плотность медных частиц 8 960 кг/м³, их электропроводность $58.0 \cdot 10^6$ См/м. Указанный галлиевый сплав остается жидким при комнатной температуре (температура плавления +18°C). Частицы вносились в сплав с использованием ортофосфорной кислоты для лужения поверхности меди и обеспечения хорошего электрического контакта между фазами.

При протекании через кювету с жидким металлом постоянного тока в присутствии скрещенного постоянного магнитного поля на проводящую среду действует электромагнитная сила [1], модуль которой определяется как

$$F = \sigma(\varphi)EBV(\varphi), \quad (8)$$

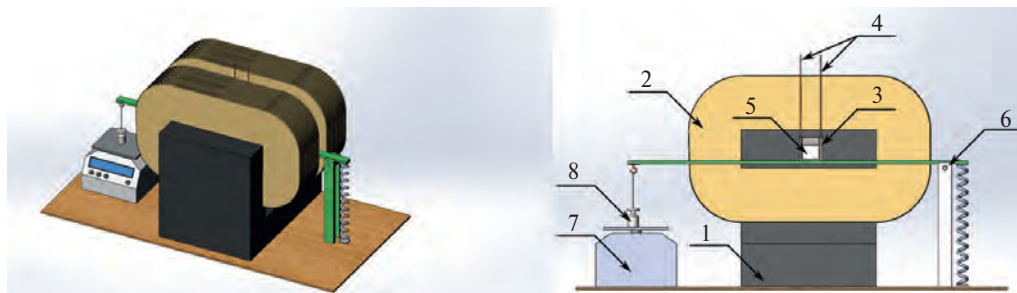


Рис. 1. Схема экспериментальной установки (общий вид – слева, в разрезе – справа): 1 – магнитопровод; 2 – катушки электромагнита; 3 – ячейка; 4 – токоподводы; 5 – жидкий металл; 6 – рычаг; 7 – грузик; 8 – весы.

где V – объем среды в кювете. Зависимость объема смеси от доли примеси обусловлена методикой эксперимента. Объем жидкого сплава оставался постоянным и соответствовал массе 100 г. Для изменения концентрации примеси в сплав вносилась заданная масса медных частиц (от 1 до 10 г), так что суммарная масса, а следовательно, и суммарный объем смеси увеличивались при внесении примеси. Объем смеси можно выразить через массы отдельных фаз:

$$V = \frac{m_P}{\rho_P} + \frac{m_L}{\rho_L}, \quad (9)$$

где m_P и m_L – массы, ρ_P и ρ_L – плотности меди и галлиевого сплава соответственно.

Направления магнитного поля и протекания тока выбраны таким образом, чтобы электромагнитная сила была направлена вертикально вниз. Использование рычага позволяет повысить чувствительность измерительной системы, что весьма важно в силу сравнительно малых величин силового воздействия.

Слабые изменения E при вариации концентрации примеси связаны с особенностями работы источника питания при поддержании заданной разности потенциалов. Измерение напряжения между электродами экспериментальной ячейки, однозначно связанного с напряженностью электрического поля, осуществлялось при помощи платы сбора данных National Instruments. В ходе измерений величина разности потенциалов U между электродами составляла $(4.9 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$ В. Связь напряженности E и разности потенциалов U линейна и может быть выражена как

$$E \approx \frac{U}{l} \quad (10)$$

в предположении, что электрическое поле в кювете является в среднем однородным. Здесь l – расстояние между электродами.

Используемый в работе электромагнит обеспечивал постоянство и однородность магнитного поля величиной $B = (3.536 \pm 0.001) \cdot 10^{-1}$ Тл на масштабах ячейки с жидким

металлом. Измерение профиля магнитного поля осуществлялись при помощи тесламетра LakeShore 421 Gaussmeter.

Без внешнего электромагнитного воздействия грузик действует на чашу весов посредством силы тяжести. Его вес частично скомпенсирован силой натяжения пружины на противоположном плече рычага. Под действием электромагнитной силы увеличивается вес кюветы, что приводит к уменьшению компенсирующей силы и изменению веса грузика. В ходе эксперимента измеряется эффективная масса грузика до и после включения тока, текущего через кювету. В этом случае электромагнитная сила F рассчитывается как

$$F = g(m_2 - m_1) \frac{r_1}{r_2}. \quad (11)$$

где g — ускорение силы тяжести, m_1 и m_2 — эффективные массы грузика до и после протекания тока через кювету, r_1 и r_2 — длины плеч от точки подвеса до центра кюветы и крепления нити с грузиком соответственно.

Объединяя соотношения (8)–(11) получим формулу для расчета проводимости по экспериментальным данным:

$$\sigma = \frac{g(m_2 - m_1)r_1 l}{\left(\frac{m_P}{\rho_P} + \frac{m_L}{\rho_L} \right) r_2 B U}, \quad (12)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученная зависимость эффективной электромагнитной силы, действующей на объем жидкого металла с заданной объемной концентрацией примеси отличной электропроводности, от содержания примеси приведена на рис. 2.

После внесения примеси заданной объемной доли для получения каждой экспериментальной точки проводилось 5 измерений. Перед каждым измерением смесь перемешивалась. Запись показаний весов производилась через 30 с после включения тока, достаточных для затухания малых колебаний рычага измерительной системы. Погрешность измерений электромагнитной силы вычислялась как сумма разброса значений по результатам пяти измерений и относительной погрешности весов.

Полученная кривая существенно нелинейна. Для вычисления эффективной проводимости по результатам измерений электромагнитной силы использовалось соотношение (12). Рассчитанная проводимость среды и ее сравнение с модельными зависимостями (2)–(7) приведены на рис. 3.

Из рис. 3 видно принципиальное несоответствие измеренных данных и моделей. Линейные модели смеси (2), (3) предсказывают завышенные значения проводимости. Большинство нелинейных моделей смеси (4)–(7) предлагают значения проводимости среды существенно ниже полученных из эксперимента. Стоит отметить, что существенно нелинейное поведение моделей (4)–(7) проявляется в области $\varphi > 0.25$.

В области измеренных данных можно выделить два характерных участка: быстрый рост проводимости с увеличением концентрации на участке от нуля до двух объемных процентов примеси и квазилинейный участок в области от двух до семи процентов.

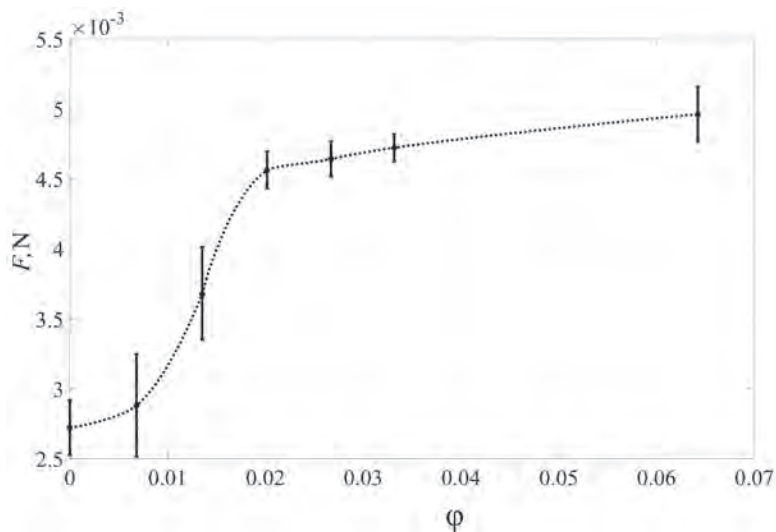


Рис. 2. Зависимость электромагнитной силы от объемной доли медных частиц (для наглядности экспериментальные точки соединены пунктирной линией).

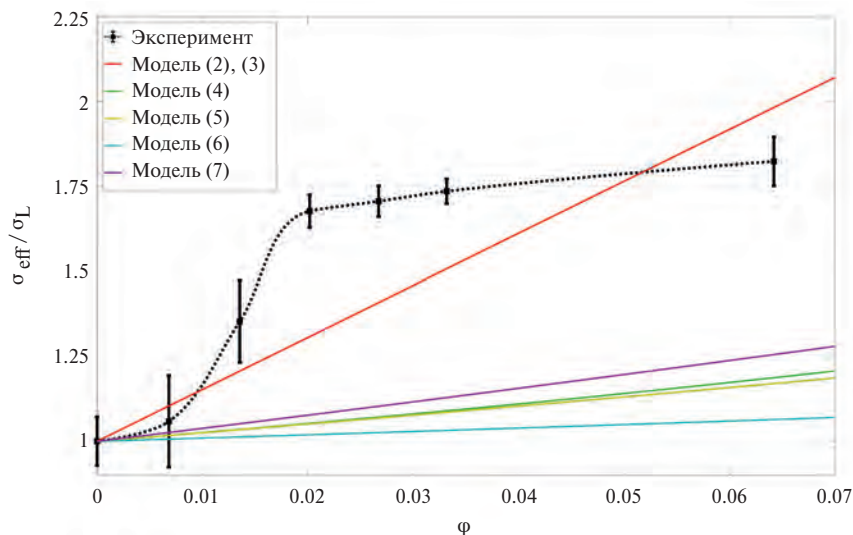


Рис. 3. Зависимость эффективной проводимости сплава GaZnSn от объемной доли твердых медных частиц. Черными квадратами отмечены экспериментальные значения (для наглядности точки соединены пунктирной линией), сплошными линиями отмечены указанные в легенде модельные зависимости (цифры соответствуют номерам формул, приведенным в тексте статьи).

График демонстрирует изменение функциональной зависимости при достижении некой характерной концентрации примеси.

Для описания экспериментальных данных мы предлагаем использовать две функциональные зависимости, сшитые в точке $\varphi^* \in [0.01, 0.02]$ (рис. 4).

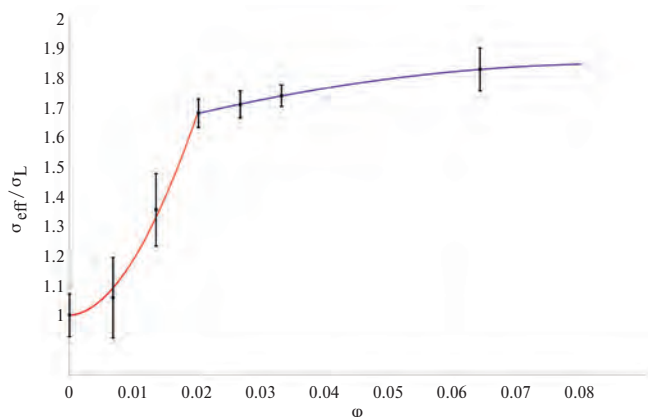


Рис. 4. Аппроксимация зависимости эффективной проводимости от объемной доли примесных частиц кусочной функцией

Для аппроксимации соответствующих участков графика использовались функции вида

$$f_1(\varphi) = 1 + a_1 \cdot \varphi^{b_1}, \quad f_2(\varphi) = a_2 \cdot \varphi^2 + b_2 \cdot \varphi + c_2.$$

Числовые значения коэффициентов $a_1 \dots c_2$ находились по методу наименьших квадратов с дополнительным условием равенства функций $f_1(\varphi^*) = f_2(\varphi^*)$ в точке сшивки. Точка φ^* определяется наравне с коэффициентами $a_1 \dots c_2$ из условия минимизации погрешности аппроксимации.

Квазилинейный рост проводимости в области концентраций от двух до семи объемных процентов не может обеспечить достаточно быстрое возрастание проводимости с ростом концентрации для достижения очевидного условия $f(\varphi = 1) = \sigma_S$. Представляется вероятным, что существует вторая характерная точка φ^{**} лежащая в некоторой конечной окрестности $\varphi = 0.5$, соответствующая второму излому кривой и быстрому нарастанию проводимости вплоть до предельного значения электропроводности твердой фазы. Известные нелинейные модели (4)–(7) демонстрируют схожее поведение в области высоких значений концентрации.

ОБСУЖДЕНИЕ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Физический смысл выбранных для аппроксимации функций, а также общего вида полученной зависимости $\sigma(\varphi)$ может быть пояснен с помощью рис. 5.

В отсутствие примесей электрический ток протекает через объем среды равномерно и без искажений линий тока, эффективная проводимость среды совпадает с проводимостью жидкости (рис. 5a). При внесении малого количества примесных частиц линии электрического тока претерпевают локальные искажения вблизи этих частиц. Частицы выступают в роли локальных ускорителей движения зарядов.

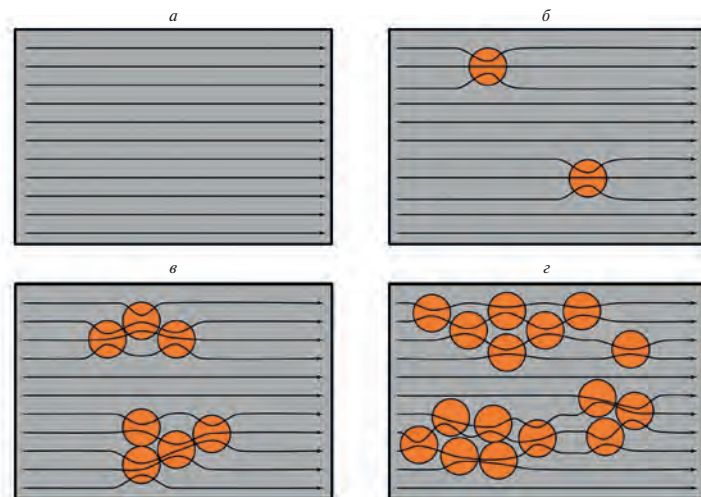


Рис. 5. Схема растекания тока в жидкой среде с примесью твердых хорошо проводящих частиц

Эффективная проводимость среды возрастает за счет этих искажений тем больше, чем больше примесных частиц внесено в объем жидкой фазы (см. рис. 5б). По нашему мнению, этому физическому процессу соответствует степенной рост проводимости на участке $\varphi \in [0, 0.02]$.

Дальнейшее увеличение доли примеси в жидкой среде приводит к объединению отдельных примесных частиц в более крупные кластеры или агломераты. При этом изменяется картина растекания тока в среде: линии тока концентрируются в конгломератах, протекая от одного к другому по несущей жидкости (см. рис. 5в).

Рост эффективной проводимости с увеличением доли примеси замедляется, поскольку новые примесные не создают самостоятельных возмущений для растекания электрического тока, а присоединяются к уже существующим конгломератам частиц.

По нашему мнению, этому процессу соответствует квазилинейный участок $\varphi \in [0.02, 0.07]$. Дальнейшее увеличение концентрации примеси приведет к качественному переходу из состояния жидкости с примесными частицами в состояние твердой пористой среды, заполненной плохо проводящей жидкостью. Даже при сохранении некоторой подвижности примесных частиц именно твердая фаза будет играть основную роль в протекании электрического тока (см. рис. 5г). Последующее повышение концентрации примеси будет лишь уменьшать подвижность частиц вплоть до состояния, при котором слабо проводящей примесью станет исходная жидкость.

В рамках модельного эксперимента необходимо учитывать оседание примесных частиц под совокупным действием сил тяжести и электромагнитного воздействия. В технологических МГД-процессах, таких как перемешивание и сепарация, вопрос об оседании не возникает в силу определяющего влияния крупномасштабных гидродинамических структур. Однако в той конфигурации, которая использовалась при проведении эксперимента, крупномасштабное течение отсутствует. Простая оценка скорости оседания с учетом силы Стокса и электромагнитной силы, связанной с разностью электропроводностей среды и частицы [28],

$$v = \frac{(\rho_S - \rho_L)gd^2}{18\eta} + \frac{\sigma_S - \sigma_L}{\sigma_S + 2\sigma_L} \frac{\sigma_L UBd^2}{12\eta}$$

показывает, что время оседания, с учетом разности плотностей и электропроводностей фаз, не должно превышать двух секунд. В действительности этого не происходит.

Полное оседание частиц привело бы к образованию придонного слоя, в котором вязкость среды существенно отличалась бы от вязкости исходного сплава. Толщина такого слоя пропорциональна исходной концентрации примеси, а эффективная проводимость среды линейным образом зависит от толщины слоя.

В экспериментальном исследовании появление подобного слоя не наблюдалось за время проведения измерений (порядка нескольких минут). Одно из возможных объяснений замедления оседания частиц связано с образованием мелкомасштабных вихревых течений вблизи проводящих частиц [29].

Используемая методика эксперимента не позволяет определить распределение частиц примеси и физические механизмы их взаимодействия. Решение этой проблемы возможно только при детальном рассмотрении процессов, происходящих на мезо- и микромасштабах.

Использованный в работе метод измерений проводимости позволяет определить абсолютное значение электропроводности, однако абсолютные значения существенно отличаются от известных в литературе данных для сплава без примесных частиц. По этой причине требует более серьезной технической проработки вопрос о появляющихся при реализации эксперимента приближениях, которые используются при пересчете измеряемых величин в проводимость. В частности, погрешность могут вносить трение в подвижных элементах установки, неидеальность электрического контакта между сплавом и токоподводами и др.

При рассмотрении относительной величины проводимости влияние систематического смещения измеряемой величины относительно истинного значения снижается за счет нормировки кривой зависимости от объемной доли на одно и то же измеренное значение. С точки зрения практического использования полученных зависимостей при математическом моделировании всегда можно ввести некоторый поправочный коэффициент для нормировки проводимости среды без примеси на известные литературные данные.

Авторы выражают благодарность за помощь в подготовке статьи и плодотворные обсуждения П.Г. Фрику и Д.Н. Герасимову.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда и Пермского края № 22-19-20106, <https://rscf.ru/project/22-19-20106/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ščepanskis M., Jakovičs A., Nacke B. Homogenization of non-conductive particles in EM induced metal flow in a cylindrical vessel // *Magnetohydrodynamics*. 2010. **46**. № 4. P. 413–424.
2. Timofeev V., Pervukhin M., Vinter E., Sergeev N. Behavior of non-conducting particles in molten aluminium cast into electromagnetic molds // *Magnetohydrodynamics*. 2020. **56**. № 4. P. 459–472.
3. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. Ч. I. М.: Наука. 1987.
4. Syamlal M., O'Brien T.J. Simulation of granular layer inversion in liquid fluidized beds // *International Journal of Multiphase Flow*. 1988. **14**. № 4. P. 473–481.

5. Garside J., Al-Dibouni M.R. Velocity-voidage relationships for fluidization and sedimentation in solid-liquid systems // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1977. **16**. № 2. P. 206–214.
6. Wang M., Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2008. **63**. № 1. P. 1–30.
7. Dobychin E. I., Popov V. I. Force action of an electromagnetic field on the particles of an inhomogeneous medium // *Magnetohydrodynamics*. 1971. **7**. № 2. P. 163–166.
8. Zimmerman R. W. Thermal conductivity of fluid-saturated rocks // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1989. **3**. № 3. P. 219–227.
9. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. i. dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen // *Annalen der Physik*. 1935. **416**. № 7. P. 636–664.
10. Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures // *Journal of Applied Physics*. 1952. **23**. № 7. P. 779–784.
11. Garnett J.C.M. Colors in metal glasses and in metallic films // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*. 1904. **203**. P. 385–420.
12. Markel V. A. Introduction to the maxwell garnet approximation: tutorial // *Journal of the Optical Society of America A*. 2016. **33**. № 7. P. 1244.
13. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Том 8. Электродинамика сплошных сред. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2005.
14. Belyaev B.A., Tyurnev V.V. Electrodynamic calculation of effective electromagnetic parameters of a dielectric medium with metallic nanoparticles of a given size // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*. 2018. **127**. № 4. P. 608–619.
15. Hamilton R.L., Crosser O.K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 1962. **1**. № 3. P. 187–191.
16. Hamilton R.L. Thermal conductivity of heterogeneous mixtures. Ph.D. Dissertation. University of Oklahoma. 1960.
17. Fricke H. A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems I. the electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids // *Physical Review*. 1924. **24**. № 5. P. 575–587.
18. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 10. Физическая кинетика. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002.
19. Gao L., Gu J. Z. Effective dielectric constant of a two-component material with shape distribution // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2002. **35**. № 3. P. 267–271.
20. Повх И.Л., Капуста А.Б., Чекин Б.В. Магнитная гидродинамика в металлургии. М.: Металлургия. 1974.
21. Арнольдов М.Н., Ивановский М.Н., Субботин В.И., Шматко Б.А. Влияние диссоциирующих и термически прочных газовых примесей на электросопротивление щелочных металлов // *Теплофизика высоких температур*. 1967. **5**. № 5. P. 812–816.
22. Лившиц Б.Г., Крапошин В.С., Липецкий Я.Л. Физические свойства металлов и сплавов. М.: Металлургия. 1980.
23. Blake L.R., Eames A.R. Electrical-resistivity meter monitors oxygen content of liquid metals // *Nucleonics (U.S.) Ceased publication*. 1961. **19**. № 5. P. 5.
24. McPheeters C., Williams J. A comparison of three methods of oxygen concentration measurement in sodium // *Alkali metal coolants*. 1966. P. 429–448.
25. Козлов Ф.А., Волчков Л.Г., Кузнецов Э.К., Матюхин В.В. Жидкометаллические теплоносители ЯЭУ очистка от примесей и их контроль. М., Атомиздат. 1983.
26. Багдарасов Ю.Е. Технические проблемы реакторов на быстрых нейтронах. М., Атомиздат. 1969.
27. Фирсова Э.В. Исследование теплообмена и гидравлического сопротивления при продольном обтекании пучка труб водой // *Инженерно-физический журнал*. 1963. **6**. P. 17.
28. Leenov D., Kolin A. Theory of electromagnetophoresis. I. Magnetohydrodynamic forces experienced by spherical and symmetrically oriented cylindrical particles // *The Journal of Chemical Physics*. 1954. **22**. № 4. P. 683–688.

29. Озерных В.С., Колесниченко И.В., Фрик П.Г. Течение в жидком металле под действием электромагнитных сил вблизи сферической частицы с отличающейся электропроводностью // Вычислительная механика сплошных сред. 2022. **15**. № 3. P. 354–362.

ON MEASUREMENT OF THE DEPENDENCE OF THE EFFECTIVE CONDUCTIVITY OF LIQUID METALS WITH SOLID PARTICLES ON THE VOLUME FRACTION OF THE IMPURITY

G. L. Losev¹, R. S. Okatiev¹

¹ *Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Perm, Russia*

A method has been proposed and implemented for experimentally measuring the effective conductivity of a limited volume of a metal melt with an admixture of solid well-conducting particles depending on the volume fraction of the impurity in the range from zero to seven percent. A comparison is made with known theoretical dependencies for effective conductivity. It is shown that none of the considered models provides even qualitative agreement with experiment. On the experimental curve, several sections can be distinguished with different dependences of conductivity on the volume fraction of the impurity. The experimental data are approximated by analytical functions, which make it possible to use the results obtained for numerical modeling of MHD processes.

Keywords: non-uniform electrical conductivity, conductivity measurement, heterogeneous media, liquid metal, dispersed impurity

REFERENCES

1. Šćepanskis M., Jakovičs A., Nacke B. Homogenization of non-conductive particles in EM induced metal flow in a cylindrical vessel // *Magnetohydrodynamics*. 2010. **46**. № 4. P. 413–424.
2. Timofeev V., Pervukhin M., Vinter E., Sergeev N. Behavior of non-conducting particles in molten aluminium cast into electromagnetic molds // *Magnetohydrodynamics*. 2020. **56**. № 4. P. 459–472.
3. Nigmatulin R.I. *Dinamika mnogofaznyh sred* [Dynamics of multiphase media]. Part I. M.: Nauka. 1987. [In Russian].
4. Syamlal M., O'Brien T.J. Simulation of granular layer inversion in liquid fluidized beds // *International Journal of Multiphase Flow*. 1988. **14**. № 4. P. 473–481.
5. Garside J., Al-Dibouni M.R. Velocity-voidage relationships for fluidization and sedimentation in solid-liquid systems // *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 1977. **16**. № 2. P. 206–214.
6. Wang M., Pan N. Predictions of effective physical properties of complex multiphase materials // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2008. **63**. № 1. P. 1–30.
7. Dobychin E. I., Popov V. I. Force action of an electromagnetic field on the particles of an inhomogeneous medium // *Magnetohydrodynamics*. 1971. **7**. № 2. P. 163–166.
8. Zimmerman R. W. Thermal conductivity of fluid-saturated rocks // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. 1989. **3**. № 3. P. 219–227.
9. Bruggeman D. A. G. Berechnung verschiedener physikalischer konstanten von heterogenen substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und leitfähigkeiten der mischkörper aus isotropen substanzen // *Annalen der Physik*. 1935. **416**. № 7. P. 636–664.
10. Landauer R. The electrical resistance of binary metallic mixtures // *Journal of Applied Physics*. 1952. **23**. № 7. P. 779–784.
11. Garnett J.C.M. Colours in metal glasses and in metallic films // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A*. 1904. **203**. P. 385–420.

12. Markel V. A. Introduction to the maxwell garnet approximation: tutorial // Journal of the Optical Society of America A. 2016. **33**. № 7. P. 1244.
13. Landau L.D., Lifshic E.M. Teoreticheskaya fizika. Elektrodinamika sploshnyh sred [Theoretical physics. Electrodynamics of continuous media]. M.: FIZMATLIT. 2005. [In Russian].
14. Belyaev B.A., Tyurnev V.V. Electrodynamic calculation of effective electromagnetic parameters of a dielectric medium with metallic nanoparticles of a given size // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 2018. **127**. № 4. P. 608–619.
15. Hamilton R.L., Crosser O.K. Thermal conductivity of heterogeneous two-component systems // Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals. 1962. **1**. № 3. P. 187–191.
16. Hamilton R.L. Thermal conductivity of heterogeneous mixtures. Ph.D. Dissertation. University of Oklahoma. 1960.
17. Fricke H. A mathematical treatment of the electric conductivity and capacity of disperse systems I. The electric conductivity of a suspension of homogeneous spheroids // Physical Review. 1924. **24**. № 5. P. 575–587.
18. Landau L.D., Lifshic E.M. Teoreticheskaya fizika. Fizicheskaya kinetika [Theoretical physics. Physical kinetics]. M.: FIZMATLIT. 2002. [In Russian].
19. Gao L., Gu J.Z. Effective dielectric constant of a two-component material with shape distribution // Journal of Physics D: Applied Physics. 2002. **35**. № 3. P. 267–271.
20. Povh I.L., Kapusta A.B., Chekin B.V. Magnitnaya gidrodinamika v metallurgii [Magnetic hydrodynamics in metallurgy]. M.: Metallurgiya. 1974. [In Russian].
21. Arnol'dov M.N., Ivanovskij M.N., Subbotin V.I., SHmatko B.A. Vliyanie dissociiruyushchih i termicheski prochnykh gazovykh primesej na elektrosoprotivlenie shchelochnykh metallov [Influence of dissociating and thermally strong gas impurities on the electrical resistance of alkali metals] // Teplofizika vysokih temperatur. 1967. **5**. № 5. P. 812–816. [In Russian]
22. Livshic B.G., Kraposhin V.S., Lipeckij Ya.L. Fizicheskie svoystva metallov i splavov [Physical properties of metals and alloys]. M.: Metallurgiya. 1980. [In Russian].
23. Blake L.R., Eames A.R. Electrical-resistivity meter monitors oxygen content of liquid metals // Nuclonics (U.S.) Ceased publication. 1961. **19**. № 5. P. 5.
24. McPheeters C., Williams J. A comparison of three methods of oxygen concentration measurement in sodium // Alkali metal coolants. 1966. P. 429–448.
25. Kozlov F.A., Volchikov L.G., Kuznecov E.K., Matyuhin V.V. ZHidkometallicheskie teplonositeli YAEU ochistka ot primesej i ih kontrol' [Liquid metal coolants of nuclear power plants, purification from impurities and their control]. M.: Atomizdat. 1983. [In Russian].
26. Bagdasarov Yu.E. Tekhnicheskie problemy reaktorov na bystrykh nejtronah [Technical problems of fast neutron reactors]. M.: Atomizdat. 1969. [In Russian].
27. Firsova E.V. Issledovanie teploobmena i gidravlicheskogo soprotivleniya pri prodol'nom obtekanii puchka trub vodoj [Study of heat transfer and hydraulic resistance during longitudinal flow of water around a bundle of pipes] // Inzhenerno-fizicheskij zhurnal. 1963. **6**. P. 17. [In Russian].
28. Leenov D., Kolin A. Theory of electromagnetophoresis. I. Magnetohydrodynamic forces experienced by spherical and symmetrically oriented cylindrical particles // The Journal of Chemical Physics. 1954. **22**. № 4. P. 683–688.
29. Ozernyh V.S., Kolesnichenko I.V., Frik P.G. Techenie v zhidkom metalle pod dejstviem elektromagnitnykh sil vblizi sfericheskoy chasticy s otlichayushchejsya elektroprovodnost'yu [Flow in a liquid metal under the influence of electromagnetic forces near a spherical particle with different electrical conductivity] // Vychislitel'naya mekhanika sploshnyh sred. 2022. **15**. № 3. P. 354–362. [In Russian].

УДК: 544.01:544.2:543.572.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛОКСИД – *n*-НОНАДЕКАН

© 2024 г. А. И. Казакова^{а,*}, И. Г. Яковлев^а, И. К. Гаркушин^а

^а Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

* e-mail: anna.kazakova96@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2023 г.

После доработки 27.08.2023 г.

Принята к публикации 16.09.2023 г.

Методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund рассчитана диаграмма плавкости системы дифенилоксид – *n*-нонадекан и показано, что она относится к эвтектическому типу. Экспериментально с применением дифференциального сканирующего микрокалориметра исследованы индивидуальные вещества и их смеси. На кривой ДТА нагрева эвтектического сплава отмечено два эндоэффекта, отвечающих полиморфному переходу *n*-нонадекана и плавлению эвтектики. Приведено сравнение координат эвтектики, рассчитанных указанными методами, с экспериментальными данными. Для эвтектического сплава рассчитаны удельная энтальпия плавления, молярные значения энтропии и энтальпии плавления, объемная удельная энтальпия плавления и плотность для стандартных условий. Эвтектическая смесь может быть рекомендована к использованию в качестве теплоносителя, а также рабочего тела теплового аккумулятора.

Ключевые слова: эвтектика, дифенилоксид, *n*-нонадекан, фазовое равновесное состояние

DOI: 10.31857/S0235010624010027

ВВЕДЕНИЕ

Применение эвтектических смесей органических веществ в системах терморегулирования и теплоснабжения благодаря комплексу теплофизических и транспортных свойств основано на использовании фазовых диаграмм двойных и более сложных систем [1–4]. Эвтектические смеси имеют низкие температуры плавления по сравнению с исходными компонентами и позволяют использовать их в качестве теплоносителей, топлива или теплоаккумулирующих веществ, растворителей [5–8].

Поиск новых составов теплоносителей, теплоаккумулирующих веществ, растворителей с оптимальными свойствами является важной задачей для современного производства. Поэтому проводятся систематические исследования систем из органических веществ, включающих *n*-алканы, циклоалканы, арены и их производные, дифенил и дифенилоксид, хлорпроизводные *n*-алканов и алкенов [7]. Это позволит повысить эффективность и надежность производственных процессов в различных отраслях промышленности.

Цель данной работы — теоретический расчет и экспериментальное изучение фазовых равновесных состояний в двухкомпонентной системе дифенилоксид — *n*-нонадекан и определение некоторых свойств эвтектической смеси.

Существуют различные методы расчета и прогнозирования. Методы Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund широко применяют при планировании эксперимента и оценивании фазового равновесия в органических системах. Это позволяет получить достоверные данные о составе и свойствах веществ и способствует более эффективному проектированию и оптимизации технологических процессов.

МЕТОДИКА

Свойства компонентов исследуемой системы приведены в табл. 1.

При планировании эксперимента по исследованию фазовых диаграмм двухкомпонентных систем для уменьшения объема экспериментальных данных проводится расчет кривых ликвидуса и состава эвтектики разными методами: Шредера [12, 13], UNIFAC и UNIFAC Dortmund [13–17].

Экспериментальные исследования осуществляли с использованием дифференциального сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр DSC-500). Установка и методика эксперимента аналогичны описанным в работе [18] при исследовании двойной системы дифенил — *n*-нонадекан.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Различие температур плавления и строения молекул дифенилоксида и *n*-нонадекана позволяет предположить, что система дифенилоксид — *n*-нонадекан, аналогично системе дифенил — *n*-нонадекан, будет эвтектической, с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком состоянии и полной нерастворимостью — в твердом.

При расчетах в методе Шредера раствор считают идеальным с коэффициентами активности компонентов, равными единице. Данное уравнение позволяет описать кривые ликвидуса как первого, так и второго компонентов. Эти кривые пересекаются в точке эвтектики, для нахождения которой необходимо решить систему уравнений (1) относительно x_i и T :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ln x_1 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_1 (T_e - T_{\text{пл},1})}{RT_{\text{пл},1} T_e} \\ \ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_2 (T_e - T_{\text{пл},2})}{RT_{\text{пл},2} T_e} \\ 1 = x_1 + x_2 \end{array} \right. \quad (1)$$

где $x_{1(2)}$ — мольная доля компонента; $\Delta_{\text{пл}} H_{1(2)}$ — энтальпия плавления компонента, Дж/моль; T_e — температура плавления эвтектики, К; $T_{\text{пл},1(2)}$ — температура плавления чистого компонента, К; R — универсальная газовая постоянная.

Таблица 1. Свойства индивидуальных веществ

Вещество	Температура фазового перехода, °С		Энтальпия плавления, кДж/моль	Температура кипения, °С	Молярная масса, г/моль
	Плавления	Полиморфный переход			
Дифенилоксид (ч.д.а.)	27 [9]	—	17.2 [9]	259 [9]	170.21 [9]
<i>n</i> -нонадекан (ч.д.а.)	31.5 [9]	18.7 [10]	42.7 [9]	330 [11]	268.52 [9]

Построение диаграммы плавкости на основании решения системы уравнений (1) приведено в работах [12, 18].

Для оценки величины межмолекулярного взаимодействия рассчитывали коэффициенты активности компонентов в эвтектической смеси. Для этого использовали модифицированное уравнение Шредера с введением в него коэффициента активности:

$$\ln(x_i\gamma_i) = \frac{\Delta_{\text{пл}}H_i(T_e - T_{\text{пл},i})}{RT_{\text{пл},i}\Delta T_e}, \quad (2)$$

где γ_i — коэффициент активности компонента i .

Теоретически коэффициент активности компонента определяли с помощью методов UNIFAC [19, 20] и UNIFAC Dortmund [21]. Оба этих метода основаны на уравнении

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R, \quad (3)$$

где γ_i^C — комбинаторная часть коэффициента активности, γ_i^R — остаточная часть коэффициента активности.

Методика расчета комбинаторной γ_i^C и остаточной частей γ_i^R коэффициента активности приведена в работах [19–25]. Отличие методов — разные принципы расчета параметров группового взаимодействия и разные параметры групп [19–24]. Соединения представляют как группы атомов, на которые они разбиваются при расчете (табл. 2).

Расчетные значения координат эвтектики методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund приведены в табл. 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью микрокалориметра DSC-500 экспериментально исследована смесь x , близкая по составу к расчетной эвтектической: 69 мол. % дифенилоксида и 31 мол. % *n*-нонадекана. На дифференциальной кривой ΔT отмечено три термоэффекта — при 18.53, 19.43 и 21.76°С (рис. 1). Поэтому для построения фазовой диаграммы системы дифенилоксид — *n*-нонадекан дополнительно исследованы восемь смесей компонентов.

На дифференциальной кривой нагревания эвтектической смеси двухкомпонентной системы фиксируется наложение двух эндоэффектов — полиморфного перехода *n*-нонадекана (18.53°С) и плавления эвтектики (19.43°С) (рис. 2).

Таблица 2. Группы атомов в методах UNIFAC и UNIFAC Dortmund

Компонент	Метод UNIFAC		Метод UNIFAC Dortmund	
	Группа	Количество групп	Группа	Количество групп
Дифенилоксид	ACCH ₂	10	ACH	10
	ACH	2	AC	2
	O	1	O	1
<i>n</i> -нонадекан	CH ₃	2	CH ₃	2
	CH ₂	17	CH ₂	17

Таблица 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных по эвтектической смеси

	Эксперимент	Шредер	UNIFAC	UNIFAC Dortmund
Содержание <i>n</i> -нонадекана, мол. %	40.0	31.0	18.0	7.0
Содержание дифенилоксида, мол. %	60.0	69.0/–15.0*	82.0/–36.6*	93.0/–55.0*
Температура плавления эвтектики, °C (K)	19.43 (292.58)	11.68 (284.83)/2.65*	21.29 (294.44)/–1.87*	25.06 (298.21)/–1.87*
Коэффициент активности <i>n</i> -нонадекана в эвтектике	1.26		3.07	9.81
Коэффициент активности дифенилоксида в эвтектике	1.39		1.07	1.03

* «—» означает превышение расчетных данных по сравнению с экспериментальными;

«*» означает относительное отклонение, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

T-*x*-диаграмма двухкомпонентной системы включает в себя однофазное поле жидкого состояния (выше кривых ликвидуса *aeб*) и четыре двухфазных поля — твердых фаз в солидусе β -*n*-C₁₉H₄₀+(Ph)₂O, α -*n*-C₁₉H₄₀+(Ph)₂O, а также поля — Ж+ β -*n*-C₁₉H₄₀, Ж+(Ph)₂O. Кривым ликвидуса и эвтектике фазовой диаграммы системы (см. рис. 1) соответствуют моновариантные двухфазные равновесия (Ж $\rightleftharpoons$ β -*n*-C₁₉H₄₀, линия *ae*; Ж $\rightleftharpoons$ (Ph)₂O, линия *eb*) и невариантное трехфазное равновесие Ж $\rightleftharpoons$ β -*n*-C₁₉H₄₀+(Ph)₂O, точка *e*. Кривые ликвидуса *ae* и *be* пересекаются в эвтектической точке.

Расчетные и экспериментально полученные координаты эвтектики приведены в табл. 3. Отклонения расчетных данных от экспериментальных указывает на наличие

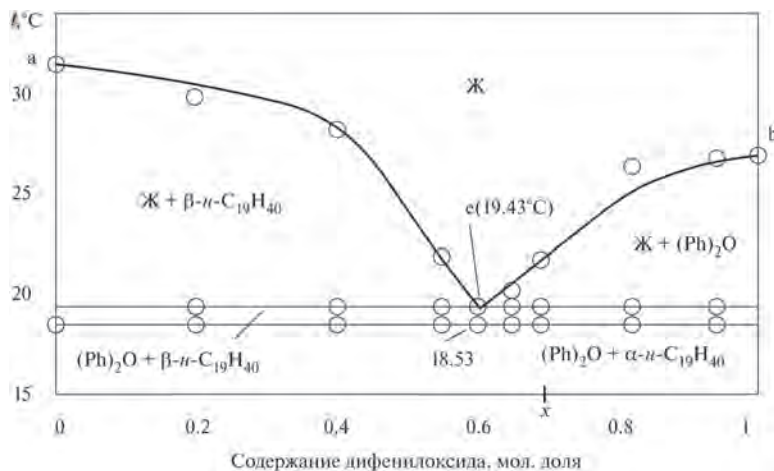


Рис. 1. Экспериментальная фазовая диаграмма системы дифенилксид – *n*-нонадекан.

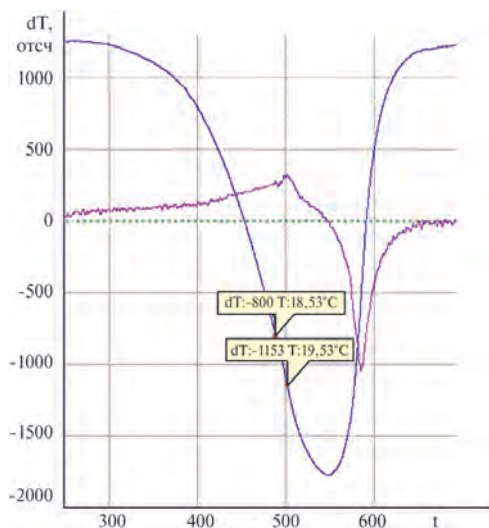


Рис. 2. Дифференциальная кривая нагрева эвтектической смеси.

межмолекулярного взаимодействия между компонентами изученной системы. С учетом экспериментальных данных рассчитаны коэффициенты активности компонентов в эвтектике по уравнению

$$\ln \gamma_i = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_i (T_e - T_{\text{пл},i})}{R \cdot T_{\text{пл},i} \cdot T_e} - \ln x_i. \quad (4)$$

В табл. 3 приведены результаты расчета коэффициентов активности и сравнение расчетных и экспериментальных данных по координатам эвтектики.

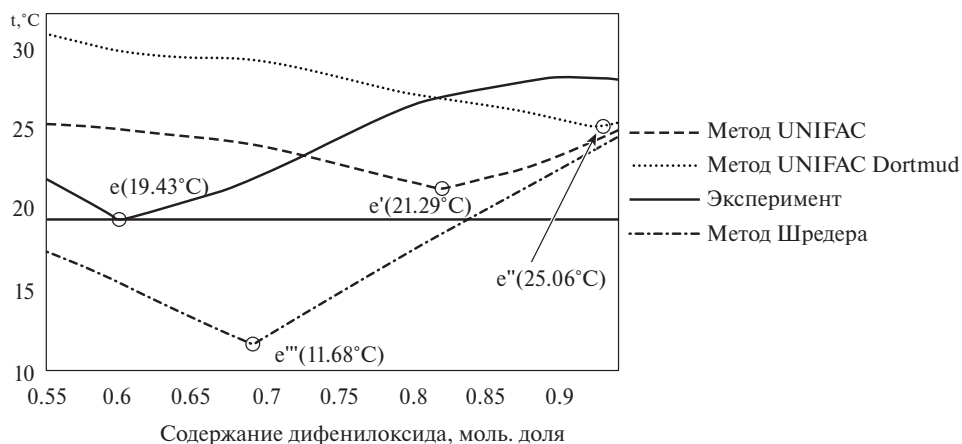


Рис. 3. Сравнение расчетных и экспериментальных данных.

Как видно из табл. 3, методы UNIFAC и UNIFAC Dortmund дают значительные отклонения состава эвтектики от данных эксперимента, что может свидетельствовать о взаимодействии между молекулами в этой системе. Метод Шредера точнее прогнозирует состав эвтектики, однако температура плавления эвтектической смеси имеет большее отклонение, чем в методах UNIFAC и UNIFAC Dortmund. Максимальные отклонения по составу двойной эвтектики и ее температуре плавления от экспериментальных данных получены при расчете методом UNIFAC Dortmund (рис. 3).

В табл. 4 приведены теплофизические свойства, рассчитанные по правилу аддитивности.

Теплофизические свойства показывают, что эвтектическая смесь может быть использована в качестве теплоаккумулирующего материала. Эвтектический сплав системы дифенилоксид — *n*-нонадекан обладает среднеинтенсивной энтальпией плавления, соответствует экологическим требованиям и безопасности при эксплуатации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые изучена система дифенилоксид — *n*-нонадекан.

Рассчитан ликвидус двухкомпонентной системы дифенилоксид — *n*-нонадекан методами Шредера, UNIFAC и UNIFAC Dortmund.

Экспериментально определено содержание компонентов и температура плавления эвтектики: дифенилоксида — 60.0 мол. % (70.29 мас. %) и *n*-нонадекана — 40.0 мол. % (29.71 мас. %), температура плавления 19.43 °C, построена фазовая диаграмма по экспериментальным данным.

Полученные результаты экспериментальной работы сравнены с расчетными данными. Минимальное отклонение расчетного содержания компонентов в эвтектике от экспериментального отмечено при использовании метода Шредера, а при расчетах методом UNIFAC получено наименьшее отклонение температуры плавления. Эти методы могут быть использованы для предварительной оценки координат эвтектик в системах из органических веществ перед планированием эксперимента.

Таблица 4. Свойства эвтектического расплава системы дифенилоксид – *n*-нонадекан

Свойства	Энтальпия плавления			Молярная энтальпия плавления, Дж/моль·К	Плотность, г/см ³
	Удельная, кДж/кг	Молярная, кДж/моль	Объемная, МДж/м ³		
Числовое значение	118.336	27.409	0.114	90.428	0.966

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания № 0778–2020–0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анисимов И.Г., Бадыштов К.М., Бнатов С.А. и др. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение: справочник. М.: Техинформ, 1999.
2. Гаркушин И.К., Колядо А.В., Яковлев И.Г. Теплоноситель. Патент РФ № 2656666. Опубл. 06.06.2018 в БИ № 16.
3. Резницкий Л.А. Обратимое аккумулирование тепла. М., 1996.
4. Каган С.З., Чечеткин А.В. Органические высокотемпературные теплоносители и их применение в промышленности. М.: Гос. науч. техн. изд. хим. литературы, 1951.
5. Бедрик Б.Г., Чулков П.В., Калашников С.И. Растворители и составы для очистки машин и механизмов. М.: Химия, 1989.
6. Колядо А.В., Гаркушин И.К., Дорохина Е.В., Мошенский Ю.В. Смесевой растворитель. Патент РФ № 2453588. Опубл. 20.10.2011 в БИ № 29.
7. Гаркушин И.К., Люстрицкая Д.В., Агафонов И.А. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов двухкомпонентных систем с участием *n*-декана и *n*-ундекана. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
8. Трофимов Е.А. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах, сопряженных с металлическими расплавами // Расплавы. 2012. № 2. С. 70–75.
9. NIST Chemistry WebBook, SRD69. <https://webbook.nist.gov/>
10. Książczak A. Vapour pressures of binary three-phase (solid + liquid + vapour) mixtures IV. Melting temperatures of the solid phases of *n*-octadecane and of *n*-nonadecane // J. Chem. Thermodynamics. 1989. **21**. № 12. С. 1231–1236.
11. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия, Ленингр. отд., 1982.
12. Stephenson R.M., Malanowski S. Properties of organic compounds // Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Springer, Dordrecht, 1987. P. 561.
13. Silveira Ch.L., Galvão A.C., Robazza W.S. Modeling and parameters estimation for the solubility calculations of nicotinamide using UNIFAC and COSMO-based models // Fluid Phase Equilibria. 2021. **535**. P. 112970.
14. Морозов С.А., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в двухкомпонентной системе дифенил – *n*-тетракозан // Журн. физ. химии. 2022. **96**. № 5. С. 628–633.
15. Bernardi F., Galvão A.C., Arce P.F. Xylitol solubility in DMF + ethylene glycol or 1, 2-propylene glycol: Measurement and modeling with PC-SAFT and CPA equations of state and UNIFAC activity coefficient model // Fluid Phase Equilibria. 2020. **519**. P. 112651.
16. Afsharian M.S., Paraj A. Thermodynamic representation of ionic liquids phase equilibrium with PDH-ASOG and PDH-UNIFAC models // J. Molec. Liq. 2021. **333**. P. 115926.
17. Яковлев И.Г., Гаркушин И.К., Колядо А.В. Коэффициенты активности в системах тетрачлорэтилен – *n*-алкан // Журн. физ. химии. 2021. **95**. № 10. С. 1474–1480.
18. Казакова А.И., Яковлев И.Г., Гаркушин И.К. Фазовые равновесные состояния в двухкомпонентной системе дифенил-*n*-нонадекан // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2023. **66**. № 6. С. 46–53.

19. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // *Therm. Acta*. 2014. **590**. P. 1.
20. Weidlich U., Gmehling J. UNIFAC model. 1. Prediction of hE, and gamma-infinity. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1987. **26**. P. 1372–1381.
21. Морачевский А.Г., Смирнова Н.А., Пиотровская Е.М. и др. Термодинамика равновесия жидкость — пар. Л.: Химия, 1989.
22. Hector T., Uhlig L., Gmehling J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC // *Fluid Phase Equilibria*. 2013. **338**. P. 135–140.
23. Santiago R.S., Santos G.R., Aznar M. Liquid-liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I // *Fluid Phase Equilibria*. 2010. **295**. № 1. P. 93–97.
24. Constantinescu D., Gmehling J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6 // *J. Chem. Eng. Data*. 2016. **61**. № 8. P. 2738–2748.
25. Hector T., Gmehling J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids // *Fluid Phase Equilibria*. 2014. **371**. P. 82–92.

STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN A TWO-COMPONENT SYSTEM DIPHENYLOXIDE — *n*-NONADECANE

A.I. Kazakova¹, I.G. Yakovlev¹, I.K. Garkushin¹

¹ *Samara State Technical University, Samara, Russia*

Using the Schroeder, UNIFAC and UNIFAC Dortmund methods, the fusibility diagram of the diphenyl oxide — *n*-nonadecane system was calculated and it was shown that it belongs to the eutectic type. Individual substances and their mixtures were studied experimentally using a differential scanning microcalorimeter. On the DTA heating curve of the eutectic alloy, two endo-effects are noted, corresponding to the polymorphic transition of *n*-nonadecane and the melting of the eutectic. A comparison of the eutectic coordinates calculated by these methods with experimental data is presented. For a eutectic alloy, the specific enthalpy of fusion, molar values of entropy and enthalpy of fusion, volumetric specific enthalpy of fusion and density for standard conditions are calculated. The eutectic mixture can be recommended for use as a coolant, as well as the working fluid of a heat accumulator.

Keywords: eutectic, diphenyl oxide, *n*-nonadecane, phase equilibrium state

REFERENCES

1. Anisimov I.G., Badystov K.M., Bnatov S.A. etc. *Topliva, smazochnyye materialy, tekhnicheskiye zhidkosti. Assortiment i primeneniye: Spravochnik*. [Fuels, lubricants, technical fluids. Assortment and application: Directory]. M.: Tekhinform, 1999. [In Russian].
2. Garkushin I.K., Kolyado A.V., Yakovlev I.G. *Teplonositel' [Coolant]*. RF Patent № 2656666. Publ. 06/06/2018 in BI № 16. [In Russian].
3. Reznitsky L.A. *Obratimoye akkumulirovaniye tepla [Reversible heat storage]*. M., 1996. [In Russian].
4. Kagan S.Z., Chechetkin A.V. *Organicheskiye vysokotemperaturnyye teplonositeli i ikh primeneniye v promyshlennosti [Organic high-temperature coolants and their use in industry]*. M.: Gos. nauch. tekhnich. izd. khim. Literatury, 1951. [In Russian].
5. Bedrik B.G., Chulkov P.V., Kalashnikov S.I. *Rastvoriteli i sostavy dlya ochistki mashin i mekhanizmov. [Solvents and compositions for cleaning machines and mechanisms]*. M.: Khimiya, 1989. [In Russian].
6. Kolyado A.V., Garkushin I.K., Dorokhina E.V., Moshchensky Yu.V. *Smesevoy rastvoritel' [Mixed solvent]*. RF patent № 2453588. Publ. 10/20/2011 in BI № . 29. [In Russian].

7. Garkushin I.K., Lyustritskaya D.V., Agafonov I.A. Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov dvukhkomponentnykh sistem s uchastiyem *n*-dekana i *n*-undekana: Monografiya [Analysis, prediction and experimental study of a series of two-component systems involving *n*-decane and *n*-undecane]. Yekaterinburg: UB of the RAS, 2008. [In Russian].
8. Trofimov E.A. Fazovyye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh, sopryazhennykh s metallicheskim rasplavami [Phase equilibria in multicomponent systems conjugated with metal melts] // Rasplavy. 2012. № 2. P. 70–75. [In Russian].
9. NIST Chemistry WebBook, SRD69. <https://webbook.nist.gov/>
10. Książczak A. Vapour pressures of binary three-phase (solid + liquid + vapour) mixtures IV. Melting temperatures of the solid phases of *n*-octadecane and of *n*-nonadecane // J. Chem. Thermodynamics. 1989. **21**. № 12. P. 1231–1236.
11. Rid R., Prausnitz Dzh, Shervud T. Svoystva gazov i zhidkostey. [Properties of gases and liquids.], L.: Khimiya, Leningr. otd., 1982. [In Russian].
12. Stephenson R.M., Malanowski S. Properties of organic compounds // Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. Springer, Dordrecht, 1987. P. 561.
13. Silveira Ch.L., Galvão A.C., Robazza W.S. Modeling and parameters estimation for the solubility calculations of nicotinamide using UNIFAC and COSMO-based models // Fluid Phase Equilibria. 2021. **535**. P. 112970.
14. Morozov S.A., Yakovlev I.G., Garkushin I.K. Fazovyye ravnovesiya v dvukhkomponentnoy sisteme difenil — *n*-tetrakozan [Phase equilibria in the two-component system diphenyl — *n*-tetracosane] // Zhurn. fiz. khimii. 2022. **96**. № 5. P. 628–633. [In Russian].
15. Bernardi F., Galvão A.C., Arce P.F. Xylitol solubility in DMF + ethylene glycol or 1, 2-propylene glycol: Measurement and modeling with PC-SAFT and CPAequations of state and UNIFAC activity coefficient model // Fluid Phase Equilibria. 2020. **519**. P. 112651.
16. Afsharian M.S., Paraj A. Thermodynamic representation of ionic liquids phase equilibrium with PDH-ASOG and PDH-UNIFAC models // J. Molec. Liq. 2021. **333**. P. 115926.
17. Yakovlev I.G., Garkushin I.K., Kolyado A.V. Koeffitsiyenty aktivnosti v sistemakh tetrakhloretilen — *n*-alkan [Activity coefficients in tetrachlorethylene — *n*-alkane systems] // Zhurn. fiz. khimii. 2021. **95**. № 10. P. 1474–1480. [In Russian].
18. Kazakova A.I., Yakovlev I.G., Garkushin I.K. Fazovyye ravnovesnyye sostoyaniya v dvukhkomponentnoy sisteme difenil — *n*-nonadekan [Phase equilibrium states in the two-component system of diphenyl — *n*-nonadecane] // Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2023. **66**. № 6. P. 46–53. [In Russian].
19. Vyazovkin S., Chrissafis K., Di Lorenzo M. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations // Therm. Acta. 2014. **590**. P. 1.
20. Weidlich U., Gmehling J. UNIFAC model. 1. Prediction of *h*_E and gamma-infinity. Ind. Eng. Chem. Res. 1987. **26**. P. 1372–1381.
21. Morachevsky A.G., Smirnova N.A., Piotrovskaya E.M. Termodinamika ravnovesiya zhidkost' — par. [Thermodynamics of liquid-vapor equilibrium]. L.: Khimiya, 1989. [In Russian].
22. Hector T., Uhlig L., Gmehling J. Prediction of different thermodynamic properties for systems of alcohols and sulfate-based anion Ionic Liquids using modified UNIFAC // Fluid Phase Equilibria. 2013. **338**. P. 135–140.
23. Santiago R.S., Santos G.R., Aznar M. Liquid-liquid equilibrium in ternary ionic liquid systems by UNIFAC: New volume, surface area and interaction parameters. Part I // FluidPhase Equilibria. 2010. **295**. № 1. P. 93–97.
24. Constantinescu D., Gmehling J. Further development of modified UNIFAC (Dortmund): revision and extension 6 // J. Chem. Eng. Data. 2016. **61**. № 8. P. 2738–2748.
25. Hector T., Gmehling J. Present status of the modified UNIFAC model for the prediction of phase equilibria and excess enthalpies for systems with ionic liquids // Fluid Phase Equilibria. 2014. **371**. P. 82–92.

УДК: 669.046.584.2

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦЕРИЯ АЛЮМИНИЕМ И КАРБИДОМ КАЛЬЦИЯ ИЗ ЦЕРИЙ-СОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ

© 2024 г. А. Г. Уполовникова^{а,*}, Р. Р. Шартдинов^а, А. Н. Сметанников^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: upol.ru@mail.ru

Поступила в редакцию 20.10.2023 г.

После доработки 03.11.2023 г.

Принята к публикации 05.11.2023 г.

В условиях все более возрастающих требований к свойствам сталей одним из путей получения высококачественного продукта является микролегирование такими редкоземельными элементами, как церий, который способен даже при небольших концентрациях значительно влиять на механические свойства стали. Для снижения себестоимости выплавляемой стали рационально его вводить в сталь не за счет присадки ферросплавов, а методом прямого восстановления из оксидных систем. В целях исследования данного процесса проведено термодинамическое моделирование восстановления церия из шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO , алюминием и карбидом кальция при температурах 1 550 и 1 650°C. Моделирование выполнено с использованием программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outokumpu), основанного на минимизации энергии Гиббса, с применением метода симплексных решеток планирования. Результаты термодинамического моделирования представлены в виде диаграмм состав – свойство (равновесное содержание церия в металле) для температур 1 550 и 1 650°C. При применении металлического алюминия в качестве восстановителя повышение основности шлака (CaO/SiO_2) с 2 до 5 при температуре 1 550°C приводит к повышению равновесного содержания церия в металле от 2 до 20 ppm в области концентрации 0–15% Ce_2O_3 , т.е., рост основности шлака благоприятно сказывается на развитии процесса восстановления церия. Рост температуры металла также оказывает положительное влияние на процесс восстановления церия алюминием. С повышением температуры до 1 650°C равновесное содержание церия в металле увеличивается от 4 до 30 ppm в области концентраций 0–15% Ce_2O_3 . Применение в качестве восстановителя карбида кальция приводит к увеличению концентрации церия в металле до 30 и 40 ppm при температурах 1 550 и 1 650°C соответственно при основности 5. Подтверждена решающая роль основности шлака, концентрации оксида церия и температурного фактора в развитии процесса восстановления церия алюминием и карбидом кальция.

Ключевые слова: оксид церия, восстановление, шлак, алюминий, карбид кальция, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S0235010624010036

ВВЕДЕНИЕ

В связи с ужесточением требований к качеству трубной стали для магистральных газопроводов на территории России появляется необходимость в исследованиях и разработке трубной стали с высоким комплексом механических свойств. Одним из направлений достижения данной цели является микролегирование и модифицирование стали редкоземельными металлами (РЗМ), в частности церием [1–5].

Известно, что присутствие церия в стали снижает неоднородность по ликвирующим элементам и повышает механические свойства металла [6]. Кроме того, отмечается положительное влияние церия на пластичность, прочность, ударную вязкость и стойкость к циклическому растрескиванию трубной стали 17Г1С [1–4].

Микролегирование стали церием осуществляют, как правило, за счет присадок ферросплавов, использование которых увеличивает себестоимость производства стали. Одним из направлений решения проблемы снижения себестоимости может быть прямое микролегирование стали церием путем его восстановления из оксидных систем.

Отмечается положительное влияние Ce_2O_3 на физико-химические и рафинировочные свойства шлаков $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [7–13]. В литературе показана возможность восстановления церия из оксидных систем, но концентрация церия в металле не превышает 16 ppm [13–15]. Для повышения содержания церия в металле было предложено использовать в качестве восстановителя металлический алюминий или карбид кальция.

Известно, что кальций является более сильным раскислителем, чем алюминий, обеспечивая еще более низкие остаточные концентрации кислорода [16]. В металлургии стали его используют в виде карбида кальция, который снижает окислительный потенциал ковшевого шлака, угар раскислителей и количество неметаллических включений [17].

Оксид кальция, образующийся вследствие разложения CaC_2 и последующего окисления металлического кальция, повышает основность шлака, увеличивает скорость и степень десульфурации стали на этапах ее внепечной обработки [17–19].

Эти свойства карбида кальция в сочетании с низкой стоимостью (значительно меньшей, чем у алюминия) привели в настоящее время к его активному использованию в сталеплавильном производстве для раскисления стали и шлака. Но исследования по восстановлению церия из шлаков оксидных систем с использованием металлического алюминия или карбида кальция отсутствуют.

Наша работа посвящена изучению процессов восстановления церия металлическим алюминием и карбидом кальция из шлаков оксидной системы системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO (здесь и далее – мас. %).

МЕТОДИКА

Термодинамическое моделирование восстановления церия из шлаков системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO , с дополнительными добавками алюминия и карбида кальция при температурах 1 550 и 1 650°C выполнено с помощью программного комплекса HSC 6.12 Chemistry (Outokumpu), основанного на минимизации энергии Гиббса и вариационных принципах термодинамики с применением метода симплексных решеток планирования [20–23].

При построении матрицы планирования на переменные составляющие системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ были наложены ограничения: отношение $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 2-5$; 15% Al_2O_3 ; 8% MgO и 0–15% Ce_2O_3 . В результате наложения ограничений на изменение концентрации компонентов в системе исследованная область была представлена локальным

симплексом в виде двух концентрационных треугольников, вершинами которых являются псевдокомпоненты Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 .

Термодинамическое моделирование выполнено для рабочей массы металла 100 кг и 10 кг шлака при давлении воздуха окружающей среды в системе 0.1 МПа. В качестве металлической фазы использовался образец стали марки 17Г1С, содержащей 0.06% С, 0.25% Si, 0.05% Al. В металл добавляли металлический алюминий в количестве 0.1 кг, карбид кальция в количестве 0.5 кг от массы металла. В качестве шлаковой фазы использовалась оксидная система $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}-\text{Ce}_2\text{O}_3$, состав которой приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены диаграммы равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащим 15% Al_2O_3 и 8% MgO , при температурах 1 550°C (рис. 1а) и 1 650°C (рис. 1б) с использованием металлического алюминия в качестве восстановителя.

Видно, что в области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке 1–6% равновесное содержание церия в металле [Ce] изменяется от 2 до 6 ppm (рис. 1а). При увеличении содержания Ce_2O_3 до 15% при этой же основности происходит увеличение [Ce] до 10 ppm. Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания 1–6% Ce_2O_3

Таблица 1. Состав шлака в точках плана локального симплекса

Индекс шлака	Состав шлака								
	В координатах псевдокомпонентов, дол.				В координатах исходных компонентов, мас. %				
	X_1	X_2	X_3	X_4	CaO	SiO_2	Ce_2O_3	Al_2O_3	MgO
Y_1	1	0	0	0	51.4	25.6	0.0	15.0	8.0
Y_2	0	1			64.2	12.8			
Y_3		0	1		51.7	10.3	15.0		
Y_4			0	1	41.3	20.7			
Y_{12}	0.67	0.33		0	55.6	21.4	0.0		
Y_{13}	0.33	0.67			60.0	17.0			
Y_{21}	0		0.33		60.1	12.0	5.0		
Y_{22}		0.33	0.67		55.8	11.1	10.0		
Y_{31}				0.33	48.3	13.7	15.0		
Y_{32}			0.33	0.67	44.7	17.3			
Y_{41}	0.33		0		44.6	22.3	10.0		
Y_{42}	0.67			0.33	48.1	24.0	5.0		
Y_{121}			0.33	0	51.5	20.6			
Y_{122}	0.33			0.33	50.2	16.8	10.0		
Y_{131}		0.33		0	57.6	14.4	5.0		
Y_{132}		0	0.67		53.6	13.4	10.0		

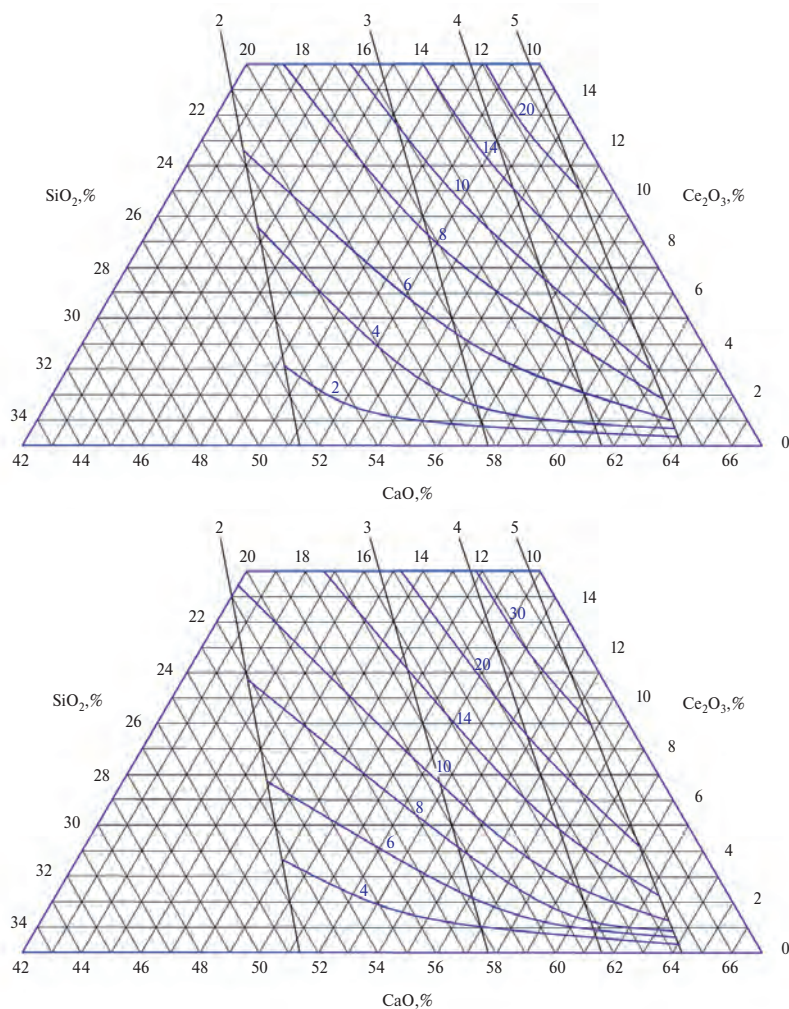


Рис. 1. Диаграмма равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащим 15% Al_2O_3 и 8% MgO , при использовании алюминия при температуре 1 550 (а) и 1 650°С (б).

приводит к увеличению $[\text{Ce}]$ до 10 ppm. Дальнейшее увеличение содержания Ce_2O_3 до 15% приводит к увеличению $[\text{Ce}]$ до 20 ppm.

При увеличении температуры до 1 650°С наблюдается увеличение равновесного содержания церия в металле. Видно, что в области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке до 15% содержание церия в металле увеличивается до 14 ppm (рис. 1б). Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания Ce_2O_3 до 15% приводит к увеличению $[\text{Ce}]$ до 30 ppm.

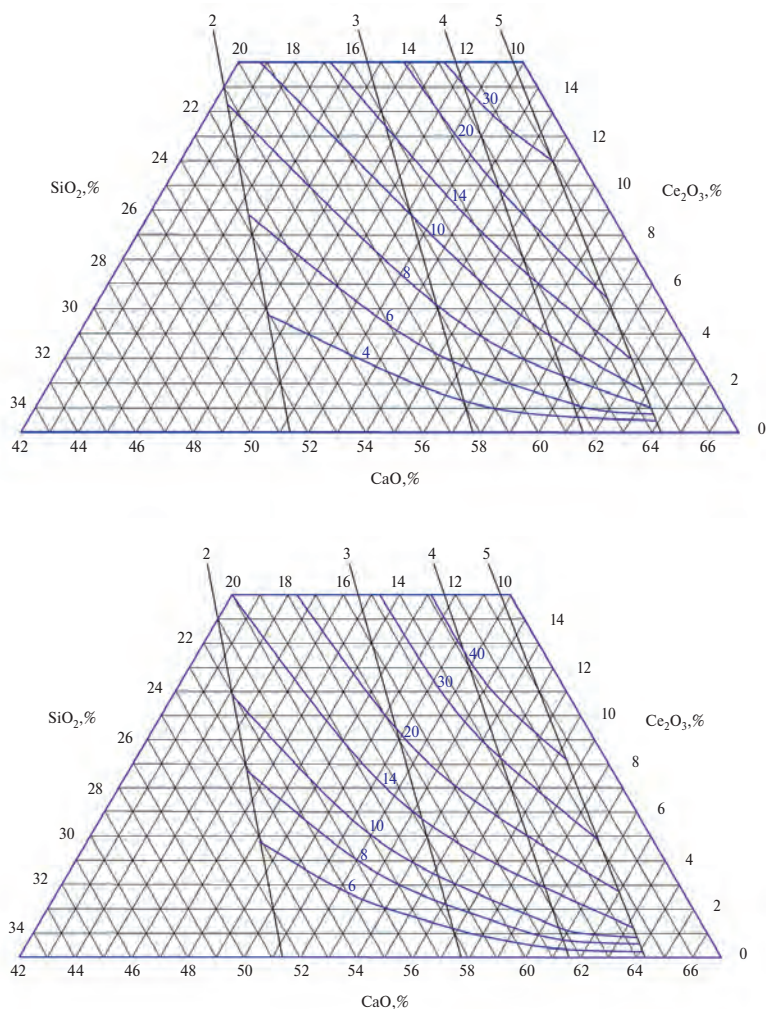


Рис. 2. Диаграмма равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащим 15% Al_2O_3 и 8% MgO , при использовании карбида кальция при температуре 1 550 (а) и 1 650 °С (б).

На рис. 2 представлены диаграммы равновесного содержания церия в металле, выдержанном под шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащим 15% Al_2O_3 и 8% MgO при температурах 1 550 °С (рис. 2а) и 1 650 °С (рис. 2б) с использованием карбида кальция в качестве восстановителя.

В области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке 1–6% равновесное содержание церия в металле [Ce] изменяется от 4 до 8 ppm (см. рис. 2а). При увеличении содержания Ce_2O_3 до 15% при этой же основности происходит увеличение [Ce] до 14 ppm.

Таблица 2. Изменение энергии Гиббса в реакциях восстановления церия

Химическая реакция	ΔG , кДж	
	1 550°C	1 650°C
$2\text{Ce}_2\text{O}_3 + 6\text{Al} = 2\text{CeAlO}_3 + 2\text{CeAl}_2$	–173	–164
$2\text{Ce}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 = 4\text{CeO}_2$	–299	–270
$3\text{CeO}_2 + 4\text{Al} + 6\text{CaO} = 3\text{Ce} + 2 \cdot 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	–226	–233
$2\text{CeAlO}_3 + 6\text{Ca} = \text{CeAl}_2 + 6\text{CaO} + \text{Ce}$	–281	–274
$\text{CeO}_2 + 2\text{Ca} = \text{Ce} + 2\text{CaO}$	–164	–161

Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания 1–6% Ce_2O_3 приводит к увеличению [Ce] до 14 ppm. Дальнейшее увеличение содержания Ce_2O_3 до 15% приводит к увеличению [Ce] до 30 ppm при той же основности.

При увеличении температуры до 1 650°C наблюдается увеличение равновесного содержания церия в металле до 20 ppm в области основности 2–3 и содержания Ce_2O_3 в шлаке до 15% (см. рис. 2б). Смещение шлаков в область основности 3–5 и содержания 15% Ce_2O_3 приводит к увеличению [Ce] до 40 ppm.

Восстановление церия из шлаков объясняется с позиции формирования фазового состава шлаков исследуемой оксидной системы и термодинамики химических реакций восстановления церия алюминием и карбидом кальция.

Церий обладает более высоким сродством к кислороду, чем алюминий [20], соответственно, не может быть восстановлен из оксида церия (III) алюминием по реакции



Восстановление церия из его оксидов алюминием возможно за счет протекания реакций (1)–(3). Однако при низкой основности шлака, не более 2, наблюдаются низкие равновесные концентрации церия в металле, не превышающие 2–6 ppm при температуре 1 550°C, увеличиваясь до 4–8 ppm при температуре 1 650°C. Повышение основности до 5 приводит к значительному повышению равновесного содержания церия в металле, достигающего 20 и 30 ppm при температурах 1 550 и 1 650°C соответственно, что говорит о более эффективном развитии восстановления церия с ростом основности формируемых шлаков. В высокоосновной области в присутствии большого количества свободного CaO восстановление церия алюминием проходит более активно по реакции (3) (табл. 2).

Как упоминалось ранее, кальций обладает более высоким сродством к кислороду, чем алюминий, и может его восстановить по реакциям (4) и (5), обеспечивая более высокую суммарную степень восстановления церия. Использование карбида кальция в количестве 0.5% обеспечивает увеличение [Ce] от 4 до 30 ppm при температуре 1 550°C, и от 6 до 40 ppm при 1 650°C (см. рис. 2).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты термодинамического моделирования процесса восстановления церия из шлака в металл показали, что повышение основности шлаков, температуры и

содержания Ce_2O_3 в шлаке способствуют повышению содержания церия в металле до 20–30 ppm при использовании алюминия и 30–40 ppm при использовании карбида кальция в качестве восстановителя в интервале температур 1550–1650°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00975, <https://rscf.ru/project/22-29-00975/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубцов В.А. Теория и практика введения добавок в сталь вне печи. Москва, Вологда: Инфра-Инженерия, 2022.
2. Приданцев М.В. Влияние примесей и редкоземельных элементов на свойства сплавов. Москва: Металлургиздат, 1962.
3. Голубцов В.А., Шуб Л.Г., Дерябин А.А., Усманов Р.Г. ООО «НПП «Технология», Petryna D.Yu., Kozak O.L., Shulyar B.R., Petryna Yu.D., Hredil M.I. Influence of alloying by rare-earth metals on the mechanical properties of 17G1S pipe steel // *Materials Science*. 2013. **48**. № 5. P. 575–581.
4. Макаrenchенко В.Д., Киндрачук М.В. Влияние церия на механические и коррозионные свойства низколегированных трубных сталей // *Компрессионное и энергетическое машиностроение*. 2014. № 3. С. 24–29.
5. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C. et al. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce // *Metallurgical and materials transactions A*. 2018. **49A**. P. 4495–4508.
6. ГНЦРФ ОАО «Уральский институт металлов». Повышение эффективности внепечной обработки стали // *Металлург*. 2006. № 12. С. 59–61.
7. Уполовникова А.Г., Шартдинов Р.Р., Сметанников А.Н. Влияние основности на фазовый состав, вязкость и температуру кристаллизации сталеплавильных шлаков, содержащих Ce_2O_3 // *Materials. Technologies. Design*. 2022. **4**. № 3. С. 50–56.
8. Zheng X., Liu Ch., Qi J. et al. Design and fluidity research of a new tundish flux for rare earth steel // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022. **8**. P. 1104–1116.
9. Zheng X., Liu Ch. Effect of Ce_2O_3 on the melt structure and properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -based slag // *ISIJ International*. 2022. **62**. № 6. P. 1091–1098.
10. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce_2O_3 and $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ on the phase, melting temperature and viscosity of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-10 \text{ mass } \% \text{ SiO}_2$ based slags // *High Temp. Mater. Proc*. 2014. **33**. № 1. P. 77–84.
11. Feifei H., Bo L., Da L. et al. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism // *Journal of rare earths*. 2011. **29**. № 6. P. 609–613.
12. Anacleto N.M., Lee H.-G., P.C. Hayes. Sulphur partition between $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ slags and carbon-saturated iron // *ISIJ International*. 1993. **33**. № 5. P. 549–555.
13. Xiaohong Y., Hu L., Guoguang C. et al. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness // *Journal of rare earths*. 2011. **29**. № 11. P. 1079–1083.
14. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. Study of possibility of cerium reduction from slags of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3-15\% \text{ Al}_2\text{O}_3-8\% \text{ MgO}$ system // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy. 2020. P. 012010.
15. Wu C., Cheng G., Long H. and Yang X. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce_2O_3 -contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory high temp // *Mater. Proc*. 2013. **32**. № 3. P. 207–214.
16. Котельников Г.И., Зубарев К.А., Мовенко Д.А. и др. Построение кривой раскисления железа кальцием // *Электрометаллургия*. 2016. № 5. С. 10–18.
17. Свяжин А., Крушке Э., Свяжин А. Применение карбида кальция при выплавке низкоуглеродистой стали // *Металлург*. 2004. № 11. С. 43–45.
18. Хромагин А.Н., Неретин С.Н., Главатских Ю.В., Павлов А.В. Раскислитель для стали. Патент № 0002638470 от 13.12.2017.

19. Пашенко А.В., Акулов В.В., Горяинова Т.В., Сбитнев С.А. Применение карбида кальция как один из способов внепечной обработки стали // Металл и литье Украины. 2010. № 6. С. 12–14.
20. Ким В.А., Николай Э.И., Акбердин А.А., Куликов И.С. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков. Алма-Ата: Наука, 1989.
21. Бабенко А.А., Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Уполовникова А.Г. Равновесное распределение бора между металлом системы Fe–C–Si–Al и борсодержащим шлаком // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. 2017. **60**. № 9. С. 752–758.
22. Потапов А.М., Кесикопулос В.А., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. Термодинамическое моделирование реакции окисления UCl_3 хлоридом свинца и восстановления UCl_4 металлическим ураном в расплавленной эвтектике LiCl–KCl // Расплавы. 2022. № 6. С. 609–621.
23. Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю. и др. Термодинамическое моделирование и экспериментальное исследование кальцийтермического восстановления металлов из ниобатов марганца и железа // Расплавы. 2022. № 3. С. 226–240.

STUDY OF THE PROCESS OF CERIUM RESTORATION BY ALUMINUM AND CALCIUM CARBIDE FROM CERIUM-CONTAINING SLAG

A. G. Upolovnikova¹, R. R. Shartdinov¹, A. N. Smetannikov¹

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

One of the ways to obtain high-quality products and meet ever-increasing requirements on properties of steel is microalloying it with rare earth elements such as cerium. Cerium can significantly affect mechanical properties of steel even at low concentrations. To reduce the cost of steel, it is rational to add cerium into steel not with ferroalloys but by direct reduction from oxide systems. In order to study this process, thermodynamic modeling of the reduction of cerium from slags of the CaO–SiO₂–Ce₂O₃ system, containing 15% Al₂O₃ and 8% MgO, with aluminum and calcium carbide at temperatures of 1 550 and 1 650°C is carried out. The simulation is performed using the HSC 6.12 Chemistry software package (Outokumpu) based on Gibbs energy minimization and using the simplex planning lattice method. The results of thermodynamic modeling are presented in the form of composition-property (equilibrium cerium content in the metal) diagrams for temperatures of 1 550 and 1 650°C. When using metallic aluminum as a reducing agent, increasing the basicity of the slag (CaO/SiO₂) from 2 to 5 at a temperature of 1 550°C leads to an increase in the equilibrium cerium content in the metal from 2 to 20 ppm in the concentration range of 0–15% Ce₂O₃, i.e. an increase in the basicity of the slag is beneficial for the development of the cerium reduction process. An metal temperature increase also has a positive effect on the process of reduction of cerium with aluminum. With an increase in temperature to 1 650°C, the equilibrium content of cerium in the metal increases from 4 ppm to 30 ppm in the concentration range of 0–15% Ce₂O₃. The use of calcium carbide as a reducing agent leads to an increase in the concentration of cerium in the metal to 30 and 40 ppm at temperatures of 1 550 and 1 650°C, respectively, at a basicity of 5. The decisive role of slag basicity, cerium oxide concentration and temperature in the development of the process of cerium reduction with aluminum and calcium carbide is confirmed.

Keywords: cerium oxide, reduction, slag, aluminum, calcium carbide, thermodynamic

modeling, experiment planning, composition-property diagram

REFERENCES

1. Golubtsov V.A. Teoriya i praktika vvedeniya dobavok v stal' vne pechi [Theory and practice of introducing additives into steel outside the furnace: monograph]. Moskva, Vologda: Infra-Inzheneriya. 2022. [In Russian].
2. Pridantsev M. V. Vliyaniye primesey i redkozemel'nykh elementov na svoystva splavov [Influence of impurities and rare earth elements on the properties of alloys]. M.: Metallurgizdat, 1962. [In Russian].
3. Petryna D.Yu., Kozak O.L., Shulyar B.R. et al. Influence of alloying by rare-earth metals on the mechanical properties of 17G1S pipe steel // Materials Science. 2013. **48**. № 5. P. 575–581.
4. Makarchenko V.D., Kindrachuk M.V. Vliyaniye tseriya na mekhanicheskiye i korrozionnyye svoystva nizkolegirovannykh trubnykh staley [The influence of cerium on the mechanical and corrosion properties of low-alloy pipe steels] // Kompresionnoye i energeticheskoye mashinostroyeniye 2014. № 3. P. 24–29. [In Russian].
5. Torkamani H., Raygan Sh., Garcia-Mateo C. et al. Evolution of pearlite microstructure in low-carbon cast microalloyed steel due to the addition of La and Ce // Metallurgical and materials transactions A. 2018. **49A**. P. 4495–4508.
6. Golubtsov V.A., Shub L.G., Deryabin A.A., Usmanov R.G., GNTSRF Ural'skiy institut metallov. Povysheniye effektivnosti vnepechnoy obrabotki stali [Increasing the efficiency of after-furnace processing of steel] // Metallurg. 2006. № 12. P. 59–61. [In Russian].
7. Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R., Smetannikov A.N. Vliyaniye osnovnosti na fazovyy sostav, vyazkost' i temperaturu kristallizatsii staleplavil'nykh shlakov, sodershashchikh Ce_2O_3 [The influence of basicity on the phase composition, viscosity and crystallization temperature of steelmaking slags containing Ce_2O_3] // Materials. Technologies. Design. 2022. **4**. № 3. P. 50–56. [In Russian].
8. Zheng X., Liu Ch., Qi J. et al. Design and fluidity research of a new tundish flux for rare earth steel // Journal of Sustainable Metallurgy. 2022. **8**. P. 1104–1116.
9. Zheng X., Liu Ch. Effect of Ce_2O_3 on the melt structure and properties of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -based slag // ISIJ International. 2022. **62**. № 6. P. 1091–1098.
10. Wu C., Cheng G., Long H. Effect of Ce_2O_3 and $\text{CaO/Al}_2\text{O}_3$ on the phase, melting temperature and viscosity of $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ -10 mass % SiO_2 based slags // High Temp. Mater. Proc. 2014. **33**. № 1. P. 77–84.
11. Feifei H., Bo L., Da L. et al. Effects of rare earth oxide on hardfacing metal microstructure of medium carbon steel and its refinement mechanism // Journal of rare earths. 2011. **29**. № 6. P. 609–613.
12. Anacleto N.M., Lee H.-G., P.C. Hayes. Sulphur partition between $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ slags and carbon-saturated iron // ISIJ International. 1993. **33**. № 5. P. 549–555.
13. Xiaohong Y., Hu L., Guoguang C., Chengchuan W., Bin W. Effect of refining slag containing Ce_2O_3 on steel cleanliness // Journal of rare earths. 2011. **29**. № 11. P. 1079–1083.
14. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. Study of possibility of cerium reduction from slags of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ 15% Al_2O_3 -8% MgO system // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy. 2020. P. 012010.
15. Wu C., Cheng G., Long H. and Yang X. A thermodynamic model for evaluation of mass action concentrations of Ce_2O_3 -contained slag systems based on the ion and molecule coexistence theory high temp // Mater. Proc. 2013. **32**. № 3. P. 207–214.
16. Kotelnikov G.I., Zubarev K.A., Movenko D.A. et al. Postroyeniye krivoy raskisleniya zheleza kal'tsiyem [Construction of a curve for the deoxidation of iron by calcium] // Elektrometallurgiya. 2016. № 5. P. 10–18. [In Russian].
17. Syvazhin A.A., Krushke E., Syvazhin A.G. Primeneniye karbida kal'tsiya pri vyplavke nizkouglerodistoy stali [Application of calcium carbide in the smelting of low-carbon steel] // Metallurg. 2004. № 11. P. 43–45. [In Russian].

18. Khromagin A.N., Neretin S.N., Glavatskikh Yu.V., Pavlov A.V. Raskislitel' dlya stali. [Deoxidizer for steel]. Patent № 0002638470 from 13.12.2017. [In Russian].
19. Pashchenko A.V., Akulov V.V., Goryainova T.V., Sbitnev S.A. Primeneniye karbida kal'tsiya kak odin iz sposobov vnepechnoy obrabotki stali [The use of calcium carbide as one of the methods of out-of-furnace steel processing] // Metall i lit'ye Ukrain. 2010. № 6. P. 12–14. [In Russian].
20. Kim V. A., Nikolaj E. I., Akberdin A. A., Kulikov I. S. Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko – himicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov: Metodicheskoe posobie [Planning an experiment in the study of the physico-chemical properties of metallurgical slags: Methodological guide]. Alma-Ata: Nauka, 1989. [In Russian].
21. Babenko A.A., Zhuchkov V.I., Leont'yev L.I., Upolovnikova A.G. Ravnovesnoye raspredeleniye bora mezhdru metallom sistemy Fe–C–Si–Al i borsoderzhashchim shlakom [Equilibrium distribution of boron between the metal of the Fe–C–Si–Al system and boron-containing slag] // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Chernaya metallurgiya. 2017. № 9. P. 752–758. [In Russian].
22. Potapov A.M., Kesikopulos V.A., Dedyukhin A.Ye., Zaykov Yu.P. Termodinamicheskoye modelirovaniye reaktsii okisleniya UCl_3 khloridom svintsa i vosstanovleniya UCl_4 metallicheskim uranom v rasplavlennoy evtektike LiCl–KCl [Thermodynamic modeling of the reaction of oxidation of UCl_3 with lead chloride and reduction of UCl_4 with uranium metal in molten eutectic LiCl–KCl] // Rasplavy. 2022. № 6. P. 609–621. [In Russian].
23. Sergeyeva S.V., Gulyayeva R.I., Udoyeva L.Yu. et al. Termodinamicheskoye modelirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye kal'tsiyetermicheskogo vosstanovleniya metallov iz niobatov margantsa i zheleza [Thermodynamic modeling and experimental study of calcium-thermal reduction of metals from manganese and iron niobates] // Rasplavy. 2022. № 3. P. 226–240. [In Russian].

УДК: 536.421.4

К ТЕОРИИ РОСТА СИСТЕМЫ КРИСТАЛЛОВ В ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ / ПЕРЕСЫЩЕННЫХ ЖИДКОСТЯХ

© 2024 г. Е. В. Маковеева^а, И. Е. Корозникова^а, А. Е. Глебова^а,
А. А. Иванов^а, М. А. Никишина^а, Л. В. Торопова^а, Д. В. Александров^{а, *}

^а *Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

^{*} *e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 14.06.2023 г.

После доработки 07.07.2023 г.

Принята к публикации 16.07.2023 г.

В статье построена теория зарождения и роста кристаллов на начальном и промежуточном этапах объемной кристаллизации расплавов и растворов в метастабильных жидкостях. Сформулирована интегро-дифференциальная модель фазового превращения, состоящая из кинетического уравнения первого порядка для функции распределения кристаллов по размерам, балансового уравнения для переохлаждения (пересыщения) жидкости, граничных и начальных условий. Математическая модель процесса учитывает эффекты нестационарного роста каждого отдельно взятого кристаллита (учитывает нестационарное поле температуры (концентрации примеси) вокруг эволюционирующей частицы сферической формы). Математическая модель сформулирована для произвольной кинетики нуклеации кристаллов (для расчетов рассматриваются случаи кинетик Майера и Вебера–Вольмера–Френкеля–Зельдовича). В статье построено полное аналитическое решение интегро-дифференциальной модели объемной кристаллизации с помощью метода седловой точки для вычисления интеграла лапласовского типа. В параметрической форме найдены: функция распределения частиц по радиусам, переохлаждение/пересыщение жидкости, время, общее количество частиц в жидкости и их средний размер (параметром является модифицированное время). Определены фундаментальное решение и три поправочных коэффициента к нему по методу седловой точки. Показано, что аналитическое решение быстро сходится и для расчетов можно ограничиться первыми тремя вкладками в него. Переохлаждение расплава (пересыщение раствора) уменьшается со временем из-за скрытой теплоты фазового превращения, выделяемой развивающимися кристаллами. По мере этого функция распределения частиц по радиусам ограничена максимальным размером кристаллов и со временем смещается в сторону больших размеров кристаллов в результате зарождения новых и роста уже существующих частиц. Развиваемая теория определяет начальное состояние расплавов и растворов на заключительной стадии фазового превращения.

Ключевые слова: переохлажденный расплав, пересыщенный раствор, объемная кристаллизация, рост кристалла, ансамбль частиц, функция распределения кристаллов по размерам, тепломассоперенос, метастабильность, кинетика, нуклеация

ВВЕДЕНИЕ

Объемные фазовые превращения из метастабильного и неравновесного состояния широко распространены в природе (замерзание воды, застывание лавы), а также часто используются в лабораторных и промышленных установках для кристаллизации металлических расплавов и пересыщенных растворов (например, затвердевание жидких капель в электромагнитных левитаторах) [1–7]. Важным примером практического применения являются кристаллизаторы с непрерывным перемешиванием для производства фармацевтических препаратов и пищевых добавок с особыми свойствами [8–11].

Все эти процессы основаны на эволюции полидисперсного ансамбля частиц на начальных и промежуточных стадиях объемной кристаллизации, когда размеры кристаллов малы, а среднее расстояние между ними намного больше их характерного размера. Кинетические и балансовые уравнения, описывающие эти стадии процесса объемной кристаллизации, зависят от скорости роста отдельных кристаллов, которые в свою очередь зависят от текущего размера частиц (радиуса или объема частиц) и переохлаждения/пересыщения жидкости [12–16].

Чтобы определить зависимость скорости роста отдельной частицы от этих переменных, необходимо решить задачу типа задачи Стефана для роста сферического агрегата в переохлажденной/пересыщенной жидкости. Такая задача с неизвестной подвижной границей фазового превращения не имеет точного аналитического решения. Поэтому одним из часто используемых подходов для определения скорости роста отдельной частицы является гипотеза о квазистационарном тепловом/концентрационном поле вокруг этой частицы. При таком предположении можно интегрировать уравнение теплопроводности/диффузии примеси, не зависящее от времени. В результате получается квазистационарная скорость роста для отдельной частицы, которая приблизительно описывает эволюцию кристалла только для достаточно медленных процессов его роста [15, 16].

Однако, когда на начальных стадиях система сильно переохлаждена/пересыщена, зародыши новой фазы оказываются в крайне неравновесных условиях и растут с большой скоростью. В этом случае гипотеза о квазистационарности теплового/концентрационного поля вокруг каждого растущего зародыша не может адекватно соответствовать рассматриваемому процессу.

Для того, чтобы учесть нестационарность теплового/концентрационного поля вокруг сферического зародыша, была разработана аналитическая теория на основе приближенного решения задачи Стефана с использованием метода дифференциальных рядов [17–19]. Таким образом была определена скорость роста отдельной частицы в тепловом поле [17], концентрационном поле [18] и термоконцентрационном поле [19].

Найденные законы для скорости роста зародыша зависят от времени и переохлаждения/пересыщения жидкости. Устранив явную зависимость от времени с помощью соответствующего выражения для радиуса частицы, ученые нашли скорость роста сферических кристаллов в зависимости от их радиуса и текущего значения переохлаждения/пересыщения жидкости [20, 21]. Эти законы существенно отличаются от ранее известных квазистационарных формул и имеют предельные переходы к ним.

Данная работа посвящена математическому моделированию роста полидисперсного ансамбля сферических кристаллов в переохлажденных/пересыщенных жидкостях с учетом нестационарной скорости роста каждой отдельной частицы. Для решения интегро-дифференциальной модели используется метод седловой точки для вычисления интеграла лапласовского типа [22, 23]. Показано, что этот метод сходится достаточно быстро и нескольких первых членов разложения достаточно для описания реальной кристаллизующейся системы.

УРАВНЕНИЯ МОДЕЛИ

Рассмотрим однокомпонентную переохлажденную или пересыщенную систему, в которой происходят нуклеация и рост частиц. Частота (темп) нуклеации является основным кинетическим параметром уменьшения степени метастабильности жидкости.

Методы расчета частоты нуклеации частиц, а также сама молекулярно-кинетическая теория зарождения рассматриваются во многих работах (см., например, [24, 25]). Молекулярно-кинетическая теория нуклеации основана на предположении, что в результате флуктуаций плотности в метастабильных расплавах или растворах могут образовываться микроядра новой фазы. Впоследствии эти ядра становятся способными к дальнейшему росту, когда их размер превышает критический радиус r_* .

Из термодинамики известно, что для возникновения сферической частицы новой фазы радиусом r в первоначально однокомпонентной системе необходимо совершить работу, равную

$$W(r) = 4\pi r^2 \gamma_i - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s (\mu_l - \mu_s), \quad (1)$$

где γ_i — поверхностное натяжение, ρ_s — плотность стабильной твердой фазы, μ_l и μ_s — химические потенциалы исходной жидкой и стабильной твердой фаз.

Для метастабильной жидкой системы $\mu_l > \mu_s$, следовательно, $W(r)$ достигает максимума, соответствующего некоторому критическому размеру частиц r_* . Поскольку $W(r)$ равно изменению термодинамического потенциала Гиббса, который минимален в стабильном состоянии, частицы с радиусом $r < r_*$ неустойчивы и исчезают, а частицы с радиусом $r > r_*$ неустойчивы и растут. Ядра с радиусом $r = r_*$ находятся в неустойчивом равновесии с матричной средой. Работа их образования W_* следует из уравнения (1) при $r = r_*$:

$$W_* = \frac{16\pi\gamma_i^3}{3\rho_s^2 (\mu_l - \mu_s)^2}. \quad (2)$$

Разность между химическими потенциалами может быть рассчитана из уравнения Гиббса–Гельмгольца [26]:

$$\mu_l - \mu_s = \frac{L\Delta\vartheta}{\vartheta_p}, \quad \Delta\vartheta = \vartheta_p - \vartheta_l, \quad (3)$$

где L — скрытая теплота фазового перехода на единицу массы вещества, ϑ_l и ϑ_p — температуры расплава и фазового перехода.

Возникновение ядер новой фазы в метастабильной системе можно рассматривать как прохождение через энергетический барьер высотой W_* , который препятствует зарождению. В этом случае скорость нуклеации I может быть представлена как экспоненциальная функция высоты энергетического барьера [25–27]. Следовательно, используя уравнения (2) и (3), имеем

$$I = I_* \exp\left(\frac{-W_*}{k_B \vartheta_l}\right) = I_* \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_i^3 \vartheta_p^2}{3\rho_s^2 L^2 \Delta \vartheta^2 k_B \vartheta_l}\right), \quad (4)$$

где k_B — постоянная Больцмана.

Можно также отметить, что предэкспоненциальный фактор I_* не сильно зависит от переохлаждения/пересыщения [24]. Предэкспоненциальный коэффициент может быть функцией r [28], но в рассматриваемой теории, где скорость нуклеации является частью граничного условия, I_* можно считать постоянным. Более того, поскольку $\Delta \vartheta \ll \vartheta_p$, уравнение (4) может быть переписано как

$$I = I_* \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_i^3 \vartheta_p}{3\rho_s^2 L^2 \Delta \vartheta^2 k_B}\right). \quad (5)$$

Упомянутая модель справедлива для однокомпонентных расплавов и может быть модифицирована в случае бинарных расплавов, поскольку изменение свободной энергии в результате зарождения зависит от состава расплава. Как показано в работах [29–31], поверхностной примесной диффузией растущих зародышей можно пренебречь, и скорость нуклеации может быть записана аналогично уравнению (5). В этом случае температура фазового перехода ϑ_p , входящая в $\Delta \vartheta$, зависит от концентрации C_l примеси, и поэтому ϑ_p следует заменить функцией $\vartheta_p(C_l)$. Для удобства введем начальное переохлаждение $\Delta \vartheta_0$ и запишем уравнение (5) в виде

$$I = I_* \exp\left[\frac{-p}{(\Delta \vartheta / \Delta \vartheta_0)^2}\right], \quad p = \frac{16\pi\gamma_i^3 \vartheta_p}{3\rho_s^2 L^2 \Delta \vartheta^2 k_B}, \quad (6)$$

где p — безразмерное число Гиббса, соответствующее начальному переохлаждению $\Delta \vartheta_0$, а уравнение (6) дает скорость нуклеации как функцию относительного переохлаждения $\varpi = \Delta \vartheta / \Delta \vartheta_0$.

В случае пересыщенных растворов выражение, аналогичное уравнению (6), имеет вид [32]

$$I = I_* \exp\left[\frac{-p}{\ln^2(C_l / C_p)}\right], \quad p = \frac{16\pi\gamma_i^3 M_s^2}{3\rho_s^2 R_g^2 \vartheta_s^3 k_B}, \quad (7)$$

где C_p — концентрация при насыщении, M_s — молекулярная масса, R_g — универсальная газовая постоянная, ϑ_s — температура раствора.

Рост частиц в результате нуклеации включает поверхностные процессы, отвод тепла от границы раздела фаз или подвод кристаллизующегося компонента к этой границе. Такая задача представляет собой задачу тепломассопереноса стефановского типа с движущейся границей фазового перехода.

Далее будем использовать формулу, полученную в работах [20, 21] для скорости роста сферического кристалла в однокомпонентном переохлажденном расплаве. Это уравнение является обобщением, включающим в себя нестационарность теплового поля вокруг сферической частицы и зависимость температуры кристаллизации от кривизны межфазной границы:

$$\frac{dr}{d\tau} = \widetilde{\beta}_* \left(\Delta\vartheta - \frac{\chi}{r} \right) \sqrt{1 - 2\widetilde{\beta}_* q r}, \quad q = \frac{\rho_s L}{\lambda_l}, \quad (8)$$

где τ — время роста частицы, $\widetilde{\beta}_* = \beta_* / (1 + \beta_* / \mu_k)$, $\chi = \vartheta_p \alpha / (\rho_s L)$, β_* и μ_k — кинетические коэффициенты, а α — коэффициент поверхностного натяжения, λ_l — коэффициент теплопроводности (см. подробнее ссылки в работах [20, 21]).

Уравнение (8) показывает, что скорость роста является нелинейной функцией переохлаждения расплава $\Delta\vartheta$. Для очень маленьких кристаллов, когда $r \ll 1 / (2\widetilde{\beta}_* q)$, скорость роста не зависит от их размера для $\chi = 0$.

В случае пересыщенных растворов выражение (8) преобразуется таким образом:

$$\frac{dr}{d\tau} = \widetilde{\beta}_* \left(\Delta C - \frac{\chi}{r} \right) \sqrt{1 - 2\widetilde{\beta}_* q r}, \quad q = \frac{C_p}{D}, \quad (9)$$

где C_p обозначает концентрацию насыщения.

Уравнение (9) показывает ту же зависимость скорости роста, но для пересыщенных систем, где ΔC и D — соответственно пересыщение и коэффициент диффузии.

Обратим внимание, что существуют теории роста, которые используют выражения, отличные от уравнений (8) и (9) [8–11]. Использование этих выражений позволяет изучить взаимодействие между зарождением и эволюцией ансамблей частиц в метастабильных средах. Теория, разработанная далее, может быть легко скорректирована для использования различных выражений скорости роста частиц.

Рассмотрим суспензию твердых сферических частиц в макроскопически однородной переохлажденной однокомпонентной или пересыщенной жидкости. Эволюция такой двухфазной среды описывается кинетическим уравнением типа Фоккера–Планка для функции распределения частиц по радиусу $\psi(r, \tau)$ и уравнением теплового баланса для переохлаждения расплава $\Delta\vartheta$. Пренебрегая случайными флуктуациями в скоростях роста частиц и предполагая, что распределение температуры не зависит от пространственных координат, имеем

$$\frac{\partial \psi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} \psi \right) = 0, \quad r > r_*, \quad (10)$$

$$\rho_m C_m \frac{d\Delta\vartheta}{d\tau} = -4\pi \rho_s L \int_{r_*}^{\infty} r^2 \frac{dr}{d\tau} \psi dr, \quad (11)$$

где ρ_m и C_m — постоянные плотность и теплоемкость, а τ обозначает время процесса эволюции системы частиц. Здесь мы предполагаем, что жидкость, которая ранее не

содержала кристаллов, почти мгновенно охлаждается в нулевой момент времени до температуры ниже температуры кристаллизации на величину $\Delta\vartheta_0$. Тогда граничные условия, накладываемые на решения уравнений (10) и (11), имеют вид

$$\Psi = 0, \quad \Delta\vartheta = \Delta\vartheta_0, \quad \tau = 0, \quad (12)$$

$$\frac{dr}{d\tau} \Psi = I(\Delta\vartheta), \quad r = r_*. \quad (13)$$

Последнее условие определяет поток кристаллов, который проходит критический барьер нуклеации. Выражения (4)–(13) представляют собой общую систему уравнений для описания начальной и промежуточной стадий объемной кристаллизации.

КИНЕТИКА СНЯТИЯ ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЯ/ПЕРЕСЫЩЕНИЯ

Введем $I_0 = I(\Delta\vartheta_0)$, а также следующие безразмерные функции и параметры

$$t = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad s = \frac{r}{l_0}, \quad \varpi = \frac{\Delta\vartheta}{\Delta\vartheta_0}, \quad \Psi = l_0^4 \Psi, \quad \tau_0 = (\widetilde{\beta}_* \Delta\vartheta_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad (14)$$

$$l_0 = (\widetilde{\beta}_* \Delta\vartheta_0)^{1/4} I_0^{-1/4}, \quad \gamma_* = \frac{2\widetilde{\beta}_* \rho_s L l_0}{\lambda_l}, \quad b_1 = \frac{4\pi \rho_s L}{\rho_m C_m \Delta\vartheta_0}, \quad \alpha_* = \frac{\chi}{l_0 \Delta\vartheta_0}.$$

Здесь t и s — безразмерные временная и пространственная переменные, ϖ — безразмерное переохлаждение, Ψ — безразмерная функция распределения частиц по радиусу, τ_0 и l_0 — характерные масштабы времени и длины, а безразмерные параметры b_1 и α_* описывают соответственно эффекты скрытой теплоты кристаллизации и поверхностного натяжения.

Упомянутая математическая модель может быть переписана в безразмерной форме с помощью выражений (14). Для простоты математических преобразований рассмотрим случай $r_* \rightarrow 0$. Тогда получим

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial s} \left(\Psi \left(\varpi - \frac{\alpha_*}{s} \right) \sqrt{1 - \gamma_* s} \right) = 0, \quad (15)$$

$$\frac{d\varpi}{dt} = -b_1 \int_0^\infty \Psi s^2 \left(\varpi - \frac{\alpha_*}{s} \right) \sqrt{1 - \gamma_* s} ds, \quad (16)$$

$$\Psi = 0, \quad \varpi = 1, \quad t = 0, \quad (17)$$

$$\Psi = \frac{1}{\varpi - \frac{\alpha_*}{s}} \exp[pg(\varpi)], \quad s = 0. \quad (18)$$

Уравнения модели (15)–(18) имеют место для переохлажденных и пересыщенных жидкостей, а функция $g(\varpi)$ в граничном условии (18) определяет кинетику нуклеации. Например, рассматривая кинетику Вебера–Вольмера–Френкеля–Зельдовича (Weber–Volmer–Frenkel–Zel’dovich, WVfZ) для переохлажденных расплавов (подстрочный индекс sm), получаем из уравнения (6)

$$g(\varpi) = g_{sm} = 1 - \varpi^{-2}. \quad (19)$$

При анализе различных экспериментальных данных часто используется кинетика нуклеации Майера (Meirs) [33]. В этом случае, $I = I_*(\Delta\vartheta)^p$, и

$$g(\varpi) = g_{sm} = \ln \varpi. \quad (20)$$

Отметим, что параметр p для кинетики Майера должен быть найден из экспериментальных данных. Также следует учитывать, что ϖ — относительное переохлаждение, когда речь идет о переохлажденных расплавах.

По аналогии, анализируя пересыщенный раствор (подстрочный индекс ss), вводим следующие безразмерные функции и параметры:

$$t = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad s = \frac{r}{l_0}, \quad \varpi = \frac{\Delta C}{\Delta C_0}, \quad \Psi = l_0^4 \psi, \quad \tau_0 = (\widetilde{\beta}_* \Delta C_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad (21)$$

$$l_0 = (\widetilde{\beta}_* \Delta C_0)^{1/4} I_0^{-1/4}, \quad \gamma_* = \frac{2\widetilde{\beta}_* C_p l_0}{D}, \quad b_1 = \frac{4\pi C_p}{\Delta C_0}, \quad \alpha_* = \frac{\chi}{l_0 \Delta C_0}.$$

Здесь ϖ — безразмерное пересыщение, ΔC_0 — начальное пересыщение раствора, b_1 описывает эффект концентрации при насыщении, а остальные безразмерные переменные и параметры описаны ранее.

Аналогично уравнению (19) для переохлажденных расплавов из уравнения (7) получаем следующее выражение для пересыщенных растворов, используя кинетику WVfZ [33]:

$$g(\varpi) = g_{ss} = \ln^{-2} \left(1 + \frac{1}{\varpi_p} \right) - \ln^{-2} \left(1 + \frac{\varpi}{\varpi_p} \right), \quad (22)$$

где $\varpi_p = C_p / \Delta C_0$. В случае кинетики Майера для пересыщенных растворов $I = I_*(\Delta C)^p$, что дает [33]

$$g(\varpi) = g_{ss} = \ln \varpi. \quad (23)$$

Отметим, что ϖ представляет собой относительное пересыщение, когда описывают пересыщенные растворы.

Особо подчеркнем, что выражения (15) и (16) являются сильно нелинейными интегро-дифференциальными уравнениями, которые управляют кинетикой переохлаждения/пересыщения. Решение этой модели основано на методе седловой точки для интеграла

типа Лапласа [15, 33]. Используя эту технику, мы продемонстрируем аналитический метод решения рассматриваемой модели.

Для простоты рассмотрим случай пренебрежимо малого α . Теория, учитывающая этот эффект, была разработана в статье [34]. Точное аналитическое решение уравнения (15), с условиями (17) и (18), имеет вид

$$\Psi(t, s) = \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_* s}} \varphi(x_1(t) - s_1(s)) \eta(x_1(t) - s_1(s)), \quad (24)$$

где

$$x_1(t) = \int_0^t \varpi(t_2) dt_2, \quad s_1(s) = \int_0^s \frac{ds_2}{\sqrt{1 - \gamma_* s_2}} = -\frac{2\sqrt{1 - \gamma_* s}}{\gamma_*} + \frac{2}{\gamma_*},$$

$$\varphi(x_1(t)) = \frac{1}{\varpi(x_1(t))} \exp[pg(\varpi(x_1(t)))],$$

где x_1 — модифицированное время, а $\eta(x_1)$ — функция Хевисайда.

Интегрирование безразмерной скорости роста кристаллов дает

$$\frac{ds}{dt} = \varpi \sqrt{1 - \gamma_* s}.$$

Этот закон роста получен для переохлажденных расплавов с помощью выражений (8) и (14). Имея дело с пересыщенными растворами, приходим к тому же результату, используя выражения (9) и (21). В обоих случаях получаем безразмерный радиус частицы s как функцию t и v с учетом начального условия $s = 0$ при $t = v$:

$$\gamma_* s = 1 - \left[1 - \frac{\gamma_*}{2} (x_1(t) - x_1(v)) \right]^2. \quad (25)$$

При $v = 0$ выражение (25) определяет радиус $s_m(t)$ самых крупных частиц, существующих в метастабильной жидкости.

Заменяя теперь s при любом фиксированном t на новую переменную v , получаем

$$x_1(v) = x_1(t) - s_1(s).$$

Это выражение показывает, что пределы интегрирования $s = 0$ и $s = s_m(t)$ относительно t соответствуют пределам интегрирования $v = t$ и $v = 0$ относительно v . Теперь, комбинируя (24), (25) и (16), имеем:

$$\frac{d\varpi}{dt} = -b_1 \varpi \int_0^t h(v, t) \exp[pg(v)] dv, \quad (26)$$

где

$$h(v, t) = \left[\frac{1}{\gamma_*} \left(1 - \left[1 - \frac{\gamma_*}{2} (x_1(t) - x_1(v)) \right]^2 \right) \right]^2 \left(1 - \frac{\gamma_*}{2} (x_1(t) - x_1(v)) \right), \quad (27)$$

а $g(v) = g(\varpi(v))$ определяется формулами (19), (20), (22) и (23).

Важным моментом является то, что $dg/dv < 0$ для всех рассматриваемых кинетик нуклеации. Этот вывод следует из выражений (19), (20), (22) и (23). Например, рассматривая упомянутые кинетики для переохлажденных расплавов, получаем $dg/dv = 2\varpi^{-3}d\varpi/dv < 0$ (WVFZ) и $dg/dv = \varpi^{-1}d\varpi/dv < 0$ (Meirs). Это означает, что $g(v)$ имеет точку максимума при $v = 0$ (в граничной точке).

Оценивая теперь производные по v с помощью выражения (26), получаем, что три первых из них равны нулю при $v = 0$ для всех кинетик нуклеации. Однако n -я производная $g^{(n)}|_{(v=0)} \neq 0$ при $n \geq 4$. Первые ненулевые производные перечислены в табл. 1, где

$$\kappa = \left(\frac{4}{b_1} \right)^{1/4}, \quad k = \frac{1}{(1 + \varpi_p) \ln^3(1 + \varpi_p^{-1})}.$$

Оценивая интеграл типа Лапласа (26) с помощью метода седловой точки [22, 23], получаем

$$\int_0^t h(v, t) \exp[pg(v)] dv \approx \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x_1(t)), \quad (28)$$

$$a_k(x_1(t)) = (-1)^{k+1} \frac{4^k}{k!} \Gamma\left(\frac{k+1}{4}\right) H^k(0) \frac{d^k}{dv^k} [h(v, t) H(v)]_{v=0}, \quad (29)$$

где $\Gamma(\cdot)$ обозначает гамма-функцию Эйлера, а

$$H(v) = \frac{[g(v)]^{3/4}}{g'(v)}.$$

Первые четыре коэффициента a_k приведены в прил. А.

Подставляя

$$\frac{d\varpi}{dt} = \frac{d\varpi}{dx_1} \frac{dx_1}{dt} = \varpi \frac{d\varpi}{dx_1}$$

в левую часть выражения (26) с учетом (28), получаем дифференциальное уравнение для безразмерной степени метастабильности ϖ (переохлаждения или пересыщения)

$$\frac{d\varpi}{dx_1} = -b_1 \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x_1).$$

Интегрируя это уравнение, имеем

$$\varpi(x_1) = 1 - b_1 p^{-1/4} \int_0^{x_1} \sum_{k=0}^{\infty} p^{-k/4} a_k(x_2) dx_2. \quad (30)$$

Теперь, комбинируя (30) и $\varpi = dx_1 / dt$, находим

$$t(x_1) = \int_0^{x_1} \frac{dx_2}{\varpi(x_2)}. \quad (31)$$

Выражения (30) и (31) определяют полное аналитическое решение для ϖ в параметрической форме (x_1 представляет собой параметр решения). Заметим, что ϖ_0 — основной (фундаментальный) вклад, а $\varpi = \varpi_i$ ($i \geq 1$) дает i -е приближение, учитывающее поправки к ϖ_0 (эти функции выписаны в прил. А и табл. 1). Для i -го приближения имеем

$$\varpi = \varpi_i = 1 - b_1 p^{-1/4} \int_0^{x_1} \sum_{k=0}^i p^{-k/4} a_k(x_2) dx_2.$$

На рис. 1–5 показано аналитическое решение для степени метастабильности ϖ и функции распределения Ψ частиц по радиусам (теплофизические параметры приведены в табл. 2).

Расчеты показывают, что основной вклад ϖ_0 имеет правильную тенденцию, но численно отличается от полного решения уравнения (30) с поправками (отличается от решений ϖ_2 и ϖ_3). Принимая во внимание ϖ_1 , ϖ_2 и ϖ_3 , приходим к выводу, что учет третьей (ϖ_2) и четвертой (ϖ_3) поправок дает почти совпадающее решение. Поэтому с практической точки зрения мы можем ограничиться третьим приближением ϖ_2 .

Наши расчеты показывают, что этот вывод справедлив и для достаточно малых значений $p \sim 10^{-1}$. В этом случае ряд (30) быстро сходится из-за малых значений γ_* (которые порядка $10^{-2} - 10^{-4}$ для реальных метастабильных расплавов) при любых фиксированных x_1 и t .

Аналитические решения (24) и (30) позволяют найти функцию распределения частиц по радиусам помня, что максимальный размер частиц задается формулой

$$s_m(x_1(t)) = \frac{1 - \left[1 - \frac{\gamma_*}{2} x_1(t)\right]^2}{\gamma_*}. \quad (32)$$

Таким образом, функция распределения имеет вид:

$$\Psi(x_1(t), s) = \frac{1}{\sqrt{1 - \gamma_* s}} E_1^{-1}(x_1(t), s) \exp \left[-\frac{p(1 - E_1^2)}{E_1^2} \right], \quad (33)$$

Таблица 1. Параметры и функции аналитического решения для различных кинетических механизмов

Переменная $g(\varpi)$	Переохлажденный расплав		Пересыщенный раствор	
	WVFZ-кинетика	Meirs-кинетика	WVFZ-кинетика	Meirs-кинетика
	$I = I_* \exp \left[\frac{p}{\Delta \vartheta / \Delta \vartheta_0} \right]$	$I = I_* (\Delta \vartheta)^p$	$I = I_* \exp \left[\frac{-p}{\ln^2 (C_l / C_p)} \right]$	$I = I_* (\Delta C)^p$
	Уравнение (19)	Уравнение (20)	Уравнение (22)	Уравнение (23)
$g^{(IV)} _{\nu=0}$	$-12b_1$	$-6b_1$	$-12kb_1$	$-6b_1$
$g^{(V)} _{\nu=0}$	$32b_1\gamma_*$	$16b_1\gamma_*$	$32b_1k\gamma_*$	$16b_1\gamma_*$
$g^{(VI)} _{\nu=0}$	$-45b_1\gamma_*^2$	$-(45/2)b_1\gamma_*^2$	$-45b_1k\gamma_*^2$	$-(45/2)b_1\gamma_*^2$
$g^{(VII)} _{\nu=0}$	$27b_1\gamma_*$	$(27/2)b_1\gamma_*$	$27b_1k\gamma_*$	$(27/2)b_1\gamma_*$
$H _{\nu=0}$	$-2^{-1/4}\varkappa/4$	$-\varkappa/4$	$-(2k)^{-1/4}\varkappa/4$	$-\varkappa/4$
$H^I _{\nu=0}$	$-2^{-1/4}\gamma_*\varkappa/15$	$-\gamma_*\varkappa/15$	$-(2k)^{-1/4}\gamma_*\varkappa/15$	$-\gamma_*\varkappa/15$
$H^{II} _{\nu=0}$	$-3\gamma_*^2 2^{-1/4}\varkappa/100$	$-3\gamma_*^2\varkappa/100$	$-3\gamma_*^2(2k)^{-1/4}\varkappa/100$	$-3\gamma_*^2\varkappa/100$
$H^{III} _{\nu=0}$	$-\gamma_*^3 2^{-1/4}\varkappa/1250$	$-\gamma_*^3\varkappa/1250$	$-\gamma_*^3(2k)^{-1/4}\varkappa/1250$	$-\gamma_*^3\varkappa/1250$
$\varpi_0(z)$	$1 - 2^{-1/4}\psi_0(z)$	$1 - \psi_0(z)$	$1 - (2k)^{-1/4}\psi_0(z)$	$1 - \psi_0(z)$
$\varpi_1(z)$	$\varpi_0(z) + 2^{-1/2}\psi_1(z)$	$\varpi_0(z) + \psi_1(z)$	$\varpi_0(z) + (2k)^{-1/2}\psi_1(z)$	$\varpi_0(z) + \psi_1(z)$
$\varpi_2(z)$	$\varpi_1(z) + 2^{-3/4}\psi_2(z)$	$\varpi_1(z) + \psi_2(z)$	$\varpi_1(z) + (2k)^{-3/4}\psi_2(z)$	$\varpi_1(z) + \psi_2(z)$
$\varpi_3(z)$	$\varpi_2(z) + 2^{-1}\psi_3(z)$	$\varpi_2(z) + \psi_3(z)$	$\varpi_2(z) + (2k)^{-1}\psi_3(z)$	$\varpi_2(z) + \psi_3(z)$

Примечание: $z = z(x_1(t)) = 1 - \frac{\gamma_*}{2} x_1(t)$, а ψ_0, ψ_1, ψ_2 и ψ_3 приведены в прил. А.

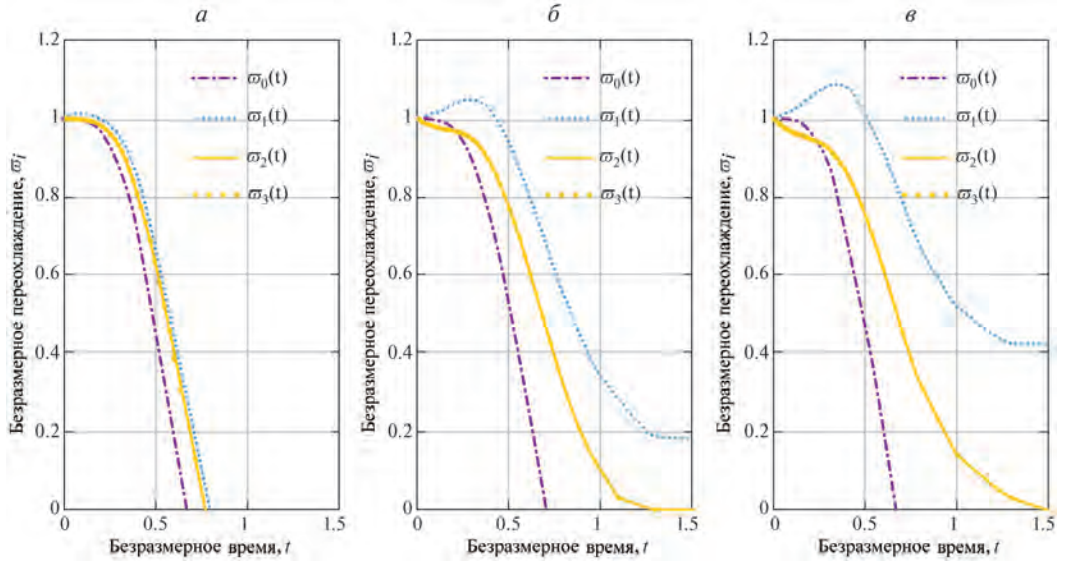


Рис. 1. Безразмерная степень метастабильности $\bar{\sigma} = \Delta\vartheta / \Delta\vartheta_0$ в зависимости от безразмерного времени $t = \tau / \tau_0$: *а* – кинетика нуклеации WVFZ для $\Delta\vartheta_0 = 373\text{K}$, $p = 66.9$ и $\gamma^* = 1.66 \cdot 10^{-4}$; *б* – кинетика нуклеации WVFZ для $\Delta\vartheta_0 = 573\text{K}$, $p = 7.4$ и $\gamma^* = 2.18 \cdot 10^{-4}$; *в* – кинетика нуклеации Meigs для $\Delta\vartheta_0 = 573\text{K}$, $p = 4$ и $\gamma^* = 2.18 \cdot 10^{-4}$.

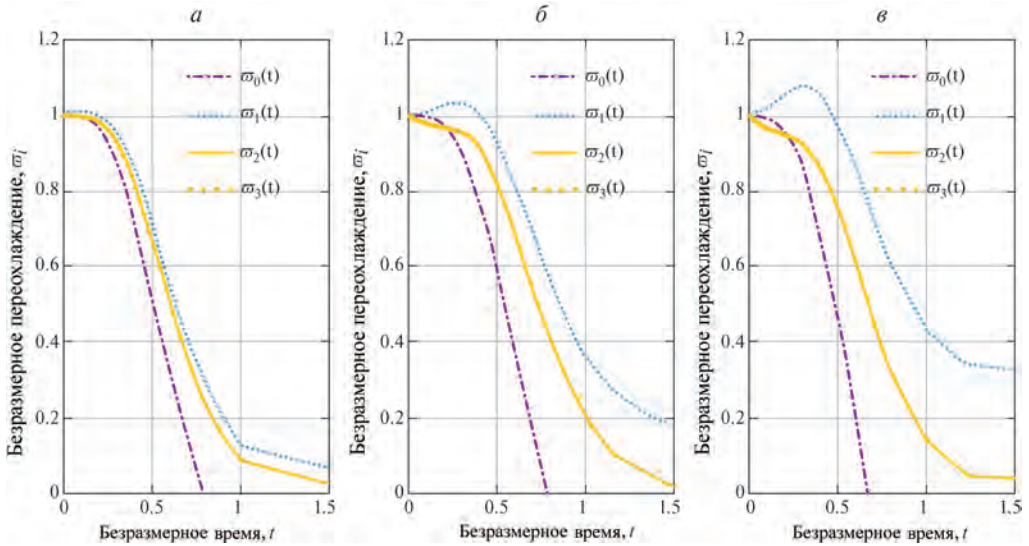


Рис. 2. Безразмерная степень метастабильности $\bar{\sigma} = \Delta\vartheta / \Delta\vartheta_0$ в зависимости от безразмерного времени $t = \tau / \tau_0$: *а* – кинетика нуклеации WVFZ для $\Delta\vartheta_0 = 373\text{K}$, $p = 66.9$ и $\gamma^* = 1.66 \cdot 10^{-4}$; *б* – кинетика нуклеации WVFZ для $\Delta\vartheta_0 = 573\text{K}$, $p = 7.4$ и $\gamma^* = 2.18 \cdot 10^{-4}$; *в* – кинетика нуклеации Meigs для $\Delta\vartheta_0 = 573\text{K}$, $p = 4$ и $\gamma^* = 2.18 \cdot 10^{-4}$.

Табл. 2. Теплофизические параметры

Параметр	Значение
Поверхностное натяжение, γ_i	0.3 Дж/м ²
Температура фазового перехода, ϑ_p	1 273 К
Плотность твердой фазы, ρ_s	$7.8 \cdot 10^3$ кг/м ³
Скрытая теплота, L	$0.9 \cdot 10^6$ Дж/кг
Плотность, ρ_l, ρ_m	$7 \cdot 10^3$ кг/м ³
Коэффициент теплопроводности, λ_1	63 Дж/м·К·с
Кинетический коэффициент, β	$0.5 \cdot 10^{-7}$ м/с·К
Теплоемкость, C_m	840 Дж/кг·К
Частота нуклеации, I_0	10^{11} 1/м ³ ·с

где

$$E_1(x_1(t), s) = 1 - b_1 \int_0^{x_1(t) + \frac{\tilde{a}\sqrt{1-s}}{\gamma_*}} \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x_2) dx_2.$$

Важным моментом является то, что переменная s всегда меньше или равна s_m , а $x_1(t)$ определяется (31) как обратная функция. i -я аппроксимация функции распределения (33) приведена в прил. В.

На рис. 3 показана функция распределения частиц по радиусам, построенная с учетом четырех коэффициентов $a_k(x_1)$ (см. прил. А). Эта функция эволюционирует со временем и ограничена максимальным радиусом $s_m(t)$ сферических кристаллов.

В моменты, близкие к начальному времени, функция распределения содержит кристаллы размером $0 < s < s_m(t)$. Кристаллы растут, выделяют скрытую теплоту кристаллизации и частично компенсируют переохлаждение жидкости. Поэтому процесс их зарождения практически прекращается, и происходит практически только укрупнение существующих частиц в менее переохлажденной жидкости (функция распределения смещается в сторону больших размеров кристаллов).

Полученные аналитические решения позволяют найти общее число $N(x_1(t))$ частиц в метастабильной жидкости и их средний размер $\bar{L}(x_1(t))$ в момент t :

$$N(x_1(t)) = \frac{1}{I_0^3} \int_0^{s_m(x_1(t))} \Psi(x_1(t), s) ds, \quad (34)$$

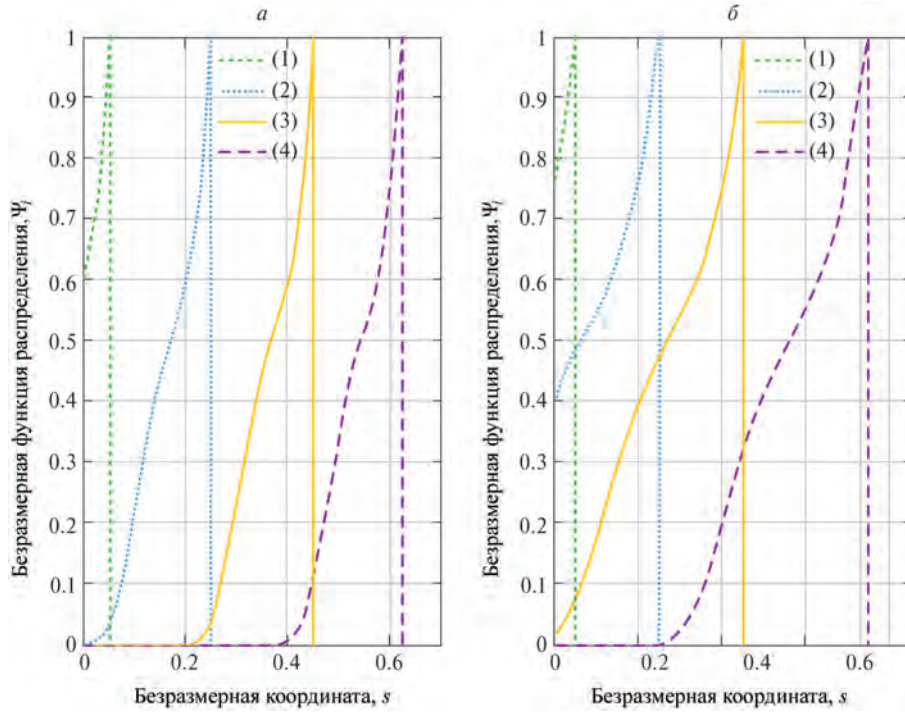


Рис. 3. Функция распределения $\Psi(s, t)$ в зависимости от безразмерного радиуса кристаллов $s = r / l_0$ в различные моменты времени $t = \tau / \tau_0$ для кинетики нуклеации WVFZ, где $\Psi_i(s, t) = \Psi_3(s, t)$: а – $\Delta\theta_0 = 373\text{ K}$, $p = 66.9$, (1) – $x_1 = 0.05$, $t = 0.05$, (2) – $x_1 = 0.25$, $t = 0.254$, (3) – $x_1 = 0.45$, $t = 0.493$, (4) – $x_1 = 0.625$, $t = 1.489$; б – $\Delta\theta_0 = 574\text{ K}$, $p = 7.4$, (1) – $x_1 = 0.05$, $t = 0.05$, (2) – $x_1 = 0.25$, $t = 0.255$, (3) – $x_1 = 0.45$, $t = 0.475$, (4) – $x_1 = 0.742$, $t = 2.038$. Вертикальные линии показывают максимальный размер s_m частиц для различных моментов времени. Линии (4), соответствуют полностью переохлажденной жидкости ($\varpi = 0$).

$$\bar{L}(x_1(t)) = l_0 \int_0^{s_m(x_1(t))} s \Psi ds \left(\int_0^{s_m(x_1(t))} \Psi ds \right)^{-1}. \quad (35)$$

i -е приближения этих функций выписаны в прил. В.

Особо отметим влияние нестационарности в скоростях роста частиц (параметр γ_*) на эволюцию ансамбля кристаллов. Во-первых, при увеличении γ_* скорость роста частиц $ds / dt = \varpi \sqrt{1 - \gamma_* s}$ уменьшается, кристаллы выделяют меньше теплоты кристаллизации, а степень метастабильности (переохлаждение или пересыщение) уменьшается медленнее.

i -е приближения для безразмерного числа кристаллов n_i и их среднего радиуса u_i показаны на рис. 5.

Как легко видеть, третье и четвертое приближения совпадают, т.е. $n_2 \approx n_3$, и $u_2 \approx u_3$. Это снова означает быструю сходимость решений и возможность использования третьего приближения для практических расчетов.

Выпишем теперь переохлаждение расплава $\Delta\vartheta$ и функцию распределения частиц по радиусу Ψ в размерной форме:

$$\Delta\vartheta = \Delta\vartheta_i(x_1(\tau)) = \Delta\vartheta_0 - \frac{4\pi\rho_s L p^{-1/4}}{\rho_m C_m} \int_0^{x_1\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)} \sum_{k=0}^i p^{-k/4} a_k(x_2) dx_2, \quad (36)$$

$$\Psi = \Psi_i(x_1(\tau), r) = \frac{1}{l_0^4 \sqrt{1 - \frac{2\tilde{\beta}_s \rho_s L r}{\lambda_i}}} E_1^{-1} \left(x_1 \left(\frac{\tau}{\tau_0} \right), \left(\frac{r}{l_0} \right) \right) \exp \left[-\frac{p(1 - E_1^2)}{E_1^2} \right], \quad (37)$$

$$\tau = \tau_0 \int_0^{x_1\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)} \frac{\Delta\vartheta_0 dx_2}{\Delta\vartheta(x_2)}. \quad (38)$$

Эти формулы могут быть использованы для построения графика размерных значений переохлаждения расплава и функции распределения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данном исследовании построена математическая модель эволюции полидисперсного ансамбля кристаллов с учетом нестационарной скорости роста каждого сферического зародыша. Теория учитывает нестационарность теплового/концентрационного поля вокруг растущего сферического кристалла. Эффект нестационарности входит в выражение для скорости роста сферического кристалла и существенно влияет на динамику кристаллического ансамбля в метастабильной жидкости.

Для решения интегро-дифференциальной модели кинетического и балансового уравнений с соответствующими граничными и начальными условиями был использован метод седловой точки. Этот метод позволил получить полное аналитическое решение задачи в параметрической форме (функция распределения частиц по радиусам, переохлаждение/пересыщение жидкости, общее количество частиц в жидкости и их средний размер).

Наши расчеты показывают, что первые четыре приближения по методу седловой точки дают сходящееся решение для рассматриваемых кинетик нуклеации (WVFZ и Meirs). Функция распределения увеличивается вплоть до максимального размера кристаллов и смещается в сторону больших радиусов с увеличением времени. Нестационарность роста отдельных частиц существенно влияет на динамическое поведение всего кристаллического ансамбля.

Довольно часто зарождение и рост кристаллов сопровождаются направленным фазовым превращением вдоль выбранного пространственного направления. Движущей силой для направленного движения является градиент температуры и/или концентрации. В таких процессах зарождение и рост кристаллов могут проходить в двухфазном слое, заполненном дендритоподобными структурами [35–41]. Поэтому имеет смысл расширить настоящую теорию на такие более сложные системы с подвижными границами

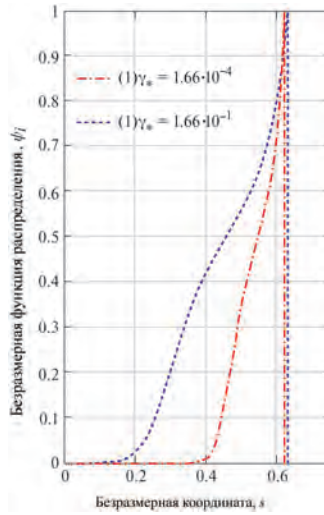


Рис. 4. Функция распределения $\Psi(s, t)$ в зависимости от безразмерного радиуса кристаллов $s = r/l_0$ в различные элементы $t = \tau/\tau_0$ для кинетики нуклеации WVFZ, где $\Psi_i(s, t) = \Psi_3(s, t)$: $\Delta\vartheta_0 = 373\text{K}$, $p = 66.9$ (1) – $x_1 = 0.625$, $t = 1.489$, (2) – $x_1 = 0.639$, $t = 1.489$. Вертикальные линии показывают максимальный размер s_m частиц для различных времен.

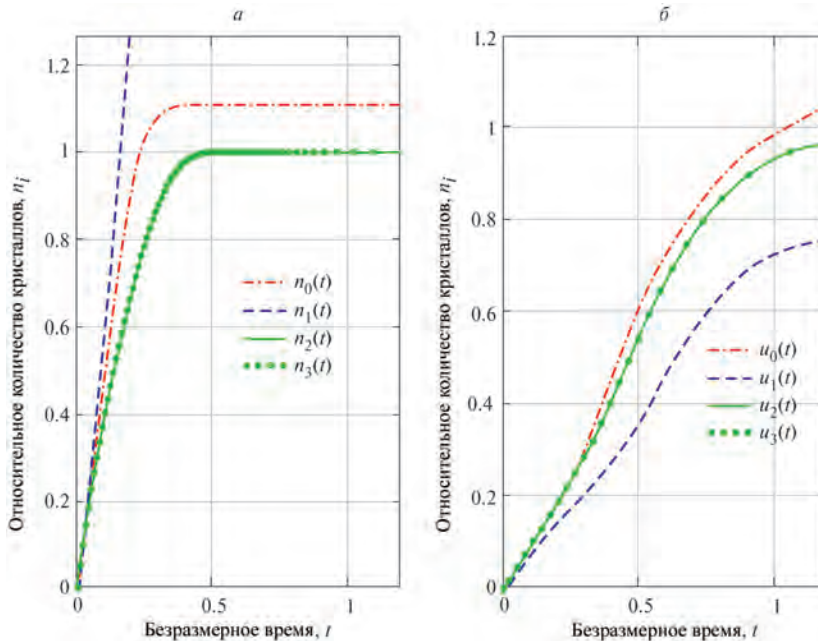


Рис. 5. Относительное количество кристаллов $n_i = N_i(x_1)/N_3(x_*)$ (а) и их средний радиус $u_i = \bar{L}_i(x_1)/\bar{L}_3(x_*)$ (б) в зависимости от безразмерного времени $t = \tau/\tau_0$ для кинетики нуклеации WVFZ, $\Delta\vartheta_0 = 573\text{K}$, $p = 7.4$. Здесь нижний индекс “.” обозначает полностью переохлажденное состояние жидкости ($\vartheta = 0$, $x_* = 0.742$, $t_* = 2.038$).

области кристаллизации. Это представляет собой важное направление для будущих исследований, которое следует развивать путем обобщения настоящей теории и теории двухфазного слоя [42–51].

Другим важным направлением расширения нашей теории является рассмотрение флуктуаций в скоростях роста частиц. Это явление описывается кинетическим уравнением второго порядка в терминах пространственной переменной r [25] (методы его решения описаны в работах [1, 52–56] в применении к задачам о зарождении и росте кристаллов). В частности, такие флуктуации играют важную роль при высоких переохлаждениях/пересыщениях в метастабильной жидкости.

Развиваемая теория определяет начальное состояние расплавов и растворов на заключительной стадии фазового превращения, когда такие процессы, как оствальдово созревание, коагуляция и фрагментация кристаллов, являются преобладающими [25, 57–60].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 23–19–00337).

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Коэффициенты и функции, входящие в аналитическое решение:

$$a_0(z) = -\Gamma\left(\frac{1}{4}\right)h(0,t)H(0),$$

$$a_1(z) = 4\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)H(0)\left[H(0)\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{v=0} + h(0,t)H'(0)\right],$$

$$a_2(z) = -8\Gamma\left(\frac{3}{4}\right)H^2(0)\left[2H'(0)\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{v=0} + H(0)\left(\frac{\partial^2 h}{\partial v^2}\right)_{v=0} + h(0,t)H''(0)\right],$$

$$a_3(z) = \frac{32}{3}H^3(0)\left[3H''(0)\left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{v=0} + h(0,t)H'''(0) + 3H'(0)\left(\frac{\partial^2 h}{\partial v^2}\right)_{v=0} + H(0)\left(\frac{\partial^3 h}{\partial v^3}\right)_{v=0}\right],$$

$$h(0,t) = \frac{z}{\gamma_*^2}(1-z^2)^2, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial v}\right)_{v=0} = -\frac{2z^2}{\gamma_*}(1-z^2) + \frac{(1-z^2)^2}{2\gamma_*},$$

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial v^2}\right)_{v=0} = 5z^3 - 3z, \quad \left(\frac{\partial^3 h}{\partial v^3}\right)_{v=0} = \frac{15}{2}\gamma_*z^2 - \frac{3}{2}\gamma_*,$$

$$\Psi_0 = \Gamma\left(\frac{1}{4}\right)\frac{\mathcal{A}_1}{4\gamma_*^3 p^{-1/4}}\left(z^2 - z^4 + \frac{z^6 - 1}{3}\right),$$

$$\begin{aligned}\Psi_1 &= 2\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)\frac{b_1\mathcal{Z}^2}{\gamma_*^2 p^{1/2}}\left(\frac{1}{6}+\frac{2z}{19}-\frac{z^2}{2}-\frac{4z^3}{19}+\frac{2z^5}{19}+\frac{z^4}{2}-\frac{z^6}{6}\right), \\ \Psi_2 &= \Gamma\left(\frac{3}{4}\right)\frac{b_1\mathcal{Z}^3}{\gamma_* p^{3/4}}\left(\frac{4}{100}+\frac{z}{15}-\frac{25z^2}{100}-\frac{2z^3}{15}+\frac{56z^4}{100}-\frac{z^5}{15}-\frac{17z^6}{100}\right), \\ \Psi_3 &= \frac{4}{3p}\left(-\frac{15}{100}-\frac{39z}{100}-\frac{6z^2}{10}-\frac{65z^3}{100}+\frac{13z^4}{10}+\frac{z^5}{100}-\frac{4z^6}{10}\right), \\ z &= z(x_1(t)) = 1 - \frac{\gamma_*}{2}x_1(t), \quad x_1(t) = \int_0^t \varpi(t_1) dt_1.\end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

i -е приближения для функции распределения частиц по радиусам, общего числа частиц и их среднего размера определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned}\Psi_i(x_1(t), s) &= \frac{1}{\sqrt{1-\gamma_*s}} E_{li}^{-1}(t, s) \exp\left[-\frac{p(1-E_{li}^2)}{E_{li}^2}\right], \\ E_1(x_1(t), s) &= 1 - b_1 \int_0^{x_1(t) + \frac{2\sqrt{1-\gamma_*s}}{\gamma_*} - \frac{2}{\gamma_*}} \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x_2) dx_2, \\ N_i(x_1(t)) &= \frac{1}{l_0^3} \int_0^{s_m(x_1(t))} \Psi_i(x_1(t), s) ds, \\ \overline{L}_i(x_1(t)) &= l_0 \int_0^{s_m(x_1(t))} s \Psi_i ds \left(\int_0^{s_m(x_1(t))} \Psi_i ds \right)^{-1}, \\ n_i(x_1(t)) &= \frac{N_i(x_1(t))}{N_3(x_*)}, \quad u_i(x_1(t)) = \frac{\overline{L}_i(x_1(t))}{\overline{L}_3(x_*)},\end{aligned}$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. et al. // Crystals. 2022. **12**. № 7. P. 949. <https://doi.org/10.3390/cryst12070949>
2. Martin S., Kauffman P. The evolution of under-ice melt ponds, or double diffusion at the freezing point // Journal of Fluid Mechanics. 1974. **64**. № 3. P. 507–528.
3. Kurz W., Fisher D. J. Fundamentals of Solidification. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989.

4. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Doklady earth sciences*. Springer Nature BV, 2006. **411**. № 2. P. 1407–1411.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X06090169>
5. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2007.
6. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2011. **189**. № 3–4. P. 134–141.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.004>
7. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2019. **377**. № 2143. P. 20180353.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0353>
8. Vollmer U., Raisch J. // *Control Engineering Practice*. 2001. **9**. № 8. P. 837–845.
[https://doi.org/10.1016/S0967-0661\(01\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0661(01)00048-X)
9. Rachah A., Noll D., Espitalier F., Baillon F. // *Intern. J. of Math. Modelling and Numerical Optimisation*. 2015. **6**. № 2. P. 159–183.
<https://doi.org/10.1504/IJMMNO.2015.069968>
10. Alexandrov D.V. // *Chemical Engineering Science*. 2014. **117**. P. 156–160.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.06.012>
11. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Ivanov A.A. // *Crystals*. 2022. **12**. № 11. P. 1634.
<https://doi.org/10.3390/cryst12111634>
12. Buyevich Y.A., Mansurov V.V. // *J. of crystal growth*. 1990. **104**. № 4. P. 861–867.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90112-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90112-X)
13. Barlow D.A. // *J. Cryst. Growth*. 2009. **311**. № 8. P. 2480–2483.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.035>
14. Barlow D.A. // *J. Cryst. Growth*. 2017. **470**. P. 8–14.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.053>
15. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2013. **V. 46**. № 45. P. 455101.
<https://doi.org/10.1088/1751-8113/46/45/455101>
16. Александров Д.В., Александрова И.В., Иванов А.А. и др. // *Расплавы*. 2019. № 3. С. 219–233.
<https://doi.org/10.1134/S0235010619030022>
17. Alexandrov D.V. // *J. Phys. A: Mathematical and Theoretical*. 2018. **51**. № 7. P. 075102.
<https://doi.org/10.1088/1751-8121/aaa5b7>
18. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V. // *Intern. Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. **128**. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.119>
19. Alexandrov D.V., Alexandrova I.V. // *Phil. Trans. R. Soc.* 2019. **377**. № 2143. P. 20180209.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0209>
20. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. // *Phil. Trans. R. Soc.* 2020. **378**. № 2171. P. 20190245.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0245>
21. Alexandrova I.V., Ivanov A.A., Malygin A.P. et al. // *The European Physical Journal Special Topics*. 2022. **231**. № 6. P. 1089–1100.
<https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-022-00513-w>
22. Alexandrov D.V. // *The European Physical Journal Special Topics*. 2020. **229**. № 2–3. P. 383–404.
<https://doi.org/10.1140/epjst/e2019-900049-4>
23. Федорюк М.В. *Метод перевала*. М.: Наука, 1977.
24. Frenkel J. *Kinetic Theory of Liquids*. New York: Dover Publications, 1945.
25. Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. *Physical Kinetics*. Oxford: Pergamon, 1981.
26. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical physics*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1980.
27. Garside J., Gaska C., Mullin J. // *J. Cryst. Growth*. 1972. **13**. P. 510–516.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90290-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90290-4)
28. Shneidman V.A. // *Physical Review E*. 2010. **82**. № 3. P. 031603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.031603>

29. Thompson C., Spaepen F. // *Acta Metallurgica*. 1983. **31**. № 12. P. 2021–2027.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90019-6)
30. Avdonin N.A. *Mathematical description of crystallization processes*. Zinatne, Riga, 1980.
31. Gherras N., Fevotte G. // *J. Cryst. Growth*. 2012. **342**. № 1. P. 88–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.06.058>
32. Кидьяров Б.И. *Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы*. Новосибирск: Наука, 1979.
33. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // *Philosoph. Magazine Letters*. 2018. **98**. № 5. P. 199–208.
<https://doi.org/10.1080/09500839.2018.1522459>
34. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. Phase-structural and non-linear effects in heterogeneous systems // *The European Physical Journal Special Topics*. 2020. **229**. P. 2881–2884.
35. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *Phil. Trans. R. Soc.* 2021. **379**. № 2205. P. 20200325.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0325>
36. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. // *J. Cryst. Growth*. 2000. **210**. № 4. P. 797–810.
[https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00763-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00763-0)
37. Karma A., Rappel W. // *Physical review E*. 1998. **57**. № 4. P. 4323.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4323>
38. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. // *Physical Review E*. 2001. **63**. № 6. 061601.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.061601>
39. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // *J. Phys. and Chem. Solids*. 2017. **108**. P. 98–103.
<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.04.016>
40. Alexandrov D.V., Aseev D.L. One-dimensional solidification of an alloy with a mushy zone: thermo-diffusion and temperature-dependent diffusivity // *Journal of Fluid Mechanics*. 2005. **527**. P. 57–66.
41. Galenko P.K., Zhuravlev V.A. *Physics of dendrites: computational experiments*. World Scientific, 1994.
42. Huppert H.E. The fluid mechanics of solidification // *Journal of Fluid Mechanics*. 1990. **212**. P. 209–240.
43. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // *Q.J. Appl. Math.* 1983. **36**. P. 505–539.
44. Alexandrov D.V. Self-similar solidification: morphological stability of the regime // *International journal of heat and mass transfer*. 2004. **47**. № 6–7. P. 1383–1389.
45. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Malygin A.P. et al. // *J. Phys.: Condensed Matter*. 2008. **20**. № 11. P. 114105.
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114105>
46. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Self-similar solidification of an alloy from a cooled boundary // *International journal of heat and mass transfer*. 2006. **49**. № 3–4. P. 763–769.
47. Alexandrov D.V., Aseev D.L., Nizovtseva I.G. et al. // *International journal of heat and mass transfer*. 2007. **50**. № 17–18. P. 3616–3623.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.02.006>
48. Fowler A.C. // *IMA Journal of Applied Mathematics*. 1985. **35**. № 2. P. 159–174.
<https://doi.org/10.1093/imamat/35.2.159>
49. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *International journal of heat and mass transfer*. 2012. **55**. № 11–12. P. 3196–3204.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.048>
50. Worster M.G. Solidification of an alloy from a cooled boundary // *Journal of Fluid Mechanics*. 1986. **167**. P. 481–501.
51. Борисов В.Т. *Теория двухфазной зоны металлических слитков*. М.: Металлургия, 1987.
52. Makoveeva E., Alexandrov D., Ivanov A. // *Mathematical Methods in the Applied Sciences*. 2021. **44**. № 16. P. 12244–12251.
<https://doi.org/10.1002/mma.6970>
53. Alexandrov D.V. // *Physics Letters A*. 2014. **378**. № 21. P. 1501–1504.
<https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.03.051>
54. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 2014. **470**. № 2162. P. 20130647.
<https://doi.org/10.1098/rspa.2013.0647>

55. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200307.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0307>
56. Nikishina M.A., Alexandrov D.V. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200306.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0306>
57. Slezov V.V. Kinetics of first-order phase transitions. Weinheim: Wiley, 2009.
58. Alyab'eva A.V., Buyevich Y.A., Mansurov V.V. Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation // J. de Physique II. 1994. 4. № 6. P. 951–957.
59. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., Makoveeva E.V. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200308.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0308>
60. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. // The European Physical Journal Special Topics. 2022. **231**. № 6. P. 1115–1121.
<https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-022-00522-9>

TOWARDS A THEORY OF GROWTH OF A CRYSTAL SYSTEM IN SUPERCOOLED/ SUPERSATURATED LIQUIDS

**E.V. Makoveeva¹, I.E. Koroznikova¹, A.E. Glebova¹, A.A. Ivanov¹, L.V. Toropova¹
M.A. Nikishin, D.V. Alexandrov**

¹*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

The process of nucleation and growth of spherical crystals at initial and intermediate stages of bulk crystallization in metastable liquids (supercooled melts and supersaturated solutions) is studied. An integrodifferential model of the balance and kinetic equations with corresponding boundary and initial conditions is formulated taking into account non-stationary temperature/concentration field around each evolving particle (taking into account its non-stationary growth rate). The model is solved using the saddle-point method for calculating a Laplace-type integral in parametric form. The particle-radius distribution function, supercooling/supersaturation of the liquid, total number of particles in the liquid and their average size are found analytically. Melt supercooling (solution supersaturation) decreases with time due to the release of latent heat of the phase transformation by the growing crystals. The particle-radius distribution function is limited by the maximum size of crystals and shifts towards larger sizes with time as a result of nucleation of new crystals and growth of existing crystals.

Keywords: supercooled melt, supersaturated solution, bulk crystallization, crystal growth, particle ensemble, crystal-size distribution function, heat and mass transfer, metastability, kinetic, nucleation

REFERENCES

1. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. et al. // Crystals. 2022. **12**. № 7. P. 949.
<https://doi.org/10.3390/cryst12070949>
2. Martin S., Kauffman P. The evolution of under-ice melt ponds, or double diffusion at the freezing point // Journal of Fluid Mechanics. 1974. **64**. № 3. P. 507–528.
3. Kurz W., Fisher D. J. Fundamentals of Solidification. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989.
4. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Doklady earth sciences. Springer Nature BV, 2006. **411**. № 2. P. 1407–1411.
<https://doi.org/10.1134/S1028334X06090169>

5. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier, 2007.
6. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // *Physics of the Earth and Planetary Interiors*. 2011. **189**. № 3–4. P. 134–141.
<https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.004>
7. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2019. **377**. № 2143. P. 20180353.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0353>
8. Vollmer U., Raisch J. // *Control Engineering Practice*. 2001. **9**. № 8. P. 837–845.
[https://doi.org/10.1016/S0967-0661\(01\)00048-X](https://doi.org/10.1016/S0967-0661(01)00048-X)
9. Rachah A., Noll D., Espitalier F., Baillon F. // *Intern. J. of Math. Modelling and Numerical Optimisation*. 2015. **6**. № 2. P. 159–183.
<https://doi.org/10.1504/IJMMNO.2015.069968>
10. Alexandrov D.V. // *Chemical Engineering Science*. 2014. **117**. P. 156–160.
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.06.012>
11. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Ivanov A.A. // *Crystals*. 2022. **12**. № 11. P. 1634.
<https://doi.org/10.3390/cryst12111634>
12. Buyevich Y.A., Mansurov V.V. // *J. of crystal growth*. 1990. **104**. № 4. P. 861–867.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(90\)90112-X](https://doi.org/10.1016/0022-0248(90)90112-X)
13. Barlow D.A. // *J. Cryst. Growth*. 2009. **311**. № 8. P. 2480–2483.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2009.02.035>
14. Barlow D.A. // *J. Cryst. Growth*. 2017. **470**. P. 8–14.
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2017.03.053>
15. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // *Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical*. 2013. **V. 46**. № 45. P. 455101.
<https://doi.org/10.1088/1751-8113/46/45/455101>
16. Aleksandrov D.V., Aleksandrova I.V., Ivanov A.A., Malygin A.P., Starodumov I.O., Toropova L.V. // *Rasplavy*. 2019. № 3. P. 219–233. [In Russian].
<https://doi.org/10.1134/S0235010619030022>
17. Alexandrov D.V. // *J. Phys. A: Mathematical and Theoretical*. 2018. **51**. № 7. P. 075102.
<https://doi.org/10.1088/1751-8121/aaa5b7>
18. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V. // *Intern. Journal of Heat and Mass Transfer*. 2019. **128**. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.119>
19. Alexandrov D.V., Alexandrova I.V. // *Phil. Trans. R. Soc.* 2019. **377**. № 2143. P. 20180209.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2018.0209>
20. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. // *Phil. Trans. R. Soc.* 2020. **378**. № 2171. P. 20190245.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0245>
21. Alexandrova I.V., Ivanov A.A., Malygin A.P. et al. // *The European Physical Journal Special Topics*. 2022. **231**. № 6. P. 1089–1100.
<https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-022-00513-w>
22. Alexandrov D.V. // *The European Physical Journal Special Topics*. 2020. **229**. № 2–3. P. 383–404
<https://doi.org/10.1140/epjst/e2019-900049-4>
23. Fedoryuk M.V. *The method of the pass*. M.: Nauka, 1977.
24. Frenkel J. *Kinetic Theory of Liquids*. New York: Dover Publications, 1945.
25. Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. *Physical Kinetics*. Oxford: Pergamon, 1981.
26. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical physics*. Pergamon Press, Oxford, UK, 1980.
27. Garside J., Gaska C., Mullin J. // *J. Cryst. Growth*. 1972. **13**. P. 510–516.
[https://doi.org/10.1016/0022-0248\(72\)90290-4](https://doi.org/10.1016/0022-0248(72)90290-4)
28. Shneidman V.A. // *Physical Review E*. 2010. **82**. № 3. P. 031603.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.82.031603>
29. Thompson C., Spaepen F. // *Acta Metallurgica*. 1983. **31**. № 12. P. 2021–2027.
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(83\)90019-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(83)90019-6)

30. Avdonin N.A. Mathematical description of crystallization processes. Zinatne, Riga, 1980.
31. Gherras N., Fevotte G. // J. Cryst. Growth. 2012. **342**. № 1. P. 88–98. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.06.058>
32. Kidyarov B.I. Kinetics of crystal formation from the liquid phase. Novosibirsk: Nauka, 1979.
33. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // Philosoph. Magazine Letters. 2018. **98**. № 5. P. 199–208. <https://doi.org/10.1080/09500839.2018.1522459>
34. Alexandrov D.V., Zubarev A.Y. Phase-structural and non-linear effects in heterogeneous systems // The European Physical Journal Special Topics. 2020. **229**. P. 2881–2884.
35. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phil. Trans. R. Soc. 2021. **379**. № 2205. P. 20200325. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0325>
36. Alexandrov D.V., Ivanov A.O. // J. Cryst. Growth. 2000. **210**. № 4. P. 797–810. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(99\)00763-0](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(99)00763-0)
37. Karma A., Rappel W. // Physical review E. 1998. **57**. № 4. P. 4323. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.57.4323>
38. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. // Physical Review E. 2001. **63**. № 6. 061601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.061601>
39. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // J. Phys. and Chem. Solids. 2017. **108**. P. 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.04.016>
40. Alexandrov D.V., Aseev D.L. One-dimensional solidification of an alloy with a mushy zone: thermo-diffusion and temperature-dependent diffusivity // Journal of Fluid Mechanics. 2005. **527**. P. 57–66.
41. Galenko P.K., Zhuravlev V.A. Physics of dendrites: computational experiments. World Scientific, 1994.
42. Huppert H.E. The fluid mechanics of solidification // Journal of Fluid Mechanics. 1990. **212**. P. 209–240.
43. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. A thermodynamically consistent model of a mushy zone // Q.J. Appl. Math. 1983. **36**. P. 505–539.
44. Alexandrov D.V. Self-similar solidification: morphological stability of the regime // International journal of heat and mass transfer. 2004. **47**. № 6–7. P. 1383–1389.
45. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Malygin A.P. et al. // J. Phys.: Condensed Matter. 2008. **20**. № 11. P. 114105. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/11/114105>
46. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Self-similar solidification of an alloy from a cooled boundary // International journal of heat and mass transfer. 2006. **49**. № 3–4. P. 763–769.
47. Alexandrov D.V., Aseev D.L., Nizovtseva I.G. et al. // International journal of heat and mass transfer. 2007. **50**. № 17–18. P. 3616–3623. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.02.006>
48. Fowler A.C. // IMA Journal of Applied Mathematics. 1985. **35**. № 2. P. 159–174. <https://doi.org/10.1093/imamat/35.2.159>
49. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // International journal of heat and mass transfer. 2012. **55**. № 11–12. P. 3196–3204. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2012.02.048>
50. Worster M.G. Solidification of an alloy from a cooled boundary // Journal of Fluid Mechanics. 1986. **167**. P. 481–501.
51. Borisov V.T. Teoriya dvukhfaznoy zony metallicheskih slitkov [The theory of the two-phase zone of metal ingots]. M.: Metallurgiya, 1987. [In Russian].
52. Makoveeva E., Alexandrov D., Ivanov A. // Mathematical Methods in the Applied Sciences. 2021. **44**. № 16. P. 12244–12251. <https://doi.org/10.1002/mma.6970>
53. Alexandrov D.V. // Physics Letters A. 2014. **378**. № 21. P. 1501–1504. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2014.03.051>
54. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. 2014. **470**. № 2162. P. 20130647. <https://doi.org/10.1098/rspa.2013.0647>
55. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200307. <https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0307>

56. Nikishina M.A., Alexandrov D.V. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200306.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0306>
57. Slezov V.V. Kinetics of first-order phase transitions. Weinheim: Wiley, 2009.
58. Alyab'eva A.V., Buyevich Y.A., Mansurov V.V. Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation // J. de Physique II. 1994. 4. № 6. P. 951–957.
59. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., Makoveeva E.V. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200308.
<https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0308>
60. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V. // The European Physical Journal Special Topics. 2022. **231**. № 6. P. 1115–1121.
<https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-022-00522-9>

УДК: 541.123.2.034.6–143

**РАСТВОРИМОСТЬ ЦЕРИЯ В РАСПЛАВАХ (NaCl–KCl)–CeCl₃
ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 850°C**© 2024 г. В. Ю. Шишкин^а, В. М. Ивенко^{а, *}^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
* e-mail: V. Ivenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.06.2023 г.

После доработки 20.06.2023 г.

Принята к публикации 05.09.2023 г.

Расплавленные смеси хлоридов щелочных и поливалентных металлов нашли широкое применение при электролитическом рафинировании целого ряда металлов, например плутония. Выход по току в таких процессах зависит от многих факторов, среди которых наиболее значимыми являются коррозионная устойчивость изделий из керамических материалов, контактирующих с расплавами, а также растворимость очищаемого металла в расплавах, содержащих его хлорид. Так, при проведении рафинировочного электролиза для очистки жидкого церия в расплавленной эквимольной смеси хлоридов натрия и калия с начальной концентрацией трихлорида церия 3 мол. % удалось получить максимальный выход по току 63%. Было показано, что значительная часть потерь объясняется выделением щелочного металла и растворением металлического церия. Сведений о растворимости (поливалентного) металла в расплавленных солевых композициях, содержащих его хлорид, в литературе нет. Поэтому целью данной работы было определение растворимости металлического церия в расплаве (NaCl–KCl)–CeCl₃ при температуре электролиза 850°C. Была создана установка для определения растворимости церия с отбором проб солевого расплава без доступа окислителей. Этого достигали выливанием солевого расплава из стакана, где проходило насыщение расплава церием, во внешний стакан, не вскрывая прибор. Показано, что растворимость церия резко падает с уменьшением концентрации трихлорида церия и может быть аппроксимирована уравнением: $N_{\text{Ce}} = 1.67 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 - 9.62 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 4.50 \cdot 10^{-2} \cdot x$, где N_{Ce} – концентрация растворенного церия в мол. %, а x – концентрация трихлорида церия в расплаве в мол. %.

Ключевые слова: расплавы, растворимость, церий, трихлорид церия, хлорид щелочного металла

DOI: 10.31857/S0235010624010052

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали электролитический церий марки ЦеЭ-0 с содержанием основного металла 99.8 мас.%. Основные примеси — лантан, неодим и железо. В качестве контейнеров для солевого расплава и жидкого церия использовали тигли из молибдена марки МЧ. Все остальные части прибора изготовлены из нержавеющей стали 12Х18Н9Т.

Компоненты солевой композиции готовили по известным методикам. Соответствующий хлорид щелочного металла марки “х.ч.” сушили под вакуумом с постепенным

повышением температуры и сплавляли на воздухе в кварцевой пробирке. На заключительном этапе использовали зонную плавку [1].

Трихлорид церия синтезировали из его диоксида в несколько этапов. На первом этапе продукт, полученный после однократного хлорирования четыреххлористым углеродом, растворяли в воде, отделяя не прореагировавший оксид и оксихлорид церия; раствор упаривали на водяной бане до образования кристаллогидрата CeCl₃·4.5H₂O, который снова хлорировали [2].

Полученный хлорид контролировали на остаточное содержание оксидных примесей. Содержание основного вещества было не менее 99.8 мас.%. Взвешивание молибденовых тиглей, распорок, солей и церия проводили на аналитических весах до четвертого знака после запятой.

Хлорид церия предварительно взвешивали в стеклянном боксе, который затем взвешивали на воздухе на аналитических весах. После этого все операции по загрузке реактивов в молибденовый тигель проводили в сухом перчаточном боксе в атмосфере азота. Готовые к эксперименту тигли с загруженными ингредиентами закрывали крышкой из тантала, далее помещали крышку из титана марки ВТ1, служащую дополнительным геттером для поглощения остаточного кислорода. Все это помещали в контейнер из нержавеющей стали, который накрывали крышкой из нержавеющей стали с необходимыми приспособлениями для вакуумирования и запуска инертного газа и вынимали из бокса. Крышку сразу приваривали к контейнеру с помощью аргонно-дуговой сварки, и весь прибор вакуумировали.

При достижении вакуума порядка 1 Па прибор прогревали до температуры ~300°C, охлаждали при откачке и в него запускали аргон, создавая давление 300 ГПа. Прибор герметизировали при этом давлении с помощью аргонно-дуговой сварки. В собранном состоянии прибор показан на рис. 1.

Для предохранения от окисления верхней тонкостенной трубки на верхнюю часть прибора наваривали предохранительный стакан, в котором после его приварки создавали атмосферу аргона. Прибор помещали в печь сопротивления и нагревали до 850°C. Чтобы свести к минимуму потери металлического церия за счет реакции с выделением щелочного металла, прибор содержали в изотермических условиях, препятствующих конденсации образующегося щелочного металла на холодных частях.

После выдержки прибора при 850°C 8 ч печь вместе с ним наклонялась на определенный угол, при этом часть солевого расплава из внутреннего молибденового тигля выливалась в наружный тигель (таким образом отбиралась «проба» солевого расплава, насыщенного церием), затем прибор возвращали в исходное положение и в течение нескольких секунд вынимали из печи и закаляли в воде при комнатной температуре.

Необходимый угол наклона определяли при комнатной температуре. Для этого известное количество воды помещали во внутренний тигель и опытным путем устанавливали, при каком наклоне выльется оптимальное количество. Обычно по расчету в тигле должно было оставаться не менее 1.5–2 см³ жидкости.

Прибор вскрывали и сразу взвешивали на аналитических весах все содержащиеся в нем части, определяя количество вылившегося расплава. Внутреннюю часть ячейки из нержавеющей стали промывали водой и полученный раствор анализировали на щелочность для определения количества выделившегося щелочного металла.

Внешний молибденовый тигель, молибденовые распорки заливали известным количеством разбавленной соляной кислоты. Ее брали с избытком, чтобы полностью растворить выпавший при охлаждении расплава растворенный в нем церий.

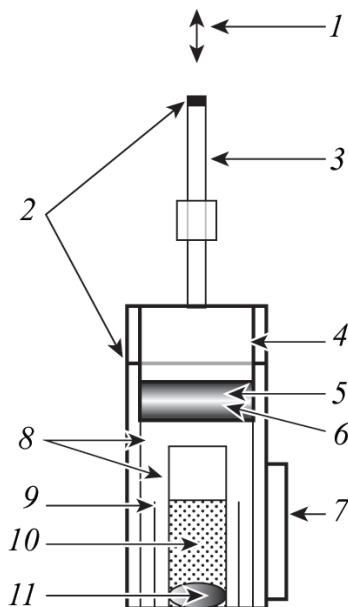


Рис. 1. 1 — Вакуумирование, вход аргона; 2 — места сварки; 3 — тонкостенная трубка; 4 — вкладыш; 5 — титановая крышка; 6 — танталовая крышка; 7 — карман для термопары; 8 — молибденовые тигли; 9 — молибденовые распорки; 10 — солевой расплав; 11 — церий.

После полного растворения соли и прекращения взаимодействия выделившегося из расплава церия с кислотой тигель и распорки споласкивали дистиллированной водой и объем раствора довели до 250 см³. Этот раствор использовали для определения остаточной кислотности, а затем — общей концентрации церия в растворе.

Кислотность определялась титрованием раствором щелочи известной концентрации с индикатором метилоранж, а общее количество церия — титрованием трилоном Б по известной методике [3–4], а также методом эмиссионного спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 4300DV фирмы Perkin Elmer (США).

Предварительно титрование кислых растворов щелочными было отработано на модельных растворах, солевой состав которых был близок к реальным, а металлический церий добавляли в виде небольших добавок, отделенных от зачищенного от окисной пленки в атмосфере сухого азота кусочка металлического церия [5].

Заметное количество щелочного металла было обнаружено только в эксперименте с самым разбавленным по трихлориду составом (10 мол. %), и даже в этом случае учет количества церия, потраченного на его образование, не оказал существенного влияния на значение концентрации растворенного в расплаве металлического церия.

Целью экспериментов было изучение растворимости церия в зависимости от концентрации трихлорида в расплаве при постоянной температуре 850°С. Она одинакова с температурой рафинирования церия и температурой коррозионных исследований. В опытах старались поддерживать близкими начальную массу металла, количество солевой смеси хлоридов натрия и калия и время эксперимента.

Зависимость растворимости церия от концентрации его трихлорида в расплаве при температуре 850°С показана на рис. 2.

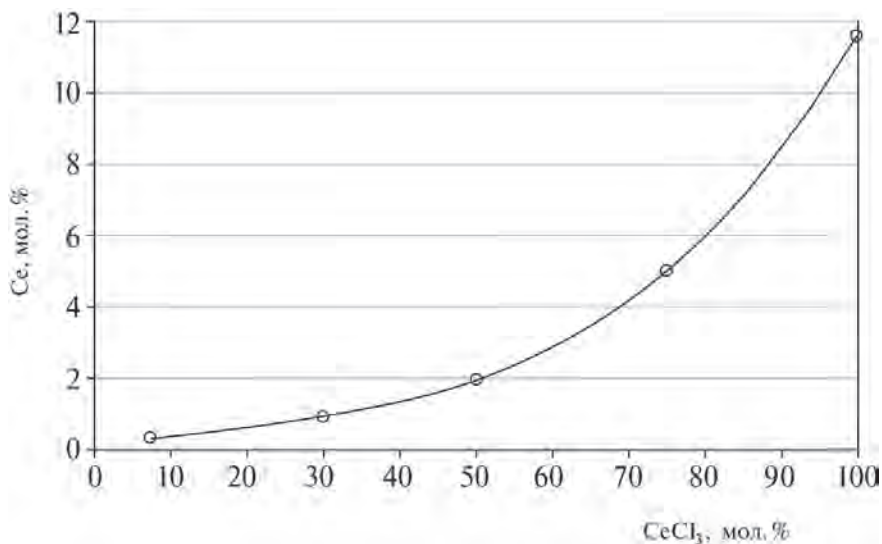


Рис. 2. Растворимость металлического церия в солевом расплаве (NaCl–KCl)–CeCl₃ в зависимости от концентрации его трихлорида при 850°C.

Она может быть описана полиномом третьей степени с погрешностью аппроксимации $R^2 = 0.9999$. $N_{Ce} = 1.67 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 - 9.62 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 4.50 \cdot 10^{-2} \cdot x$ где N_{Ce} — концентрация растворенного церия в мол. %, а x — концентрация трихлорида церия в расплаве в мол. %.

Растворимость церия в индивидуальном трихлориде церия близка к растворимости из фазовой диаграммы Мелорса и Сэндера [6] и равна 11.6 мол. %. Эта точка на фазовой диаграмме относится к двухфазной области, и относящийся к ней равновесный состав содержит раствор трихлорида церия в церии. По составу он близок к церию (< 1 мол. % трихлорида), а значит, и по плотности (мольному объему) — тоже.

При сливании верхней части расплава рассчитывали так, чтобы оставался объем расплава приблизительно в 1.5–2 раза больше, чем расчетный объем расплава на основе церия. Так как в наших экспериментах определялась концентрация как растворившегося церия, так и всего, перераспределение трихлорида церия между солевой и металлической фазами не влияло на определение растворимости церия.

В литературе до сих пор нет единого мнения о природе данных растворов. Растворение церия за счет образования низших валентностей многие отвергают, так как энергия Гиббса образования хлорида и дихлорида считается положительной [7].

Однако растворимость церия в его трихлориде значительна, и электроны растворенного церия формально понижают среднюю валентность церия в расплаве. Мы придерживаемся мнения Бредига, что электроны, поставляемые в расплав, менее связаны, чем обычно при образовании хлорида или дихлорида.

Бредиг сравнивает растворы церия (и лантана) с растворами щелочных металлов в их галогенидах [8]. В качестве аргумента он приводит зависимость электропроводности трихлорида церия от количества растворенного в нем церия и схожесть фазовых диаграмм, хотя природа растворов щелочных металлов недостаточно ясна [9], как и мнения о природе растворов церия в галогенидных расплавах щелочных металлов с церием и его трихлоридом и косвенно — о растворимости церия за счет “образования” дихлорида церия [10–13].

Из рис. 2 следует несомненная связь растворимости церия с количеством трихлорида церия в расплаве. Добавка галогенидов щелочных металлов к трихлориду церия существенно уменьшает растворимость церия в расплаве. По-видимому, это происходит за счет образования комплексов галогенидов щелочных металлов и трихлорида церия, что затрудняет образование связей ионов церия с растворенными ионами церия.

Если образование комплексов трихлорида церия с хлоридами натрия и калия влияет на растворимость церия, то образование комплексов с хлоридом цезия должно еще больше понизить растворимость церия. При концентрациях трихлорида церия, используемых при электролизе, растворимость церия менее 1 мол. %. Однако такие малые, на первый взгляд, величины растворенного металла способны обеспечить необходимый массоперенос от его поверхности, например на катоде, к стенкам керамического контейнера для обеспечения успешного протекания реакции коррозии, даже в отсутствие заметных количеств растворенного в расплаве щелочного металла. Это наглядно доказывается сплавообразованием целого ряда металлов в расплавленных солевых средах по “бестоковому” механизму [14–15].

ВЫВОДЫ

Изготовлена установка для измерения растворимости металлического церия, которая позволяет во время эксперимента в изотермических условиях без доступа окислителей в расплав проводить дозированный отбор пробы расплава.

Полученные значения растворимости церия в индивидуальном трихлориде церия близки к данным Мелорса и Сэндера и равны при температуре 850°C 11.6 мол. %.

Видно, что растворимость церия зависит от содержания в расплаве трихлорида церия.

Растворимость церия заметно убывает с уменьшением концентрации трихлорида церия и при концентрации трихлорида около 10 мол. % (концентрации, используемые при электролизе) составляет 0.3 мол. % церия.

Высказано предположение, что на растворимость церия влияет образование комплексов трихлорида церия с галогенидами щелочных металлов, а добавки хлорида цезия в расплавы должны еще больше уменьшать растворимость церия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
2. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // В кн.: Методы получения химических реактивов и препаратов. 1967. № 16. С. 124–129.
3. Коростелев П.П. Фотометрический и комплексометрический анализ в металлургии. М.: Металлургия, 1984.
4. Юрист И.М., Талмуд М.М. Селективное комплексонометрическое титрование. М.: Наука, 1993.
5. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. М.: Высшая школа. 1962.
6. Melors G., Senderoff S. The phase diagram of the cerium — cerium trichloride system. // J. Phys. Chem. 1959. **63**. P. 1110–1112.
7. Новиков Г.И., Поляченко О.Г. Галогениды редкоземельных элементов низшей степени окисления // Успехи химии. 1964. **XXXIII**. № 6. С. 732–747.
8. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // Molten salts chemistry. 1964. P. 367–425.
9. Смирнов М.В., Чеботин В.Н., Кудяков В.Я., Логинов Н.А. Электронные переходы между частицами в нестехиометрических ионных расплавах // Электрохимия. 1977. **XIII**. № 5. С. 754–758.

10. Смирнов М.В., Соколовский Ю.С., Краснов Ю.Н. Равновесие между церием и его двух- и трехвалентными ионами в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. 1964. № 5. С. 7–16.
11. Смирнов М.В., Илющенко Н.Г., Комаров В.Е. и др. Способность расплавленных щелочных галогенидов вступать в химические реакции, присущие металлам, находящимся в контакте с ними // В сб.: Расплавленные и твердые электролиты. Свердловск: УНЦ АН СССР. 1979. С. 34–38.
12. Васин Б.Д., Иванов В.А., Нарицын А.В. и др. Коррозия редкоземельных металлов цериевой группы в расплавах эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы. 1998. № 6. С. 76–80.
13. Tkatcheva O., Red'kin A., Shishkin V., Khokhlov V. Electrical conductivity of molten system KCl–CeCl₃–Ce // High Temp. Material Processes. 1998. 2. № 4. P. 581–586.
14. Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И. Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.
15. Ковалевский А.В., Сорока В.В. Реакционная емкость галогенидных расплавов, выдержанных в контакте с металлами // Расплавы. 1988. 2. № 6. С. 28–32.

SOLUBILITY OF CERIUM IN MELTS (NaCl–KCl)–CeCl₃ AT A TEMPERATURE OF 850°C

V. Yu. Shishkin¹, V.M. Ivenko¹

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

Molten mixtures of chlorides of alkali and polyvalent metals have found wide application in the electrolytic refining of a number of metals, such as plutonium. The current efficiency in such processes depends on many factors, among which the most significant are the corrosion resistance of products made of ceramic materials in contact with melts, as well as the solubility of the metal to be purified in melts containing its chloride. Thus, when carrying out refining electrolysis to purify liquid cerium in a molten equimolar mixture of sodium and potassium chlorides with an initial concentration of cerium trichloride of 3 mol. %, it was possible to obtain a maximum current efficiency of 63%. It was shown that a significant part of the losses is due to the release of alkali metal and the dissolution of metallic cerium. There are no data on the solubility of a (polyvalent) metal in molten salt compositions containing its chloride in the literature. Therefore, the purpose of this work was to determine the solubility of metallic cerium in the (NaCl–KCl)–CeCl₃ melt at an electrolysis temperature of 850°C. An installation was created to determine the solubility of cerium with sampling of the salt melt without access to oxidizers. This was achieved by pouring the salt melt from the beaker, where the melt was saturated with cerium, into an external beaker without opening the device. It is shown that the solubility of cerium drops sharply with a decrease in the concentration of cerium trichloride and can be approximated by the equation: $N_{\text{Ce}} = 1.67 \cdot 10^{-5} \cdot x^3 - 9.62 \cdot 10^{-4} \cdot x^2 + 4.50 \cdot 10^{-2} \cdot x$, N_{Ce} in mol. %, and x is the concentration of cerium trichloride in the melt in mol. %.

Keywords: melt, solubility, cerium, cerium trichloride, alkali metal chloride

REFERENCES

1. Shishkin V. Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metalloov metodom zonnoy plavki [Purification of alkali metal halides by zone melting method] // Izv. AN SSSR. Neorgan. Materialy. 1982. 18. № 11. P. 1917–1918. [In Russian].

2. Revzin G. Ye. Bezvodnyye khlорidy redkozemel'nykh elementov i skandiya [Anhydrous chlorides of rare earth elements and scandium // In: Metody polucheniya khimicheskikh reaktivov i preparatov. 1967. № 16. P. 124–129. [In Russian].
3. Korostelev P.P. Fotometricheskii i kompleksometricheskii analiz v metallurgii [Photometric and complexometric analysis in metallurgy]. M.: Metallurgiya, 1984. [In Russian].
4. Yurist I.M., Talmud M.M. Selektivnoye kompleksometricheskoye titrovaniye [Selective complexometric titration]. M.: Nauka, 1993. [In Russian].
5. Babko A.K., Pyatnitskiy I.V. Kolichestvennyy analiz [Quantitative analysis]. M.: Vysshaya shkola. 1962. [In Russian].
6. Melors G., Senderoff S. The phase diagram of the cerium — cerium trichloride system. // J. Phys. Chem. 1959. 63. P. 1110–1112.
7. Novikov G.I., Polyachenok O.G. Galogenidy redkozemel'nykh elementov nizshey stepeni okisleniya [Halides of rare earth elements of the lowest oxidation state] // Uspekhi khimii. 1964. XXXIII. № 6. P. 732–747. [In Russian].
8. Bredig M.A. Mixtures of metals with molten salts // Molten salts chemistry. 1964. P. 367–425.
9. Smirnov M.V., Chebotin V.N., Kudyakov V. Ya., Loginov N.A. Elektronnyye perekhody mezhdu chastitsami v nestekhiometricheskikh ionnykh rasplavakh [Electronic transitions between particles in non-stoichiometric ionic melts] // Elektrokhiimiya. 1977. XIII. № 5. P. 754–758. [In Russian].
10. Smirnov M.V., Sokolovskiy Yu.S., Krasnov Yu.N. Ravnovesiye mezhdu tseriyem i yego dvukh- i trekhvalentnymi ionami v rasplavlennoy evtekticheskoy smesi khlорidov litiya i kaliya [Equilibrium between cerium and its di- and trivalent ions in a molten eutectic mixture of lithium and potassium chlorides] // Tr. In-ta elektrokhiimii UF AN SSSR. 1964. № 5. P. 7–16. [In Russian].
11. Smirnov M.V., Ilyushchenko N.G., Komarov V. Ye. et al. Sposobnost' rasplavlennykh shchelochnykh galogenidov vstupat' v khimicheskiye reaksii, prisushchiye metallam, nakhodyashchimsya v kontakte s nimi [The ability of molten alkali halides to enter into chemical reactions inherent in metals in contact with them] // In: Rasplavlennyye i tverdye elektrolity. Sverdlovsk: UNTS AN SSSR. 1979. P. 34–38. [In Russian].
12. Vasin B.D., Ivanov V.A., Naritsyn A.V. et al. Korroziya redkozemel'nykh metallov tseriyevoy gruppy v rasplavakh ekvimol'noy smesi khlорidov natriya i kaliya [Corrosion of rare earth metals of the cerium group in melts of an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides] // Rasplavy. 1998. № 6. P. 76–80. [In Russian].
13. Tkatcheva O., Red'kin A., Shishkin V., Khokhlov V. Electrical conductivity of molten system KCl–CeCl₃–Ce // High Temp. Material Processes. 1998. 2. № 4. p. 581–586.
14. Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I. Vzaimodeystviye metallov v ionnykh rasplavakh [Interaction of metals in ionic melts]. M.: Nauka, 1991. [In Russian].
15. Kovalevskiy A.V., Soroka V.V. Reaktsionnaya yemkost' galogenidnykh rasplavov, vyderzhannykh v kontakte s metallami [Reaction capacity of halide melts kept in contact with metals] // Rasplavy. 1988. 2. № 6. P. 28–32. [In Russian].

УДК: 621.762.2+661.878

ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ ВОЛЬФРАМ–БОР, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ ПЛАЗМЕННОМ СИНТЕЗЕ НА ПОДЛОЖКЕ Al_2O_3

© 2024 г. Д. И. Балахонов^{а, *}, С. В. Николенко^а

^а Хабаровский федеральный исследовательский центр – Институт материаловедения
Дальневосточного отделения РАН, Хабаровск, Россия

* e-mail: karoxar@mail.ru

Поступила в редакцию 08.05.2023 г.

После доработки 11.08.2023 г.

Принята к публикации 10.09.2023 г.

В статье изложены результаты исследований экспериментального покрытия, полученного в процессе плазменного синтеза боридов вольфрама и восстановления металлического вольфрама из смеси, полученной на основе шеелитового концентрата и борной кислоты. Формирование покрытия проводилось на подложке из Al_2O_3 . В работе изложен поэтапный процесс образования на поверхности подложки боридов и восстановления металлического вольфрама с применением генератора электродуговой плазмы, входящего в конструкцию экспериментальной установки высокотемпературного синтеза. Покрытие на подложке состоит из восстановленного металлического вольфрама и его боридов, полученных в одну технологическую стадию в процессе конденсации из диспергированного парокапельного состояния. Для проведения серии экспериментов разработан прототип плазмотрона косвенного действия с генерацией потока электродуговой плазмы удельной мощностью $g > 10^4\text{--}10^5$ Вт/см². В процессе высокотемпературного воздействия плазменным потоком на сложные структуры минерального концентрата и входящий в его состав оксид вольфрама проходят деструктуризация и последующая возгонка смеси в виде парокапельной фазы. Синтез боридов вольфрама идет в процессе химических преобразований при удалении диспергированного материала из потока разогретой плазмы, а также образования зародышевых фаз и конденсации из парокапельной фазы на поверхности подложки. Процесс синтеза также сопровождается значительной возгонкой бора из соединений, что приводит к восстановлению металлического вольфрама. Полученный в ходе плазменного синтеза материал формирует систему W–B и структуры, физико-химические свойства которых зависят от состава смеси, плотности потока, давления и температуры плазмы. Изложены результаты химического анализа частиц, формирующих на поверхности подложки из Al_2O_3 покрытие W–B в виде твердого раствора дендритов. В ходе рентгеноспектрального микроанализа определен фазовый состав проб покрытия, выявлено наличие боридов вольфрама W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB и металлический вольфрам. Результаты научно-исследовательской работы по получению покрытий или пленок на основе системы W–B с применением минерального многокомпонентного сырья могут быть полезны в различных наукоемких отраслях, гидрометаллургической или химической промышленности.

Ключевые слова: шеелит, бориды вольфрама, плазмотрон, плазма, плазмохимический синтез, покрытие

DOI: 10.31857/S0235010624010059

ВВЕДЕНИЕ

Разработка современных методов нанесения огнеупорных покрытий сегодня остается актуальной темой научных исследований во всем мире. Огнеупорными материалами называют неметаллические материалы с огнеупорностью не ниже температуры $1\,580^{\circ}\text{C}$ [1]. По составу огнеупорные материалы — это чаще всего керамические смеси тугоплавких оксидов, силикатов, карбидов, нитридов или боридов. К основным огнеупорным материалам, применяемым для бытовых и хозяйственных нужд, относят различные композиции на основе кремнезема, различных глин, асбеста, силикатов и др. Особо можно отметить материалы, в основе которых лежит углерод, например кокс или графит.

По специфике применения огнеупорные материалы применяют везде, где необходима защита от воздействия высоких температур, теплового излучения, газовых, жидких и твердых агрессивных реагентов.

Особую роль в области огнеупорных и жаростойких материалов занимают соединения карбидов и боридов различных тугоплавких металлов, таких как W, Ti, Zr и др. Такие материалы нашли широкое применение во многих направлениях машиностроительной и горно-обогатительной отрасли, при изготовлении различных сплавов, огнеупорных покрытий для футеровки камер в литейном производстве, микроэлектронике и др. [2, 3].

Для получения боридов вольфрама используют различные методы, например реакция вольфрама с бором при высоких температурах и давлениях, электрохимический метод, плавление смеси вольфрама и бора в инертной атмосфере, а также ионно-лучевое распыление [2, 4].

Однако одним из наиболее распространенных методов синтеза боридов вольфрама является их получение из химически чистых порошков оксида вольфрама и бора в специализированных печах, где компоненты в определенном соотношении смешивают, обжигают при высоких температурах ($1\,500\text{--}2\,200^{\circ}\text{C}$) в инертной атмосфере или в вакууме [4–6]. В результате обжига образуется твердый порошок борид вольфрама, применяемый, например, в производстве терморезистентных материалов, керамики или твердых сплавов.

В любом из существующих методов получения боридов вольфрама, в качестве первичных материалов для синтеза используют высокочистые порошки оксидов вольфрама и бора. Для получения WO_3 часто используется процесс термического распада вольфрамовых кислот, а также окисление металлического вольфрама кислородом при высоких температурах. Методом термического разложения вольфрамовых кислот, например, является нагревание вольфраматного аммония $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ до температуры $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, при которой он распадается на оксид вольфрама и аммиак [5].

Для получения оксида бора (B_2O_3) можно использовать различные методы, включая окисление металлического бора кислородом или обработку борной кислоты H_3BO_3 высокотемпературным способом. Один из популярных методов получения оксида бора является нагревание борной кислоты до температуры $300\text{--}400^{\circ}\text{C}$, при которой она превращается в оксид бора [4–6].

Получения оксидов вольфрама и бора, и их дальнейший синтез для получения боридов вольфрама — это многостадийные и сложные процессы, требующие значительных научно-технических и энергетических затрат.

Технологических подходов к получению боридов вольфрама из минеральных вольфрам-содержащих концентратов, например шеелита, ферберита, хюбнерита, без их предварительной переработки до чистого оксида вольфрама практически не представлено. Концентраты, добываемые на территории России, в основном импортируют в страны ближнего и дальнего зарубежья, например Китай.

Дальневосточный регион России (в том числе Хабаровский и Приморский края, Амурская область и Якутия) входят в число крупнейших мировых производителей и поставщиков вольфрамовых руд и концентратов [6–8].

По данным экспертно-аналитического центра при правительстве Хабаровского края, на здешней территории расположено около 70 месторождений вольфрама. Разведанные запасы на территории Дальнего Востока составляют порядка 400 тыс. т руды. В связи с этим руды и концентраты, содержащие вольфрам, становятся важным экономическим ресурсом региона и должны способствовать развитию горно-обогатительной и перерабатывающей промышленности.

Разработка методов получения боридов вольфрама из минеральных вольфрам-содержащих концентратов дальневосточного региона, минуя стадии гидрометаллургическую переработку, является целесообразной, перспективной, стратегически важной и даже жизненно необходимой сегодня технологией, позволяющей получать бориды вольфрама для различных отраслей народного хозяйства, не только в регионе, но и для страны в целом [9, 10].

В статье приведены результаты получения боридов вольфрама методом плазмохимического синтеза из минерального оксид-содержащего сырья ДВ-региона, выявлено параллельное восстановление металлического вольфрама, входящего в систему W–B. Изучен процесс формирования покрытия на поверхности керамической вставки из Al_2O_3 .

Целью исследований является, изучение процессов формирования и анализ физико-химических свойств покрытия (системы W–B) из боридов вольфрама и восстановленного вольфрама, полученного при высокотемпературном воздействии на смесь из шеелитового концентрата и борной кислоты.

Результаты проводимых исследований направлены на создание и развитие технологий получения боридов вольфрама методом плазменного синтеза и дальнейшее их применение в различных областях науки и техники, где требуются огнеупорные или химически стойкие защитные покрытия.

МЕТОДИКА И МАТЕРИАЛЫ

При плазмохимическом синтезе боридов вольфрама в качестве источника плазмы используют плазмотрон косвенного действия модульной конструкции (рис. 1).

К основным элементам плазмотрона относятся смеситель 5 и концентратор (сопло) 9, разделенные диэлектрической керамической вставкой 7. Элементы прижаты к друг другу для повышения герметичности (также возможна проклейка между стыками диэлектрическим герметизирующим составом). На выходной части концентратора установлена керамическая вставка 10 (сопло) из вакуум-плотного корундового материала, в нашем случае ВК 94–1, причем содержание оксида алюминия Al_2O_3 составляет 94%. Шероховатость полированной внутренней поверхности керамической вставки составляет 1.5 мкм, теплопроводность — 8.5 Вт/м·К, кажущаяся плотность — 3650 кг/м³.

В качестве реакционной камеры 11 использовался термостойкий керамический цилиндр из высокопрочного ультрафарфора. Возможно применение талько-шамотной огнеупорной керамики. В конструкции плазмотрона наиболее термонагруженными элементами являются сопло-концентратор, катод, керамическая вставка.

Для отвода тепла от концентратора в конструкции предусмотрен теплообменник 8. Для формирования плазменного потока между катодом и концентратором (анодом) предусмотрен зазор, а диаметр самой узкой части концентратора составляет порядка 4–6 мм в зависимости от времени эксплуатации.

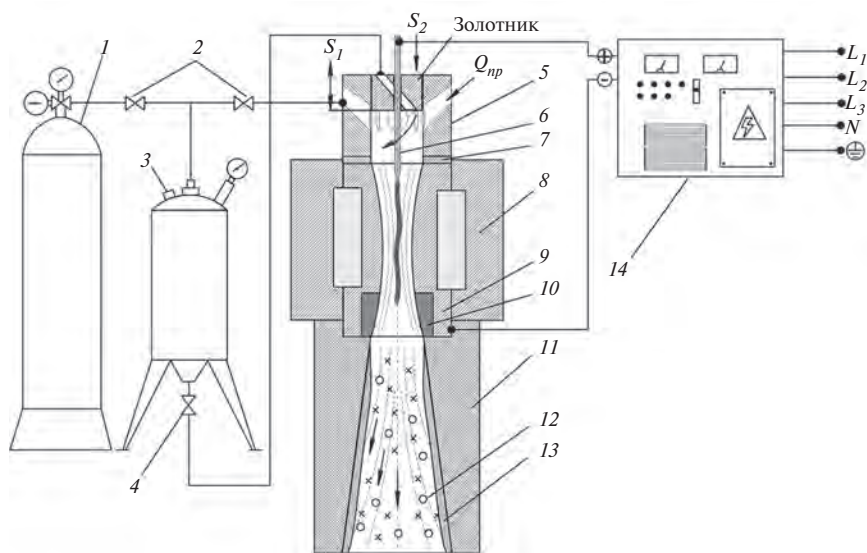


Рис. 1. Общая схема с элементами оборудования и устройством генерации потока плазмы: 1 — газовый балон; 2 — вентили подачи; 3 — бункер с материалом; 4 — вентиль подачи порошка; 5 — смеситель; 6 — катод; 7 — деэлектрическая вставка; 8 — теплообменник; 9 — сопло (концентратор); 10 — керамическая вставка; 11 — реакционная камера; 12 — поток смеси газа и парокapельной фазы; 13 — расплав на стенках камеры; 14 — инверторный источник тока.

В качестве силовой питающей установки применялся инвертор тока 14 с питающим напряжением 380 В, мощностью 12 кВт и генерацией импульса 0.5–2.5 кГц, максимальное значение тока на выводе катода может достигать ~ 400 А. В качестве плазмообразующего газа применялся аргон, где из баллона 1 через вентили 2 газ подавался в плазматрон и бункер заброса порошковой смеси 3. Дозирование порошка в грубом режиме производится за счет вентиль 4. В качестве основного материала для приготовления смеси применяли шеелитовый концентрат, смешенный с борной кислотой.

Полученная смесь подготавливается и закладывается в бункер установки 3. Инертный газ подается через вентиль 2 в бункер с материалом по принципу инжектора для выравнивания давления. Затем порошкообразная смесь по трубке, подается в смеситель 5 через калиброванные отверстия.

Золотник позволяет тонко настроить подачу смеси $Q_{пр}$ — расход порошка, за счет перемещения на расстояние S_1 , а также установить катод в нужном положении S_2 так, чтобы полученный зазор между катодом и концентратором-анодом позволил сформировать электродуговой разряд (поджог плазмы).

В конструкцию инверторного блока источника тока входит последовательно подключенный осциллятор-стабилизатор, позволяющий добиваться бесконтактного возбуждения электрической дуги и стабилизации генерации плазменного потока.

Важно отметить, что первоначально проходит процесс формирования и стабилизации плазменного потока, и только потом — подача порошковой смеси. В противном случае сложно добиться стабильной работы плазматрона из-за диэлектрических свойств порошковой смеси. Как показывает практика, происходит образование пленки на поверхности катода из-за его контакта с порошковой смесью в момент подачи.

Таблица 1. Состав применяемого шеелитового концентрата

Фазовый состав								
WO ₃	CaO	SiO ₂	FeO	MgO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MnO
45.33	36.12	8.25	2.65	1.43	4.39	0.54	0.18	0.04
As	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	CO ₂	SO ₃	H ₂ O–	H ₂ O+	–
0.08	0.76	0.02	0.02	0.03	0.06	0.08	0.02	

Для создания смеси использован шеелитовый концентрат с содержанием основного оксида WO₃ ~ 45.33 мас. %. Фазовый состав шеелитового концентрата сведен в табл. 1.

В качестве источника бора (В) может служить безводный порошок оксида В₂O₃, борная кислота, тетраборат натрия, датолитовый концентрат и т.п. При расчете компонентов будущей смеси количество бора должно быть достаточным для образования химических соединений в процессе высокотемпературного синтеза.

Наиболее подходящими являются оксид бора и борная кислота Н₃ВО₃. Наличие водорода в соединении позволяет при разложении выводить часть кислорода из системы с образованием борного ангидрида и атомарного бора.

В ходе ранних экспериментов установлено, что объем борсодержащего материала, вводимого в смесь, может варьировать от 10 до 50% в зависимости от содержания оксида основного металла и других химических элементов. При учете кислорода в оксидах попутных химических элементов добавление борсодержащего материала в смесь может проводиться с превышением на 10–15% общего объема смеси.

Приготовление смеси сопровождается этапом механоактивации для усреднения состава с помощью планетарной шаровой мельницы. Если в состав вводится борная кислота, смесь просушивается при температуре 280°С. Если вместо борной кислоты используется тетраборат натрия или борный ангидрид, смесь сушат при 90–280°С. Время на просушку и механоактивацию составляет порядка 2 ч.

Для получения более полной картины о составе и структуре образцов, полученных в ходе плазменного синтеза, проведены анализы химического и фазового состава с помощью электронного энергодисперсионного спектрометра, входящего в состав сканирующего электронного микроскопа VEGA 3 LMN, и рентгеновского дифрактометра MiniFlex II Rigaku с трубкой из Cu, мощностью 0.45 кВт и минимальным шагом 2θ = 0.01°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации стабильной работы экспериментальной установки, анализа результатов и понимания природы протекающих процессов при высокотемпературном синтезе боридов и попутном восстановлении вольфрама необходимо рассчитать и задать начальные условия. Математический расчет основных параметров газовой смеси и парокapпельной фазы в сопле (концентраторе) проводили согласно известным общепринятым методикам [10], что является неотъемлемой частью подготовки теоретической и научно-технической базы и оптимизации процессов синтеза.

Контролируемыми параметрами являются расход, давление и температура газа или газовой смеси на входе в плазмотрон $T_{вх}$, геометрия сопла (концентратора), количество материала, состав и свойства подаваемой в зону плазмы смеси. Анализируемыми или выходными параметрами, помимо прочих, являются температура газа на выходе из сопла

$T_{\text{вых}}$, давление P и плотность газа ρ по всей рабочей длине, скорость потока v , состав и свойства полученного материала.

Анализ физических параметров газового потока и парокапельной фазы наглядно можно представить в программах конечно-элементного анализа, широко представленных как отечественными, так и зарубежными разработчиками [10–13].

Немаловажным критерием плазменного синтеза боридов вольфрама является анализ процессов, протекающих в парокапельной фазе (рис. 2), где p_r — плотность парокапельной фазы. На различных участках концентратора, значение p_r значительно отличается от значения p_g — плотности газа или газовой смеси, так как газ сжимается в критической точке (наименьшее сечение сопла) значительно проще, чем твердая или жидкая фазы.

На различных режимах работы плазмотрона, а также при изменении положения золотника и катода можно добиваться расплавления, деструктуризации и возгонки частиц порошковой смеси до или после точки $M = 1$ (критическое сечение).

Особую сложность вызывает контроль параметров парокапельной фазы, образованной на участках *I* и *II* (см. рис. 2б). Однако можно руководствоваться результатами математического моделирования, результаты которого приведены в виде зависимостей плотности газовой смеси p_g и парокапельной фазы p_r от расстояния l — длины концентратора (см. рис. 2а). На рис. 2б показано направление движения и области изменения плотности потока газа. Однозначно установлено, что значение $p_{\text{maxg}} < p_{\text{maxr}}$, где значение плотности парокапельной фазы значительно выше значения плотности газа по всей длине концентратора. Расход газа через концентратор составляет ~ 35 л/мин, диаметр отверстия в сечении $M = 1$ составляет 4 мм, давление в магистрали перед плазмотроном — $1.3 \cdot 10^7$ Па.

Удельная мощность плазменного потока на выходе из зоны критического сечения приблизительно составляет 10^4 – 10^5 Вт/см², расчетная температура на выходе из сопла достигает ~ 9647 К (см. рис. 2в). Прогрев стенок реакционной камеры до температуры 1354 ± 50 К (действительная температура) в присопловой области достигается в среднем за 24–30 с.

Входе расчетов установлено, что на участке *II* температура плазменного потока достигает ~ 3674 К. Этого достаточно для расплавления, деструктуризации и возгонки наименее тугоплавких компонентов (оксидов), входящих в состав шеелитового концентрата.

Общеизвестно, что температура плавления боридов вольфрама различна; например, для $WB \sim 2665$, $WB_2 \sim 2900$, $W_2B_5 \sim 2365$ °С [5, 15]. Предполагается, что на участке критического давления, температура плазменного потока позволяет разрушать сложно структурированные соединения минерального концентрата до отдельных химических связей, а затем и до отдельных химических элементов, находящихся в атомарном состоянии.

Нагрев и плавление материала происходят еще на участке *I*, температура в этой области составляет порядка 475–1230 К, после чего показатель давления и плотности материала начинают резко увеличиваться.

Изменение параметров потока газа по длине сопла зависит не только от его геометрии, но и от свойств плазмы между катодом (электродом) и анодом (соплом) плазмотрона, что оказывает значительное влияние на температуру газовой смеси и парокапельной фазы (см. рис. 2в). Из-за процессов, протекающих при механоактивации смеси, могут происходить структурные преобразования, влияющие на дальнейшее формирование фаз боридов при высокотемпературном синтезе [14].

Предположено, что на участке критического давления проходит формирование зародышевой фазы боридов вольфрама раньше, чем с остальными менее тугоплавкими химическими элементами. На выходе из зоны *II* температура плазменного потока постепенно снижается.

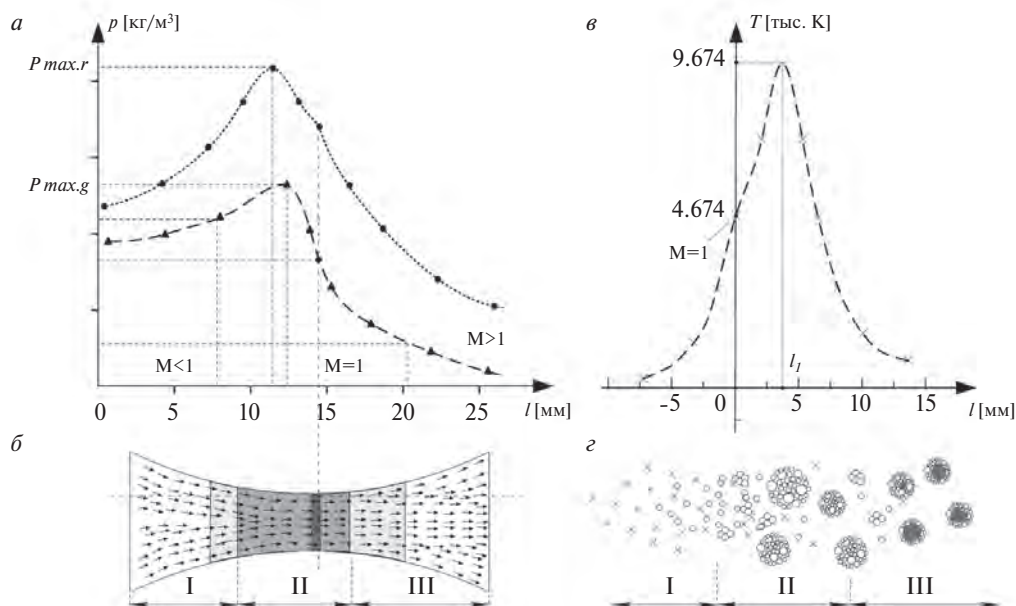


Рис. 2. Формирование парокapельной фазы в потоке ионизированного газа, в зависимости от расстояния термонагруженной области сопла: а — зависимость плотности газовой смеси от длины сопла; б — схема сопла; в — зависимость температуры плазменного потока от длины сопла; г — схема формирования сферообразных частиц.

Важно отметить, что на рис. 2в, точка 0 является критическим сечением сопла-концентратора, а не началом. Однако также установлено, что процесс формирования боридов протекает совместно с восстановлением вольфрама до металла.

Предполагается, что формирование зародышевой фазы будущих соединений происходит не на всем протяжении рабочей зоны сопла-концентратора, а только на участке III. Резкое понижение температуры плазменного потока, давления и плотности материала позволяют выбрасывать продукты синтеза из зоны нагрева, что способствует образованию жидких капель, их быстрой кристаллизации и формированию структур (см. рис. 2г).

Однако образование зародышевой фазы соединений вольфрама (как наиболее тугоплавкого элемента) возможно уже после прохождения точки максимального нагрева и последующей кристаллизации, а их формирование происходит значительно раньше (еще на участках I и II), чем боридов попутных химических элементов.

Конструктивной особенностью плазмотрона, примененного в экспериментах по синтезу боридов, является возможность смены керамической вставки 10 (см. рис. 1) для снижения износа концентратора и отбора проб. По окончании процессов синтеза нагрев прекращается, проводится кратковременная продувка газом, керамическая вставка остывает и демонтируется для последующих исследований.

По результатам осмотра внутренней поверхности керамической вставки выявлено наличие твердой, тяжело удаляемой пленки — покрытия темно-серого цвета с металлическими

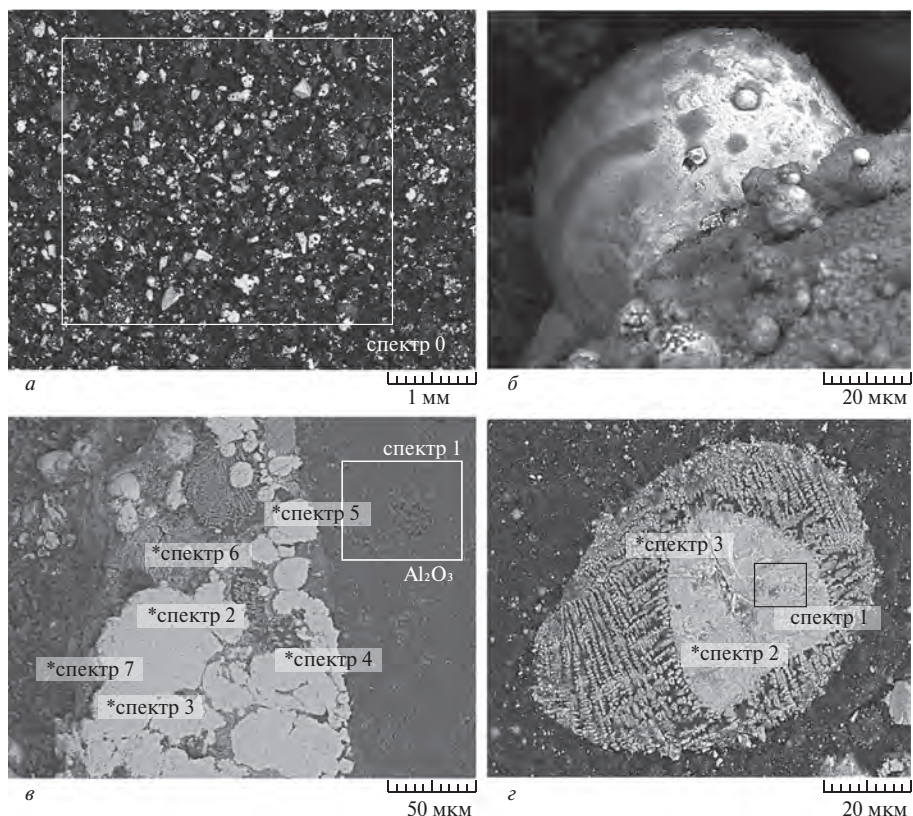


Рис. 3. СЭМ-изображения: *а* — шеелитового концентрата; *б* — сферы на внутренней поверхности подложки; *в* — продольный срез керамической вставки с нанесенным покрытием; *г* — продольный срез сферообразной частицы.

вкраплениями. Для полного анализа полученного покрытия керамическую вставку делили на сегменты, а поверхность покрытия доводили на алмазном диске.

Подготовленный сегмент вставки исследовали на сканирующем электронном микроскопе VEGA 3 LMN, а полученные СЭМ-изображения приведены на рис. 3.

На контрастных СЭМ-изображениях можно проанализировать формы и размеры продуктов синтеза, представленных твердым раствором, сферообразными частицами различной величины, являющимися сконденсированными каплями металлического вольфрама, его соединений и шлаком. Образованный в результате охлаждения и кристаллизации материал представлен соединениями вольфрама и металлическим вольфрамом — светло-серая область, соединения попутных химических элементов и подложка — темно-серая область.

С помощью СЭМ-изображения шеелитового концентрата (см. рис. 3*а*) можно визуально оценить содержание оксида вольфрама (светлая область). Наиболее светлыми участками на изображении являются частицы, содержащие W в составе оксидов CaWO_4 и WO_3 , в то время как темные участки свидетельствуют о наличии более легких элементов, в составе таких соединений, как CaO , SiO_2 , FeO , MgO , Al_2O_3 и др.

На рис. 3б, 3в и 3г, приведены СЭМ-изображения продуктов синтеза, где аналогичным образом отмечены частицы, как выявлено далее, восстановленного вольфрама и его боридов системы W–B (светлая область), и частицы многофазной системы соединений бора и попутных химических элементов Fe, Si, Ca и др. или их сплавов, входящих в состав шлака (темная область).

На рис. 3 представлены сферообразные частицы, сконденсированные в процессе охлаждения и удерживающиеся на внутренней поверхности керамической вставки. Можно отметить, что частицы делятся преимущественно на две группы — светло-серые, в состав которых входят соединения вольфрама и восстановленный вольфрам, и темно-серые, в состав которых входят соединения попутных химических элементов.

Размеры сфер варьируют от 1 нм до 100 мкм, однако на участке (см. рис. 3б), можно заметить, что сферообразное тело состоит из более мелких частиц различной формы, сплавленных по границам контакта (размер крупной частицы порядка 70 мкм). На изображении видно, что сплавленные частицы, формирующие сферообразное тело, покрыты пленкой, так называемой скорлупой, толщина которой варьирует в пределах 0.3–2 мкм. Более крупные, не успевшие сформировать кристаллическую структуру капли по границам контакта между собой формируют переходы (см. рис. 3в).

Анализ химического состава исследуемого материала сведен в табл. 2, где спектр 0 — изначальный химический состав шеелитового концентрата, спектр 1 — подложка из Al_2O_3 , спектры 2–7 — химический состав продуктов синтеза, отмеченных метками на рис. 3в. Более детально структуру частиц можно проанализировать на СЭМ-изображении (см. рис. 3г).

Спектральный анализ участков под спектрами 2–5 (см. рис. 3в) свидетельствует о схожести структурно-фазового состояния. Установлено, что среднее содержание на участках 2–5 вольфрама W — 91.95 мас. % (до 49.2 ат. %), бора B — 7.82 мас. % (до 4.8 ат. %), попутных химических элементов — 0.21 мас. % (до 2.8 ат. %). Структуры (см. рис. 3в, светлая область), сформированные в результате сплавления отдельных расплавленных капель, как указано на схеме, на участке III (см. рис. 2г).

Образованию более крупных структур из вольфрама и его боридов способствуют сжимающая сила ламинарного потока и высокая температура ядра. Более плотный материал системы W–B, удерживается рельефом стенок керамической вставки и за счет кратковременности режима синтеза, порядка 10–18 с, не успевает стечь по поверхности в виду высокой скорости кристаллизации. Частицы системы W–B частично вплавлялись в поверхность подложки, что предполагает образование переходной фазы (Al–B)–(W–B), например AlB_2 .

В процессе синтеза часто происходит образование отдельных сферообразных частиц, скапливающихся на стенках реакционной камеры, продольный срез которой представлен на рис. 3г. Результаты спектрального анализа сведены в табл. 3.

Спектральный анализ участков рис. 3г под спектрами 1 и 2 свидетельствует о схожести структурно-фазового состояния с образцами спектров 2–5 (рис. 3в).

Установленно, что по участкам 1 и 2 (табл. 3) среднее содержание вольфрама W составляет 91.73 мас. % (до 47 ат. %), бора B — 8.19 мас. % (до 4.4 ат. %), попутных химических элементов — 14.54 мас. % (до 9 ат. %).

Для определения фазового состава полученного покрытия с подложки был удален слой, его толщина составляла ~ 400 мкм. В процессе отбора материала измерена адгезионная прочность покрытия методом одновременного отрыва с использованием штифта (метод штифтов). Предварительные испытания показали значение ~ 45.79 МПа, однако зачастую происходит разрушение керамической подложки, что значительно усложняет измерения.

Таблица 2. Химический состав образцов (см. рис. 3а, 3в)

Спектр	Элементный состав, мас. %									
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	O	Al	Прочие
0	37.54	–	8.16	25.11	4.13	0,01	0.06	24.5	0.01	0.48
1	–		1.05	0.01			0.02	47.39	51.5	0.01
2	91.46	8.32	0.13	0.04	–	–	0.01	–	0.03	
3	92.75	7.15	0.02	0.03	0.01		0.06		0.02	
4	90.83	8.76	0.2	0.08	0.03	0.02			0.01	
5	92.78	7.08	0.03	0.04	0.02	–	0.02		0.04	0.02
6	67.56	18.44	3.42	9.54	0.8		0.1			
7	57.56	16.44		19.54	2.74					0.06

Таблица 3. Химический состав образцов (см. рис. 3г)

Спектр	Элементный состав, мас. %									
	W	B	Si	Ca	Fe	Mn	Na	O	Al	Прочие
1	92.11	7.83	0.01			–	0.01	–	0.01	0.01
2	91.36	8.56	0.01	0.02	0.01				0.02	
3	74.19	11.27	3.82	9.68	0.2		0.2		0.06	0.58

При пробоподготовке образцов (измельчении) размер частиц составлял 150–1 100 нм, однако встречались частицы размерами 1–15 мкм, полученные в результате сплавления более мелких, той же природы, еще на этапе диспергированного состояния.

В ходе рентгеноспектрального исследования (рис. 4) установлено наличие металлического W и его боридов — W_2B_5 , W_2B , WB, WB_2 .

При анализе шлака, отделенного от металлического вольфрама и его боридов, выявлены бориды попутных химических элементов — FeB, Fe_2B , CaB_6 , интерметаллиды — W_2FeSi , W_2FeB_2 . Для получения более точных данных при анализе химического и фазового состава продуктов синтеза можно проводить поэтапную очистку материала, например в ультразвуковой ванне жидким раствором на водной основе. Однако даже после такой процедуры при дальнейшем анализе в отчищенных образцах были выявлены фазы $CaWO_4$ и WO_3 , что указывает на наличие некоторого количества примесей в продуктах синтеза.

Структура полученных в ходе плазмохимического синтеза частиц системы W–B, преимущественно имеет дендритное строение (см. рис. 3в, 3г). Анализ структуры кристаллов позволил установить наличие кубической кристаллической решетки преимущественно двух модификаций: с β -WB с ромбической сингонией и параметрами ячейки $a = 0.3124$ – 0.319 нм, $b = 0.84$ – 0.8445 нм, $c = 0.306$ – 0.307 нм и δ -WB тетрагональной сингонией атомов кристаллической решетки, а также гексагональной сингонией, пространственной группы P63, где $a = 0.3129$ – 0.3131 нм, $c = 0.3989$ нм.

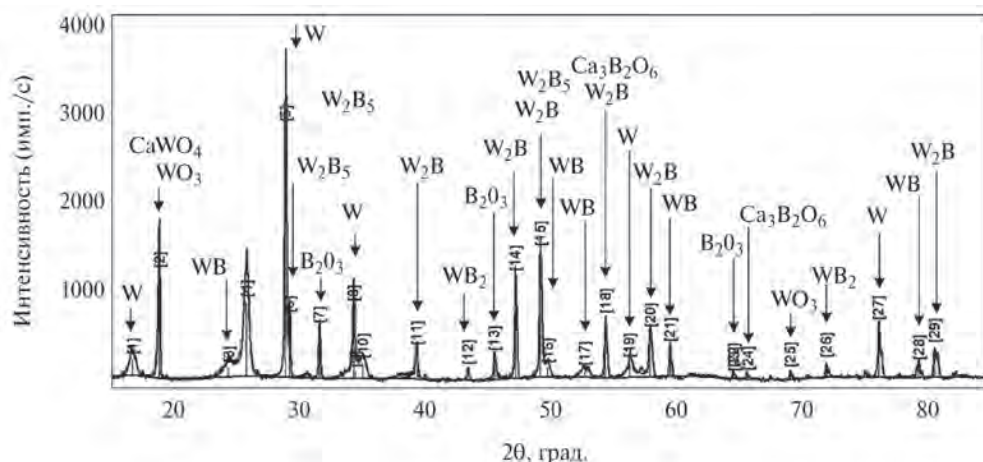


Рис. 4. Рентгенограмма продуктов синтеза, полученных с покрытия.

Согласно СЭМ-изображению, сферообразные тела (см. рис. 3г, светлая область) состоят из вольфрама и его боридов (W–B). Можно предположить характер природы формирования сердцевин и оболочки таких тел.

Как правило, оболочка состоит из более мелких кристаллов дендритов того же состава, что и ядро, формирующих губчатую или столбчатую структуру кристаллов. Сердцевина образована в результате сплавления более мелких частиц под воздействием потока плазмы и более медленной кристаллизации, в то время как формирование зародышевых фаз и более мелких кристаллов не прекращается. Об этом свидетельствует характер вплавленных в более крупную частицу кристаллов, с последующим их ростом как от центра, так и вокруг области ядра. Можно заметить, что такие ядра подвержены трещинообразованию за счет остаточных термических напряжений в процессе резкого охлаждения и кристаллизации.

Среднее содержание вольфрама и бора в кристаллических структурах (см. рис. 3в, 3г) схожее, а фазовый состав может различаться от ядра к поверхности. Содержание бора незначительное и неравномерное, так как охлаждение расплавленной капли проходит от центра к поверхности и может способствовать переходу бора в соединения и его возгонке. Наличие атомарного бора в потоке также способствует изменению фазового состава на поверхности при кристаллизации частиц.

Результаты исследований позволяют установить, что формирование боридов системы W–B в процессе плазменного синтеза протекает по определенному закономерному сценарию, однако такой процесс сложно реализовать, так как происходит восстановление вольфрама. Но структурные преобразования можно прогнозировать и оптимизировать.

Такой процесс может быть перспективным и позволит в одну технологическую стадию получать не только бориды и некоторые покрытия, но и восстанавливать вольфрам. Однако это требует пересмотра системы и состава смеси.

Дальнейшие исследования с концентратом нецелесообразны и должны быть направлены в сторону оптимизации процесса плазменного синтеза боридов вольфрама с применением более чистых материалов, для повышения качественных и количественных показателей. Полученное покрытие из боридов вольфрама и восстановленного металлического вольфрама в будущем можно применять для футеровки реакционных

термонагруженных камер, применяемых в литейном или гидрометаллургическом производстве, а также для защиты термонагруженных участков различного оборудования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследований плазмохимического синтеза получены бориды вольфрама и металлический вольфрам из смеси шеелитового концентрата и борсодержащего материала на подложке Al_2O_3 в виде покрытия, состоящего из твердого раствора боридов вольфрама и восстановленного вольфрама.

Обоснована проблематика и перспективность получения боридов вольфрама из минерального оксидосодержащего концентрата — шеелита дальневосточного региона. Полученные в процессе плазменного синтеза бориды вольфрама W—B способны формировать на подложке Al_2O_3 стойкое покрытие, однако их количество незначительно ввиду попутного восстановления вольфрама. Толщина покрытия порядка 400 мкм, адгезионная прочность ~ 45.79 МПа.

В ходе сканирующего и рентгеноспектрального микроанализов твердого раствора и сферообразных частиц установлена однородность структурного и фазового состояния. Среднее содержание вольфрама W — 91.95 мас. % (до 49.2 ат. %), бора B — 7.82 мас. % (до 48 ат. %), попутных химических элементов — 0.21 мас. % (до 2.8 ат. %).

В ходе фазового анализа проб полученного покрытия выявлено наличие соединений боридов вольфрама W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB. Они преимущественно состоят из кристаллов дендритов, размер отдельных частиц составляет 150–1 100 нм, однако частицы в основном сплавлены и образуют более крупные сферообразные структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075–01108–23–01 (тема № 123020700174–7 «Создание и исследование новых металлических, керамических, интерметаллидных, композиционных материалов и наноструктурных покрытий с высокими физико-химическими и эксплуатационными свойствами»).

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность заведующему лабораторией физико-химических методов исследования канд. геол.-минерал. наук Николаю Викторовичу Бердникову и младшим научным сотрудникам Наталье Сергеевне Коноваловой и Валерии Олеговне Крутиковой из Института тектоники и геофизики им. Ю.А. Косыгина Дальневосточного отделения РАН за помощь в проведении спектрального и рентгенофазового анализов образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волочко А.Т., Подболотов К.Б., Дятлова Е.М. Огнеупорные и тугоплавкие керамические материалы. Минск: Беларуская навука, 2013.
2. Жучков В.И., Леонтьев Л.И., Акбердин А.А. Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск: Академиздат, 2018.
3. Балахонов, Д.И., Макаров И.А. Плазмохимический синтез карбидов вольфрама из многокомпонентных оксидосодержащих концентратов // Расплавы. 2020. № 2. С. 113–123.
4. Благов А.Е., Васильев А.Л., Дмитриев В.П. Исследование особенностей микроструктуры монокристаллического бора // Кристаллография. 2017. № 5. С. 71–726.

5. Громилов С.А., Кинеловский С.А., Алексеев А.В., Киреенко И.Б. Исследование высокотемпературных фаз W_2B и $\beta-WB$, полученных при кумулятивном нанесении покрытий // Журнал структурной химии. 2010. **51**. № 6. С. 1161–1166.
6. Ловшенко Ф.Г., Пантелеенко Ф.И., Рогачев А.В. Новые ресурсосберегающие технологии и композиционные материалы. М.: Энергоатомиздат, 2004.
7. Гостищев В.В., Хосен Ри, Шекин А.В., Дзюба Г.С. Получение металлов и композиционных материалов с использованием минерального сырья Дальнего Востока. Хабаровск: ТОГУ, 2019.
8. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. Новые электродные материалы для электроискрового легирования. Владивосток: Дальнаука, 2005.
9. Балахонов Д.И., Николенко С.В., Макаров И.А. Исследование структур боридов вольфрама, полученных при плазмохимическом синтезе из минерального вольфрам-содержащего концентрата // Глобальная энергия. 2022. **28**. № 3. С. 41–52.
10. Туманов Ю.Н. Плазменные, высокочастотные, микроволновые и лазерные технологии в химико-металлургических процессах. М.: Физматлит, 2010.
11. Мальцев С.А. Математическое моделирование процесса плазменного напыления с ускорением потока плазмы импульсами тока плазмотрона // Воронежский научно-технический вестник. 2017. С. 201–203.
12. Корсунов К.А. Моделирование процесса взаимодействия плазменной струи с обрабатываемым материалом // Ресурсосберегающие технологии производства и обработки давлением материалов в машиностроении. Луганск: ЛГУ, 2021.
13. Gorbunov A.V., Gorbunova V.A., Devoino O.G. Evaluation of evaporative degradation of arc torch cathodes in hydrocarbon-containing plasmas for spraying, thermal protection testing and related technologies // Science and Technique. 2022. **21**. № 3. P. 179–190.
14. Капсаламова Ф.Р., Красиков С.А., Журавлев В.В. Особенности фазовых превращений при механохимическом легировании в композиции Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C // Расплавы. 2021. № 1. С. 79–89.
15. Бурков А.А., Кулик М.А. Композиционные электроискровые покрытия на основе аморфной матрицы с включениями боридов вольфрама. Барнаул: Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2018. **15**. № 3. С. 320–327.

OBTAINING A FUNCTIONAL COATING DURING THE PLASMA-CHEMICAL SYNTHESIS OF BORIDES W-B SYSTEMS ON Al_2O_3 SUBSTRATE

D.I. Balakhonova¹, S.V. Nikolenko¹

¹ *Institution of Science Khabarovsk Federal Research Center Institute of Materials Science, Far Eastern Branch of the RAS, Khabarovsk, Russia*

The article presents the results of studies of an experimental coating obtained in the process of plasma synthesis of tungsten borides and the reduction of metallic tungsten, from a mixture obtained on the basis of a scheelite concentrate and a boron-containing material. The coating was formed on an Al_2O_3 substrate. The paper describes a step-by-step process of formation of tungsten borides on the substrate surface and reduction of metallic tungsten from oxide, using a high-temperature synthesis unit — a plasma generator. The formation of a coating on a substrate consisting of reduced metallic tungsten and borides of the W–B system proceeds in one technological stage in the process of condensation from the vapor-drop phase. To conduct a series of experiments, a prototype of an indirect plasma torch was developed with the generation of an electric arc plasma flow with a specific power $g > 10^4$ – 10^5 W/cm². In the process of high-temperature plasma flow exposure to the complex structures of the mineral concentrate and tungsten oxide included in its composition, destructurization and subsequent sublimation of the mixture material in the form of a vapor-drop phase occur. The synthesis of tungsten borides

occurs in the process of chemical transformations, when the dispersed material is removed from the heated plasma flow, the formation of nucleating phases and condensation from the vapor droplet phase on the substrate surface. The synthesis process is also accompanied by a significant sublimation of boron from the compounds, which leads to the reduction of metallic tungsten. The material obtained in the course of plasma synthesis forms the W–B system and structures, the physicochemical properties of which depend on the mixture composition, flux density, plasma pressure and temperature. The results of a chemical analysis of particles forming a W–B coating on the surface of an Al_2O_3 substrate in the form of a solid solution of dendrite crystals are presented. In the course of X-ray spectral microanalysis, the phase composition of coating samples was determined, the presence of tungsten borides W_2B_5 , WB_2 , W_2B , WB and metallic tungsten were revealed. The results of research work on obtaining coatings or films based on the W–B system, using mineral multi-component raw materials, can be useful in various science-intensive industries, in the hydrometallurgical or chemical industries.

Keywords: scheelite, tungsten borid, plasma torch, plasma, plasma-chemical synthesis, coating

REFERENCES

1. Volochko A.T., Podbolotov K.B., Dyatlova E.M. Ogneupornie i tugoplavkie keramicheskie materialy [Refractory and refractory ceramic materials]. Minsk Belaruskaya navuka 2013. [In Russian].
2. Juchkov V.I., Leontev L.I., Akberdin A.A. Primenenie bora i ego soedinenii v metallurgii [Application of boron and its compounds in metallurgy]. Novosibirsk Akademizdat, 2018. [In Russian].
3. Balahonov D.I., Makarov I.A. Plazmohimicheskii sintez karbidov volframa iz mnogokomponentnih oksidosoderjaschih koncentratov [Plasma-chemical synthesis of tungsten carbides from multicomponent oxide-containing concentrates] // Rasplavi. 2020. № 2. P. 113–123. [In Russian].
4. Blagov A.E., Vasilev A.L., Dmitriev V.P. Issledovanie osobennostei mikrostrukturi monokristallichesko bora [Study of the microstructure features of single-crystalline boron] // Kristallografiya. 2017. № 5. P. 71–726. [In Russian].
5. Gromilov S.A., Kinelovskii S.A., Alekseev A.V., Kireenko I.B. Issledovanie visokotemperaturnih faz W_2B i βWB poluchennih pri kumulyativnom nanesenii pokritii [Study of high-temperature W_2B and $\beta\text{-WB}$ phases obtained by cumulative coating] // Jurnal strukturnoi himii. 2010. 51. № 6. P. 1161–1166. [In Russian].
6. Lovshenko F.G., Panteleenko F.I., Rogachev A.V. Novie resursosberegayushchie tehnologii i kompozitsionnie materialy [New resource-saving technologies and composite materials]. M.: Energoatomizdat. 2004. [In Russian].
7. Gostischev V.V., Hosen Ri, Schekin A.V., Dzyuba G.S. Poluchenie metallov i kompozitsionnih materialov s ispolzovaniem mineralnogo sirya Dalnego Vostoka [Production of metals and composite materials using mineral raw materials from the Far East]. Habarovsk. TOGU. 2019. [In Russian].
8. Nikolenko S.V., Verhoturov A.D. Novie elektrodnie materialy dlya elektroiskrovogo legirovaniya [New electrode materials for electric spark alloying]. Vladivostok: Dalnauka. 2005. [In Russian].
9. Balahonov D.I., Nikolenko S.V., Makarov I.A. Issledovanie struktur boridov volframa poluchennih pri plazmohimicheskom sinteze iz mineralnogo volframsoderjaschego koncentrata [Study of the structures of tungsten borides obtained by plasma-chemical synthesis from a mineral tungsten-containing concentrate] // Globalnaya energiya. 2022. 28. № 3. P. 41–52 [In Russian].
10. Tumanov Yu.H. Plazmennie visokochastotnie mikrovolnovie i lazernie tehnologii v himikometallurgicheskikh processah [Plasma, high-frequency, microwave and laser technologies in chemical and metallurgical processes]. M.: Fizmatlit. 2010. [In Russian].
11. Malcev S.A. Matematicheskoe modelirovanie processa plazmennogo napileniya s uskoreniem potoka plazmi impulsami toka plazmotrona [Mathematical modeling of the process of plasma spraying with acceleration of the plasma flow by plasmatron current pulses]. Voronezhskii nauchnotekhnicheskii vestnik. 2017. P. 201–203. [In Russian].

12. Korsunov K.A. Modelirovanie processa vzaimodeistviya plazmennoi strui s obrabativaemim materialom. Resursosberegayushchie tehnologii proizvodstva i obrabotki davleniem materialov v mashinostroenii [Modeling the process of interaction of a plasma jet with the material being processed. Resource-saving technologies for production and pressure treatment of materials in mechanical engineering]. Lugansk, LGU. 2021. [In Russian].
13. Gorbunov A.V., Gorbunova V.A., Devoino O.G. Evaluation of evaporative degradation of arc torch cathodes in hydrocarbon-containing plasmas for spraying, thermal protection testing and related technologies // Science and Technique. 2022. **21**. № 3. P. 179–190.
14. Kapsalamova F.R., Krasikov S.A., Juravlev V.V. Osobennosti fazovih prevraschenii pri mehanohimicheskom legirovanii v kompozicii Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C [Features of phase transformations during mechanochemical alloying in the composition Fe–Ni–Cr–Cu–Si–B–C] // Rasplavy. 2021. № 1. P. 79–89. [In Russian].
15. Burkov A.A., Kulik M.A. Kompozicionnie elektroiskroviye pokritiya na osnove amorfnoi matritsi s vklucheniymi boridov volframa [Composite electrospark coatings based on an amorphous matrix with inclusions of tungsten borides]. Barnaul Fundamentalnye problemi sovremennogo materialovedeniya. 2018. **15**. № 3. P. 320–327. [In Russian].

УДК: 620.193

**КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНОГО СПЛАВА
AlNiCoCuZr ЭКВИАТОМНОГО СОСТАВА В РАСТВОРЕ NaCl**© 2024 г. Э. А. Карфидов^а, Е. В. Никитина^{а, б}, Б. А. Русанов^{с, *}^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^б Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^с Уральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

* e-mail: rusanov@uspu.ru

Поступила в редакцию 20.07.2023 г.

После доработки 16.08.2023 г.

Принята к публикации 02.09.2023 г.

Эксплуатационные характеристики высокоэнтروпийных сплавов, в частности их коррозионные свойства, являются предметом активного изучения многих научных групп. Интерес к высокоэнтропийным сплавам обусловлен их относительной простотой получения (чаще всего — электродуговой плавкой с невысокими скоростями охлаждения), коррозионной стойкостью и высокими значениями механических свойств (твердости, прочности). Особое место среди высокоэнтропийных сплавов занимают составы, полученные на основе алюминия и переходных металлов (никеля, железа, кобальта) благодаря их эксплуатационным характеристикам, соизмеримым с некоторыми объемно-аморфными составами. Для более широкого промышленного применения таких сплавов требуется информация об особенностях коррозионных процессов в них. В нашей работе исследовано коррозионное поведение сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в водном растворе 5 мас. % NaCl в результате выдержки в течение 1 500 ч при температуре 25°C. Установлено, что сплав подвержен минимальной коррозии, обусловленной растворением никеля и кобальта, со скоростью коррозии 2.98 ± 0.1 мг/м²ч. Посредством электрохимических измерений установлено, что значение потенциала коррозии составляет –0.19 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения, а поляризация в анодную область приводит к селективному растворению никеля и кобальта.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, алюминий, переходный металл, коррозия

DOI: 10.31857/S0235010624010083

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) активно изучают благодаря их эксплуатационным характеристикам — механическим и коррозионным [1–3]. Сегодня активно ведутся работы по созданию и изучению новых составов ВЭС, которые могут использоваться в различных отраслях промышленности [4–6].

Для получения большинства новых составов используют правила образования твердых растворов, сформулированные У. Юмом-Розери [7]. Как показано в обзоре [8], именно формирование твердых растворов (на основе одной или нескольких фаз) обеспечивает высокие значения механических и коррозионных характеристик.

В работах [9–11] показано, что ГЦК- и ОЦК-твердые растворы в сплавах AlCrFeCoNi, CoCrFeMnNi и AlCoCuFeMn обуславливают их высокую химическую и структурную устойчивость в растворах NaCl, что делает эти материалы пригодными к использованию в различных условиях эксплуатации.

В работе [12] установлено, что ВЭС AlCoCrFeNi показывают высокую стойкость сплавов к локальной коррозии, о чем свидетельствуют низкие значения плотности тока коррозии и высокие потенциалы питтинговой коррозии.

Авторы труда [13] приводят данные о влиянии малых добавок кремния на результаты электрохимических измерений сплава AlCoCrFeNi. Установлено, что наилучшей коррозионной стойкостью обладает ВЭС $\text{Al}_{0.2}\text{CoCrFe}_{1.5}\text{NiSi}_{0.1}$ ($E_{\text{корр}} = -215$ мВ Ag/AgCl, $I_{\text{корр}} = 256$ нА/см²) благодаря включению кремния в ГЦК-твердый раствор [13].

В работе [14] показано, что сплав AlCrFeNi₃Cu_{0.4} имеет высокие значения коррозионной стойкости за счет повышенной пассивации и снижения объемной доли фазы В2.

Одной из основных задач современного материаловедения является оптимизация процессов получения ВЭС на основе широко используемых элементов: алюминия, никеля, кобальта, меди и других переходных металлов (ПМ). В недавних работах [15, 16] показана возможность образования одно- и двухфазных твердых растворов в сплавах, содержащих переходные металлы и алюминий. В нашей статье изучено коррозионно-электрохимическое поведение ВЭС AlNiCoCuZr эквиатомного состава в растворе хлорида натрия. Обоснование использования алюминия и ряда переходных металлов для синтеза заявленного ВЭС обсуждалось в работе [16].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В качестве объекта исследования служил сплав $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$. Данный сплав был получен методом электродуговой плавки исходных компонентов в атмосфере аргона. Переплав осуществлялся пять раз для равномерного распределения компонентов. Первоначально полученная лигатура разрезалась на сегменты толщиной 1.5 мм с помощью отрезного станка Struers Accutom-10. После чего образцы исследуемого сплава шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости, промывали в спирто-ацетонном растворе и дистиллированной воде.

Коррозионные испытания проводились в растворе 5 мас. % NaCl. Для его приготовления использовали дистиллированную воду и хлорид натрия марки “х.ч.”. Время коррозионной выдержки составило 1 500 ч. Количество параллельных измерений — три.

Для определения скорости коррозии по данным гравиметрического анализа определялась масса исследуемых образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ до и после коррозионных испытаний посредством многократного взвешивания на аналитических весах AND GR-202 с точностью до пятого знака после запятой. Измерение размеров образцов осуществляли с помощью цифрового штангенциркуля.

Элементный анализ растворов после коррозионной выдержки выполняли с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой OPTIMA 4300 DV в центре коллективного пользования ИВТЭ УрО РАН «Состав вещества».

Изменение морфологии поверхности исследуемых образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ фиксировали с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Его проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, оснащенный системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения x-Act 6 фирмы Oxford Instruments.

Состав твердых фаз определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/РС.

Электрохимические испытания осуществляли с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB PGSTAT 302N с программным комплексом Nova 2. Электрохимическая диагностика велась с использованием методов потенциала разомкнутой цепи и циклической вольтамперометрии (ЦВА). В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Внешний вид образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ представлен на рис. 1. Значительных визуальных изменений после коррозионных испытаний не зафиксировано.

Скорости коррозии, рассчитанные по результатам гравиметрического анализа, приведены в табл. 1.

Таким образом, можно заключить, что по ГОСТу 13819–69 [17] сплав $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ можно отнести к весьма стойким (2 балла, скорость коррозии в пределах от 0.001 до 0.005 мм/год).

Кроме того, морфология поверхности практически не претерпевает изменений в результате коррозионной выдержки. Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ до и после выдержки представлены на рис. 2, 3. Состав в отдельных точках представлен в табл. 2.

По результатам МРСА также отмечено, что сплав не является гомогенным. Однако типичного вида коррозии для гетерогенных расплавов — межкристаллитного не наблюдалось. Для идентификации фаз, содержащихся в сплаве, выполнен рентгенофазовый

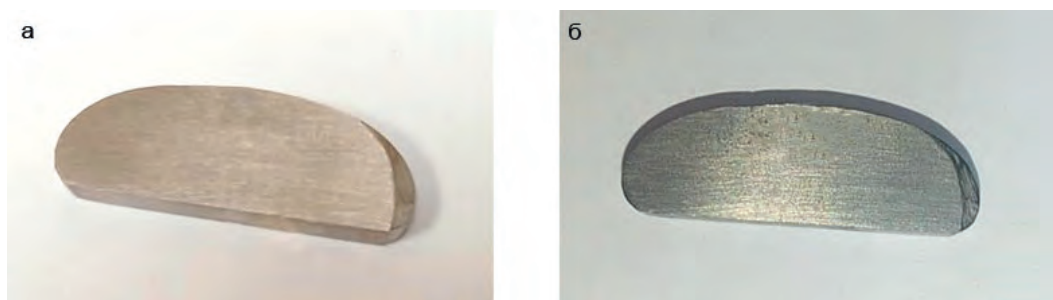


Рис. 1. Внешний вид образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$: *a* — исходный образец, *б* — образец после коррозионных испытаний.

Таблица 1. Скорость коррозии образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$, выдержанных в растворе 5 мас. % NaCl в течение 1 500 ч, по данным гравиметрического анализа

Номер образца	Скорость коррозии		Средняя скорость коррозии	
	мг/м ² ·ч	мм/год	мг/м ² ·ч	мм/год
1	2.89	0.0036	2.98 ± 0.01	0.0037 ± 0.0009
2	3.12	0.0039		
3	2.91	0.0036		

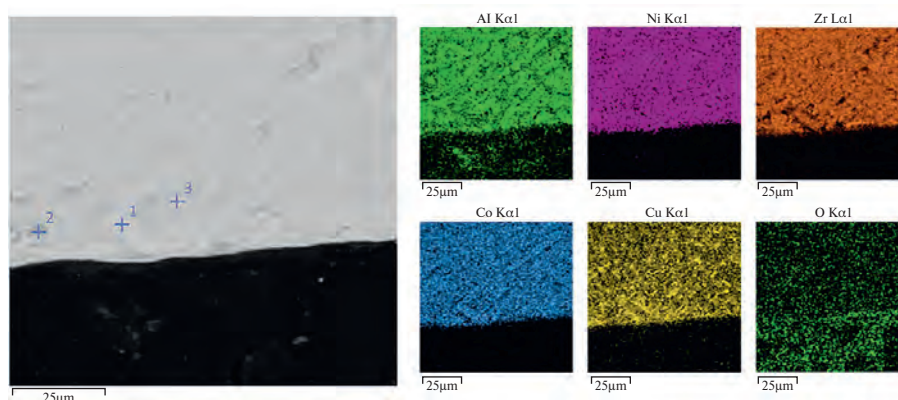


Рис. 2. Морфология поверхности исходных образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$.

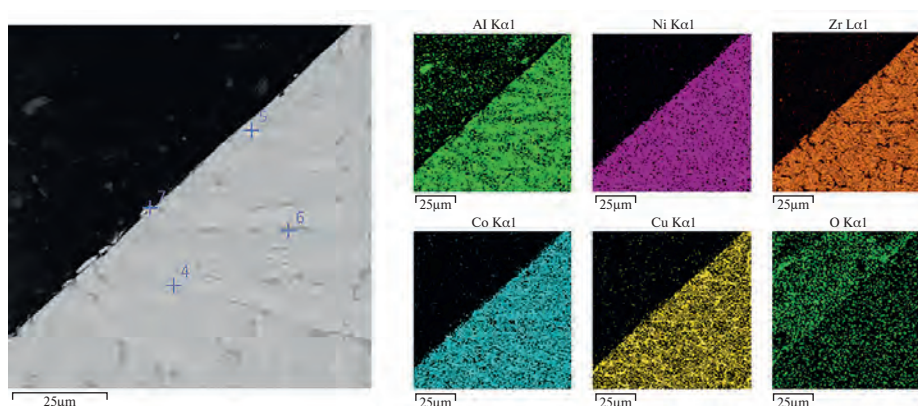


Рис. 3. Морфология поверхности образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ после коррозионных испытаний.

Таблица 2. Содержание компонентов в точке спектра

Номер спектра	O, ат. %	Al, ат. %	Co, ат. %	Ni, ат. %	Cu, ат. %	Zr, ат. %
1	0.42	9.49	22.61	19.74	19.80	27.94
2	0.78	20.66	17.76	29.46	24.56	6.78
3	0.70	13.02	19.48	20.6	15.30	30.90
4	2.83	24.16	19.10	20.57	8.24	25.10
5	2.44	12.49	26.59	19.61	15.88	22.99
6	0.00	41.31	15.09	26.07	15.25	2.28
7	5.52	12.57	25.50	19.92	14.96	21.53

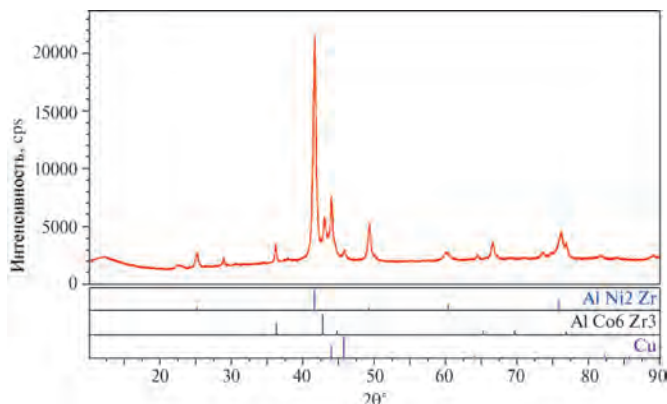


Рис. 4. Результаты рентгенофазового анализа, выполненного с поверхности шлифов поперечного сечения образцов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ до коррозионных испытаний.

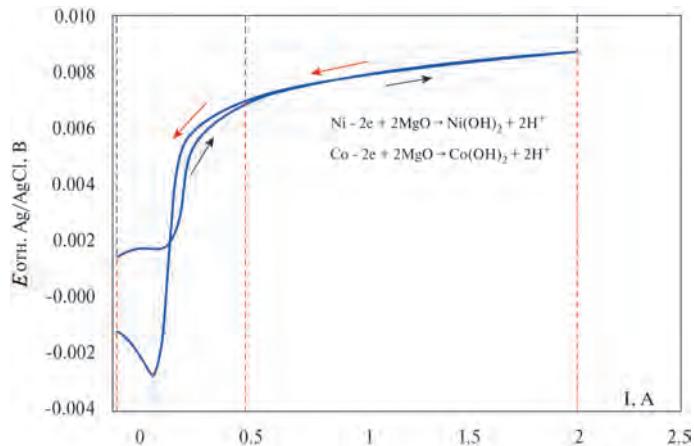


Рис. 5. Циклическая вольтамперометрия сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в водном растворе 5 мас. % NaCl.

анализ (рис. 4). Установлено, что в качестве отдельных фаз преимущественно присутствует соединение AlNi_2Zr (типа фазы Гейслера), γ -фаза Cu_9Al_4 , а также медь.

По данным элементного анализа растворов, в которых экспонировались образцы ВЭС (табл. 3), было установлено, что преимущественно в раствор в ходе протекания коррозионного процесса из сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ переходят никель и кобальт, концентрация которых в растворе превосходит на два порядка концентрацию других компонентов, каковая минимальна как для электроположительной меди, так и для электроотрицательных алюминия и циркония.

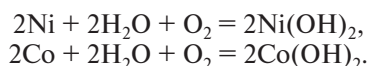
Для уточнения характера коррозионного процесса и конкретизации ее механизма были проведены электрохимические измерения методом снятия циклических вольтамперных зависимостей. Скорость развертки составляла 10 мВ/с. Результаты данных электрохимических измерений представлены на рис. 5.

Хотя, с точки зрения термодинамики, алюминий и в меньшей степени цирконий являются наиболее электро-отрицательными компонентами стали, формируемые ими

Таблица 3. Селективность перехода в электролит компонентов сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в результате коррозионной выдержки в растворе 5 мас. % NaCl в течение 1 500 ч

Элемент	Доля растворенного компонента в растворе, %
Co	56.38
Ni	42.82
Cu	0.34
Zr	0.28
Al	0.18

слои являются практически не растворимыми в исследуемых условиях. В свою очередь никель и кобальт окисляются по следующим уравнениям реакции:



Гидроксиды никеля и кобальта обладают значительно большей растворимостью (ПР $2 \cdot 10^{-15}$ и $1.6 \cdot 10^{-15}$ соответственно), чем гидроксид алюминия (ПР $1 \cdot 10^{-32}$), в результате чего и происходит незначительная деградация исследуемого сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ [18].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследовано коррозионное поведение сплава $\text{Al}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}\text{Zr}_{20}$ в водном растворе 5 мас.% NaCl в течение 1 500 ч. Установлено:

- 1) сплав обладает высокой коррозионной стойкостью. Скорость коррозии составила 2.98 ± 0.01 мг/м²ч (0.0037 ± 0.0009 мм/год);
- 2) деградация сплава проходит в результате формирования гидроксидов никеля и кобальта, чья растворимость выше, чем у гидроксида алюминия;
- 3) потенциал коррозии составляет -0.19 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Поляризация в анодную область приводит к растворению кобальта и никеля.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23–22–00029.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wu M., Diao G., Yuan J.F. et al. // Wear. 2023. **523**. P. 204765.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204765>
2. Gorsse S., Nguyen M.H., Senkov O.N., Miracle D.B. // Data in Brief. 2018. **21**. P. 2664–2678.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111>
3. Sheng L., Zhengwei X., Yafeng L., Yun L., Dongsheng J., Ping W. // High Temp. Mater. and Proc. 2022. **41**. № 1. P. 417–423.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0048>
4. Beyramali Kivy M., Asle Zaeem M., Lekakh S. // Mater. and Design. 2017. **127**. P. 224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.086>
5. Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C.T. // Internet. 2013. **41**. P. 96–103.
<https://doi.org/10.1016/j.internet.2013.05.002>
6. Kulkarni R., Murty B.S., Srinivas V. // J. of Alloy. and Comp. 2018. **746**. P. 194–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.275>

7. Guo S., Liu C. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progr. in Nat. Sci.: Mater. Inter.* 2011. **21**. № 6. P. 433–446.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
8. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nat. Rev. Mater.* 2019. **4**. P. 515–534.
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
9. Yan Y., Fang L., Tan Y. et al. // *J. of Mater. Research and Tech.* 2023. **24**. P. 5250–5259.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.116>
10. Zan C., Chen J., Zhang H., Yuan J. // *Inter. J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 1. P. 100192.
<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100192>
11. Yang J., Zeng Y., Zhu M. et al. // *J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 5. P. 100132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100132>
12. Zemanate A.M., Jorge Jr. A.M. // *Electrochim. Acta.* 2023. **441**. P. 141844.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141844>
13. Yang H., Liu X., Li A. et al. // *J. of Alloy. and Comp.* 2023. **964**. 171226.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171226>
14. Wang J., Jiang H., Chang X. et al. // *Corr. Sci.* 2023. **221**. P. 111313.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111313>
15. Shivam V., Basu J., Pandey V. et al. // *Adv. Powd. Tech.* 2018. **29**. № 9. P. 2221–2230.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.006>
16. Rusanov B.A., Petrova S.A., Bykov V.A. et al. // *Intermet.* 2023. **161**. P. 107975.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107975>
17. ГОСТ 13819–68. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы и сплавы. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости (с изменением N1). М.: Издательство стандартов, 1981.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Наука, 1979.

CORROSION BEHAVIOR OF AlNiCoCuZr HIGH-ENTROPY EQUIATOMIC ALLOY IN NaCl SOLUTION

E.A. Karfidov¹, E.V. Nikitina^{1, 2}, B.A. Rusanov^{3, *}

¹ *Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg*

² *Ural Federal University, Yekaterinburg*

³ *Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg*

The service characteristics of high-entropy alloys, in particular their corrosion properties, are the subject of active study by many scientific groups. Interest to high-entropy alloys is determined by their relative simplicity of production (most often by arc melting with low cooling rates), corrosion resistance and high values of mechanical properties (hardness, strength). A special place among high-entropy alloys is occupied by compositions based on aluminum and transition metals (nickel, iron, cobalt) due to their service characteristics comparable with some bulk-amorphous compositions. For wider industrial application of such alloys, information on the peculiarities of corrosion processes therein is required. Corrosion behavior of Al₂₀Ni₂₀Co₂₀Cu₂₀Zr₂₀ alloy in water solution of 5 wt % NaCl as a result of exposure for 1500 h at 25°C was investigated in present work. It was found that the alloy was subjected to minimal corrosion due to dissolution of nickel and cobalt, with a corrosion rate of 2.98±0.01 mg/m²h. By electrochemical measurements, the value of corrosion potential was found to be –0.19 V relative to the chlor-silver reference electrode, and polarization to the anodic region resulted in selective dissolution of nickel and cobalt.

Keywords: high-entropy alloy, aluminum, transition metal, corrosion

REFERENCES

1. Wu M., Diao G., Yuan J.F. et al. // *Wear*. 2023. **523**. P. 204765.
<https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204765>
2. Gorsse S., Nguyen M.H., Senkov O.N., Miracle D.B. // *Data in Brief*. 2018. **21**. P. 2664–2678.
<https://doi.org/10.1016/j.dib.2018.11.111>
3. Sheng L., Zhengwei X., Yafeng L., Yun L., Dongsheng J., Ping W. // *High Temp. Mater. and Proc.* 2022. **41**. № 1. P. 417–423.
<https://doi.org/10.1515/htmp-2022-0048>
4. Beyramali Kivy M., Asle Zaeem M., Lekakh S. // *Mater. and Design*. 2017. **127**. P. 224–232.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.04.086>
5. Guo S., Hu Q., Ng C., Liu C.T. // *Intermet*. 2013. **41**. P. 96–103.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.05.002>
6. Kulkarni R., Murty B.S., Srinivas V. // *J. of Alloy. and Comp.* 2018. **746**. P. 194–199.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.275>
7. Guo S., Liu C. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase // *Progr. in Nat. Sci.: Mater. Inter.* 2011. **21**. № 6. P. 433–446.
[https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X)
8. George E.P., Raabe D., Ritchie R.O. High-entropy alloys // *Nat. Rev. Mater.* 2019. **4**. P. 515–534
<https://doi.org/10.1038/s41578-019-0121-4>
9. Yan Y., Fang L., Tan Y. et al. // *J. of Mater. Research and Tech.* 2023. **24**. P. 5250–5259.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.04.116>
10. Zan C., Chen J., Zhang H., Yuan J. // *Inter. J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 1. P. 100192. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100192>
11. Yang J., Zeng Y., Zhu M. et al. // *J. of Electrochem. Sci.* 2023. **18**. № 5. P. 100132.
<https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2023.100132>
12. Zemanate A.M., Jorge Jr. A.M. // *Electrochim. Acta*. 2023. **441**. P. 141844.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.141844>
13. Yang H., Liu X., Li A. et al. // *J. of Alloy. and Comp.* 2023. **964**. 171226.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171226>
14. Wang J., Jiang H., Chang X. et al. // *Corr. Sci.* 2023. **221**. P. 111313.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111313>
15. Shivam V., Basu J., Pandey V. et al. // *Adv. Powd. Tech.* 2018. **29**. № 9. P. 2221–2230.
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2018.06.006>
16. Rusanov B.A., Petrova S.A., Bykov V.A. et al. // *Intermet*. 2023. **161**. P. 107975.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2023.107975>
17. Edinaya Sistema zashity ot korrozii i stareniya. Metally i splavy. Desyatibal'naya shkala korrozionnoy stoykosty [Russian State Standard 13819–68 Unified system of protection against corrosion and aging. Metals and Alloys]. Moscow: Standards publisher, 1981. [In Russian].
18. Lyr'e Y.Y. Spravochnik po analiticheskoy himii [Handbook on analytical chemistry]. M.: Nauka, 1979. [In Russian].

УДК: 621.9.016, 536.331

НАПЛАВЛЕНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТУГОПЛАВКИЕ МЕТАЛЛЫ

© 2024 г. К. И. Олейник^{a, b, *}, И. С. Бахтеев^b, А. С. Русских^a,
Т. В. Осинкина^a, Е. М. Жилина^a

^a Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

^b Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: 1007o1007@gmail.com

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.

После доработки 02.11.2023 г.

Принята к публикации 08.11.2023 г.

В работе рассматривается возможность нанесения покрытия Al–Zr–V–Nb в виде порошка с фракцией 0.063 мм и влажностью 0.33%, измеренной с использованием прибора AND MX-50, на подложку из стали 08X18H10. Наплавление проводилось при использовании лазерного комплекса в составе источника лазерного излучения ЛС-5 и робота KUKA KR-60 ha в защитной атмосфере аргона. Продувку газом осуществляли перед процессом наплавления 0.3 с и после 1 с. Для надежного скрепления порошка-покрытия (Al–Zr–V–Nb) с поверхностью материала-основы (сталь 08X18H10) перед наплавлением на сталь была нанесена смесь порошка с поливиниловым спиртом. Согласно данным, полученным на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40, оптимальный режим наплавления порошка Al–Zr–V–Nb на материал основы соответствует мощности в 250 Вт при скорости обработки 0.5 м/с и толщине покрытия 0.6 мм. При более низкой мощности 230 Вт покрытие не может качественно расплавиться, и в связи с этим, происходит недостаточное проплавление металла основы металлом покрытия (адгезия), вследствие чего наблюдается частичное отслоение. Если же увеличить мощность до 270 Вт, то металл основы и подложки так же отлично взаимодействуют друг с другом и создают прочный монослой покрытия, как и при оптимальном режиме, но при охлаждении, из-за значительной разницы в скоростях охлаждения (пластинка стали 08X18H10 не успевает охлаждаться со скоростью материала покрытия), происходит растрескивание и появление микротрещин. Таким образом, возникает необходимость дальнейшего увеличения числа проходов или же дополнительного оплавления для создания надежного покрытия с отсутствием несплошностей и островков. При этом замеры микротвердости по Виккерсу (HV) при наплавке покрытия Al–Zr–V–Nb показали повышение значений более чем в два раза по сравнению с материалом-основой, что является достаточным основанием для использования порошка Al–Zr–V–Nb в качестве упрочняющего покрытия для стали 08X18H10.

Ключевые слова: лазерная наплавка, наплавочный материал, порошок, тугоплавкий металл, микротвердость, сталь 08X18H10, Al–Zr–V–Nb

DOI: 10.31857/S0235010624010073

ВВЕДЕНИЕ

Одной из задач промышленности является создание деталей с высокими эксплуатационными свойствами. Для достижения этого могут быть применены различные варианты термической обработки, пластические деформации поверхностей, химико-термическая обработка, создание покрытий и т.д. [1].

В качестве методов получения таких изделий в машиностроении могут быть использованы технологии газотермического напыления, лазерной наплавки, детонационного напыления и дуговой сварки [2–7].

Метод лазерной наплавки является наиболее точным, надежным и производительным для нанесения различных сплавов и получения улучшенных материалов с повышенными прочностными характеристиками [8] и широко используется для уменьшения износа, улучшения механических свойств [9] и повышения коррозионной стойкости поверхности материала [10, 11], продления срока службы (эксплуатационных свойств), а также восстановления изношенных ранее поверхностей [12–14]. Этот процесс имеет ряд преимуществ. Например, он может быть экономически целесообразен при производстве или ремонте в таких отраслях, как сельское хозяйство, газовая промышленность, энергетика и др.

Развитие методов наплавки привело к разработке и исследованию высокоэффективных наплавочных материалов [1, 15]. Важнейшим фактором, влияющим на свойства и производительность наплавленных компонентов, является выбор сплава покрытия и основного сплава [16, 17].

В связи с высокой микротвердостью, наличием повышенных характеристик износостойкости и коррозионной стойкости данное покрытие может применяться для нанесения на поверхность деталей, машин и инструментов, в которых данные физико-химические и механические свойства имеют приоритетное значение [18, 19].

Кроме этого, выбор четырехкомпонентного сплава был обусловлен желанием проверить возможности наплавки тугоплавкого материала на подложку из стали, рассмотреть распределение компонентов на границе подложка–сплав, исследовать диффузию компонентов в материал подложки.

Широко известно, что тугоплавкие сплавы обладают высокой прочностью и микротвердостью [20–24], а также некоторой коррозионной стойкостью [25, 26], которая необходима для получения надежных и долговечных покрытий. Работа направлена на исследование возможности наплавки тугоплавкого сплава Al–Zr–V–Nb на подложку из стали. Тугоплавкие сплавы, содержащие цирконий, ванадий и ниобий, позволяют покрытию выдерживать нагрузки при высоких температурах, повышают микротвердость материала и имеют хорошее сплавление (адгезию материала основы и материала покрытия) [27].

МЕТОДИКА

Материалом-основой была взята сталь 08X18H10, выступающая подложкой с размером 50x50x1 мм. Материалом покрытия выступал сплав Al–Zr–V–Nb, полученный методом алюминотермического восстановления из оксидов [28, 29], предварительно измельченный в вибрационном истирателе. Размер фракции и однородность полученного порошка определяли с помощью сита с размером ячейки 0.063 мм. На приборе AND MX-50 производили определение влажности порошка, которая составила 0.33%. Толщина насыпанного слоя, которая составляла 0.8 мм, контролировалась вставными пластинами, помещенными сверху металла-основы и имеющими вырез под зону обработки (диаметр выреза 32 мм). Продувку производили перед наплавлением – 0.3 с и после наплавки – 1 с аргоном

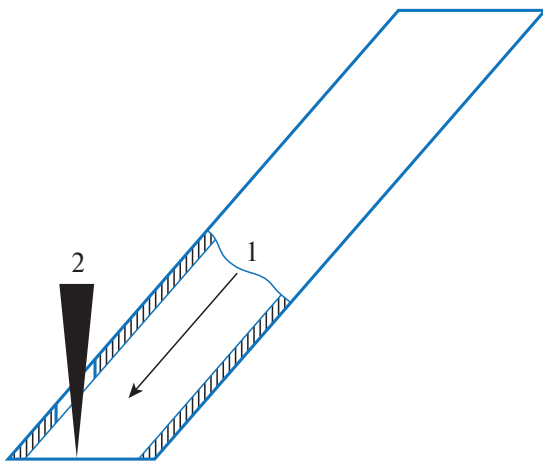


Рис. 1. Система защиты путем подачи защитного газа (1 — аргона) при работе лазерного излучателя (2) с материалом покрытия (порошок Al—Zr—V—Nb).

высшего сорта (ГОСТ 10157-2016) с чистотой 99.993%. В зону обработки подавался поток аргона, выполненный по схеме (рис. 1).

Расход газа составлял от 8 до 10 л/мин. Для скрепления порошка с материалом основой (сталь 08X18H10) перед наплавлением на сталь была нанесена смесь из поливинилового спирта и порошка Al—Zr—V—Nb. Для наплавления был использован лазерный комплекс (рис. 2) с источником лазерного излучения ЛС-5 и роботом KUKA KR-60 ha.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сделано три прохода по одному слою при наплавлении порошка Al—Zr—V—Nb на сталь 08X18H10 (рис. 3.) с различными режимами обработки (табл. 1). Время перенастройки оборудования на новую позицию составляло около 5 мин. Влияние зоны термического воздействия не учитывалось, так как с учетом высоких скоростей обработки ширина соответствует наплавленному слою (величина погонной энергии была минимальна).

Оценку качества наплавления проверяли на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 40. Полученные результаты представлены на рис. 4.

Из рис. 4а видно, что в связи с недостаточной мощностью лазера термическая зона покрытия была недостаточно хорошо сформирована и при подготовке шлифа произошло отрывание наплавляемого порошка от стали, что показывает необходимость увеличения интенсивности подаваемого на металл лазерного излучения (мощности).

Из рис. 4б можно сделать вывод, что наплавление прошло успешно. По расположению порошка на металле-основе видна необходимость дальнейшего увеличения количества числа проходов или необходимость в процессе оплавления для создания надежного покрытия с отсутствием несплошностей и островков.

На рис. 4в хорошо просматривается наличие монослоя, а также растрескивание, которое произошло из-за различных скоростей охлаждения и высоких внутренних напряжений.

Замеры микротвердости по Виккерсу (рис. 5) проводились с усилием 5 г, продолжительность нагрузки составляла 10 с. Экспериментальные данные о химическом составе материала основы, порошка, а также образцов покрытия для второго и третьего прохода

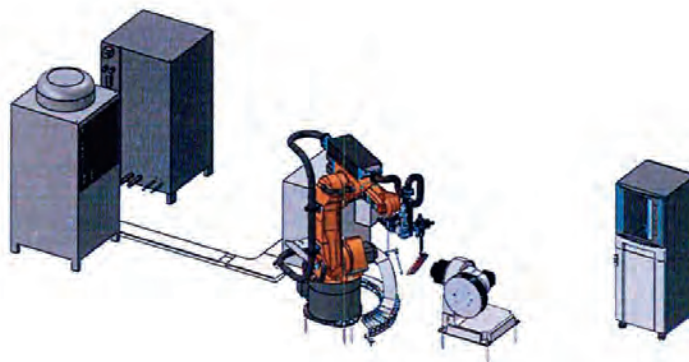


Рис. 2. Общий вид лазерного комплекса.

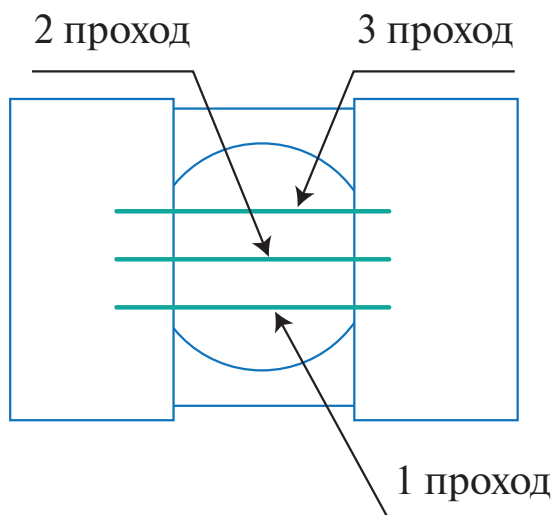


Рис. 3. Схематический чертеж расположения проходов при наплавлении

Таблица 1. Режимы обработки наплавлением порошка Al–Zr–V–Nb на сталь 08X18H10

Показатель	1-й проход	2-й проход	3-й проход
Мощность, Вт	230	250	270
Скорость обработки, м/с	0.5		
Толщина покрытия, мм	0.6		
Изменение фокусного расстояния ($f = 200$ мм), мм	0	5	

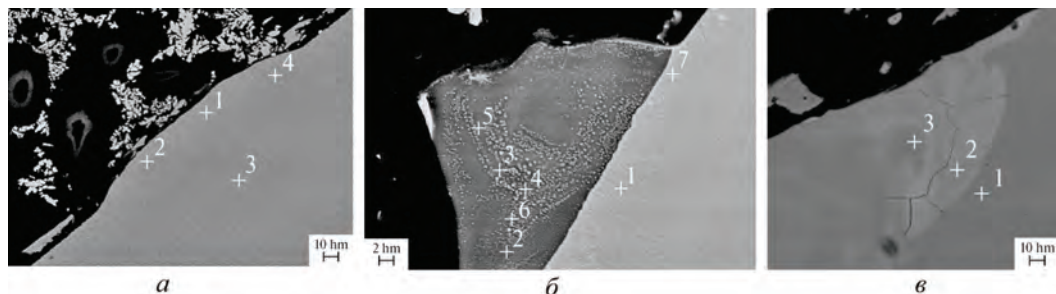


Рис. 4. Микроструктура покрытия Al–Zr–V–Nb по сечению для проходов: а — первого, б — второго, в — третьего. Цифрами изображены места измерения химического состава.

представлены в табл. 2. Данные для образца покрытия при первом проходе не указаны ввиду отсутствия контакта с материалом подложки.

Значения микротвердости материала-основы и материала-наплавки в первом и втором режиме незначительно отличались друг от друга, так как один наплавленный слой не может обеспечить полного покрытия всего металла-основания монослоем Al–Zr–V–Nb. При третьем режиме видно значительное увеличение микротвердости покрытия, аналогичный результат мог получиться и на второй дорожке с покрытием при нанесении большего количества слоев.

Визуальное изображение отпечатков, полученных при измерении микротвердости методом Виккерса, представлено на рис. 5.

Из рисунка 5а видно, что при всех трех проходах на поверхности наблюдается сформированная зона наплавления, в зоне III находится значительное количество микротрещин, которые невозможно обнаружить без значительного увеличения.

На рисунке 5б представлено увеличенное изображение образцов. Видно, что в некоторых точках зоны I и II площади отпечатка индентора минимальны, это может быть связано с частичной диффузией материала покрытия в материал подложки. Точные численные значения экспериментальных результатов по определению микротвердости методом Виккерса представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что наиболее высокие значения микротвердости получены в III области, среднее значение $HV = 443$, в то время как в I и II зонах $HV = 239$. Из этого следует необходимость увеличения количества слоев или применение процесса оплавления для более значительного упрочнения и, тем самым, повышения прочностных характеристик.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования определен оптимальный режим наплавления порошка Al–Zr–V–Nb на материал основы (сталь 08X18H10). Он соответствует мощности в 250 Вт при скорости обработки 0.5 м/с и толщине покрытия 0.6 мм. Полученные данные по микротвердости показали, что при наплавке покрытия Al–Zr–V–Nb конечная микротвердость может повышаться более чем в два раза по сравнению с материалом-основой.

Высокая температура плавления материала покрытия позволит использовать полученный образец при более высоких температурах, чем материал подложки без покрытия. Результаты работы указали на необходимость дальнейшего увеличения числа проходов

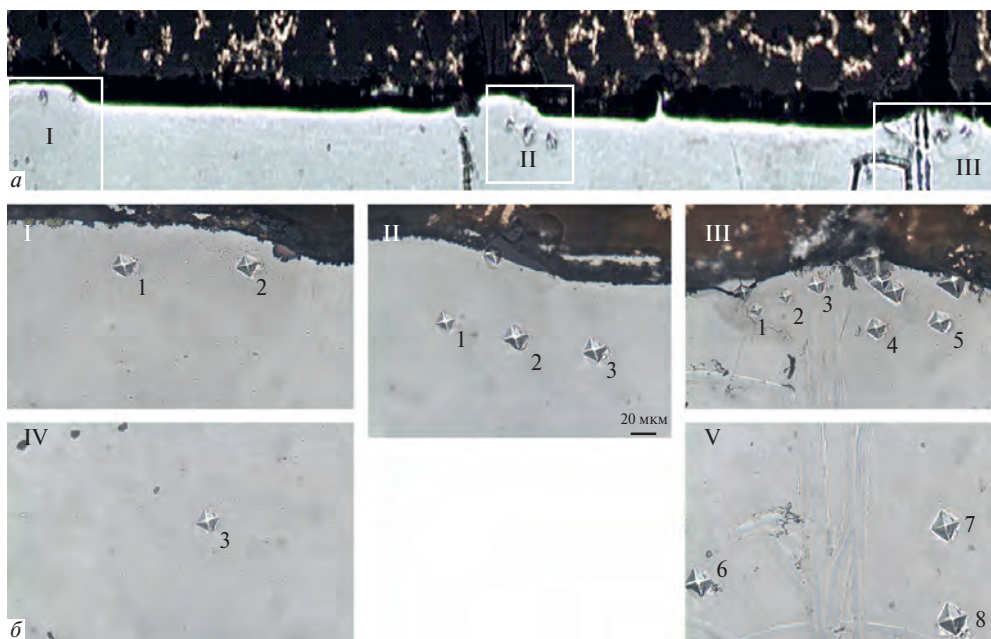


Рис. 5. Расположение точек измерения микротвердости: *a* — общий вид, *б* — увеличенное изображение (I, II, III — нумерация наплавов, IV, V — нумерация материала-основы, 1–8 — отпечатки индентора).

Таблица 2. Химический состав материала основы и покрытий

Элемент	Сталь 08X18H10	Порошок для покрытия	Покрытие при режиме 1	Покрытие при режиме 2	Покрытие при режиме 3
	Атомный %				
Al	—	59.42	—	70.55	16.05
Zr		9.19		25.29	5.37
Nb		12.67		3.17	8.25
V		18.71		0.99	9.13
Cr	16.16	—	16.86	16.5	10.44
Mn	7.97		7.35	7.61	5.04
Fe	75.86		75.79	75.83	45.68

Таблица 3. Значение микротвердости материала основы и покрытий по методу Виккерса (HV)

Нумерация наплавов	Материал	Номер отпечатка индентора	Значение микротвердости (HV)
I	Покрытие	1, 2	168, 310
	Основа	3	251
II	Покрытие	1, 2, 3	317, 201, 201
	Основа	-	—
III	Покрытие	1, 2, 3, 4, 5	677, 644, 345, 286, 262
	Основа	6, 7, 8	192, 185, 188

или применение процесса оплавления для создания надежного покрытия с отсутствием несплошностей и островков.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Девойно О.Г., Кардаполова М.А. и др. Технология формирования износостойких покрытий на железной основе методами лазерной обработки. Вып. БНТУ. Минск, 2020.
2. Chen J.H., Chen P.N., Lin C.M. et al. Microstructure and wear properties of multicomponent alloy cladding formed by gas tungsten arc welding (GTAW) // Surf. Coatings Technol. 2009. **203**. № 20–21. P. 3231–3234.
3. Sethi A.K. Studies on hard surfacing of structural steel by gas thermal spraying process // Materials Today: Proceedings. 2020. **21**. P. 1436–1440.
4. Furman E.L., Usoltsev E.A., Bakhteev I.S. et al. Effect of laser heat treatment on structure and wear resistance of cobalt stellite // Journal of Physics: Conference Series. 2019. **1396**. № 1. P. 12016.
5. Momin A.G., Khatri B.C., Chaudhari M. et al. Parameters for cladding using plasma transfer arc welding — A critical // Materials Today: Proceedings. 2023. **77**. P. 614–618.
6. Ulianitsky V.Y., Korchagin M.A., Gavrilov A.I. et al. FeCoNiCu Alloys obtained by detonation spraying and spark plasma sintering of high-energy ball-milled powders // Journal of Thermal Spray Technology. 2022. **31**. № 4. P. 1067–1075.
7. Ulianitsky V.Y., Rybin D.K., Ukhina A.V. et al. Structure and composition of Fe–Co–Ni and Fe–Co–Ni–Cu coatings obtained by detonation spraying of powder mixtures // Materials Letters. 2021. **290**. P. 129498.
8. Lv Y., Lei L., Sun L., Cui B. Improvement of the wear resistance of 20CrMnTi steel gear by discrete laser surface melting // Optics and Laser Technology. 2023. **165**. № 1. P. 109598.
9. Bukhari S., Husnain N., Siddiqui F. et al. Effect of laser surface remelting on microstructure, mechanical properties and tribological properties of metals and alloys: A review // Optics and Laser Technology. 2023. **165**. P. 109588.
10. Kalainathan S., Sathyajith S., Swaroop S. Effect of laser shot peening without coating on the surface properties and corrosion behavior of 316L steel // Optics and Lasers in Engineering. 2012. **50**. № 12. P. 1740–1745.
11. Qiao Q., Cristino V., Tam L., Kwok C. Corrosion properties of Ti–Ni–Cu coatings fabricated by laser surface alloying // Corrosion Science. 2023. **222**. P. 111426.
12. Xiao Y., Sun C., Wu X. et al. Restoration of pure copper motor commutator for aviation by laser powder deposition // Journal of Materials Research and Technology. 2023. **23**. P. 5796–5806.

13. Cosma C., Moldovan M., Simion M., Balci N. Impact of laser parameters on additively manufactured cobalt-chromium restorations // *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022. **128**. № 3. P. 421–429.
14. Savinkin V.V., Kolisnichenko S.N., Kuznetsova V.N. et al. Substantiation of the optimal mix of multi-component pulverulent composition used for laser restoration // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. **295**. № December 2022. P. 127208.
15. Rodríguez Ripoll M., Ojala N., Katsich C. et al. The role of niobium in improving toughness and corrosion resistance of high speed steel laser hardfacings // *Materials and Design*. 2016. **99**. № 6. P. 509–520.
16. Madadi F., Shamanian M., Ashrafizadeh F. Effect of pulse current on microstructure and wear resistance of Stellite6/tungsten carbide claddings produced by tungsten inert gas process // *Surface and Coatings Technology*. 2011. **205**. № 17–18. P. 4320–4328.
17. Abed H., Malek Ghaini F., Shahverdi H. Characterization of $\text{Fe}_{49}\text{Cr}_{18}\text{Mo}_7\text{B}_{16}\text{C}_4\text{Nb}_6$ high-entropy hardfacing layers produced by gas tungsten arc welding (GTAW) process // *Surface and Coatings Technology*. 2018. **352**. P. 360–369.
18. Wang M., Ma Z., Xu Z., Cheng X. Designing V_xNbMoTa refractory high-entropy alloys with improved properties for high-temperature applications // *Scripta Materialia*. 2021. **191**. P. 131–136.
19. Pang J., Zhang H., Zhang L. et al. A ductile $\text{Nb}_{40}\text{Ti}_{35}\text{Al}_{15}\text{V}_{10}\text{Ta}_5\text{Hf}_3\text{W}_2$ refractory high entropy alloy with high specific strength for high-temperature applications // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. **831**. P. 142290.
20. Ларионов А.В., Таранов Д.В., Рылов А.Н. и др. Разработка технологии получения и апробация нового азоти углеродсодержащего прекурсора на основе ванадия и алюминия для выплавки лигатуры V–Al–N–C // *Перспективные материалы*. 2023. **5**. С. 56–65.
21. Гуляева Р.И., Пикулин К.В., Мансурова А.Н. и др. Фазообразование при алюминотермическом восстановлении титана из его оксидов со структурами анатаза и рутила // *Неорганические материалы*. 2023. **59**. № 2. С. 139–149.
22. Larionov A.V., Pikulin K.V., Zhidovinova S.V., Udоеva L.Y. Yttrium effect on the structural-phase state in situ of Mo — 15.3 V — 10.5 Si composite // *Perspektivnye Materialy*. 2020. **7**. P. 19–28.
23. Pérez R.J., Massih A.R. Thermodynamic evaluation of the Nb–O–Zr system // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. **360**. № 3. P. 242–254.
24. Демиров А.П., Сергеев В.С., Блинков И.В. и др. Термическая стабильность и электрохимическое поведение арг-РВД покрытий Ti–Al–Mo–Ni–N // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2020. **56**. № 2. С. 181–185.
25. Осипенко М.А., Харитонов Д.С., Макарова И.В. и др. Изучение коррозионного поведения модифицированных анодно-оксидных покрытий на сплаве алюминия АД31 // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2021. **57**. № 3. С. 312–321.
26. Карфилов Э.А., Русанов Б.А., Сидоров В.Е. и др. Коррозионно-электрохимическое поведение аморфных сплавов Al–Ni–Co–Nd // *Расплавы*. 2022. № 2. С. 189–195.
27. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Межэлектродный перенос элементов расплава Fe–Al (50 мас. %) в электрическом поле // *Расплавы*. 2022. № 2. С. 214–220.
28. Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2022. **67**. № 6. P. 888–891.
29. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A. et al. Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of group V // *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*. 2021. **62**. № 2. P. 190–196.

HARDFACING OF MULTICOMPONENT ALLOYS CONTAINING REFRACTORY METALS

Oleinik K.I.^{1,2}, Bakhteev, I. S.², Russkih A.S.¹, Osinkina T.V.¹, Zhilina E.M.¹

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

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The paper considers the possibility of coating Al–Zr–V–Nb in the form of a powder with a fraction of 0.063 mm and a humidity of 0.33%, measured using the AND MX-50 device, on a substrate made of 08Cr18Ni10 steel. The deposition was carried out using a laser complex consisting of a laser radiation source LS-5 and a robot KUKA KR-60 ha in a protective argon atmosphere. Gas purging was carried out before the deposition process of 0.3 s and after 1 s. For reliable bonding of the coating powder (Al–Zr–V–Nb) with the surface of the base material (Steel 08Cr18Ni10), a mixture of powder with polyvinyl alcohol was applied to the steel before deposition. According to the data obtained on the Carl Zeiss EVO 40 scanning electron microscope, the optimal mode of deposition of Al–Zr–V–Nb powder on the base material corresponds to a power of 250 Watts at a processing speed of 0.5 m/s and a coating thickness of 0.6 mm. At a lower power of 230 W, the coating cannot melt qualitatively and, in this regard, insufficient penetration of the base metal by the coating metal (adhesion) occurs, resulting in partial detachment. If the power is increased to 270 W, then the base metal and the substrate interact with each other just as well and create a strong monolayer of the coating, as in the optimal mode, but when cooling, due to a significant difference in cooling speeds (the 08Cr18Ni10 steel plate does not have time to cool at the speed of the coating material), cracking occurs and the appearance of microcracks. Thus, there is a need to further increase the number of passes or an additional melting process to create a reliable coating with no discontinuities and islands. At the same time, measurements of Vickers microhardness (HV) during surfacing of the Al–Zr–V–Nb coating showed an increase in HV values by more than two times compared to the base material, which is a sufficient reason for using Al–Zr–V–Nb powder as a strengthening coating for 08Cr18Ni10 steel).

Keywords: laser cladding, hardfacing, surfacing material, powder, refractory metals, microhardness, steel 08Cr18Ni10

REFERENCE

1. Devojno O. G., Kardapolova M.A., Kalinichenko A.S., Zharskij V.V., Vasilenko A.G. *Texnologiya formirovaniya iznosostojkix pokry'tij na zheleznoj osnove metodami lazernoj obrabotki* [Technology of formation of wear-resistant coatings on an iron base using laser processing methods]. Minsk, 2020. [In Russian].
2. Chen J.H., Chen P.N., Lin C.M. et al. Microstructure and wear properties of multicomponent alloy cladding formed by gas tungsten arc welding (GTAW) // *Surf. Coatings Technol.* 2009. **203**. № 20–21. P. 3231–3234.
3. Sethi A.K. Studies on hard surfacing of structural steel by gas thermal spraying process // *Materials Today: Proceedings*. 2020. **21**. P. 1436–1440.
4. Furman E.L., Usoltsev E.A., Bakhteev I.S. et al. Effect of laser heat treatment on structure and wear resistance of cobalt stellite // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. **1396**. № 1. P. 12016.
5. Momin A.G., Khatri B.C., Chaudhari M. et al. Parameters for cladding using plasma transfer arc welding — A critical // *Materials Today: Proceedings*. 2023. **77**. P. 614–618.

6. Ulianitsky V.Y., Korchagin M.A., Gavrilov A.I. et al. FeCoNiCu Alloys obtained by detonation spraying and spark plasma sintering of high-energy ball-milled powders // *Journal of Thermal Spray Technology*. 2022. **31**. № 4. P. 1067–1075.
7. Ulianitsky V.Y., Rybin D.K., Ukhina A.V. et al. Structure and composition of Fe–Co–Ni and Fe–Co–Ni–Cu coatings obtained by detonation spraying of powder mixtures // *Materials Letters*. 2021. **290**. P. 129498.
8. Lv Y., Lei L., Sun L., Cui B. Improvement of the wear resistance of 20CrMnTi steel gear by discrete laser surface melting // *Optics and Laser Technology*. 2023. **165**. № 1. P. 109598.
9. Bukhari S., Husnain N., Siddiqui F. et al. Effect of laser surface remelting on microstructure, mechanical properties and tribological properties of metals and alloys: A review // *Optics and Laser Technology*. 2023. **165**. P. 109588.
10. Kalainathan S., Sathyajith S., Swaroop S. Effect of laser shot peening without coating on the surface properties and corrosion behavior of 316L steel // *Optics and Lasers in Engineering*. 2012. **50**. № 12. P. 1740–1745.
11. Qiao Q., Cristino V., Tam L., Kwok C. Corrosion properties of Ti–Ni–Cu coatings fabricated by laser surface alloying // *Corrosion Science*. 2023. **222**. P. 111426.
12. Xiao Y., Sun C., Wu X. et al. Restoration of pure copper motor commutator for aviation by laser powder deposition // *Journal of Materials Research and Technology*. 2023. **23**. P. 5796–5806.
13. Cosma C., Moldovan M., Simion M., Balc N. Impact of laser parameters on additively manufactured cobalt-chromium restorations // *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2022. **128**. № 3. P. 421–429.
14. Savinkin V.V., Kolisnichenko S.N., Kuznetsova V.N. et al. Substantiation of the optimal mix of multi-component pulverulent composition used for laser restoration // *Materials Chemistry and Physics*. 2023. **295**. № December 2022. P. 127208.
15. Rodríguez Ripoll M., Ojala N., Katsich C. et al. The role of niobium in improving toughness and corrosion resistance of high speed steel laser hardfacings // *Materials and Design*. 2016. **99**. № 6. P. 509–520.
16. Madadi F., Shamanian M., Ashrafizadeh F. Effect of pulse current on microstructure and wear resistance of Stellite6/tungsten carbide claddings produced by tungsten inert gas process // *Surface and Coatings Technology*. 2011. **205**. № 17–18. P. 4320–4328.
17. Abed H., Malek Ghaini F., Shahverdi H. Characterization of Fe₄₉Cr₁₈Mo₇B₁₆C₄Nb₆ high-entropy hardfacing layers produced by gas tungsten arc welding (GTAW) process // *Surface and Coatings Technology*. 2018. **352**. P. 360–369.
18. Wang M., Ma Z., Xu Z., Cheng X. Designing V_xNbMoTa refractory high-entropy alloys with improved properties for high-temperature applications // *Scripta Materialia*. 2021. **191**. P. 131–136.
19. Pang J., Zhang H., Zhang L. et al. A ductile Nb₄₀Ti₂₅Al₁₅V₁₀Ta₅Hf₃W₂ refractory high entropy alloy with high specific strength for high-temperature applications // *Materials Science and Engineering: A*. 2022. **831**. P. 142290.20.
20. Larionov A.V., Taranov D.V., Ry'lov A.N. et al. Razrabotka tekhnologii polucheniya i aprobaciya novogo azoti uglerodsoderzhashhego prekursora na osnove vanadiya i alyuminiya dlya vyplavki ligatury V–Al–N–C [Development of technology for the production and testing of a new nitrogen and carbon-containing precursor based on vanadium and aluminum for smelting V–Al–N–C master alloy] // *Perspektivnye materialy*. 2023. **5**. P. 56–65. [In Russian].
21. Gulyaeva R.I., Pikulin K.V., Mansurova A.N. et al. Fazoobrazovanie pri alyuminotermicheskom vosstanovlenii titana iz ego oksidov so strukturami anataza i rutila [Phase formation during aluminothermal reduction of titanium from its oxides with anatase and rutile structures] // *Neorganicheskie materialy*. 2023. **59**. № 2. P. 139–149. [In Russian].
22. Larionov A.V., Pikulin K.V., Zhidovinova S.V., Udova L.Y. Yttrium effect on the structural-phase state in situ of Mo – 15.3 V – 10.5 Si composite // *Perspektivnye Materialy*. 2020. **7**. P. 19–28.
23. Pérez R.J., Massis A.R. Thermodynamic evaluation of the Nb–O–Zr system // *Journal of Nuclear Materials*. 2007. **360**. № 3. P. 242–254.
24. Demirov A.P., Sergevnn V.S., Blinkov I.V. et al. Termicheskaya stabil'nost' i elektroximicheskoe povedenie arc-PVD pokrytij Ti–Al–Mo–Ni–N [Thermal stability and electrochemical behavior of

- arc-PVD coatings Ti–Al–Mo–Ni–N] // Fizikoximiya poverxnosti i zashhita materialov. 2020. **56**. № 2. P. 181–185. [In Russian].
25. Osipenko M.A., Xaritonov D.S., Makarova I.V. et al. Izuchenie korrozionnogo povedeniya modifirovannykh anodno-oksidnykh pokrytij na splave alyuminiya Ad31 [Study of corrosion behavior of modified anodic-oxide coatings on ad31 aluminum alloy] // Fizikoximiya poverxnosti i zashhita materialov. 2021. **57**. № 3. P. 312–321. [In Russian].
26. Karfidov E'.A., Rusanov B.A., Sidorov V.E. et al. Korrozionno-elektroximicheskoe povedenie amorfnykh splavov Al–Ni–Co–Nd [Corrosion-electrochemical behavior of amorphous Al–Ni–Co–Nd alloys] // Rasplavy. 2022. № 2. P. 189–195. [In Russian].
27. Kajbichev A.V., Kajbichev I.A. Mezhelektroodnyj perenos elementov rasplava Fe–Al (50 mas. %) v elektricheskom pole [Interelectrode transfer of Fe–Al melt elements (50 wt %) in an electric field] // Rasplavy. 2022. № 2. P. 214–220. [In Russian].
28. Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2022. **67**. № 6. P. 888–891.
29. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A. et al. Joint metallothermic reduction of titanium and rare refractory metals of group V // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2021. **62**. № 2. P. 190–196.

УДК: 544.272

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ РАСПЛАВОВ ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ И БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ KI–KX (X = F, Cl, Br) МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2024 г. М.А. Кобелев^{а, *}^а Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

* e-mail: m.kobelev@ihte.ru

Поступила в редакцию 02.12.2023 г.

После доработки 15.12.2023 г.

Принята к публикации 21.12.2023 г.

Методом классической молекулярной динамики проведены расчеты изотермической сжимаемости (χ_T) индивидуальных галогенидов калия и некоторых бинарных смесей, а именно KI–KX (X = F, Cl, Br). Моделирование расплавов галогенидов калия с использованием парного потенциала Борна–Майера–Хаггинса показало хорошее согласие рассчитанных величин изотермической сжимаемости и экспериментальных данных. Обнаружено систематическое занижение рассчитанных величин χ_T для индивидуальных расплавов, причем максимальное различие между расчетным и экспериментальным значением составляет 24% для хлорида калия. Для бинарных смесей KI–KX (X = F, Cl, Br) экспериментальные концентрационные зависимости χ_T при переходе от бромид-иона к фторид-иону характеризуются возрастающим отклонением от аддитивности. Показано, что уже для бинарной смеси KI–KBr, рассчитанная концентрационная зависимость χ_T имеет ярко выраженную нелинейную зависимость. При этом максимальные различия между расчетными и экспериментальными значениями величин χ_T наблюдаются для бинарной смеси KI–KF эквимольного состава и составляют порядка 34%.

Ключевые слова: изотермическая сжимаемость, структурный фактор, галогенид калия, молекулярная динамика, парный потенциал Борна–Майера–Хаггинса

DOI: 10.31857/S0235010624010096

ВВЕДЕНИЕ

Взаимосвязь структуры и макроскопических свойств расплавленных солей остается в фокусе внимания исследователей на протяжении многих десятилетий [1]. Расплавы галогенидов щелочных металлов и их смеси в настоящее время широко используются в различных технологических процессах и рассматриваются как удобные среды для новых, перспективных технических приложений [2–5]. При этом некоторые физико-химические свойства расплавов, необходимые как для понимания их внутренней структуры, так и для их полноценного использования в различных технологиях изучены недостаточно.

В данной работе предпринята попытка связать накопленный экспериментальный материал по акустическим исследованиям в индивидуальных галогенидах калия и их бинарных смесях с результатами расчета изотермической сжимаемости в рамках классической молекулярной динамики.

В монографии Минченко [6] приводятся исчерпывающие данные по измерениям скорости звука в рассматриваемых расплавах, а также их интерпретация с позиции автокомплексной модели. Представляет интерес изучить, как соотносятся результаты, полученные в приближении модели свободных ионов к имеющимся литературным данным. Насколько хорошо простейшая модель, учитывающая, по сути, только кулоновское взаимодействие между ионами и отталкивание их электронных оболочек, пригодна к описанию структурных и термодинамических свойств, в том числе бинарных расплавов? Особое внимание будет сосредоточено на выявлении роли анионных замещений в структуре бинарной смеси и, как следствие, влиянии на величину изотермической сжимаемости.

Целью работы является расчет методом молекулярной динамики изотермической сжимаемости при различном анионном окружении галогенидов калия.

В качестве объектов исследования выбраны индивидуальные галогениды калия и несколько бинарных смесей, а именно KI–KX (X = F, Cl, Br), находящихся при температуре $T = 1\,200\text{ К}$ и нормальном давлении. Параметры взаимодействий между ионами для парного потенциала Борна–Майера–Хаггинса взяты в приближении Фуми–Тоси [7].

Использование такой модели жестких ионов (RIM – rigid ion model) для описания межчастичного взаимодействия является достаточно корректным, так как эта модель с хорошей точностью описывает структурные свойства всего ряда расплавленных галогенидов щелочных металлов [8, 9]. Отметим, что в данной работе изотермическая сжимаемость рассчитывается посредством стандартного термодинамического соотношения через структурные характеристики расплава, а именно парциальные структурные факторы.

ДЕТАЛИ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Молекулярно-динамическое моделирование индивидуальных галогенидов калия и ряда бинарных смесей с общим катионом проводилось в рамках общепринятой схемы [10]. Выражение для парного потенциала $\varphi_{ij}(r_{ij})$ Борна–Майера–Хаггинса, записанного в рамках обобщения, сделанного в работе [7] для классических ионных систем, имеет вид

$$\varphi_{ij}(r_{ij}) = \frac{Q_i Q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp[B(\sigma_{ij} - r_{ij})] - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^8}, \quad (1)$$

где Q_i, Q_j – заряды взаимодействующих частиц, находящихся на расстоянии r_{ij} , а параметр σ_{ij} равен сумме радиусов частиц.

Величина A_{ij} вычислялась стандартным образом с учетом заполнения внешних электронных оболочек для взаимодействующих частиц [11]. Параметры парного потенциала B, C_{ij}, D_{ij} , описывающие тип кристаллической решетки, диполь-дипольное и диполь-квадрупольное взаимодействия, соответственно, рассчитывались для трехкомпонентной смеси по схеме, предложенной в работе [12]. Для индивидуальных компонентов смеси численные значения параметров C_{ij}, D_{ij} взяты из работы [13]. Вклад кулоновского взаимодействия рассчитывался по стандартной методике Эвальда [14].

Кубическая ячейка, на которую налагались периодические граничные условия, содержала от 1 728 до 6 912 частиц. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось при температуре $T = 1\,200\text{ К}$ и внешнем давлении, равном 1 атм. Геометрические параметры моделируемой ячейки определяли с помощью экспериментальных данных

по плотности индивидуальных солей [15], плотности бинарных расплавленных смесей KF–KI, KCl–KI, KBr–KI произвольного состава вычислялись по правилу аддитивности мольных объемов компонентов смеси.

Координаты и скорости частиц рассчитывали с использованием алгоритма Бимана с временным шагом $\Delta t = 0.01$ пс для KF, для KCl и KBr временной шаг интегрирования $\Delta t = 0.012$ пс, а для CsBr – 0.018 пс. Для бинарных смесей шаг интегрирования составлял 0.014 пс. Общее число рассчитываемых конфигураций – 10^6 . Термостатирование канонического ансамбля частиц, NVT-ансамбля, при моделировании осуществлялось по методу Ноуз–Пуанкаре [16] с шагом сканирования, равным 3.

Весь комплекс молекулярно-динамического моделирования реализован на суперкомпьютере «Уран», расположенном на базе ИММ УрО РАН, с помощью пакета Moldy-3.6 [17], исходный программный код которого распространяется по правилам свободного доступа (GNU General Public License).

РАСЧЕТ ИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ СЖИМАЕМОСТИ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Используя стандартное термодинамическое выражение для длинноволнового предела структурного фактора типа плотность–плотность $S_{pp}(k)$, можно напрямую рассчитать значение изотермической сжимаемости χ_T :

$$\lim_{k \rightarrow 0} S_{pp}(k) = \rho k_B T \chi_T, \quad (2)$$

где ρ – численная плотность расплава, k_B – постоянная Больцмана.

Сложность вычисления изотермической сжимаемости в рамках молекулярной динамики заключается в конечном размере моделируемой ячейки. Чтобы получить указанный в выражении (2) предел, необходимо экстраполировать функцию $S_{pp}(k)$ на нулевое значение волнового вектора k , что вносит в вычисления определенную погрешность.

Коррелятор плотность–плотность $S_{pp}(k)$ рассчитывается по стандартной схеме через линейную комбинацию парциальных структурных факторов:

$$S_{pp}(k) = \sum_{\alpha\beta} (\rho_\alpha \rho_\beta)^{1/2} S_{\alpha\beta}(k). \quad (3)$$

Расчет парциальных структурных факторов $S_{\alpha\beta}(k)$ проводили по прямому методу, с использованием траекторий движения частиц по выражению

$$S_{\alpha\beta}(k) = \frac{1}{\sqrt{N_\alpha N_\beta}} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} e^{-ik(r_\alpha - r_\beta)}, \quad (4)$$

где N_α – число частиц сорта α , r_α – радиус-вектор частицы сорта α , волновой вектор k определяется на интервале, зависящем от размеров моделируемой ячейки, и его минимальное значение равно $\frac{2\pi}{L} \{1, 0, 0\}$.

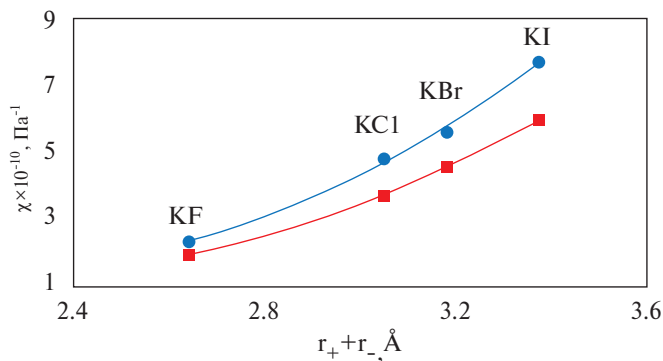


Рис.1. Изотермическая сжимаемость в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона соли: ■ — полученная в результате МД расчета; ● — по литературным данным.

Экспонента в формуле (4) в случае однородных и изотропных жидкостей может быть представлена через скалярные величины, описывающие модуль расстояния между частицами и значение волнового вектора: $\sin(kR)/kR$. Параметр L есть длина ребра моделируемой кубической ячейки. В угловых скобках суммирование ведется по координатам всех частиц и усредняется по ансамблю и времени моделирования.

На рис. 1 приведены результаты расчета изотермической сжимаемости для индивидуальных галогенидов калия в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона соли. Чтобы перейти к сопоставлению с литературными данными, необходимо пересчитать величину адиабатической сжимаемости χ_s , которая приводится в монографии [6] и напрямую связана с измеряемой скоростью звука, на изотермическую сжимаемость по выражению

$$\chi_T = \chi_s \frac{C_p}{C_v}.$$

Величины теплоемкостей при постоянных давлении C_p и объеме C_v взяты из работы [18]. Из рис. 1 видно, во-первых, что рассчитанные значения изотермической сжимаемости увеличиваются с ростом радиуса аниона, как и экспериментальные данные. При этом наблюдаемая зависимость является нелинейной, что может указывать на сложный характер влияния размерного фактора на величину изотермической сжимаемости расплавов. Во-вторых, наблюдается систематическое занижение рассчитанных величин χ_T для индивидуальных расплавов, причем максимальное различие между расчетным и экспериментальным значением составляет 24% для хлорида калия.

Моделирование бинарных смесей проводилось на всем интервале концентраций с шагов в 10-мольных процентов при температуре 1 200 К. Полученные в результате расчетов величины изотермической сжимаемости приведены на рис. 2 в сопоставлении с экспериментальными данными.

В целом можно наблюдать следующую закономерность, которая прослеживается как в эксперименте, так и в результатах компьютерного моделирования. А именно: при замене одного аниона на другой в бинарной смеси в ряду $\text{Br}-\text{Cl}-\text{F}$ возрастает отклонение от идеальности. Причем для результатов моделирования такие отклонения от аддитивного поведения изотермической сжимаемости в зависимости от концентрации в бинарных смесях с увеличением разности в размерах между анионами возрастают в большей степени, чем это наблюдается в эксперименте.

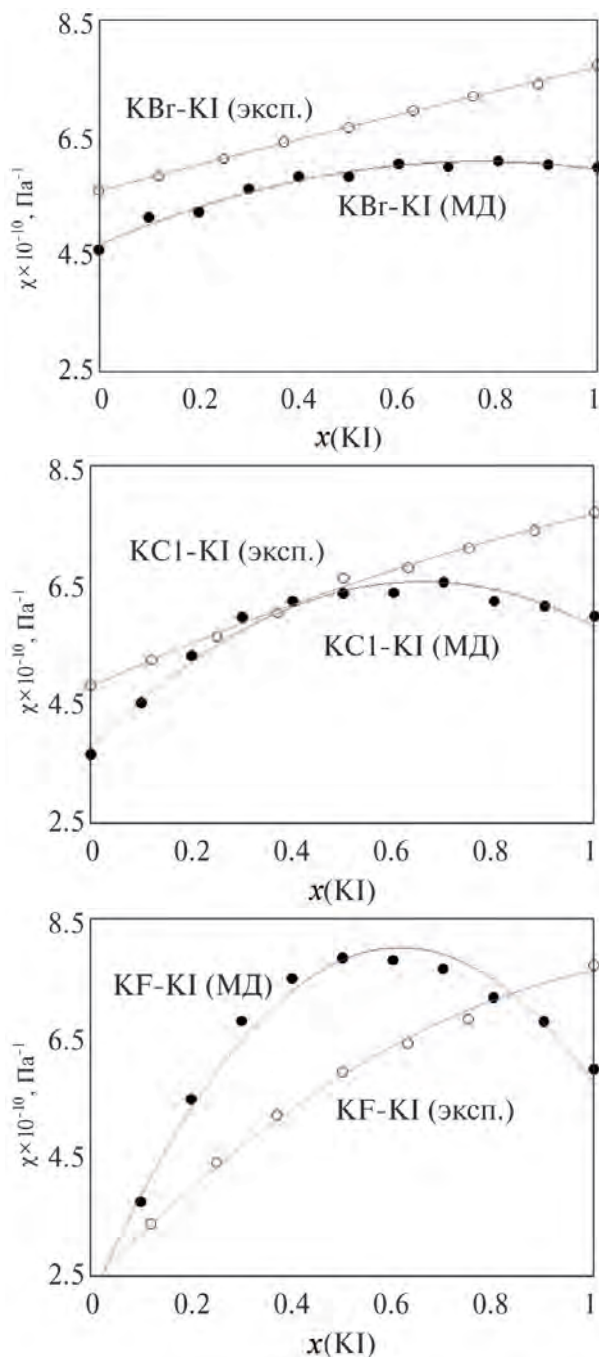


Рис. 2. Изотермическая сжимаемость при $T = 1200$ К для бинарной смеси: *a* – KI–KBr; *б* – KI–KCl; *в* – KI–KF. • – расчетные и о – экспериментальные данные.

Отметим, что максимальные различия между расчетными и экспериментальными значениями величин χ_T , как видно из рис. 2в, наблюдаются для бинарной смеси KI–KF эквимольного состава и составляют порядка 34%.

Таким образом, использование модели жестких ионов в приближении парного потенциала Борна–Майера–Хаггинса для расчета изотермической сжимаемости демонстрирует приемлемый уровень количественного описания. Можно предположить, что переход на неэмпирические методы расчета параметров парных взаимодействий позволит достичь еще более количественного согласия с имеющимся набором экспериментальных данных.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изотермическая сжимаемость является термодинамической величиной, которая достаточно чувствительна к структуре изучаемого объекта. На примере индивидуальных галогенидов калия и нескольких бинарных смесей, а именно KI–KX (X = F, Cl, Br), где иодид-анион последовательно замещается на анион меньшего размера, было проведено молекулярно-динамическое моделирование с использованием приближения жестких ионов. Такая модель хотя и не учитывает влияния поляризуемости на локальное окружение ионов, но с хорошей точностью описывает основные структурные характеристики расплавленных галогенидов щелочных металлов, например положение основного пика радиальных функций распределения.

Отметим, что используемая модель парного взаимодействия позволила с хорошей точностью рассчитать значения изотермической сжимаемости для галогенидов калия. Для бинарных смесей рассчитанные концентрационные зависимости χ_T в целом повторяют наблюдаемые закономерности. А именно: с переходом от бромид-иона к фторид-иону во второй соли демонстрируются все большие отклонения от аддитивности для изотермической сжимаемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Porter T., Vaka M., Steenblik P., Corte D. Computational methods to simulate molten salt thermophysical properties // Commun. Chem. 2022, **5**. P. 69.
2. Yang H., Gallagher R., Chartrand P., Gheribi A.E. // Sol. Energy. 2023. **256**. P. 158–178
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.009>
3. Galashev A.Y., Abramova K.A., Vorob'ev A.S. et al. // Electrochemical Materials and Technologies. 2023. **2**. № 3. P. 20232017
<https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.017>
4. Shishido H., Yusa N., Hashizume H. et al. Thermal design investigation for a FLiNaBe blanket system // Fusion Sci. Tech. 2017. **72**. № 3. P. 382–388.
5. Sooby E., Baty A., Benes O., McIntyre P., Pogue N., Salanne M., Sattarov A. // J. Nucl. Mater. 2013. **440**. № 1–3. P. 298–303.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.004>
6. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
7. Fumi F.G., Tosi M.P. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. **25**. P. 31–43.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90159-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90159-3)
8. Ribeiro M.C.C. // J. Phys. Chem. B. 2003. **107**. P. 4392–4402.
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
9. Wang J., Sun Z., Lu G., Yu J. // J. Phys. Chem. B 2014. **118**. № 34. P. 10196–10206.
<https://doi.org/10.1021/jp5050332>

10. Frenkel D and Smit B Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. Academic Press, 2002.
11. Sangster M., Dixon M. // Adv. Phys. 1976. **25**. P. 247–342.
<https://doi.org/10.1080/00018737600101392>
12. Larsen B., Forland T., Singer K. // Mol. Phys. 1973. **26**. № 6. P. 1521–1532.
<https://doi.org/10.1080/00268977300102671>
13. Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1933. **1**. № 4. P. 270–279.
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
14. Allen M., Tildesley D. Computer simulations of liquids. New York: Oxford University Press, 1987.
15. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // Electr. Acta. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80082-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80082-0)
16. Nosé S. // Prog. Theor. Phys. Supp. 1991. **103**. P. 1–46.
<https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1>
17. Refson K. // Comp. Phys. Commun. 2000. № 3. P. 310–329
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00496-8](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00496-8)
18. Bockris J.O.M., Richards N.E. // Proc. Roy. Soc. A. 1957. **241**. № 1224. P. 44–66
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0112>

CALCULATION OF ISOTHERMAL COMPRESSIBILITY OF POTASSIUM HALIDE MELTS AND IN BINARY MIXTURES KI–KX (X = F, Cl, Br) BY THE CLASSICAL MOLECULAR DYNAMICS

M. A. Kobelev¹

¹*Institute of high-temperature electrochemistry Ural branch of RAS, Yekaterinburg, Russia
e-mail: m.kobelev@ihte.ru*

Calculations of the isothermal compressibility (χ_T) of individual potassium halides and some binary mixtures, namely KI–KX (X = F, Cl, Br), by using the classical molecular dynamics were carried out. Simulations of potassium halide melts using the Born-Mayer-Huggins pair potential showed good agreement between the calculated isothermal compressibility values and experimental data. A systematic underestimation of the calculated χ_T values for individual melts was discovered, with the maximum difference between the calculated and experimental values being 24% for potassium chloride. For binary mixtures KI–KX (X = F, Cl, Br), the experimental concentration dependences of χ_T during the transition from bromide ion to fluoride ion are characterized by an increasing deviation from additivity. It is shown, that even now for the binary mixture KI–KBr, the calculated concentration dependence χ_T has a pronounced nonlinear dependence. At the same time, the maximum differences between the calculated and experimental values of χ_T are observed for the KI–KF binary mixture of equimolar composition and are about 34%.

Keywords: isothermal compressibility, structural factor, potassium halide, molecular dynamics, Born–Mayer–Huggins pair potential

REFERENCES

1. Porter T., Vaka M., Steenblik P., Corte D. Computational methods to simulate molten salt thermophysical properties // Commun. Chem. 2022. **5**. P. 69.
2. Yang H., Gallagher R., Chartrand P., Gheribi A.E. // Sol. Energy. 2023. **256**. P. 158–178.
<https://doi.org/10.1016/j.solener.2023.04.009>

3. Galashev A.Y., Abramova K.A., Vorob'ev A.S. et al. // *Electrochemical Materials and Technologies*. 2023. **2**. № 3. P. 20232017.
<https://doi.org/10.15826/elmattech.2023.2.017>
4. Shishido H., Yusa N., Hashizume H. et al. Thermal design investigation for a FLiNaBe blanket system // *Fusion Sci. Tech.* 2017. **72**. № 3. P. 382–388.
5. Sooby E., Baty A., Benes O., McIntyre P., Pogue N., Salanne M., Sattarov A. // *J. Nucl. Mater.* 2013. **440**. № 1-3. P. 298–303.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2013.04.004>
6. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
7. Fumi F.G., Tosi M.P. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. **25**. P. 31–43.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90159-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90159-3)
8. Ribeiro M.C.C. // *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**. P. 4392–4402.
<https://doi.org/10.1021/jp027261a>
9. Wang J., Sun Z., Lu G., Yu J. // *J. Phys. Chem. B* 2014. **118**. № 34. P. 10196–10206.
<https://doi.org/10.1021/jp5050332>
10. Frenkel D and Smit B *Understanding molecular simulation: From algorithms to applications*. Academic Press, 2002.
11. Sangster M., Dixon M. // *Adv. Phys.* 1976. **25**. P. 247–342.
<https://doi.org/10.1080/00018737600101392>
12. Larsen B., Forland T., Singer K. // *Mol. Phys.* 1973. **26**. № 6. P. 1521–1532.
<https://doi.org/10.1080/00268977300102671>
13. Mayer J.E. // *J. Chem. Phys.* 1933. **1**. № 4. P. 270–279.
<https://doi.org/10.1063/1.1749283>
14. Allen M., Tildesley D. *Computer simulations of liquids*. New York: Oxford University Press, 1987.
15. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // *Electr. Acta*. 1982. **27**. № 11. P. 1551–1563.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(82\)80082-0](https://doi.org/10.1016/0013-4686(82)80082-0)
16. Nosé S. // *Prog. Theor. Phys. Supp.* 1991. **103**. P. 1–46.
<https://doi.org/10.1143/PTPS.103.1>
17. Refson K. // *Comp. Phys. Commun.* 2000. № 3. P. 310–329.
[https://doi.org/10.1016/S0010-4655\(99\)00496-8](https://doi.org/10.1016/S0010-4655(99)00496-8)
18. Bockris J.O.M., Richards N.E. // *Proc. Roy. Soc. A*. 1957. **241**. № 1224. P. 44–66.
<https://doi.org/10.1098/rspa.1957.0112>

ТКАЧЕВА ОЛЬГА ЮРЬЕВНА



29 ноября 2023 г. отметила свой юбилей доктор химических наук, признанный специалист в области физической химии и электрохимии расплавленных солей и ведущий научный сотрудник лаборатории электродных процессов и гальванотехники Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Ольга Юрьевна Ткачёва.

Ольга Юрьевна родилась в городе Свердловске (ныне Екатеринбург). В 1980 г. окончила Уральский государственный университет им. А.М. Горького по специальности «Химия». В 1991 г. защитила кандидатскую диссертацию по теме «Взаимодействие расплавленных хлоридов щелочных металлов с кислородом» под руководством профессора, доктора химических наук Михаила Владимировича Смирнова, а в 2013 г. — докторскую диссертацию «Низкотемпературный электролиз глинозема во фторидных расплавах» при поддержке научного консультанта, профессора, доктора химических наук Юрия Павловича Зайкова.

Область научных интересов Ольги Юрьевны включает в себя исследование термодинамических, электрохимических, физико-химических свойств расплавленных галогенидов щелочных, щелочно-земельных, редкоземельных и цветных металлов. Ею разработаны новые методы измерения и определены физико-химические свойства фторидных и фторидно-оксидных расплавов, перспективных для производства алюминия и его сплавов.

Являясь ответственным исполнителем проектов федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы», О.Ю. Ткачёва разработала новый способ низкотемпературного получения алюминия и его сплавов электролизом оксидсодержащих криолитовых расплавов в электролизерах с инертными анодами.

Проводимые в настоящее время исследования свойств фторидных систем и содержания кислорода в них имеют важное значение в развитии инновационных технологий для атомной энергетики. Ольга Юрьевна является автором более 160 научных

трудов, включая статьи в высокорейтинговых международных и отечественных журналах, учебно-методические пособия, и 15 патентов.

О.Ю. Ткачёва — профессор кафедры «Технология электрохимических производств» УрФУ, она участвует в подготовке научно-педагогических кадров, являясь руководителем направления «Химическая технология» аспирантуры ИВТЭ УрО РАН. О.Ю. Ткачёва — член диссертационных советов на базе ИВТЭ УрО РАН и УрФУ, эксперт РАН и член редколлегии журнала «Известия вузов. Цветная металлургия».

Ольга Юрьевна награждена медалью «За вклад в реализацию государственной политики в области научно-технологического развития» в 2021 г.

От лица редколлегии журнала «Расплавы» и коллег сердечно поздравляем с юбилеем и желаем безграничного полета научной мысли, достижения поставленных целей, неиссякаемой энергии, а также поддержки родных и близких и крепкого здоровья.

РАСПЛАВЫ

№ 1 2024 Январь-Февраль

Журнал основан в 1987 году

Выходит 6 раз в год

*Журнал издается под руководством
Отделения химии и наук о материалах РАН*

Главный редактор Б.Р. Гельчинский
Е.В. Никитина (ответственный секретарь)
А.А. Ремпель (зам. главного редактора)
Ю.П. Зайков (зам. главного редактора)

Редакционная коллегия:

В.В. Бражкин, Г.П. Вяткин, К.В. Григорович, С.А. Кузнецов, Х.Б. Кушхов,
Л.И. Леонтьев, А.Г. Морачевский, П.В. Поляков, П.С. Попель, В.П. Степанов,
С.В. Станкус, В.В. Стегайлов, В.А. Хохлов, D. Brahma, D.J. Gonzalez,
F. Demmel, Sh. Hosokawa, PeiJie Li, S. Mladenovic, S. Mudry, A. Navrotsky,
O. Ostrovski, W.-Ch. Pilgrim, M. Pirdashti, J.-F. Wax, M. Zinigrad

Адрес редакции: 620137 Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 18
Телефон: (343) 374-05-54

*The Journal is issued under the supervision
of Department of chemistry and materials science of RAS*

Editor-in-chief B.R. Gel'chinsky
E.V. Nikitina (secretary-in-charge)
A.A. Rempel (editor-in-chief deputy)
Yu.P. Zaykov (editor-in-chief deputy)

Editorial Board:

V.V. Brazhkin, G.P. Vyatkin, K.V. Grigorovich, S.A. Kuznetsov, Kh.B. Kushkhov,
L.I. Leontiev, A.G. Morachevsky, P.V. Polyakov, P.S. Popel, V.P. Stepanov,
S.V. Stankus, V.V. Stegailov, V.A. Khokhlov, D. Brahma, D.J. Gonzalez,
F. Demmel, Sh. Hosokawa, PeiJie Li, S. Mladenovic, S. Mudry, A. Navrotsky,
O. Ostrovski, W.-Ch. Pilgrim, M. Pirdashti, J.-F. Wax, M. Zinigrad

Свидетельство о регистрации средства массовой информации № 0110193 от 4 февраля 1993 г.,
выдано Министерством печати и информации Российской Федерации

Подписано к печати xx.xx.2024 г. Дата выхода в свет: xx.02.2024 г. Формат 70·100¹/₁₆. Усл. печ. л. 8.94 Уч.-изд. л. xx.x

Тираж xx экз. Зак. xxx Бесплатно

Учредители: Российская академия наук, Уральское отделение РАН

16+

Исполнитель: ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.
Отпечатано в ФГБУ «Издательство «Наука»: 121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1.