ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

РАСПЛАВЫ

3

Май – Июнь

2024

НАУКА
1727

СОДЕРЖАНИЕ

Синтез порошков α-$LiAlO_2$ контролируемого гранулометрического состава для матричного электролита на основе карбонатных расплавов
А.С. Толкачёва, М.А. Конопелько 225

Точное аналитическое решение уравнений квазиравновесной двухфазной области: проницаемость и междендритное расстояние
Е.В. Маковеева, Д.В. Александров, Е.А. Титова, Л.В. Торопова, И.В. Александров 238

Анодный процесс на золоте в расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$
А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков 252

Исследование высокотемпературных оксидно-металлических расплавов при индукционной плавке в холодном тигле
Д.Б. Лопух, А.В. Вавилов, А.П. Мартынов, В.И. Альмяшев, А.С. Свинолупова 263

Термодинамическое моделирование жидких бинарных сплавов системы Al–ER
Е.С. Подкин, И.О. Гилёв, А.Б. Шубин 282

Коэффициенты диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в низкотемпературном хлоралюминатном расплаве на основе гидрохлорида триэтиламина
А.В. Бороздин, В.А. Эльтерман 295

Электрохимическое получение силицидов циркония из расплава $KCl–K_2SiF_6–ZrO_2$
Т.А. Гевел, Л.В. Горшков, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков 306

Исследование коррозионного поведения никеля в расплаве LiCl–KCl при 500°С в зависимости от содержания Li_2O и LiOH
К.Е. Селиверстов, Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов, А.Е. Дедюхин 319

Поздравление Кузнецову Сергею Александровичу 331

CONTENTS

Synthesis of α-LiAlO2 powders of controlled particle size composition for a matrix electrolyte based on carbonate melts
A.S. Tolkacheva, M.A. Konopelko 225

Exact analytical solution of the equations for a quasiequilibrium two-phase domain: permeability and interdendritic spacing
E.V. Makoveeva, D.V. Alexandrov, E.A. Titova, L.V. Toropova, I.V. Alexandrova 238

Anode process on gold in $KF–AlF_3–Al_2O_3$ melt
A. Yu. Nikolaev, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov 252

Investigation of high-temperature oxide-metal melts during induction melting in a cold crucible
D. B. Lopukh, A.V. Vavilov, A. P. Martynov, V. I. Almyashev, A. S. Svinolupova 263

Thermodynamic modeling of liquid binary alloys of the Al–ER system
E.S. Podkin, I.O. Gilev, A.B. Shubin 282

Diffusion coefficients of $Al_2Cl_7^-$ in low temperature chloroaluminate melt based on triethylamine hydrochloride
A.V. Borozdin, V.A. Elterman 295

Electrochemical production of zirconium silicides from $KCl–K_2SiF_6–ZrO_2$ melt
T. A. Gevel, L. V. Gorshkov, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov 306

Study of the corrosion behavior of nickel in the LiCl-KCl melt at 500°C depending on the content of Li_2O and LiOH
K.E. Seliverstov, E.V. Nikitina, E.A. Karfidov, A.E. Dedyukhin 319

Congratulations to Sergei Alexandrovich Kuznetsov 331

УДК: 544.228

СИНТЕЗ ПОРОШКОВ α-$LiALO_2$ КОНТРОЛИРУЕМОГО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ДЛЯ МАТРИЧНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА ОСНОВЕ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ

© 2024 г. А.С. Толкачёва[a,*], М.А. Конопелько[a]

[a] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*
[*] *e-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru*

Поступила в редакцию 04.06.2023
После доработки 02.07.2023
Принята к публикации 11.09.2023

Рассмотрены три метода синтеза порошков α-$LiAlO_2$ для изготовления матричного электролита расплав-карбонатного топливного элемента. Методом распылительного пиролиза из водного раствора получена субмикронная фракция с удельной поверхностью 79 $м^2/г$, а методами синтеза из галогенидного расплава и водного раствора получены крупные стержневидные фракции с длиной частиц до 19 мкм. Керамические матрицы, изготовленные методом ленточного литья, испытаны в единичной ячейке топливного элемента с расплавом $53Li_2CO_3–47Na_2CO_3$ в качестве электролита. Матрицы показали хорошую газоплотность: натекание азота в анод через матрицу не превышало 0.6% в течение 1 100 часов ресурсных испытаний, включавших 15 термоциклов с охлаждением топливной ячейки до замерзания расплава.

Ключевые слова: карбонатный расплав, топливный элемент, матричный электролит, алюминат лития, распылительный пиролиз, гидротермальный синтез.

DOI: 10.31857/S0235010624030019

ВВЕДЕНИЕ

Топливные элементы с расплавленным карбонатным электролитом (РКТЭ) — хорошо известная технология, уже зарекомендовавшая себя в распределенной энергетике [1] и комплексных энергетических системах [2, 3]. В последнее время развиваются новые области ее применения, такие как захват CO_2 из выхлопов тепловых электростанций [4, 5], производство водорода [6, 7] и метанола [8], регенерация воздуха в герметичных помещениях [9].

Перспективы расширения области применения технологии РКТЭ связаны, прежде всего, с увеличением ресурса работы, который в настоящее время оценивается в 40–60 тысяч часов, и с удешевлением технологий изготовления компонентов. Одним из таких компонентов является матричный электролит, который в значительной степени определяет ресурс работы элемента и в технологии изготовления имеет резервы для оптимизации [10].

Матричный электролит представляет собой пористую керамическую матрицу, заполненную карбонатным расплавом. Электролит должен обеспечивать газоплотность единичной топливной ячейки и обладать достаточной механической прочностью, в том числе и при термоциклировании топливного элемента.

При изготовлении матрицы ключевым компонентом, обеспечивающим высокую удерживающую способность по отношению к карбонатному расплаву и газоплотность, является субмикронный порошок α-$LiAlO_2$ [11]. Однако матрица, изготовленная только из мелкодисперсной фракции алюмината, не обеспечивает достаточной механической прочности и склонна к растрескиванию при термоциклировании. Для повышения прочностных характеристик в состав шихты вводят крупную фракцию 10–30 мкм керамического порошка в качестве аттенюатора растрескивания и керамические волокна в качестве армирующей добавки [12].

Мелкодисперсная фракция $LiAlO_2$ в лабораторной практике может быть получена простым твердофазным синтезом с последующим интенсивным измельчением в планетарной мельнице [13, 14]. Для серийного производства, однако, такой подход неоправданно ресурсоемкий.

Ранее нами был рассмотрен золь-гель-метод синтеза мелкодисперсных порошков алюмината лития [15]. Были получены порошки с достаточно развитой удельной поверхностью 25–27 $м^2/г$, удовлетворяющие по этому критерию формальным требованиям РКТЭ. Однако высокая склонность порошков к агломерации все же предполагала дополнительную стадию размола.

Представляет интерес, для получения субмикронных порошков алюмината, рассмотреть метод распылительного пиролиза [16]. Данный метод позволяет получать гомогенизированные по морфологии частицы, объединяет в себе преимущество смешения компонентов на молекулярном уровне и предварительный обжиг, а также позволяет обойти ресурсоемкий процесс помола полученных порошков. Кроме того, метод позволяет контролировать размер получаемых частиц за счет варьирования концентрации исходного раствора и размера капли аэрозоля.

Получение крупной армирующей фракции α-$LiAlO_2$, обладающей высокой степенью кристалличности, представляет определенную технологичную трудность, поскольку при температуре выше 650°C альфа-фаза переходит в гамма-фазу [17, 18], что исключает использование простого метода высокотемпературного спекания для получения крупной фракции.

Технологии синтеза $LiAlO_2$ волокнистой морфологии к настоящему времени также не разработано. В качестве армирующих добавок в литературе предлагается использовать крупные фракции порошков Al_2O_3 [19] и металлического алюминия [20], волокна из Al_2O_3 [21], волокна и губку [22] из металлического алюминия [23]. Производя положительный эффект на механическую прочность матрицы, все эти варианты тем не менее имеют общий недостаток: процесс их окисления и литирования *in situ*, поглощающий Li_2CO_3 из электролита, растянут во времени и осложняет управление составом электролита.

Представляет интерес, в качестве упрочняющей добавки, использовать кристаллические формы $LiAlO_2$ с вытянутой, стержневидной морфологией. Такая добавка могла бы одновременно выполнять функцию как армирующего волокна, так и аттенюатора растрескивания.

Выращивание кристаллов алюмината вытянутой морфологии возможно как из солевых расплавов при повышенных температурах [23, 24, 25] так и из водных растворов [26, 27, 28]. В первом случае технология усложняется дополнительной стадией отмывания продукта от остатков расплава, зато выращивать можно сразу алюминат нужного фазового состава — α- или γ-фазы. Во втором случае стадия промывки продукта принципиально упрощается, однако первичным продуктом синтеза является низкотемпературная β-фаза, которая при переводе в высокотемпературные фазы посредством отжига может терять изначальную морфологию частиц.

Подбор исходных реактивов играет существенную роль в дизайне формы частиц. Так, синтез через металлорганические соединения дает развитую поверхность частиц, но не всегда позволяет вырастить стержневидные частицы [29, 30]. Нами был взят за основу и модифицирован метод гидротермального синтеза, описанный в работе [31].

В данной статье представлены три метода получения порошков α-$LiAlO_2$ для матричного электролита расплав-карбонатного топливного элемента. Методом распылительного пиролиза получена мелкодисперсная фракция алюмината лития, а методами синтеза из водного раствора и галогенидного расплава получены крупные фракции алюмината стержневидной морфологии. Из синтезированных порошков изготовлен матричный электролит, который был испытан в ячейке топливного элемента и продемонстрировал хорошую газоплотность и стабильность в течение 1 100 часов испытаний при 15 термоциклах с замораживанием электролита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Алюминат лития методом распылительного пиролиза синтезировали из водного раствора $Al(NO_3)_3$ и Li_2CO_3, взятых в стехиометрическом соотношении. Для предотвращения гидролиза нитрата алюминия раствор подкисляли азотной кислотой до pH = 4. Раствор распыляли с помощью водовоздушной форсунки в вертикальную шахтную печь, нагретую до 600°C. Раствор подавали со скоростью 0.15–0.25 л/ч под давлением воздуха 0.15–0.2 МПа. Расход воздуха составлял 700 л/ч. Концентрация раствора варьировала от 25 до 50 г/л из расчета на готовый продукт. Эти параметры были экспериментально подобраны с учетом мощности используемой печи. Полученный порошок, состоящий из смеси аморфного алюмината, нитратов алюминия и лития, прокаливали при температуре 600°C в течение 6 ч.

Синтез из расплава проводили в монокатионной галогенидной эвтектике 22LiF–31LiCl–47LiBr, взятой в количестве 20 мас. % от шихты $Al(OH)_3$. Температуру синтеза варьировали в диапазоне 450–600°C, время выдержки — от 4 до 24 ч без продувания газом.

Гидротермальный синтез крупной фракции алюмината лития проводили из LiOH и оксида алюминия θ-модификации, полученной при разложении нитрата алюминия. Исходные компоненты в соотношении Li/Al = 3/1 смешивали с дистиллированной водой. Синтез проводили в автоклаве в течение 72 ч при 150°C. Полученный промежуточный продукт отфильтровывали, промывали

дистиллированной водой, сушили при температуре 110 °С и прокаливали при температуре 600°С в течение 6 ч.

Дифракционные рентгеновские исследования образцов проводили с помощью Rigaku DMAX-2200/PC в CuKα-излучении в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° шагом 0.02° и скоростью 0.3 град./с. Анализ полученных результатов проводили согласно базе данных ICSD (2017).

Гранулометрический анализ проводили методом статического рассеяния света на лазерном анализаторе Malvern Mastersizer 2000, оборудованном гелий-неоновым лазером с длиной волны 632.8 нм и твердотельным лазером с длиной волны 470 нм. Комбинация двух лазеров, которые включаются последовательно один за другим, позволяет измерять гранулометрический состав в широком диапазоне — от 2 нм до 2 мм. Для расчета размера частиц применяли теорию Ми и приближение Фраунгофера. Поверхность порошка определяли методом БЭТ на приборе «Сорби №4.1» измерением количества газообразного азота, сорбируемого на поверхности образца при температуре жидкого азота (–195.75°С).

Морфологию образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 5900 LV в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Из полученных порошков $LiAlO_2$ методом ленточного литья были изготовлены образцы матричного электролита. Крупная фракция, полученная гидротермальным синтезом, не отсеивалась. Использовался весь продукт гидротермального синтеза из расчета содержания в нем крупной фракции 30% для получения содержания крупной фракции в матрице 3%.

В качестве связующего компонента использовали поливинилбутираль, в качестве пластификатора — дибутилфталат. Растворителем служила смесь циклогексанона и изобутилового спирта, взятых в соотношении 25/75. Толщина высушенной ленты составляла 0.25 мм. Матричную пластину изготавливали из четырех слоев ленты ламинированием при 70°С.

Матрицы испытывали в симметричной планарной топливной ячейке с $53Li_2CO_3$–$47Na_2CO_3$ расплавленным электролитом и пористыми никелевыми электродами. Оценивалась газоплотность матрицы и поляризационные характеристики ячейки.

Газоплотность определялась по натеканию азота через матрицу в анодное пространство следующим образом. Через ячейку пропускали ток 20 мА/см^2. На вход анода подавали аргон, а с анодного выхода отбирали пробу, которую анализировали методом газовой хроматографии (PerkinElmer Clarus 580).

Анализ проводился сначала при пропускании через катод обычной окислительной смеси РКТЭ — 30% CO_2 / 70% воздуха. Таким образом определялось общее натекание азота в анодное пространство. Затем катодный газ заменяли на смесь, не содержащую азота, и таким образом определяли натекание азота через уплотнение периметра ячейки. По разнице двух величин определяли натекание азота непосредственно через электролитную матрицу.

На первом этапе испытания матричного электролита в составе единичной топливной ячейки определялась величина оптимальной степени заполнения ячейки электролитом. В разогретую до рабочей температуры ячейку порциями добавлялся электролит. После каждой добавки оценивали газоплотность и поляризационное сопротивление ячейки.

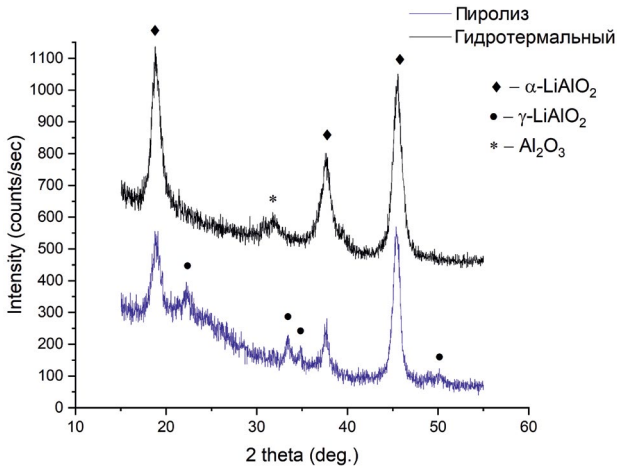


Рис. 1. Фазовый состав алюминатов лития, синтезированных гидротермальным методом и методом распылительного пиролиза.

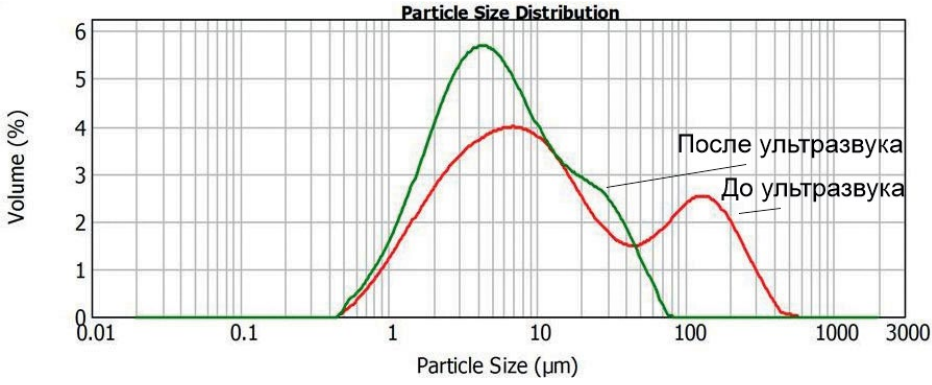


Рис. 2. Гранулометрический анализ α-LiAlO$_2$, распылительный пиролиз, до и после обработки ультразвуком.

Оптимальным является диапазон степеней заполнения, в котором натекание азота в анодное пространство уже достигает постоянной минимальной величины, но повышение поляризационного сопротивления в результате затопления электродов еще не начинается. Степени заполнения приведены в работе как отношение общего объема добавленного карбонатного электролита к объему открытого порового пространства матрицы.

Оценка влияния термоциклирования на газоплотность матричного электролита и вольтамперные характеристики ячейки проводилась при охлаждении ячейки с замораживанием электролита. Единичный термоцикл включал в себя охлаждение от рабочей температуры 650°С до температуры 50°С со скоростью 1°С/мин и последующий нагрев до рабочей температуры со скоростью 0.5°С/мин.

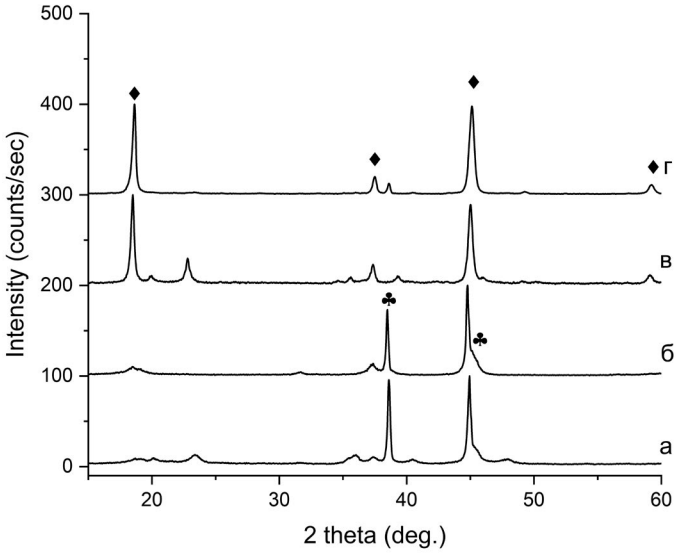


Рис. 3. Фазовый состав алюмината лития, синтезированного в расплаве 22LiF–31LiCl–47LiBr при 450°C, отожженного при 600°C полуфабриката, синтезированного при 600°C в течение 10 и 24 ч; символами обозначено: ♦ – α-$LiAlO_2$, ♣ – LiF, не отмеченные на рисунке пики принадлежат сложным гидроксидам лития-алюминия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом распылительного пиролиза, согласно результатам РФА (рис. 1), был получен α-$LiAlO_2$ с примесью γ-$LiAlO_2$.

Сложность получения однофазного образца была связана с трудностью обеспечения изотермических условий по всему объему печи при требовавшихся режимах большого расхода водовоздушной смеси. Размер частиц основной фракции (рис. 2) находился в диапазоне 1–10 мкм.

Обработка ультразвуком при проведении гранулометрического анализа не дала полного разрушения агломератов. Удельная поверхность порошка составила 79 $м^2/г$, что соответствует частицам субмикронного размера. Полученный порошок удовлетворяет общепринятому критерию по удельной поверхности для загустителя матричного электролита — не ниже 15 $м^2/г$.

В расплаве 22LiF-31LiCl-47LiBr алюминат лития образуется уже при 450°C, сопровождаемый фазами $LiAl_2(OH)_7 \cdot 2H_2O$ и Li F. Прокаливанием промытой смеси при 600°C гидроксид удается перевести в метаалюминат лития (рис. 3). Фторид лития необходимо выделять из продукта отдельно.

Повышение температуры и времени выдержки в расплаве до 600 °C и 10 ч дает в продукте синтеза хорошо окристаллизованный α-$LiAlO_2$, однако при этом в значительном количестве присутствует вторая фаза — $LiAl_2(OH)_6Br{\cdot}nH_2O$. За 24 часа основной фазой становится α-$LiAlO_2$, присутствует примесь $LiCl_2Al_2(OH)_3{\cdot}nH_2O$ (см. рис. 3).

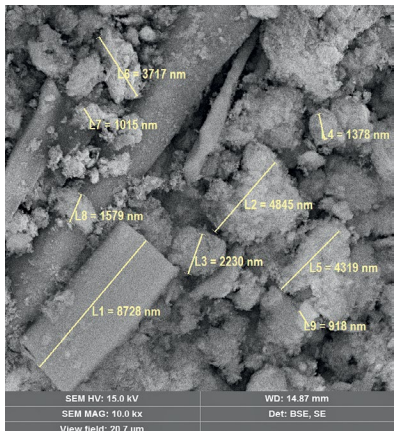


Рис. 4. Микрофотографии порошка α-$LiAlO_2$, полученного синтезом в расплаве 22LiF–31LiCl–47LiBr.

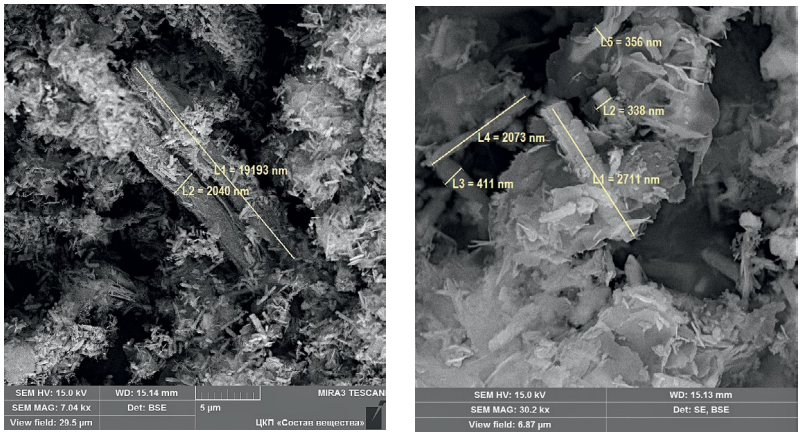


Рис. 5. Микрофотографии порошка α-$LiAlO_2$, полученного гидротермальным синтезом.

Как видно из рис. 4, крупные частицы алюмината лития представляли собой бруски, при этом большая часть алюмината оставалась в виде более мелкой и неоформленной фракции.

Полученный гидротермальным способом продукт, по результатам рентгенофлуоресцентного анализа (РФА — см. рис. 1), содержал α-$LiAlO_2$ с небольшой примесью исходного Al_2O_3. Удельная поверхность составляла 96 м^2/г, что свидетельствует о большом содержание субмикронной фракции. Морфология крупных частиц смешанная: хлопья и стержни. Последние имеют максимальный размер 2,19 мкм, минимальный — 0.3x2 мкм (рис. 5). Выход крупной фракции составил около 30%.

Отмыть крупную фракцию алюмината, полученную кристаллизацией из галогенидного расплава, от примеси LiF не удалось. Относительно мягких условий

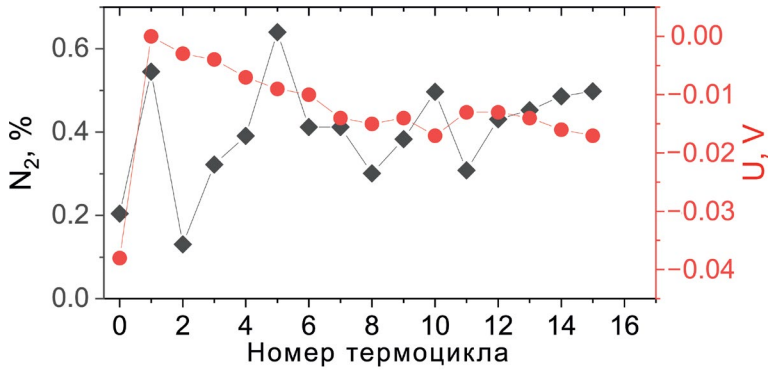


Рис. 6. Натекание азота (♦ левая шкала) и поляризация ячейки при 20 мА/см^2 (• правая шкала), 650 °С.

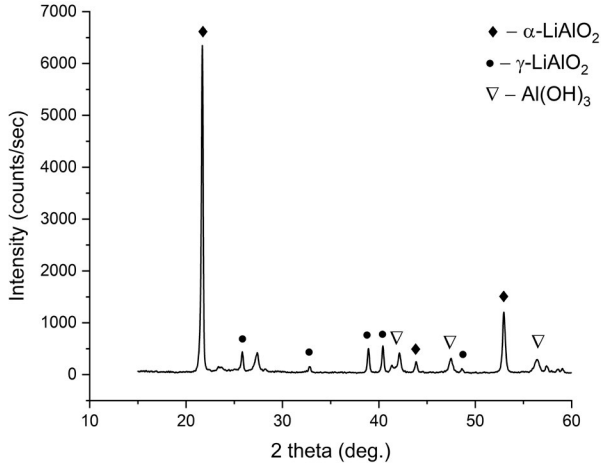


Рис. 7. Фазовый состав матрицы после термоциклирования ячейки топливного элемента.

промывки оказалось недостаточно, а при повышении температуры, увеличении объема промывочного дистиллята или длительности промывки алюминат подвергался значительному гидролизу. Поэтому в качестве армирующей добавки был использован только порошок, полученный гидротермальным методом.

Величина оптимальной степени заполнения ячейки электролитом для изготовленной серии матричных пластин составила 1.62. После достижения оптимального заполнения, натекание азота через матрицу составило 0.2 об. %. В течение всего эксперимента продолжительностью 1 100 ч, включая 15 термоциклов, натекание азота оставалось стабильным и не превысило 0.6 об. % (рис. 6).

Верхний предел допустимого натекания азота обычно оценивается как 3 об.%, а среднее количество термоциклов, выдерживаемых матрицей без специального армирования, как 8–10 [32].

Таким образом, можно заключить, что метод распылительного пиролиза позволяет получить мелкодисперсную фракцию α-LiAlO2, обеспечивающую необходимую газоплотность матричного электролита. Крупная фракция, полученная гидротермальным методом, также проявила выраженный армирующий эффект. Для повышения выхода нужной фракции время гидротермального синтеза, вероятно, следует увеличить сверх 72 ч, использованных в данной работе.

Общая поляризация ячейки при термоциклировании незначительно, но монотонно возрастала (см. рис. 6) за счет роста контактных сопротивлений между электродами и токоотводом (формирования оксидной пленки на стали), что характерно для начального этапа работы расплав-карбонатного топливного элемента.

После эксперимента матрицу отмыли дистиллированной водой и провели рентгенофазовый анализ (рис. 7). Можно отметить, что α-$LiAlO_2$ сохранился в качестве основной фазы, а доля γ-фазы несколько уменьшилась. Примесь гидроксида алюминия появилась в результате гидролиза алюмината в процессе отмывки.

ВЫВОДЫ

В рамках проведенных исследований было показано, что основная мелкодисперсная фракция алюмината лития для серийного изготовления матричного электролита карбонатного топливного элемента может быть эффективно получена методом распылительного пиролиза. Метод не требует высоких температур, длительной выдержки и интенсивного размола. Метод задействует значительное количество тепла для испарения водного раствора реагентов, однако этот недостаток может быть компенсирован утилизацией бросового тепла промышленных объектов.

Синтез крупных фракций порошков α-$LiAlO_2$, отличающихся высокой степенью кристалличности и удлиненной морфологией частиц, для использования в качестве армирующего компонента керамической матрицы остается сложной технологической задачей.

Оба рассмотренных метода синтеза из монокатионного галогенидного расплава и синтеза из водного раствора имеют недостатки. В первом случае технология осложняется стадией отмывки от остатков LiF, во втором случае — длительностью: при 72 ч синтеза в автоклаве выход крупной фракции не превысил 30%. Тем не менее крупная фракция алюмината, синтезированная гидротермальным методом, уже при концентрации 3% показала выраженный армирующий эффект при термоциклировании матричного электролита.

Наличие небольших примесей γ-$LiAlO_2$ и Al_2O_3 в синтезированных порошках не сказалось на газоплотности матричного электролита при проведении ресурсных испытаний в течение 1 100 ч. Было подтверждено, что стабильной фазой алюмината в условиях проведенных экспериментов — расплав $53Li_2CO_3$–$47Na_2CO_3$, 30% CO_2 в газовой фазе, 650°C — является α-$LiAlO_2$.

Работа выполнена согласно бюджетному плану Института высокотемпературной электрохимии (№ 122020100210-9) на оборудовании центра коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bischoff M. Large stationary fuel cell systems: Status and dynamic requirements // J. Power Sources. 2006. **154**. № 2. P. 461–466.
2. Alvarez T., Valero A., Montes J.M. // Energy. 2006. **31**. № 10–11. P. 1358–1370. https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.05.030
3. Divan A., Zahedi A., Mousavi S.S. // Energy Build. 2022. **273**. P. 112402. https://doi.org/10.1016/ j.enbuild.2022.112402
4. Rexed I., della Pietra M., McPhail S., Lindbergh G., Lagergren C. // Int. J. Greenh. Gas Control. 2015. **35**. P. 120–130. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.01.012
5. Cooper R., Bove D., Audasso E., Ferrari M.C., Bosio B. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. **46**. № 28. P. 15024–15031. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.189
6. Barckholtz T.A., Taylor K.M., Narayanan S., Jolly S., Ghezel-Ayagh H. Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO_2 capture, power generation, and H2 generation // Appl Energy. 2022. **313**. P. 118553.
7. Audasso E., Kim K.I., Accardo G., Kim H.S., Yoon S.P. Investigation of molten carbonate electrolysis cells performance for H2 production and CO_2 capture // J. Power Sources. 2022. **523**. P. 231039.
8. Hosseini S.S., Mehrpooya M., Alsagri A.S., Alrobaian A.A. // Energy Convers. Manage. 2019. **197**. P. 111878. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111878
9. Баранов А.Е., Ерохин М.А., Казанцева Н.Н., Подымова О.А., Конопелько М.А., Звездкин М.А. Испытания демонстрационной системы электрохимической регенерации воздуха // Проблемы развития корабельного вооружения и судового радиоэлектронного оборудования. 2017. **4**. № 13. С. 36–45.
10. Yuh Ch.Y., Hilmi A. Smart Matrix Development for Direct Carbonate Fuel Cell. № DOE-FCE-EE0006606. FuelCell Energy, Danbury, CT (United States), 2018.
11. Choi H.-J., Lee J.-J., Hyun S.-H., Lim H.-C. // Fuel Cells. 2010. **10**. № 4. P. 613–618. https://doi.org/10.1002/fuce.200900199
12. Antolini E. The stability of $LiAlO_2$ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment // Ceram. Int. 2013. **39**. № 4. P. 3463–3478. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236
13. Kharlamova O.A., Mitrofanova R.P., Tarasov K.A. [et al.] Low-temperature synthesis of highly disperse lithium gamma-monoaluminate // Chemistry for Sustainable Development. 2004. **12**. P. 379–383.
14. Baron R., Wejrzanowski T., Milewski J., Szabłowski Ł., Szczęśniak A., Fung K.-Z. Manufacturing of γ-LiAlO2 matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling // Int. J. Hydrog Energy. 2018. **43**. № 13. P. 6696–6700. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.085
15. Tolkacheva A.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S, Il'ina E.A., Konopelko M.A. $LiAlO_2$ prepared by nitrates-free synthesis for carbon capture by MCFCs. // Refract Ind Ceram. 2021. **62**. № 4. P. 414–420. https://doi.org/10.1007/s11148-021-00618-0
16. Messing G.L., Zhang S.-C., Jayanthi G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // J. Am. Ceram. Soc. 1993. **76**. № 11. P. 2707–2726. https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1993.TB04007.X
17. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells // J. Power Sources. 1999. **83**. № 1–2. P. 227–230. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7

18. Yuh C., Colpetzer J., Dickson K., Farooque M., Xu G. Carbonate fuel cell materials // J. Mater. Eng. Perform. 2006. **15**. № 4. P. 457–462. https://doi.org/10.1361/105994906X117305
19. Vine R.W., Schroll C.R., Reiser C.A. Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Tape and Assembly Method, Raytheon Technologies, 1985. US Patent US4538348A.
20. Gürbüz E., Hubert S., Jordan L., Albin V., Ringuedé A., Lair V., Cassir M. // Ceram. Int. 2022. **48**. № 6. P. 74487455. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.142
21. Hyun S.H., Baek K.H., Hong S.-A. Preparation of fiber-reinforced g-LiAlO2 matrixes by the tapecasting method // J. Korean Ceram. Soc. 1997. **34**. P. 303–313.
22. Lee M., Lee C.-W., Ham H.-C., Han J., Yoon S.P., Lee K.B. Mechanical strength improvement of aluminum foam-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells // Int. J. Hydrog Energy. 2017. **42**. № 25. P. 16235–16243. 2222
23. Chu Q., Wang X., Li B., Jin H., Cao X., Zhao X., Liu X. Flux synthesis and growth mechanism of Na0.5MnO$_2$ whiskers // J. Cryst. Growth. 2011. **322**. № 1. P. 103–108.
24. Furubayashi A., Kimura T. // J Ceram Soc Japan. 2011. **119**. № 1388. P. 282–284. https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.282
25. Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Krivetsky V.V., Itkis D.M., Hesterc J., Tretyakov Yu.D. // J. Mater. Chem. 2005. **15**. P. 1614–1620. https://doi.org/10.1039/B416512H
26. Hu L., Tang Z., Zhang Z. // Mater Lett. 2008. **62**. P. 2039–2042. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.013
27. Joshi U.A., Chung S.H., Lee J.S. // Chem. Commun. 2005. P. 4471–4473. https://doi.org/10.1039/B508168H
28. Nayak M., Kutty T.R.N., Jayaraman V., Periaswamy G. // J. Mater. Chem. 1997. 7. № 10. P. 2131–2137.https://doi.org/10.1039/A702065A
29. Tang Z., Hu L., Zhang Z., Li J., Luo Sh. // Mater Lett. 2007. **61**. P. 570–573. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.020
30. Tang Z., Hu L., Zhang Zh. // Int. J. Mater Prod Technol. 2010. **37**. № 3/4. P. 263–270. https://doi.org/10.1504/IJMPT.2010.031425
31. Joshi U.A., Lee J.S. // Inorg. Chem. 2007. **46**. № 8. P. 3176–3184. https://doi.org/10.1021/ic062227m
32. Kim S.-D., Hyun S.-H., Lim T.H., Hong S.A. Effective fabrication method of rod-shaped γ-LiAlO2 particles for molten carbonate fuel cell matrices // J. Power Sources. 2004. **137**. № 1. P. 24–29.

SYNTHESIS OF α-LiAlO$_2$ POWDERS OF CONTROLLED PARTICLE SIZE COMPOSITION FOR A MATRIX ELECTROLYTE BASED ON CARBONATE MELTS

A. S. Tolkacheva[1], M. A. Konopelko[1]

[1]Institute of High Temperature Electrochemistry, Yekaterinburg, Russia

Three methods of synthesis α-LiAlO$_2$ powders for the preparation of a matrix electrolyte for a molten carbonate fuel cell have been considered. The submicron fraction with a specific surface area of 79 m^2/g was obtained from an aqueous solution by spray pyrolysis and the large rod-shaped fractions with particles up to 19 μm in length were obtained by synthesis in halide melt and in aqueous solution.

Tape casted ceramic matrices were tested in the single fuel cell with $53Li2CO_3$–$47Na_2CO_3$ melt as an electrolyte. The matrices have demonstrated good gas tightness; nitrogen inleakage in anode space did not exceed 0.6 % during 1100 h lifetime test, which included 15 thermal cycles with cooling the cell below melting point of the electrolyte.

Keywords: carbonate melts, fuel cells, matrix electrolyte, lithium aluminate, spray pyrolysis, hydrothermal synthesis.

REFERENCES

1. Bischoff M. Large stationary fuel cell systems: Status and dynamic requirements // J. Power Sources. 2006. **154**. № 2. P. 461–466.
2. Alvarez T., Valero A., Montes J.M. // Energy. 2006. **31**. № 10–11. P. 1358–1370. https://doi.org/10.1016/j.energy.2005.05.030
3. Divan A., Zahedi A., Mousavi S.S. // Energy Build. 2022. **273**. P. 112402. https://doi.org/10.1016/j.enbuild.2022.112402
4. Rexed I., della Pietra M., McPhail S., Lindbergh G., Lagergren C. // Int. J. Greenh. Gas Control. 2015. **35**. P. 120–130. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.01.012
5. Cooper R., Bove D., Audasso E., Ferrari M.C., Bosio B. // Int. J. Hydrog. Energy. 2021. **46**. № 28. P. 15024–15031. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.189
6. Barckholtz T.A., Taylor K.M., Narayanan S., Jolly S., Ghezel-Ayagh H. Molten carbonate fuel cells for simultaneous CO_2 capture, power generation, and H2 generation // Appl Energy. 2022. **313**. P. 118553.
7. Audasso E., Kim K.I., Accardo G., Kim H.S., Yoon S.P. Investigation of molten carbonate electrolysis cells performance for H2 production and CO2 capture // J. Power Sources. 2022. **523**. P. 231039.
8. Hosseini S.S., Mehrpooya M., Alsagri A.S., Alrobaian A.A. // Energy Convers. Manage. 2019. **197**. P. 111878. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.111878
9. Baranov A.E., Erokhin M.A., Kazantseva N.N., Podymova O.A., Konopelko M.A., Zvezkin M.A. Ispytaniya demonstratsionnoy sistemy elektrokhimicheskoy regeneratsii vozdukha [Testing of a demonstration system for electrochemical air regeneration] // Problems of development of ship weapons and ship radio-electronic equipment. 2017. **4**. № 13. P. 36–45. [In Russian].
10. Yuh Ch.Y., Hilmi A. Smart Matrix Development for Direct Carbonate Fuel Cell. № DOE-FCE-EE0006606. FuelCell Energy, Danbury, CT (United States), 2018.
11. Choi H.-J., Lee J.-J., Hyun S.-H., Lim H.-C. // Fuel Cells. 2010. **10**. № 4. P. 613–618. https://doi.org/10.1002/fuce.200900199
12. Antolini E. The stability of $LiAlO_2$ powders and electrolyte matrices in molten carbonate fuel cell environment // Ceram. Int. 2013. **39**. № 4. P. 3463–3478. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236
13. Kharlamova O.A., Mitrofanova R. P., Tarasov K.A. [et al.] Low-temperature synthesis of highly disperse lithium gamma-monoaluminate // Chemistry for Sustainable Development. 2004. **12**. P. 379383.
14. Baron R., Wejrzanowski T., Milewski J., Szabłowski Ł., Szczęśniak A., Fung K.-Z. Manufacturing of γ-$LiAlO_2$ matrix for molten carbonate fuel cell by high-energy milling // Int. J.

Hydrog Energy. 2018. **43**. № 13. P. 66966700. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.085

15. Tolkacheva A.S., Porotnikova N.M., Farlenkov A.S, Il'ina E.A., Konopelko M.A. $LiAlO_2$ prepared by nitrates-free synthesis for carbon capture by MCFCs. // Refract Ind Ceram. 2021. **62**. № 4. P. 414–420. https://doi.org/10.1007/s11148-021-00618-0
16. Messing G.L., Zhang S.-C., Jayanthi G.V. Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis // J. Am. Ceram. Soc. 1993. **76**. № 11. P. 2707–2726. https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1993.TB04007.X
17. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. Stability and solubility of electrolyte matrix support material for molten carbonate fuel cells // J. Power Sources. 1999. 83. № 1-2. P. 227230. https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7
18. Yuh C., Colpetzer J., Dickson K., Farooque M., Xu G. Carbonate fuel cell materials // J. Mater. Eng. Perform. 2006. **15**. № 4. P. 457462. https://doi.org/10.1361/105994906X117305
19. Vine R.W., Schroll C.R., Reiser C.A. Molten Carbonate Fuel Cell Matrix Tape and Assembly Method, Raytheon Technologies, 1985. US Patent US4538348A.
20. Gürbüz E., Hubert S., Jordan L., Albin V., Ringuedé A., Lair V., Cassir M. // Ceram. Int. 2022. **48**. № 6. P. 74487455. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.11.142
21. Hyun S.H., Baek K.H., Hong S.-A. Preparation of fiber-reinforced g-LiAlO2 matrixes by the tapecasting method // J. Korean Ceram. Soc. 1997. **34**. P. 303–313.
22. Lee M., Lee C.-W., Ham H.-C., Han J., Yoon S.P., Lee K.B. Mechanical strength improvement of aluminum foam-reinforced matrix for molten carbonate fuel cells // Int. J. Hydrog Energy. 2017. **42**. № 25. P. 1623516243.
23. Chu Q., Wang X., Li B., Jin H., Cao X., Zhao X., Liu X. Flux synthesis and growth mechanism of $Na0.5MnO_2$ whiskers // J. Cryst. Growth. 2011. **322**. № 1. P. 103–108.
24. Furubayashi A., Kimura T. // J Ceram Soc Japan. 2011. **119**. № 1388. P. 282–284. https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.282
25. Goodilin E.A., Pomerantseva E.A., Krivetsky V.V., Itkis D.M., Hesterc J., Tretyakov Yu.D. // J. Mater. Chem. 2005. **15**. P. 1614–1620. https://doi.org/10.1039/B416512H
26. Hu L., Tang Z., Zhang Z. // Mater Lett. 2008. **62**. P. 2039–2042. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.11.013
27. Joshi U.A., Chung S.H., Lee J.S. // Chem. Commun. 2005. P. 4471–4473. https://doi.org/10.1039/B508168H
28. Nayak M., Kutty T.R.N., Jayaraman V., Periaswamy G. // J. Mater. Chem. 1997. **7**. № 10. P. 2131–2137. https://doi.org/10.1039/A702065A
29. Tang Z., Hu L., Zhang Z., Li J., Luo Sh. // Mater Lett. 2007. **61**. P. 570–573. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.05.020
30. Tang Z., Hu L., Zhang Zh. // Int. J. Mater Prod Technol. 2010. **37**. № 3/4. P. 263–270. https://doi.org/10.1504/IJMPT.2010.031425
31. Joshi U.A., Lee J.S. // Inorg. Chem. 2007. **46**. № 8. P. 3176–3184. https://doi.org/10.1021/ic062227m
32. Kim S.-D., Hyun S.-H., Lim T.H., Hong S.A. Effective fabrication method of rod-shaped γ-$LiAlO_2$ particles for molten carbonate fuel cell matrices // J. Power Sources. 2004. **137**. № 1. P. 24–29.

РАСПЛАВЫ **2024, № 3, с. 238–251**

УДК: 536.421.4

ТОЧНОЕ АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ: ПРОНИЦАЕМОСТЬ И МЕЖДЕНДРИТНОЕ РАССТОЯНИЕ

© 2024 г. Е.В. Маковеева[a], Д.В. Александров[a,*], Е.А. Титова[a], Л.В. Торопова[a], И.В. Александрова[a]

[a] Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
** e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 14.06.2023
После доработки 05.07.2023
Принята к публикации 11.07.2023

В работе построены точные аналитические решения нелинейных уравнений тепломассопереноса, описывающие квазистационарную кристаллизацию бинарных расплавов или растворов с двухфазной областью. Аналитические решения получены в параметрическом виде, где доля твердой фазы в двухфазном слое является параметром. Найдены распределения температуры и концентрации примеси в твердом, жидком и двухфазном регионах кристаллизующейся системы, скорость процесса затвердевания, а также определена пространственная координата в двухфазной области в зависимости от доли твердой фазы в ней. Выведено алгебраическое уравнение для определения доли твердой фазы на межфазной границе твердый материал – двухфазная область. Показано, что концентрация примеси в двухфазном регионе возрастает с увеличением доли твердой фазы. При этом доля твердой фазы на межфазной границе кристалл – двухфазная область и ее протяженность увеличиваются с возрастанием температурного градиента в твердом материале и скорости процесса направленной кристаллизации. Также показано, что доля твердой фазы в двухфазном слое уменьшается с увеличением пространственной координаты, направленной от твердой фазы к жидкости. На основе аналитических решений уравнений двухфазной области найдены ее проницаемость и характерное междендритное расстояние. Выявлено, что относительная проницаемость в двухфазном слое возрастает от некоторого известного значения на границе с твердым материалом до единицы на границе с жидкостью. Показано, что междендритное расстояние в двухфазной области уменьшается с увеличением градиента температуры в твердой фазе, когда увеличивается скорость кристаллизации. При этом увеличение примеси в расплаве приводит к уменьшению междендритного расстояния в двухфазном регионе.

Ключевые слова: квазиравновесная двухфазная область, кристаллизация, доля твердой фазы, критерий отбора, проницаемость, междендритное расстояние.

DOI: 10.31857/S0235010624030027

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что процессы кристаллизации играют важную роль в металлургии и во многих случаях полностью определяют различные свойства твердых материалов, полученных с помощью затвердевания [1–8]. Часто плоская граница раздела твердое тело — жидкость нарушается из-за эффекта конституционного (концентрационного) переохлаждения, возникающего при определенных обстоятельствах перед фронтом кристаллизации [9, 10].

Другими словами, некоторые участки границы раздела твердое тело — жидкость растут в более благоприятных условиях, чем другие. Развитие этой морфологической неустойчивости приводит к образованию двухфазной области между твердой и жидкой фазами. Такая область обычно заполнена растущими кристаллами и дендритными структурами, характеризующимися междендритным расстоянием. Это характерное расстояние между двумя соседними вершинами дендритов в направлении затвердевания является очень важным микроструктурным параметром, описывающим основные аспекты транспортных явлений в двухфазных слоях во время фазового перехода, а также механические свойства твердых материалов.

Междендритное расстояние отвечает за 1) влияние процесса кристаллизации на микроструктуру и 2) влияние микроструктуры на свойства твердой фазы. Первичные расстояния между дендритами непосредственно влияют на конвекцию в двухфазном слое и определяют появление дефектов зерен, эффектов сегрегации и пористости в микроструктуре затвердевших материалов.

В нашем исследовании найдено распределение твердой фазы в двухфазном слое на основе уравнений квазиравновесного процесса затвердевания. Далее использовано предположение, что дендриты имеют осесимметричную форму, описываемую соотношением, связывающим междендритное расстояние, радиус вершины дендрита и долю твердой фазы в двухфазном слое (это соотношение выведено в работе [11]). Более того, радиус вершины дендрита и его скорость роста связаны критерием отбора устойчивой моды кристаллизации, найденным для произвольных чисел Пекле в статьях [12–14].

Таким образом, на основе этих теорий далее найдено первичное междендритное расстояние в двухфазном слое как функция температурного градиента в твердой фазе, который управляет теплоотводом и, соответственно, скоростью кристаллизации. Точное аналитическое решение задачи для доли твердой фазы в двухфазном слое также позволяет рассчитать его проницаемость.

МОДЕЛЬ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Рассмотрим направленный процесс кристаллизации бинарного расплава или раствора с квазиравновесной областью двухфазного состояния вещества (когда скрытая теплота затвердевания и концентрационное переохлаждение компенсируют друг друга).

Будем считать, что в процессе установились скорость кристаллизации u_s и толщина двухфазного слоя δ, а также фиксированы градиенты температуры g_s в твердой фазе и g_l в жидкой фазе. Области $\xi < u_s\tau$ и $\xi > u_s\tau + \delta$ соответственно заполнены твердой и жидкой фазами, а двухфазный слой располагается между границами фазового превращения $\xi = u_s\tau$ и $\xi = u_s\tau + \delta$ (рис. 1).

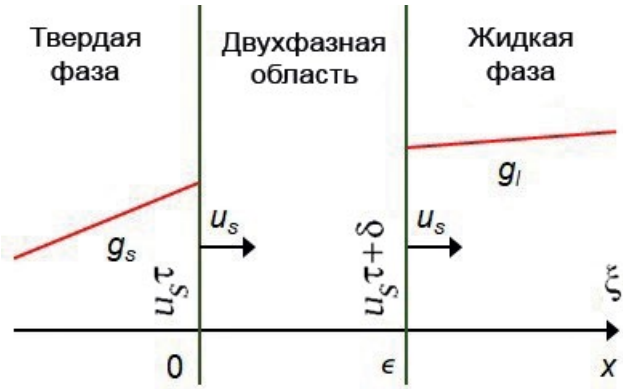


Рис. 1. Схема процесса направленной кристаллизации с областью фазового превращения, которая движется вдоль пространственной оси ξ с постоянной скоростью u_s.

Здесь ξ – пространственная координата, а τ – время. Модель квазиравновесного двухфазного слоя включает в себя уравнения тепло- и массопереноса для температуры θ_m, концентрации растворенного вещества σ_m и объемной доли ϕ твердой фазы в двухфазном регионе при $u_s\tau < \xi < u_s\tau + \delta$ [15–18]:

$$\frac{\partial}{\partial\xi}\left(k_m(\phi)\frac{\partial\theta_m}{\partial\xi}\right) + L_V\frac{\partial\phi}{\partial\tau} = 0, \tag{1}$$

$$\frac{\partial}{\partial\tau}\left((1-\phi)\sigma_m\right) = \frac{\partial}{\partial\xi}\left(D_m(\phi)\frac{\partial\sigma_m}{\partial\xi}\right) - k_e\sigma_m\frac{\partial\phi}{\partial\tau}, \tag{2}$$

$$\theta_m = \theta_0 - m_e\sigma_m, \tag{3}$$

где L_V – скрытая теплота кристаллизации, k_e – равновесный коэффициент распределения примеси, θ_0 – температура кристаллизации чистого расплава, m_e – равновесный наклон линии ликвидус.

Эффективные коэффициенты тепло- и массопереноса могут быть записаны как линейные функции от доли твердой фазы ϕ в виде: $k_m(\phi) = k_l(1-\phi) + k_s\phi$, $D_m(\phi) = D_l(1-\phi)$, где k_l и k_s – коэффициенты теплопроводности в жидкости и твердом теле, а D_l – коэффициент диффузии в жидкости. Далее при получении аналитических формул эти коэффициенты будут рассматриваться как произвольные функции доли твердой фазы ϕ.

Уравнения тепло- и массопереноса в твердой ($\xi < u_s\tau$) и жидкой ($\xi > u_s\tau + \delta$) фазах можно записать как:

$$\frac{\partial\theta_s}{\partial\xi} = g_s,\ \xi < u_s\tau;\frac{\partial\theta_l}{\partial\xi} = g_l,\ \xi > u_s\tau + \delta, \tag{4}$$

$$\frac{\partial\sigma_l}{\partial\tau} = D_l\frac{\partial^2\sigma_l}{\partial\xi^2},\xi > u_s\tau + \delta, \tag{5}$$

где θ_s и θ_l – температуры в твердой и жидкой фазах, σ_l – концентрация примеси в жидкости, а g_s и g_l – фиксированные градиенты температуры в твердой и жидкой фазах.

На границах фазового перехода $\xi = u_s\tau$ и $\xi = u_s\tau + \delta$ имеют место следующие граничные условия:

$$k_s g_s - k_m \frac{\partial\theta_m}{\partial\xi} = L_V(1-\phi_*)u_s,\ (1-k_e)(1-\phi_*)\sigma_m u_s + D_m \frac{\partial\sigma_m}{\partial\xi} = 0, \tag{6}$$

$\xi = u_s\tau,$

$$k_m \frac{\partial\theta_m}{\partial\xi} = k_l g_l, \phi = 0, \sigma_m = \sigma_l,$$

$$D_m \frac{\partial\sigma_m}{\partial\xi} = D_l \frac{\partial\sigma_l}{\partial\xi}, k_m = k_l, D_m = D_l, \xi = u_s\tau + \delta, \tag{7}$$

где $\phi = \phi_*$ при $\xi = u_s\tau$.

Будем также считать, что концентрация примеси вдали от области фазового превращения известна, т.е.

$$\sigma_l \to \sigma_\infty, \xi \to \infty. \tag{8}$$

Система уравнений и граничных условий (1)–(8) является замкнутой и позволяет определить распределения температуры и концентрации примеси в двухфазной области и жидкой фазе, долю твердой фазы в двухфазной области и скорость процесса кристаллизации в поле заданных температурных градиентов (4).

АНАЛИТИЧЕСКОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ КВАЗИРАВНОВЕСНОЙ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ

В подвижной системе отсчета $\eta = \xi - u_s\tau$, которая движется с постоянной скоростью u_s, процесс кристаллизации стационарный. Интегрируя уравнение теплопроводности (1) в этой системе отсчета, получим:

$$k_m(\phi)\frac{\partial\theta_m}{\partial\eta} = L_V u_s \phi(\eta) + C_1, \tag{9}$$

где C_1 – постоянная интегрирования. Подставляя теперь выражение (9) в первое и второе условия (7), находим $C_1 = k_l g_l$. Далее подставляем $\partial\theta_m / \partial\eta = \partial\theta_m / \partial\xi$ из формулы (9) в граничное условие (6) и находим скорость кристаллизации:

$$u_s = \frac{k_s g_s - k_l g_l}{L_V}. \tag{10}$$

Отметим, что скорость (10) для направленной кристаллизации с двухфазной областью совпадает со скоростью кристаллизации для плоского фронта.

Введем безразмерные переменные и параметры следующим образом:

$$x = \frac{u_s \eta}{D_l},\ c_m = \frac{\sigma_m}{\sigma_\infty},\ c_l = \frac{\sigma_l}{\sigma_\infty},\ P = \frac{k_s m_e \sigma_\infty}{D_l L_V},\ K_0(\phi) = \frac{k_m(\phi)}{k_s},$$
$$D_0(\phi) = \frac{D_m(\phi)}{D_l}, K_1 = \frac{k_l}{k_s},\ \varepsilon = \frac{u_s \delta}{D_l},\ G_l = \frac{D_l g_l}{m_e \sigma_\infty u_s}. \tag{11}$$

Теперь, исключая температуру θ_m с помощью уравнения линии ликвидус (3) и используя выражение (9), запишем уравнения (1) и (2) с помощью выражений (11) в форме:

$$\frac{dc_m}{dx} = -\frac{\phi(x) + PG_l K_1}{PK_0(\phi)},\ \ \frac{d}{dx}\left((1-\phi)c_m + D_0(\phi)\frac{dc_m}{dx}\right) + k_e c_m \frac{d\phi}{dx} = 0, \tag{12}$$
$$0 < x < \epsilon.$$

Второе граничное условие (6) может быть переписано в виде:

$$(1-k_e)(1-\phi_*)c_m + D_0(\phi_*)\frac{dc_m}{dx} = 0, x = 0, \tag{13}$$

где $\phi_* = \phi(0)$.

Теперь, интегрируя уравнение диффузии примеси (5) в жидкой фазе и используя условие (8) на бесконечности, получаем распределение концентрации примеси в жидкости:

$$c_l(x) = 1 - C_2 \exp(-x), \tag{14}$$

где C_2 – постоянная интегрирования. Дифференцируя уравнение (3), получаем:

$$\frac{dc_l}{dx} = -G_l, x = \epsilon. \tag{15}$$

Из выражений (14) и (15) следует, что $C_2 = -G_l\ exp(\epsilon)$. Теперь граничные условия (7) дают:

$$\phi = 0,\ c_m = 1 + G_l, \frac{dc_m}{dx} = -G_l,\ x = \epsilon. \tag{16}$$

Далее, подставляя dc_m / dx из первого уравнения (12) во второе и умножая результат на dx, получаем:

$$\frac{d}{d\phi}\left((1-\phi)c_m - D_0(\phi)\frac{\phi + PG_l K_1}{PK_0(\phi)}\right) + k_e c_m = 0. \tag{17}$$

Из этого уравнения видно, что c_m является функцией только от ϕ. Интегрируя теперь выражение (17) с учетом (16), получаем концентрацию примеси в двухфазной области

$$c_m(\phi) = (1-\phi)^{k_e - 1}\left(1 + G_l + I(\phi)\right), \tag{18}$$

где

$$I(\phi) = \frac{1}{P}\int_0^{\phi}\left((z + PG_l K_1)\frac{dQ}{dz} + Q(z)\right)\frac{dz}{(1-z)^{k_e}}, Q(z) = \frac{D_0(z)}{K_0(z)}.$$

Подставляя dc_m / dx и $dc_m / d\phi$ из выражений (12) и (18) в формулу

$$\frac{d\phi}{dx} = \frac{dc_m / dx}{dc_m / d\phi} \tag{19}$$

и учитывая граничные условия (16), находим функцию $x(\phi)$:

$$x(\phi) = \varepsilon - P\int_0^{\phi}\frac{d}{dz}\left[\left(1+G_l + I(z)\right)(1-z)^{k_e-1}\right]\frac{K_0(z)}{z + PG_l K_1}dz. \tag{20}$$

Для отыскания граничной доли твердой фазы ϕ_* при $x = 0$ подставим dc_m / dx из формулы (12), а $c_m(\phi_*)$ – из (18) в условие (13). Это дает следующее уравнение для ϕ_*:

$$Q(\phi_*)(\phi_* + PG_l K_1) = P(1-k_e)(1-\phi_*)^{k_e}\left(1 + G_l + I(\phi_*)\right). \tag{21}$$

Теперь из уравнения (20) получаем безразмерную протяженность ϵ двухфазной области с учетом того, что $\phi = \phi_*$ при $x = 0$:

$$\epsilon = P\int_0^{\phi_*}\frac{d}{dz}\left[\left(1+G_l + I(z)\right)(1-z)^{k_e-1}\right]\frac{K_0(z)}{z + PG_l K_1}dz. \tag{22}$$

Точное аналитическое решение (18) для концентрации примеси в двухфазной области в зависимости от доли твердой фазы в ней показано на рис. 2.

Отметим: если двигаться вдоль координаты ξ (или x) от твердой фазы к жидкой (см. рис. 1), то доля твердой фазы в двухфазной области изменяется от ϕ_* до нуля (поэтому на рис. 2 по оси абсцисс использована убывающая шкала значений ϕ). Анализируя этот график, мы видим, что концентрация в двухфазной области убывает с ростом ξ (или x), что объясняется частичным вытеснением примеси твердой фазой в жидкость. Из этого рисунка также видно, что двухфазная область становится шире с увеличением температурного градиента g_s в твердой фазе. С его увеличением также увеличивается и граничное значение доли твердой фазы ϕ_*, определяемое как корень трансцендентного уравнения (21).

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ДВУХФАЗНОЙ ОБЛАСТИ И ХАРАКТЕРНОЕ МЕЖДЕНДРИТНОЕ РАССТОЯНИЕ В НЕЙ

Одной из основных характеристик двухфазной области является ее проницаемость $\Pi(\phi)$, зависящая от доли твердой фазы ϕ. При описании кристаллизации расплавов и растворов используются различные зависимости для $\Pi(\phi)$. В этой работе применяется простая кубическая формула:

$$\Pi(\phi) = \Pi_0 (1 - \phi)^3, \tag{23}$$

ранее использованная авторами статей [19–21]. Здесь Π_0 обозначает проницаемость при $\phi = 0$, т.е. на границе двухфазная область – жидкая фаза. Проницаемость двухфазной области определяет то, насколько она заполнена твердой фазой.

С одной стороны, бывают ситуации, когда дендритные кристаллы упакованы плотно и проницаемость мала (ϕ близко к единице). Эта ситуация характерна для многих металлических сплавов. С другой стороны, когда дендритные структуры вытесняют большое количество примеси в междендритное пространство, проницаемость может быть большой, поскольку жидкость вокруг дендритов сильно обогащена примесью и не может кристаллизоваться. Такая ситуация характерна, например, для морских льдов. Известны примеры, когда во льду наблюдают вообще не замерзшие области воды с повышенной соленостью.

Как показывает рис. 3, доля твердой фазы ϕ убывает в двухфазном регионе от границы с твердым материалом (где она равна ϕ_*) до границы с жидкостью (где она равна нулю).

При этом мы снова видим, что с ростом температурного градиента g_s, обеспечивающего сток тепла через твердую фазу, увеличивается безразмерная протяженность ϵ двухфазной области. На этом же рисунке показано, что относительная проницаемость Π / Π_0 двухфазного слоя возрастает от границы с твердой фазой (где она составляет 0.042 при $g_s = 6^\circ$C/см и 0.112 при $g_s = 4^\circ$C/см) до границы с жидкой фазой (где она составляет единицу для обоих кривых на рис. 3). Отметим, что относительная проницаемость Π / Π_0 в фиксированной точке x двухфазной области возрастает с уменьшением g_s.

Другой важной характеристикой ростовых структур (дендритов) в двухфазной области является среднее междендритное расстояние λ_1, которое можно определить так [11]:

$$\lambda_1 = \sqrt{\frac{2\pi\rho h}{A\left|\partial\phi / \partial x\right|}},\ x = 0. \tag{24}$$

Здесь $A = 1$ и 0.86 для кубической и гексагональной дендритных решеток соответственно, а $h = D_l / u_s$. Характерный радиус вершин ρ дендритных кристаллов можно определить из критерия отбора устойчивой моды дендритного роста [12–14, 22]:

$$\frac{2d_0 D_\theta}{\rho^2 u_s} = \sigma_0 \beta^{7/4} \left[\frac{1}{\left(1 + a_1 \sqrt{\beta} P_g\right)^2} + \frac{1}{\left(1 + a_2 \sqrt{\beta} P_g D_\theta / D_l\right)^2} \frac{2 m_e \sigma_i (1 - k_e) k_l}{L_V D_l} \right]. \tag{25}$$

Здесь d_0 – капиллярная константа, D_θ – коэффициент температуропроводности в жидкой фазе, σ_i – концентрация примеси на межфазной поверхности дендрита, β – параметр анизотропии, $P_g = \rho u_s / (2D_\theta)$ – ростовое число Пекле, $a_2 = \sqrt{2} a_1 \approx 0.505\sqrt{\sigma_0}$. Отметим, что константа отбора σ_0 может быть определена либо из эксперимента, либо из фазово-полевого моделирования [23].

Подставляя $d\phi / dx$ при $x = 0$ из выражения (19), а ρ – из (25) в (24), находим зависимость междендритного расстояния λ_1 от температурного градиента

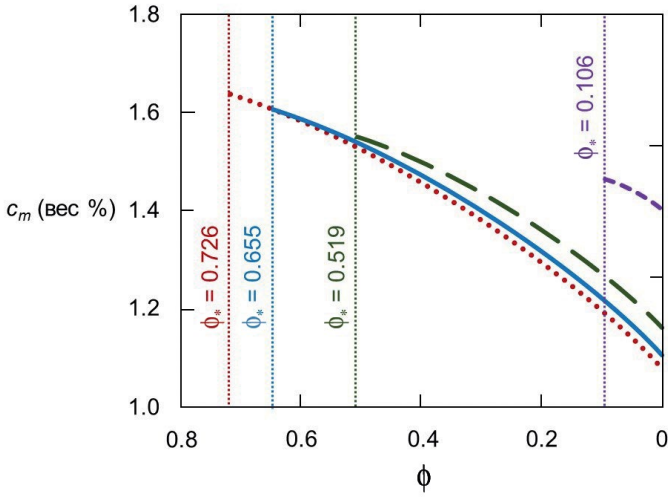


Рис. 2. Концентрация примеси c_m в двухфазной области как функция доли твердой фазы ϕ в соответствии с формулой (18) при различных значениях температурного градиента g_s (°C/см) в твердой фазе, где $g_s = 8$ (точечная линия); $g_s = 6$ (сплошная линия), $g_s = 4$ (длинная штриховая линия) и $g_s = 2$ (короткая штриховая линия). Граничные значения ϕ_* получены в соответствии с выражением (21). Расчетные параметры железо-никелевого расплава следующие [18]: $k_e = 0.68$, $L_V = 3\,787$ кал/см^3, $D_l = 5 \cdot 10^{-5}$см^2/с, k_l=0.1 кал/(с · см°C), $k_s = 0.177$ кал/(с · см°C), m_e=2.65 °C/ вес.%, $\sigma_\infty = 0.7$ вес.%, $g_l = 1$ °C/ см.

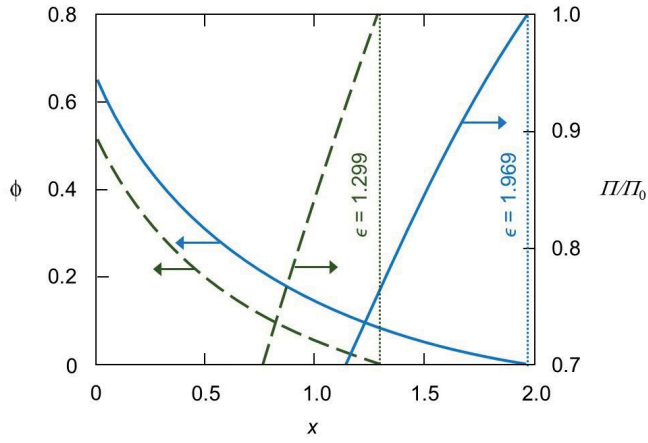


Рис. 3. Зависимость доли твердой фазы ϕ в двухфазной области и ее относительной проницаемости Π / Π_0 от безразмерной пространственной координаты x при различных значениях температурного градиента в твердой фазе: $g_s = 6$ (сплошная линия) и $g_s = 4$ °C/ см (штриховая линия). Значения безразмерной протяженности ϵ двухфазной области рассчитывается по формуле (22), а относительная проницаемость Π / Π_0 – по формулам (20) и (23). Значения расчетных параметров железо-никелевого расплава соответствуют рис. 2.

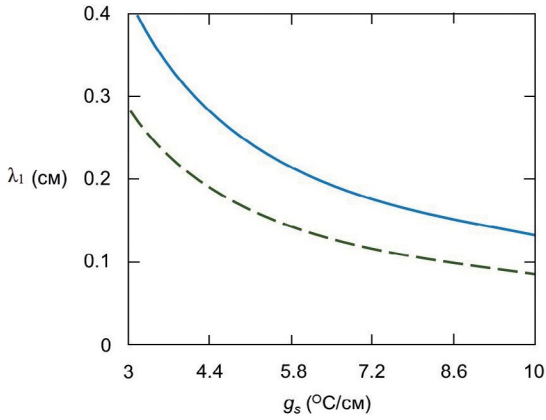


Рис. 4. Характерное междендритное расстояние λ_1 в двухфазной области в зависимости от градиента температуры g_s в твердой фазе при различных значениях концентрации примеси в жидкой фазе на бесконечности: $\sigma_\infty = 0.5$ (сплошная линия) и 0.7 *вес.%* (штриховая линия). Расчетные параметры железо-никелевого расплава соответствуют рис. 2, а также использованы дополнительные параметры [22]: $d_0 = 7.8 \cdot 10^{-8}$ см, $\sigma_0 = 10$, $\beta = 0.15$, $D_\theta = 0.398$ см^2/с, $\sigma_i = \sigma_\infty c_m(\phi_*)$.

g_s. На рис. 4 показано, что λ_1 уменьшается с увеличением градиента температуры g_s, когда увеличивается скорость кристаллизации u_s.

Такое поведение согласуется с известными экспериментальными данными [24, 25]. Из этого рисунка также видно, что чем больше в расплаве примеси (больше σ_∞), тем меньше междендритное расстояние λ_1. Это легко понять, анализируя выражения (24) и (25).

Действительно, при увеличении $\sigma_\infty \sim \sigma_i$ уменьшается ρ (критерий отбора (25)), а значит, уменьшается и λ_1 (формула (24)). Развитая теория может быть использована для определения междендритного расстояния и в геофизических процессах. Например, данный подход может быть использован для описания эволюции двухфазного слоя в морских льдах [26, 27] и на внутренней границе ядра Земли [28, 29].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе развита теория направленной кристаллизации бинарных расплавов с квазиравновесной двухфазной областью. Построено точное аналитическое решение нелинейных уравнений тепло- и массопереноса в параметрическом виде (параметром является доля твердой фазы в двухфазной области). Определены распределения концентрации примеси и температуры (распределение температуры получается из уравнения линии ликвидус при известном распределении концентрации примеси), доли твердой фазы в двухфазной области, найдена скорость кристаллизации и протяженность в зависимости от теплофизических и операционных параметров.

С помощью найденной доли твердой фазы в двухфазном слое определена его относительная проницаемость, которая возрастает от некоторого значения на границе с твердым материалом до единицы на границе с жидкостью. Найденное решение задачи и теория отбора устойчивой моды дендритного роста позволили найти характерное междендритное расстояние в двухфазной области. Оно уменьшается с ростом температурного градиента в твердой фазе, т.е. с ростом скорости кристаллизации.

Построенная аналитическая теория направленной кристаллизации может быть расширена на другие условия процесса. Так, при затвердевании расплавов или замерзании растворов от охлаждаемой границы могут реализоваться автомодельный или сильно нестационарный процессы, характеризующиеся зависящими от времени законами движения границ двухфазной области [30–35]. При таких условиях кристаллизации различные характеристики процесса (например, проницаемость двухфазной области и характерное междендритное расстояние в ней) будут зависеть от времени.

Другим ярким примером нестационарного замерзания является кристаллизация морской воды при флуктуациях атмосферной температуры, которые кардинальным образом изменяют условия процесса [36–38]. Такие исследования составляют предмет дальнейшей работы в данном научном направлении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-19-00279).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flemings M. Solidification Processing. New York: McGraw Hill, 1974.
2. Mullin J.W. Crystallization. London: Butterworths, 1972.
3. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Ivanov A.A. // Math. Meth. Appl. Sci. 2021. **44**. № 16. P. 12244–12251. https://doi.org/10.1002/mma.6970
4. Barlow D.A., La Voie-Ingram E., Bayat J. // J. Cryst. Growth. 2022. **578**. 126417. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126417
5. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // Russ. Metall. (Metally). 2018. **8**. P. 707–715. https://doi.org/10.1134/S0036029518080128
6. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V. // Int. J. Heat Mass Trans. 2019. **128**. P. 46–53. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.119
7. Makoveeva E. V., Alexandrov D. V. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2020. **229**. P. 2923–2935. https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-000113-3
8. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. et al. Crystals. 2022. **12**. 949. https://doi.org/10.3390/cryst12070949
9. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Macrokinetics of Crystallization. New York: Begell House, 2001.
10. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., Aseev D.L., Bulitcheva S.V. // Acta Physica Polonica A. 2009. **115**. № 4. P. 791–794. https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.115.791
11. Deguen R., Alboussière T., Brito D. // Phys. Earth Planet. Int. 2007. **164**. № 1–2. P. 36–49. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2007.05.003
12. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phys. Rev. E. 2013. **87**. № 6. P. 062403. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.062403
13. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200325. https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0325

14. Alexandrov D.V., Osipov S.I., Galenko P.K., Toropova L.V. // Crystals. 2022. **12**. P. 1288. https://doi.org/10.3390/cryst12091288
15. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. // Q. J. Appl. Math. 1983. **36**. № 4. P. 505–540. https://doi.org/10.1093/qjmam/36.4.505
16. Worster M.G. // J. Fluid Mech. 1986. **167**. P. 481–501. https://doi.org/10.1017/S0022112086002938
17. 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
18. Alexandrov D.V. // Acta Mater. 2001. **49**. № 5. P. 759–764. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00388-8
19. Worster M.G. // J. Fluid Mech. 1992. **237**. P. 649–669. https://doi.org/10.1017/S0022112092003562
20. Schulze T.P., Worster M.G. // J. Fluid Mech. 1998. **356**. P. 199–220. https://doi.org/10.1017/S0022112097007878
21. Notz D., Worster M.G. // Ann. Glaciol. 2006. **44**. P. 123–128. https://doi.org/10.3189/172756406781811196
22. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phys.-Usp. 2014. **57**. № 8. P. 771–786. https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201408b.0833
23. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. // Phys. Rev. E. 2001. **63**. № 6. P. 061601. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.061601
24. Trivedi R. // Metall. Mater. Trans. A. 1984. **15**. P. 977–982. https://doi.org/10.1007/BF02644689
25. Weiguo Z., Lin L., Taiwen H. et al. // China Foundry. 2009. **6**. № 4. P. 300–304. https://www.oalib.com/paper/2970182
26. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Dokl. Earth Sci. 2006. **411**. P. 1407–1411. https://doi.org/10.1134/S1028334X06090169
27. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // Int. J. Heat Mass Trans. 2008. 51. № 21–22. P. 5204–5208.https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.061
28. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Phys. Earth Planet. Int. 2011. 189. № 3-4. P. 134–141. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.004
29. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Appl. Math. Modelling. 2013. **37**. № 22. P. 9368–9378. https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.04.032
30. Huppert H.E., Worster M.G. // Nature. 1985. **314**. P. 703–707. https://doi.org/10.1038/314703a0
31. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989.
32. Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. // Ann. Glaciol. 2006. **44**. P. 118–122. https://doi.org/10.3189/172756406781811213
33. Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P. // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. **55**. № 4. P. 1189–1196.https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.09.048
34. Huppert H.E. // J. Fluid Mech. 1990. **212**. P. 209–240. https://doi.org/10.1017/S0022112090001938
35. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // Dokl. Earth Sci. 2008. **419**. P. 359–362. https://doi.org/10.1134/S1028334X08020384
36. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. // Pure Appl. Geophys. 2013. **170**. P. 2273–2282. https://doi.org/10.1007/s00024-013-0664-z
37. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. № 2113. P. 20170216 https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0216
38. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // Eur. Phys. J.: Special Topics. 2023. **232**. P. 1153–1163. https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-023-00826-4

EXACT ANALYTICAL SOLUTION OF THE EQUATIONS FOR A QUASIEQUILIBRIUM TWO-PHASE DOMAIN: PERMEABILITY AND INTERDENDRITIC SPACING

E.V. Makoveeva[1], D.V. Alexandrov[1], E.A. Titova[1], L.V. Toropova[1], I.V. Alexandrova[1]

[1] *Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia*

This study is concerned with the theoretical description of a quasi-stationary process of directional crystallization of binary melts and solutions in the presence of a quasi-equilibrium two-phase region. The quasi-equilibrium process is ensured by the fact that the system supercooling is almost completely compensated by heat released during the phase transformation. Quasi-stationarity of the process determining constancy of the crystallization rate is ensured by given temperature gradients in the solid and liquid phases. The system of heat and mass transfer equations and boundary conditions to them under these assumptions is dependent on a single spatial variable in the reference frame moving with the crystallization rate relative to a laboratory coordinate system. Exact analytical solutions to the formulated problem in parametric form are obtained. The parameter of the solution is the solid phase fraction in a two-phase region. The distributions of temperature and impurity concentration in the solid, liquid and two-phase regions of the crystallizing system, the rate of solidification, and the spatial coordinate in the two-phase region depending on the solid phase fraction in it are found. An algebraic equation for the solid phase fraction at the interface between the solid material and the two-phase region is derived. Exact analytical solutions show that the impurity concentration in the two-phase layer increases as the solid phase fraction increases. Moreover, the solid phase fraction at the interface solid phase — two phase region and its thickness increase as the temperature gradient in the solid phase and the solidification rate increase. The developed theory allows us to determine analytically the permeability of the two-phase region and a characteristic interdendritic spacing in it. Analytical solutions show that the relative permeability in the two-phase region increases from a certain value at the interface with the solid phase to unity at the interface with the liquid phase. The selection theory of stable dendritic growth allows us to determine analytically a characteristic interdendritic distance in the two-phase layer that decreases as the temperature gradient in the solid phase increases. An increase of impurity in the molten phase gives a decrease in the interdendritic spacing within a two-phase region.

Keywords: quasi-equilibrium two-phase region, crystallization, solid phase fraction, selection criterion, permeability, interdendritic spacing

REFERENCES

1. Flemings M. Solidification Processing. New York: McGraw Hill, 1974.
2. Mullin J.W. Crystallization. London: Butterworths, 1972.
3. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Ivanov A.A. // Math. Meth. Appl. Sci. 2021. **44**. № 16. P. 12244–12251. https://doi.org/10.1002/mma.6970
4. Barlow D.A., La Voie-Ingram E., Bayat J. // J. Cryst. Growth. 2022. **578**. 126417. https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2021.126417
5. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. // Russ. Metall. (Metally). 2018. **8**. P. 707–715. https://doi.org/10.1134/S0036029518080128

6. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G., Alexandrova I.V. // Int. J. Heat Mass Trans. 2019. **128**. P. 46–53. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2018.08.119
7. Makoveeva E. V., Alexandrov D. V. // Eur. Phys. J. Spec. Top. 2020. **229**. P. 2923–2935. https://doi.org/10.1140/epjst/e2020-000113-3
8. Alexandrov D.V., Ivanov A.A., Nizovtseva I.G. et al. Crystals. 2022. **12**. 949. https://doi.org/10.3390/cryst12070949
9. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Macrokinetics of Crystallization. New York: Begell House, 2001.
10. Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., Aseev D.L., Bulitcheva S.V. // Acta Physica Polonica A. 2009. **115**. № 4. P. 791–794.https://doi.org/10.12693/APHYSPOLA.115.791
11. Deguen R., Alboussière T., Brito D. // Phys. Earth Planet. Int. 2007. **164**. № 1–2. P. 36–49.https://doi.org/10.1016/j.pepi.2007.05.003
12. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phys. Rev. E. 2013. **87**. № 6. P. 062403. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.87.062403
13. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2021. **379**. № 2205. P. 20200325. https://doi.org/10.1098/rsta.2020.0325
14. Alexandrov D.V., Osipov S.I., Galenko P.K., Toropova L.V. // Crystals. 2022. **12**. P. 1288. https://doi.org/10.3390/cryst12091288
15. Hills R.N., Loper D.E., Roberts P.H. // Q. J. Appl. Maths. 1983. **36**. № 4. P. 505–540. https://doi.org/10.1093/qjmam/36.4.505
16. Worster M.G. // J. Fluid Mech. 1986. **167**. P. 481–501. https://doi.org/10.1017/S0022112086002938
17. 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
18. Alexandrov D.V. // Acta Mater. 2001. **49**. № 5. P. 759–764. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00388-8
19. Worster M.G. // J. Fluid Mech. 1992. **237**. P. 649–669. https://doi.org/10.1017/S0022112092003562
20. Schulze T.P., Worster M.G. // J. Fluid Mech. 1998. **356**. P. 199–220. https://doi.org/10.1017/S0022112097007878
21. Notz D., Worster M.G. // Ann. Glaciol. 2006. **44**. P. 123–128. https://doi.org/10.3189/172756406781811196
22. Alexandrov D.V., Galenko P.K. // Phys.-Usp. 2014. **57**. № 8. P. 771–786. https://doi.org/10.3367/UFNe.0184.201408b.0833
23. Tong X., Beckermann C., Karma A., Li Q. // Phys. Rev. E. 2001. **63**. № 6. P. 061601. https://doi.org/10.1103/PhysRevE.63.061601
24. Trivedi R. // Metall. Mater. Trans. A. 1984. **15**. P. 977–982. https://doi.org/10.1007/BF02644689
25. Weiguo Z., Lin L., Taiwen H. et al. // China Foundry. 2009. **6**. № 4. P. 300–304. https://www.oalib.com/paper/2970182
26. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Dokl. Earth Sci. 2006. **411**. P. 1407–1411. https://doi.org/10.1134/S1028334X06090169
27. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // Int. J. Heat Mass Trans. 2008. 51. № 21–22. P. 5204–5208. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2007.11.061
28. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Phys. Earth Planet. Int. 2011. 189. № 3-4. P. 134–141. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.08.004
29. Alexandrov D.V., Malygin A.P. // Appl. Math. Modelling. 2013. **37**. № 22. P. 9368–9378. https://doi.org/10.1016/j.apm.2013.04.032
30. Huppert H.E., Worster M.G. // Nature. 1985. **314**. P. 703–707. https://doi.org/10.1038/314703a0
31. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification. Aedermannsdorf: Trans Tech Publications, 1989.
32. Alexandrov D.V., Malygin A.P., Alexandrova I.V. // Ann. Glaciol. 2006. **44**. P. 118–122. https://doi.org/10.3189/172756406781811213

33. Alexandrov D.V., Netreba A.V., Malygin A.P. // Int. J. Heat Mass Trans. 2012. **55**. № 4. P. 1189–1196. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.09.048
34. Huppert H.E. // J. Fluid Mech. 1990. **212**. P. 209–240. https://doi.org/10.1017/S0022112090001938
35. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. // Dokl. Earth Sci. 2008. **419**. P. 359–362. https://doi.org/10.1134/S1028334X08020384
36. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Malygin A.P., Ryashko L.B. // Pure Appl. Geophys. 2013. **170**. P. 2273–2282. https://doi.org/10.1007/s00024-013-0664-z
37. Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. 376. № 2113. P. 20170216. https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0216
38. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V., Bashkirtseva I.A., Ryashko L.B. // Eur. Phys. J.: Special Topics. 2023. **232**. 1153–1163 https://doi.org/10.1140/epjs/s11734-023-00826-4

УДК: 544.653.2

АНОДНЫЙ ПРОЦЕСС НА ЗОЛОТЕ В РАСПЛАВЕ $KF–ALF_3–AL_2O_3$

© 2024 г. А.Ю. Николаев[a,b], А.В. Суздальцев[a, b, *], Ю.П. Зайков[a, b]

[a] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

[b] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

** e-mail: suzdaltsev_av@ihte.ru*

Поступила в редакцию 15.10.2023
После доработки 03.11.2023
Принята к публикации 17.11.2023

В условиях экономии ресурсов и снижения углеродного следа разработка выделяющих кислород анодов для технологий производства важных металлов и сплавов электролизом расплавленных солей представляется актуальной задачей. Для определения степени инертности того или иного анодного материала требуются данные о кинетике и механизме анодного процесса на материале, не подверженном окислению. В связи с этим в данной работе методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследован анодный процесс на золоте в легкоплавком расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$ для электролитического производства алюминия. Определено влияние температуры (715 и 775°C) расплава, содержания в нем Al_2O_3 (от 0.1 до насыщения), а также скорости поляризации (0.05–1 В/с) на кинетику и некоторые особенности механизма исследуемого процесса. Сделано предположение, что выделение кислорода на золоте без растворения подложки имеет место в области перенапряжений от 0 до 0.8 В. При этом показано, что процесс включает стадии электрохимической адсорбции и десорбции промежуточного продукта, из которых первая лимитируется диффузией электроактивных анионов к аноду.

Ключевые слова: электролиз алюминия, инертный анод, золото, вольтамперометрия, хроноамперометрия, деполяризация

DOI: 10.31857/S0235010624030037

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на высокие энергозатраты и объемы отходов, производство электролитического алюминия по-прежнему востребовано, поскольку на фоне снижения спроса на чистый алюминий высокими темпами растет спрос на алюминиевые сплавы и композиционные материалы [1–4].

Одним из путей повышения эффективности алюминиевого производства является снижение температуры электролита и использование выделяющих кислород анодов [5, 6]. Возможность их использования при электролитическом производстве алюминия изучается с 1930-х гг. [7], и сегодня эта задача

выходит далеко за рамки получения алюминия [8, 9]. Применение таких анодов позволяет не только сократить расход углерода и объемы выбросов парниковых газов в атмосферу, но и обеспечить возможность получения чистых металлов и сплавов при электролизе.

Очевидным фактом является то, что все предлагаемые материалы выделяющих кислород анодов нельзя назвать полностью инертными ввиду относительно высокой растворимости оксидов в расплавах для получения алюминия. Можно отметить следующие пути развития исследований, связанных с применением выделяющих кислород анодов при электролитическом получении металлов и сплавов:

— продолжение оптимизации состава и условий синтеза анодов;

— использование анодов для получения экономно-легированных сплавов алюминия (с компонентами из анода) [10, 11];

— использование анодов в электролизерах с разделением анодного и катодного пространства или изменении взаимного размещения электродов [12, 13];

— изучение возможности использованием анодов с покрытиями на основе благородных металлов.

Независимо от направления важными с практической и фундаментальной точек зрения представляются данные о кинетике и механизме анодного процесса на материалах, максимально близких к инертным, при электрохимическом окислении ионов кислорода на них.

Ранее нами была изучена кинетика и механизм анодного процесса на платине в легкоплавких расплавах на основе системы $KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3$ при температуре 750–780°C [14–16]. Вслед за исследованиями в расплавах $NaF–AlF_3–Al_2O_3$ [17] было отмечено, что анодный процесс на платине сопровождается окислением платины.

Для сравнительного анализа в настоящей работе методами вольтамперометрии изучен анодный процесс на золоте в расплавах $KF–AlF_3–Al_2O_3$. Полученные данные необходимы для расширения фундаментальных представлений об окислении содержащих кислород ионов при получении алюминия и развитии разработок в области выделяющих кислород анодов и низкотемпературного электролиза алюминия.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Измерения проводили в расплавах на основе $KF–AlF_3$, для приготовления которых использовали химически чистые реагенты $KF·HF$, AlF_3, NH_4F (ОАО «Вектон», Россия) и Al_2O_3 (ОК «Русал», Россия). Для очистки AlF_3 от оксидных примесей его смешивали с NH_4F и постепенно нагревали до 450°C в тигле из стеклоуглерода по ранее описанной методике [18].

Очищенный AlF_3 смешивали с $KF·HF$ в необходимой пропорции и постепенно нагревали до плавления в стеклоуглеродном тигле. После плавления смеси расплав подвергался предварительному электролизу для удаления остаточных примесей (HF, H_2O, оксидов и др.). Во время предварительного электролиза в качестве катода использовали стержень из спектрально чистого углерода, а в качестве противоэлектрода — тигель из стеклоуглерода. Концентрация Al_2O_3

в приготовленных расплавах составляла 0.1 мас. %, по данным анализатора кислорода (LECO Corp, США).

Эксперименты проводили в трехэлектродной графитовой ячейке. Расплав помещали в тигель из плотного графита, который служил противоэлектродом. В качестве рабочего электрода и подложки кислородного электрода сравнения выступала проволока из золота (диаметр 2 мм, погружение 10 мм, чистота 99.995%).

Ячейку размещали в охранном алундовом контейнере и устанавливали в печи сопротивления с SiC-нагревателями, после чего нагревали до рабочей температуры. Температуру расплава устанавливали, измеряли и поддерживали в пределах ±1 °С с помощью термопары *S*-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Электрохимические измерения проводили методами циклической вольтамперометрии и квадратно-волновой вольтамперометрии с использованием потенциостата-гальваностата AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (MetrOhm, Нидерланды). Для определения сопротивления и компенсации омического падения напряжения в измерительной цепи перед проведением измерений использовали процедуру I–Interrupt.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Термодинамическая оценка. На рис. 1 приведена термодинамическая оценка потенциалов окисления платины и золота (относительно потенциала кислородного электрода) по реакциям (1)–(5) [19].

Оксиды золота и платины термически неустойчивы при температурах выше 350 и 550 °С соответственно. Однако это не мешает окисляться данным материалам электрохимически, как было отмечено ранее [16, 17]. Согласно приведенным данным, платина может окисляться уже при перенапряжении около 0.10–0.15 В, в то время как золото — при перенапряжении выше 0.9 В. Следовательно, золото представляется более подходящим материалом для получения данных о кинетике анодного процесса на выделяющем кислород аноде во фторидно-оксидных расплавах в сравнении с платиной:

$$Pt + 1/2O_2(г) = PtO, \quad (1)$$

$$Pt + O_2(г) = PtO_2, \quad (2)$$

$$Pt + O_2(г) = PtO_2(г), \quad (3)$$

$$4Au + 3O_2(г) = 2Au_2O_3, \quad (4)$$

$$Pt + 1/2O_2(г) = PtO(г), \quad (5)$$

$$2F^- = F_2(г). \quad (6)$$

Циклическая вольтамперометрия. На рис. 2 для широкой области перенапряжений приведены вольтамперные зависимости, полученные на золоте в расплаве $KF–AlF_3$ с 1.3 мас. % Al_2O_3 при температуре 715 °С и скорости развертки потенциала 1 В/с.

Относительно высокая скорость развертки выбрана с целью предотвращения значительного растворения золота. Из вольтамперных зависимостей видно, что анодный процесс начинается при перенапряжении положительнее 0 В. В области

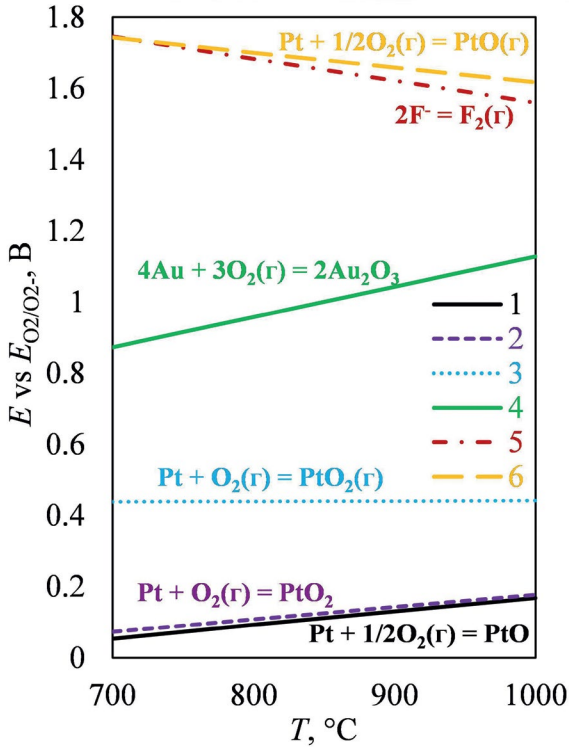


Рис. 1. Потенциалы реакций окисления платины и золота.

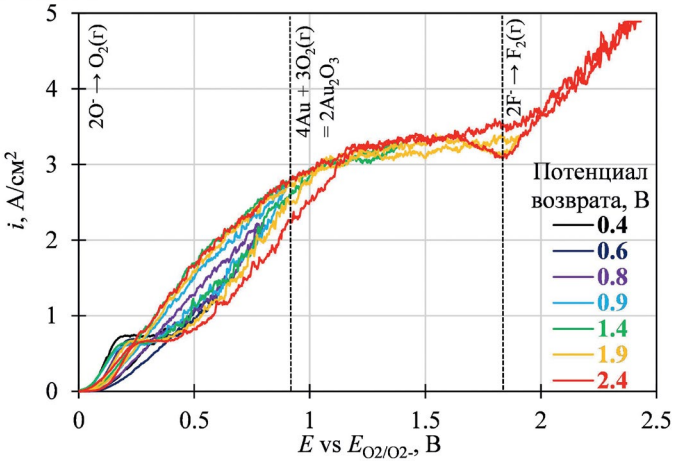


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на золоте в расплаве KF–AlF_3 с 1.3 мас.% Al_2O_3 при 715°C и разных потенциалах возврата. Скорость развертки потенциала –1 В/с.

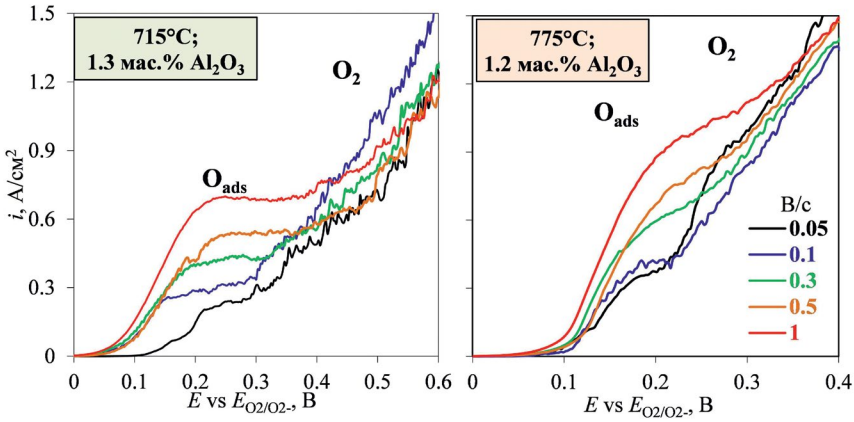


Рис. 3. Начальные участки вольтамперограмм, полученных на золоте в расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$ при температуре 715 и 775 °С и разных скоростях развертки потенциала.

перенапряжений от 0.2 до 0.4 В формируется площадка тока при значении около 0.6–0.7 А/см^2, после чего наблюдается рост анодного тока с характерными колебаниями для процесса, сопровождающимся газовыделением. При перенапряжении около 1 В наблюдается тенденция выхода тока на предельное значение, а положительнее 1.8 В — вновь рост анодного тока.

В первом приближении зафиксированные наблюдения можно связать с процессами выделения кислорода, растворения золота на фоне выделения кислорода и растворения золота на фоне термодинамически возможного выделения фтора.

Исследуемый процесс при перенапряжениях до 1.0 В был изучен более детально при варьировании скорости развертки потенциала и концентрации Al_2O_3 в расплавах $KF–AlF_3$ при температуре 715 и 775°С. Из рис. 3 можно увидеть влияние скорости развертки потенциала на кинетику анодного процесса на золоте в расплавах $KF–AlF_3–Al_2O_3$.

Для обеих температур в области перенапряжений от 0.15 до 0.25 В на вольтамперограммах фиксируется площадка тока, величина которой повышается с увеличением скорости развертки потенциала и температуры. Более того, повышение температуры расплава с 715 до 775°С приводит к логичному повышению анодных токов и снижению анодного перенапряжения исследуемого процесса. При дальнейшем смещении потенциала анода в положительную область начинается рост анодного тока с характерными колебаниями.

Наблюдаемые процессы можно связать протеканием анодного процесса в две электрохимические стадии — разряда содержащих кислород анионов с образованием на поверхности золота адсорбированных атомов кислорода и последующим образованием молекул кислорода.

На рис. 4 приведены начальные участки вольтамперограмм, иллюстрирующие влияние содержания Al_2O_3 в расплаве $KF–AlF_3$ с температурой 715 и 775°С на кинетику анодного процесса на золоте.

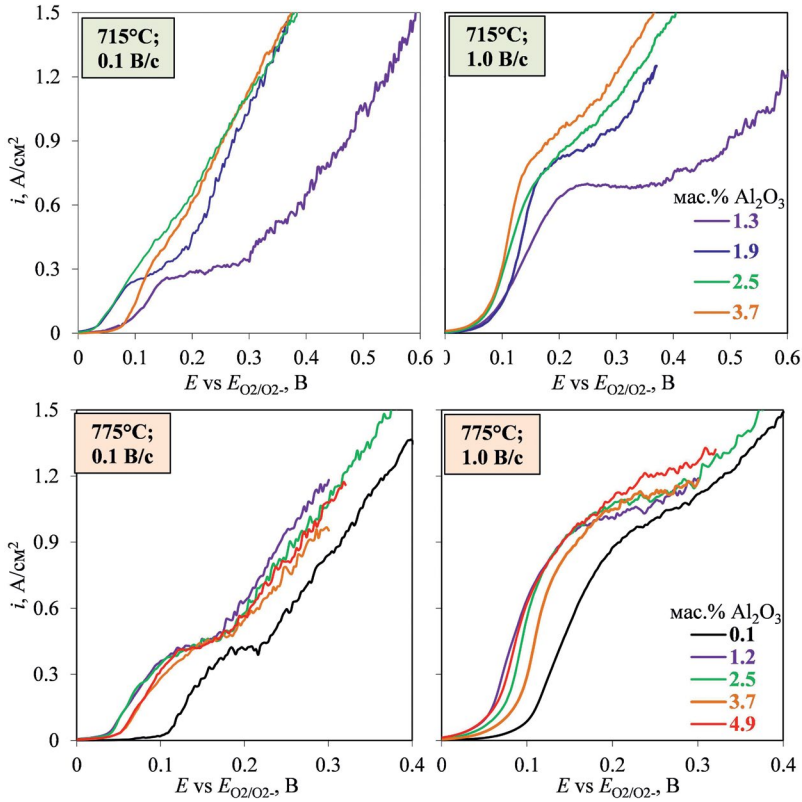


Рис. 4. Начальные участки вольтамперограмм, полученных на золоте в расплаве $KF–AlF_3$ с разным содержанием Al_2O_3 при 715 и 775 °С и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с.

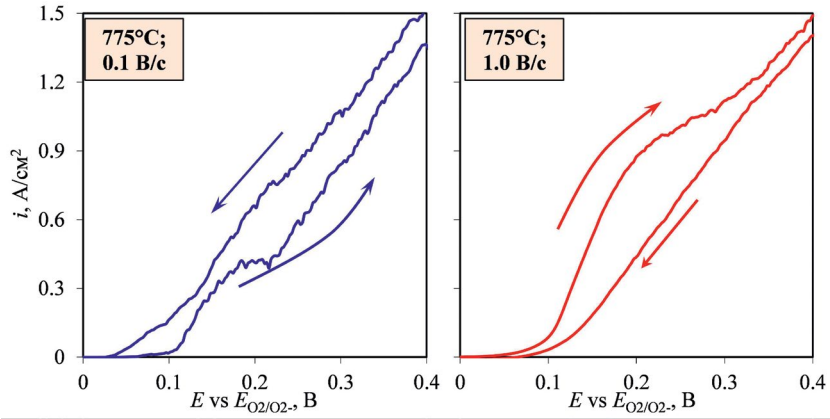


Рис. 5. Вольтамперограммы, полученные на золоте в расплаве $KF–AlF_3$ с 0.1 мас.% Al_2O_3 при 775°С и скоростях развертки потенциала 0.1 и 1.0 В/с.

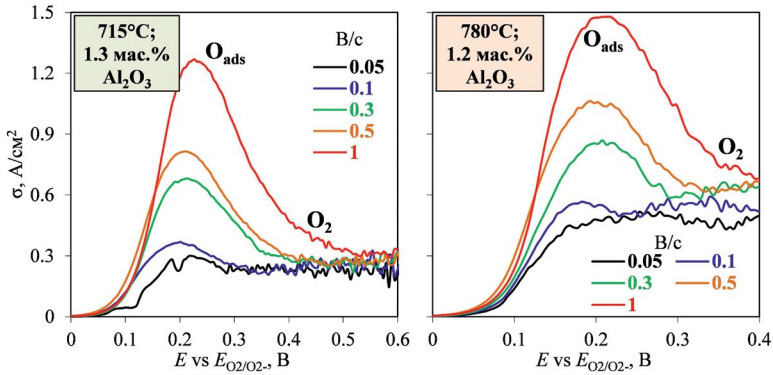


Рис. 6. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на золоте в расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$ при температуре 715 и 775°C и разных скоростях развертки потенциала.

Из представленных зависимостей следует, что для температуры 775°C повышение концентрации электроактивных содержащих кислород анионов никак не сказывается на величине анодной плотности тока для площадки, связанной со стадией электрохимической адсорбции, и слабо сказывается на перенапряжении исследуемого процесса в целом.

Другая ситуация получена при температуре 715°C: повышение концентрации Al_2O_3 в расплаве приводит к заметному увеличению анодных токов и снижению анодного перенапряжения. Различия могут быть связаны с долей диффузионной составляющей в общем перенапряжении процесса: при повышении температуры влияние диффузионных затруднений должно нивелироваться.

Дополнительно из рис. 5 можно отметить, что при повышении скорости развертки потенциала с 0.1 до 1.0 В/с меняется характер обратного хода вольтамперной зависимости. При низкой скорости развертки потенциала ток обратного хода зависимости выше, а при высокой — ниже тока прямого хода зависимости. Это может быть обусловлено замедленностью электрохимической десорбции кислорода, которая в свою очередь может лимитироваться стадиями рекомбинации и отвода кислорода с поверхности золота в объем расплава.

Квадратно-волновая вольтамперометрия. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на золоте в расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$ при температуре 715 и 775°C и разных скоростях развертки потенциала, приведены на рис. 6. В целом они согласуются с результатами, полученными при помощи циклической вольтамперометрии.

На зависимостях в области перенапряжений около 0.2 В формируется четкий пик, предположительно характеризующий стадию электрохимической адсорбции атомарного кислорода. Потенциал пика слабо зависит от скорости развертки (или частоты реверса) потенциала, а плотность тока пика при этом повышается. Это указывает на электрохимическую обратимость исследуемого процесса.

Схема анодного процесса. На основании имеющихся представлений [20, 21] и полученных результатов можно сделать предположение, что на золотом аноде

в расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$ до потенциала растворения золота могут протекают следующие последовательно-параллельные процессы:

подвод ионов O^{2-} к поверхности анода:

$$O^{2-}_{(объем)} \rightarrow O^{2-}_{(поверх),} \quad (7)$$

электрохимическая адсорбция:

$$O^{2-}_{(поверх)} - 2e^- \rightarrow O_{адс,} \quad (8)$$

электрохимическая десорбция:

$$O^{2-}_{(поверх)} + O_{адс} - 2e^- \rightarrow O_{2адс,} \quad (9)$$

рекомбинация атомов кислорода:

$$2O_{адс} \rightarrow O_{2\,адс,} \quad (10)$$

отвод газообразного кислорода:

$$O_{2адс} \rightarrow O_2. \quad (11)$$

Из приведенных данных следует, что скорость суммарного процесса во многом определяется скоростью стадии электрохимической адсорбции, которая, в свою очередь, лимитируется диффузией электроактивных ионов к аноду.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии исследован анодный процесс на золоте в легкоплавком расплаве $KF–AlF_3–Al_2O_3$ для электролитического производства алюминия. Показано, что в исследуемом расплаве окисление кислородсодержащих электроактивных анионов начинается при потенциале положительнее 0 В относительно потенциала газового кислородного электрода. Согласно термодинамической оценке и вольтамперным зависимостям, при потенциале около 0.9 В начинается процесс растворения золота, а при потенциале положительнее 1.8 В — разряд ионов фтора.

На основании вольтамперных измерений предположено, что выделение кислорода сопровождается двумя электрохимическими стадиями адсорбционно-десорбционного характера. Для установления природы этих стадий определено влияние температуры (715 и 775°С) расплава, содержания в нем Al_2O_3 (от 0.1 до насыщения), а также скорости поляризации (0.05–1 В/с) на кинетику исследуемого процесса в нестационарном режиме.

Показано, что при температуре 715°С скорость первой стадии зависит от содержания Al_2O_3 в расплаве и скорости развертки потенциала, в то время как при повышении температуры до 775°С влияние содержания Al_2O_3 становится менее очевидным. В то же время, согласно результатам квадратно-волновой вольтамперометрии, скорость первой стадии при температуре 715 и 775°С лимитируется диффузией электроактивных анионов к аноду.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. Влияние добавки стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 // Расплавы. 2023. № 3. С. 274–286.
2. Скачков В.М., Пасечник Л.А., Бибанаева С.А. и др. Синтез и свойства сплавов алюминия с переходными металлами V группы // Расплавы. 2022. № 1. С. 82–89.
3. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические свойства расплавов бинарной системы Al–Y // Расплавы. 2021. № 5. С. 469–481.
4. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю. и др. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 5–13.
5. Ковров В.А., Храмов А.П., Зайков Ю.П. и др. Метод определения скорости окисления металлических анодов при электролизе алюминия в расплавах $KF–AlF_3–Al_2O_3$ // Расплавы. 2011. № 6. С. 25–39.
6. Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А. и др. Флюсы для получения сплавов алюминий–бор // Расплавы. 2016. № 5. С. 387–396.
7. Беляев А.И., Студенцов Я.Е. Электролиз глинозема с несгораемыми (металлическими) анодами // Легкие металлы. 1936. № 3. С. 15–24.
8. Муллабаев А.Р., Ковров В.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Циклическая вольтамперометрия на платине в расплавах LiCl–KCl и $LiCl–KCl–Li_2O$ // Расплавы. 2021. № 6. С. 605–617.
9. Шишкин А.В., Шишкин В.Ю., Салюлев А.Б. и др. Электрохимическое восстановление диоксида урана в расплаве $LiCl–Li_2O$ // Атомная энергия. 2021. **131**. № 2. С. 79–84.
10. Манн В.Х., Гусев А.О., Симаков Д.А. Метод получения алюминиевых сплавов. Патент РФ 2673597, приоритет 24.11.2016, опубликован 28.11.2018.
11. Руденко А.В., Катаев А.А., Неупокоева М.М., Ткачева О.Ю. Электролитическое получение сплавов алюминия в ячейках с малорасходуемым металлическим анодом и смачиваемым катодом // Расплавы. 2022. № 4. С. 430–440.
12. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В. и др. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях $KF–AlF_3–Al_2O_3$ // Расплавы. 2017. № 3. С. 214–225.
13. Rolseth S., Gudbrandsen H., Thonstad J. An inverted aluminum electrolysis cell using a high density electrolyte and an inert anode — a test of the concept // ECS Transactions. 2012. **50**. № 11. P. 251–261.
14. Некрасов В.Н., Лимановская О.В., Суздальцев А.В. и др. Стационарный анодный процесс на платине в расплавах $KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3$ // Расплавы. 2014. № 4. С. 71–79.
15. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Лимановская О.В. и др. Хроновольтамперометрия на платине в расплаве $KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3$ // Расплавы. 2015. № 5. С. 12–21.
16. Суздальцев А.В., Храмов А.П., Зайков Ю.П. и др. Хронопотенциометрия на платине в расплаве $KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3$ // Chimica Techno Acta. 2015. **3**. P. 195–199.
17. Dewing E.W., Van der Kouwe E. Anodic phenomena in cryolite–alumina melts II. Chronopotentiometry at gold and platinum anodes // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 58–64.
18. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // Расплавы. 2020. № 2. С. 155–165.
19. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at: http://www.outotec.com/HSC.
20. Дубовцев А.Б., Зайков Ю.П., Мурыгин И.В., Ивановский Л.Е. Поведение оксидных анодов при электролизе хлоридных расплавов. 2. Исследование анодного процесса на керамическом электроде в расплаве $CaCl_2–CaO$ // Расплавы. 1992. № 1. С. 41–48.
21. Zaikov Yu., Batukhtin V., Shurov N., Suzdaltsev A. High-temperature electrochemistry of calcium // Electrochem. Mat. & Tech. 2022. **1**. № 1. 20221007.

ANODE PROCESS ON GOLD IN $KF–AlF_3–Al_2O_3$ MELT

A. Yu. Nikolaev[1, 2], A. V. Suzdaltsev[1, 2], Yu. P. Zaikov[1, 2]

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

In the conditions of resource saving and carbon footprint reduction, the development of oxygen–releasing anodes for technologies of production of important metals and alloys by electrolysis of molten salts seems to be an urgent task. To determine the degree of "inertness" of a particular anode material, data on the kinetics and mechanism of the anode process on a material not subject to oxidation are required. In this connection, the anodic process on gold in the $KF–AlF_3–Al_2O_3$ melt for electrolytic aluminum production was investigated by cyclic and square–wave voltammetry methods. The influence of temperature (715 and 775 °C) of the melt, the content of Al_2O_3 in it (from 0.1 to saturation), as well as the polarization rate (0.05–1 V/s) on the kinetics and some features of the mechanism of the investigated process was determined. An assumption is made that oxygen release on gold without dissolution of the substrate takes place in the region of overvoltages from 0 to 0.8 V. It is shown that the process includes the stages of electrochemical adsorption and desorption of the intermediate product, the first of which is limited by the diffusion of electroactive anions to the anode.

Keywords: silicon, electroreduction, chloride melt, voltammetry, chronoamperometry, depolarization.

REFERENCES

1. Olimov N.S., Ganiev I.N., Shirinov M.Ch. Vliyaniye dobavki strontsiya na kinetiku okisleniya promyshlennykh liteynykh alyuminiyevykh splavov AL2, AL4 i AL9 [Influence of strontium addition on oxidation kinetics of industrial cast aluminum alloys AL2, AL4 and AL9] // Rasplavy. 2023. № 3. P. 274–286. [In Russian].
2. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Bibanaeva S.A. et al. Sintez i svoystva splavov alyuminiya s perekhodnymi metallami V gruppy [Synthesis and properties of aluminum alloys with transition metals of group V] // Rasplavy. 2022. № 1. P. 82–89. [In Russian].
3. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Thermodynamic properties of binary Al–Y melts // Rus. Met. (Metally). 2022. № 2. P. 115–121.
4. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A. Yu. et al. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Rus. Met. (Metally). 2018. № 2. P. 133–138.
5. Kovrov V.A., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. et al. Metod opredeleniya skorosti okisleniya metallicheskikh anodov pri elektrolize alyuminiya v rasplavakh $KF–AlF_3–Al_2O_3$ [Method for determining the oxidation rate of metal anodes during aluminum electrolysis in $KF–AlF_3–Al_2O_3$ melts] // Rasplavy. 2011. № 6. P. 25–39. [In Russian].
6. Tkacheva O.Yu., Kataev A.A., Redkin A.A. et al. Flyusy dlya polucheniya splavov alyuminiy–bor [Fluxes for producing aluminum–boron alloys] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 387–396. [In Russian].
7. Belyaev A.I., Studentsov Y.E. Elektroliz glinozema s nesgorayemymi (metallicheskimi) anodami [Electrolysis of alumina with non-combustible (metal) anodes] // Legkie Metally. 1936. № 3. P. 15–24. [In Russian].

8. Mullabaev A.R., Kovrov V.A., Molchanova N.G. et al. Tsiklicheskaya vol'tamperometriya na platine v rasplavakh LiCl–KCl i LiCl–KCl–Li_2O [Cyclic voltammetry on platinum in LiCl–KCl and LiCl–KCl–Li_2O melts] // Rasplavy. 2021. № 6. P. 605–617. [In Russian].
9. Shishkin A.V., Shishkin V.Y., Salyulev A.B. et al. Electrochemical reduction of uranium dioxide in LiCl–Li_2O melt // Atomic Energy. 2021. **131**. № 2. P. 77–82.
10. Mann V. Kh., Gusev A.O., Simakov D.A. Metod polucheniya alyuminiyevykh splavov [Method for obtaining aluminum alloys]. Patent RU2673597, priority 24.11.2016, published 28.11.2018. [In Russian].
11. Rudenko A.V., Kataev A.A., Neupokoeva M.M., Tkacheva O. Yu. Elektroliticheskoye polucheniye splavov alyuminiya v yacheykakh s maloraskhoduyemym metallicheskim anodom i smachivayemym katodom [Electrolytic production of aluminum alloys in cells with a low–consumption metal anode and wettable cathode] // Rasplavy. 2022. № 4. P. 430–440. [In Russian].
12. Nikolaev A. Yu., Yasinsky A.S., Suzdaltsev A.V. et al. Vol'tamperometriya v rasplave i suspenziyakh KF–AlF_3–Al_2O_3 [Voltammetry in the KF–AlF_3–Al_2O_3 melt and suspensions] // Rasplavy. 2017. № 3. P. 214–225. [In Russian].
13. Rolseth S., Gudbrandsen H., Thonstad J. An inverted aluminum electrolysis cell using a high density electrolyte and an inert anode — a test of the concept // ECS Transactions. 2012. **50**. № 11. P. 251–261.
14. Nekrasov V.N., Limanovskaya O.V., Suzdaltsev A.V. et al. Stationary anode process at the platinum in KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 melts // Rus. Met. (Metally). 2014. № 8. P. 664–670.
15. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Limanovskaya O.V. et al. Khronovol'tamperometriya na platine v rasplave KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 [Chronovoltammetry at the platinum in the KF–NaF–AlF_3–Al_2O_3 melt] // Rasplavy. 2015. № 5. P. 12–21. [In Russian].
16. Suzdaltsev A.V., Khramov A.P., Zaikov Yu.P. et al. Chronopotentiometry at platinum electrode in KF–NaF–AlF3–Al_2O_3 melt // Chimica Techno Acta. 2015. **3**. P. 190–194.
17. Dewing E.W., Van der Kouwe E. Anodic phenomena in cryolite–alumina melts II. Chronopotentiometry at gold and platinum anodes // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 58–64.
18. Nikolaev A. Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno–ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxide–fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
19. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at: http://www.outotec.com/HSC.
20. Dubovtsev A.B., Zaikov Y.P., Murygin I.V., Ivanovsky L.E. Povedeniye oksidnykh anodov pri elektrolize khloridnykh rasplavov. 2. Issledovaniye anodnogo protsessa na keramicheskom elektrode v rasplave $CaCl_2$–CaO [Behavior of oxide anodes during electrolysis of chloride melts. 2. Investigation of the anodic process on a ceramic electrode in $CaCl_2$–CaO melt] // Rasplavy. 1992. № 1. P. 41–48. [In Russian].
21. Zaikov Yu., Batukhtin V., Shurov N., Suzdaltsev A. High-temperature electrochemistry of calcium // Electrochem. Mat. & Tech. 2022. **1**. № 1. 20221007.

УДК: 621.365.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИХ РАСПЛАВОВ ПРИ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАВКЕ В ХОЛОДНОМ ТИГЛЕ

© 2024 г. Д. Б. Лопух[а], А. В. Вавилов[а,*], А. П. Мартынов[а], В. И. Альмяшев [а,б], А. С. Свинолупова[а]

[а] ФГОАУ ВО «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)» (СПбГЭТУ «ЛЭТИ»), Санкт-Петербург, Россия

[б] ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт имени А.П. Александрова» (ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова»), Сосновый Бор, Россия

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

Поступила в редакцию 11.01.2024
После доработки 19.01.2024
Принята к публикации 28.01.2024

Объектом исследования являются высокотемпературные оксидно-металлические расплавы, полученные в печах индукционной плавки в холодном тигле (ИПХТ). Представлены результаты пилотных тестов в печах ИПХТ при температурах расплавов более 2400°С на воздухе, проведенных с целью изучения распределения компонентов между оксидной и металлической фазой двухфазного расплава с ограниченной смесимостью компонентов. Приведены результаты физико-химических исследований материалов, полученных закалочной кристаллизацией высокотемпературного расплава, подтверждающие восстановление кремния и окисление железа с перераспределением этих компонентов между оксидной и металлической фазами. Данный экспериментальный результат противоречит известным диаграммам Эллингема и термодинамическим расчетам, но аналогичный эффект наблюдается экспериментально в системе U–O–Fe. Таким образом, метод ИПХТ позволяет осуществлять инверсию окислительно-восстановительных процессов в ряде оксидно-металлических систем, что может быть использовано для получения новых материалов и создания технологий высокотемпературной экстракции целевых компонентов.

Ключевые слова: термохимия, высокотемпературные расплавы, индукционная плавка, холодный тигель, оксиды, металлы, оксидно-металлические системы, энергия Гиббса, диаграммы Эллингема.

DOI: 10.31857/S0235010624030048

ВВЕДЕНИЕ

Существует много методов исследования оксидно-металлических расплавов при температурах до 2000°С. Однако, при более высоких температурах

экспериментальные данные практически отсутствуют либо приводятся для микрообразцов, получаемых кратковременным нагревом и закалочным охлаждением [1, 2]. Это обусловлено активным взаимодействием оксидно-металлических расплавов с тиглями и нагревательными элементами при высоких температурах. Использование дуговых [3, 4] и рудотермических [5, 6] печей может обеспечивать высокую температуру только в зоне горения дуги. Использование углерода, являющегося сильным восстановителем, не позволяет изучать оксидно-металлические системы в окислительных условиях. Применение индукционных печей с горячим тилем [7] в этих условиях не обеспечивает высоких температур по причине взаимодействия с тигельным материалом. Использование плазмотронов позволяет исследовать взаимодействия при высоких температурах, однако ионизация газа и взаимодействие с материалом защитных оболочек не позволяет обеспечивать окислительные условия и долговременное удержание расплава [1].

Метод ИПХТ позволяет долговременно удерживать оксидно-металлические расплавы при температурах до 3700°С [8–10] без взаимодействия с материалом тигля практически в любой атмосфере. В результате становится возможным экспериментально исследовать высокотемпературные равновесия в оксидно-металлических системах, в том числе и в окислительных условиях [11]. Примером такой работы является исследование взаимодействия расплава активной зоны на основе системы U–Zr–O (так называемого кориума) с расплавом стали, изученное в российско-европейском проекте MASCA [12, 13], в котором обнаружено перераспределение урана, циркония, железа и кислорода между металлической и оксидной фазами расплава при температурах более 2400°С, которое противоречило существующим представлениям и расчетным оценкам.

В работе приведены исследования расплавов систем «базальт–железо» и «муллит–железо», закристаллизованных от температур (2400–2700°С), демонстрирующих аномальное с точки зрения классических представлений распределение компонентов между оксидной и металлической фазами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве источников высокочастотной энергии использовали установки с колебательной мощностью 60 кВт и частотами тока 1.76 и 5.28 МГц.

На установках проведено четыре теста при ИПХТ силикатных материалов на воздухе. Химический состав материалов и размеры элементов печей ИПХТ приведены в таблицах 1 [14] и 2, соответственно. В качестве силикатных материалов выбраны: вулканическая горная порода – базальт (табл. 1) и синтетический муллит – $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ (мас. %: $72Al_2O_3$; $28SiO_2$). Для введения железа в расплавы использовали сталь марки Ст-1 с содержанием, мас. %: не более 0.3 Si, не более 0.5 Mn и 0.06–0.12 C.

На рисунке 1 показаны виды печей ИПХТ в работе с расплавами. В первых трех тестах использовали шамотное дно. В тесте № 4 – водоохлаждаемое медное секционированное дно, приближенное к индуктору, для уменьшения толщины донного гарнисажа. ИПХТ базальта осуществляли в рамках работы [15], в то время как выбор муллита для ИПХТ сделан авторами целенаправленно в качестве модельного объекта для исследования перераспределения Fe и SiO_2 между

Таблица 1. Химический состав базальта в пересчете на оксиды, мас.%

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Остальное
49.10	1.30	17.10	6.05	5.36	0.16	10.20	5.00	3.80	1.00	0.19	0.74

Таблица 2. Размеры элементов печей ИПХТ, условия плавки и составы материалов

Номер теста	1	2	3	4
Частота тока, МГц	5.28		1.76	
Внутренний диаметр холодного тигля, мм	120	114	195	
Расстояние между индуктором и дном, мм	60			20
Состав и масса компонентов стартового материала, г	Ст. 1–106	Ст. 1–70, Mg – 33, Al – 50	Al – 68	Ст. 1–600
Масса железа, подготовленного для введения в расплав, г	–	–	400	300
Общая масса железа для введения в расплав, г	106	70	400	900

Тест № 1 Тест № 2 Тест № 3 Тест № 4

Рис. 1. Виды печей ИПХТ в работе.

оксидной и металлической фазами расплава. Тест № 3 был предварительным для оценки необходимого объема ванны расплава, поэтому стартовый нагрев проводили с использованием алюминия.

В тестах № 1 и № 2 железо в плавку вводили только для проведения стартового нагрева, в то время как в тестах № 3 и № 4 железо вводили в сформированную ванну расплава специально для изучения взаимодействия компонентов.

Максимальные режимы генераторов и условия проведения плавок представлены в таблице 3, где P_{at} – мощность калориметрирования холодного тигля; a_2 – высота ванны расплава; U_a – напряжение на аноде лампы; I_a – ток анода лампы; I_g – ток сетки лампы. Температура на поверхности ванны расплава T_p во всех тестах составляла 2200–2700°С по данным измерений с помощью

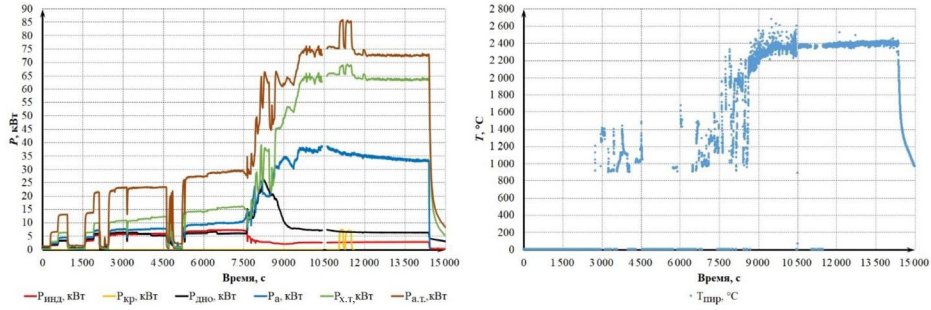
Таблица 3. Максимальные режимы генераторов и условия проведения плавок

№ теста	U_a. кВ	I_a. А	I_g. А	Примечание
1	7.45	6.1	0.75	a_2 = 185 мм, P_{at} = 30.5 кВт, T_p = 2200–2400°С[1)]
2	10.1	14.7	1.6	a_2 = 640 мм, P_{at} = 78 кВт, T_p = 2200–2400°С
3	10.25	10.0	1.3	a_2 = 75–100 мм, T_p = 2200–2400°С
4	9.93	10.4	1.29	a_2 = 46–70 мм, T_p = 2400–2700°С

[1)]Приведение диапазона температур обусловлено неравномерностью температуры на поверхности ванны расплава и влиянием аэрозолей на измерение этой температуры.

Тест № 1 | Тест № 2 (при расплавлении шихты) | Тест № 3 (в тесте № 4 вид аналогичный)

Рис. 2. Виды поверхностей ванн расплавов в тестах № 1–3.



а *б*

Рис. 3. Изменение во времени мощностей в элементах печи (*а*) и показаний спектрального пирометра ARDOCELL (*б*) в эксперименте № 4, где: $P_{инд}$ – индуктор; $P_{кр}$ – крышка холодного тигля; $P_{дно}$ – дно холодного тигля; $P_а$ – анод генераторной лампы; $P_{а.т.}$ – мощность калориметрирования холодного тигля; $P_{хт}$ – суммарная мощность в элементах холодного тигля. $T_{пир.}$ - температура поверхности расплава по показаниям пирометра

пирометра спектрального отношения ARDOCELL. На рис. 2 представлены виды поверхностей ванн расплавов в тестах 1, 2, 3 и аналогично в 4. В тестах № 3 и № 4 использовали один и тот же холодный тигель.

В качестве примера на рис. 3 представлено изменение во времени тепловых параметров плавки и показаний пирометра спектрального отношения ARDOCELL теста № 4. Электрический КПД составил: индуктора – 87%, генераторной лампы – 67%. Всплеск значения $P_{дно}$ с 6.0 до 26.5 кВт с уменьшением до 6.5 кВт связан с перемещением и кристаллизацией стартовой порции металлической фазы расплава на основе железа на дне холодного тигля. Начало нагрева и формирование ванны расплава муллита относятся ко времени около 8500 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных слитков

После тестов печи были разобраны и из холодных тиглей извлечены слитки, оксидные части которых располагались над металлическими. В порах некоторых оксидных частей было обнаружено некоторое количество металлических включений. Виды металлических частей слитков представлены на рис. 4.

В табл. 4 представлены массы металлических и оксидных составляющих полученных слитков. Следует отметить, что при последующем анализе сплавы с содержанием полупроводникового кремния называются металлическими, поскольку известно понятие кремнистых сталей при содержании кремния 10–15 мас. %, а также силуминов, которые относят к металлическим материалам.

Все металлические составляющие слитков были магнитными. В тестах № 1, № 2 и № 3 срезы слитков имели зернистую хрупкую структуру, характерную

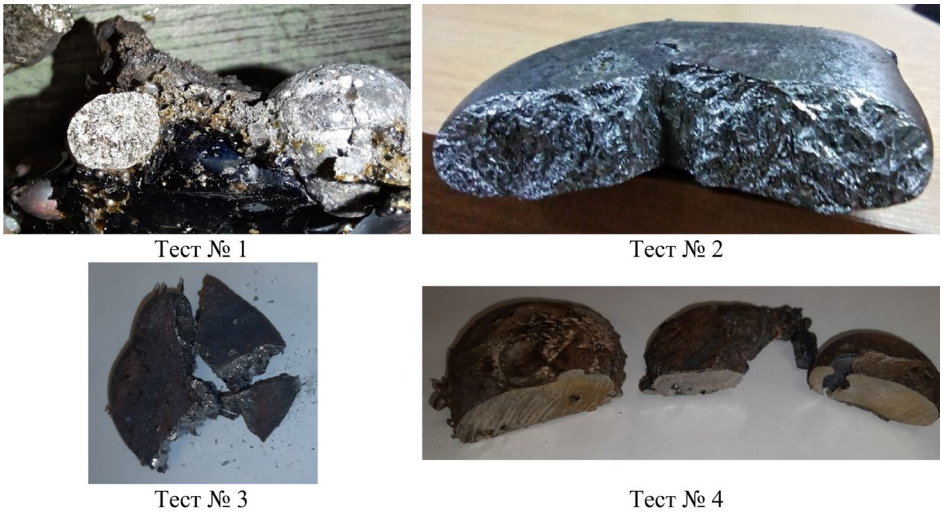


Рис. 4. Внешний вид металлических составляющих полученных слитков, обнаруженных в донной части закристаллизованных слитков.

Таблица 4. Масса металлических и оксидных составляющих слитков, г

№ теста	Номер теста			
	1	2	3	4
Общая масса введенных металлов	Ст. 1–106	Ст. 1–70, Mg – 33, Al – 50	Al – 68, Ст. 1–400	Ст. 1–900
Масса оксидной составляющей слитка	5600	17200	3500	6012
Масса металлической составляющей слитка	271.0	152.8	268.0	478.9[1)]

[1)]Металлическая составляющая слитка состояла из трех фрагментов: № 1–255.0 г; № 2–100.6 г; № 3–123.3 г.

для ферросилиция. В тесте № 4 срез слитка имел структуру, характерную для низкоуглеродистой стали.

Анализ результатов в табл. 4 позволяет сделать следующие заключения.

Тест № 1.

Основные компоненты базальта (табл. 1), согласно энергиям образования оксидов, имеют большую реакционную способность к кислороду (меньшую энергию Гиббса) при температурах до 2000°С и не могут восстанавливаться до металлов в присутствии железа. Однако, металлическое железо является геттером для расплава базальта и восстанавливает железо в нем из состояния Fe^{3+} в Fe^{2+}.

Масса металлической составляющей полученного слитка больше, чем было введено металлической компоненты во время стартового нагрева при плавке на воздухе с открытой поверхностью ванны расплава при высоких температурах. Это свидетельствует о преимущественно восстановительном характере плавки перед процессами окисления металлов, несмотря на процесс окисления расплава активным компонентом газовой фазы (кислородом воздуха). Таким образом, можно предположить, что происходило восстановление железом какого-либо из компонентов оксидной составляющей расплава, что может быть обнаружено при проведении микроструктурного, элементного и фазового анализа металлической и оксидной оставляющих слитка.

Тест № 2.

Использование магния и алюминия при стартовом нагреве должно привести к их окислению и восстановлению некоторых металлов из оксидов согласно сродству к кислороду, в том числе и полупроводникового кремния из диоксида кремния. Однако, эти процессы накладываются на взаимодействие расплава с железом, окислительно-восстановительные процессы с газовой фазой, что не позволяет однозначно трактовать результаты этого комплексного теста. Тем не менее проведение элементного и фазового анализа металлической и оксидной

составляющих слитка теста № 2 позволит оценить некоторые особенности происходящих окислительно-восстановительных процессов, протекающих в высокотемпературном расплаве данного состава при 2200–2400°С.

Тест № 3

Использование алюминия при стартовом нагреве должно привести к его окислению и восстановлению кремния из диоксида кремния. Так, 68 г алюминия восстанавливают 53.08 г диоксида кремния без учета окисления алюминия кислородом воздуха.

Проведение микроструктурного, элементного и фазового анализа металлической и оксидной составляющих слитка позволит оценить степень восстановления кремния и, возможно, влияние на этот процесс железа при температурах расплава 2200–2400°С.

Тест № 4

Проведение стартового нагрева с использованием только железа привело к необходимости значительного увеличения массы стартового материала до 600 г, однако, обеспечило отсутствие влияния металлического алюминия на окислительно-восстановительные процессы в исследуемой системе.

Уменьшение массы металла в тесте связано с окислением и интенсивным испарением железа при температурах 2400–2700°С. Для оценки восстановления кремния необходимо проведение микроструктурного, элементного и фазового анализа металлической и оксидной составляющих слитка.

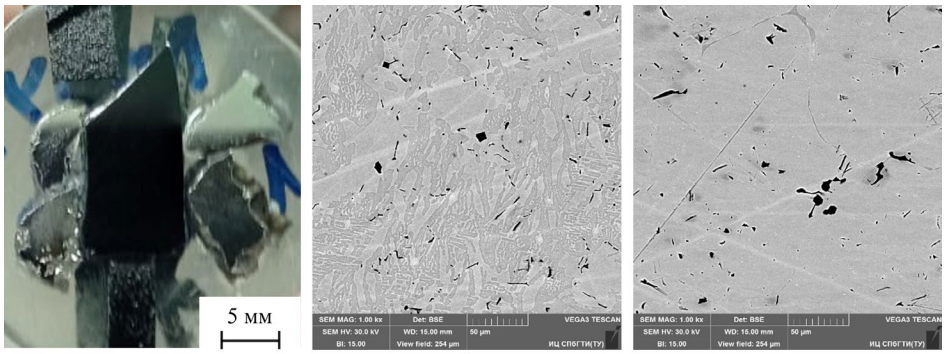
Физико-химические анализы металлических составляющих слитков

Определение микроструктуры и элементного состава образцов проводили методами СЭМ/РСМА в инжиниринговом центре СПбГТИ (ТУ) и совместной лаборатории СПбГЭТУ «ЛЭТИ» – ФГУП «НИТИ им. А.П. Александрова». Исследование образцов осуществляли на сканирующих электронных микроскопах TESCAN VEGA3 (Чешская Республика) и HITACHI S-570 (Япония). Элементный анализ выделенных участков образцов производили с помощью систем микрозондового анализа Oxford INCA X-Act (Великобритания) и Bruker Quantax 200 (Германия). Для каждого участка производили съемку спектральной характеристики, по которой определяли его интегральный состав и состав каждой разделенной фазы. Количественный анализ производили методом фундаментальных параметров с помощью программного обеспечения Oxford Aztec и Bruker Esprit.

Проведен элементный анализ металлической составляющей слитков. Для этого были приготовлены темплеты из разных частей слитков (например, см. рисунок 5*а*).

Тест № 1

На рисунке 5 представлены микрофотографии анализируемых частей слитка. В табл. 5 приведены результаты усредненного элементного анализа слитка металла.



а *б* *в*

Низ слитка Верх слитка

Рис. 5. Вид темплетов (слева) и микрофотографии металлов из теста № 1.

Таблица 5. Результаты усредненного элементного анализа металлической составляющей слитка теста № 1, мас. %

Область	Fe	Si	Ti	Mn	Al	P	Cu	O
Низ слитка	79.72	18.37	0.74	0.52	0.17	0.37	0.11	–
Верх слитка	83.96	10.05	0.28	0.23	1.22	0.46	0.82	2.98

Результаты анализа микроструктуры и элементного анализа обнаруженных фаз в металлической составляющей слитка показывают наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния 10–18%, что свидетельствует о восстановлении кремния из диоксида кремния железом при температурах 2200–2400°С. Этот вывод противоречит данным по известным энергиям Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалам образования оксидов.

Тест № 2

На рисунке 6 представлены микрофотографии анализируемых частей слитка. В табл. 6 приведены результаты элементного анализа некоторых областей металлической составляющей слитка.

Результаты элементного анализа металлической составляющей слитка показывают: наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния до 16 мас.%, что свидетельствует о восстановлении кремния из диоксида кремния алюминием и магнием при стартовом нагреве при температурах 2200–2400°С. Полученные данные соответствуют известным расчетным данным по энергиям Гиббса образования соответствующих оксидов.

Дендритная фаза, закристаллизованная в ферросилициевом сплаве, содержит заметное количество титана и фосфора, но доля ее незначительна и практически не влияет на интегральный состав металлической составляющей (табл. 6). Несмотря на малое количество данной фазы, можно говорить о факте восстановления титана и фосфора из расплава базальта алюминием и магнием при стартовом нагреве при температурах 2200–2400°С. Этот результат соответствует расчетным данным по известным энергиям Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалам образования оксидов.

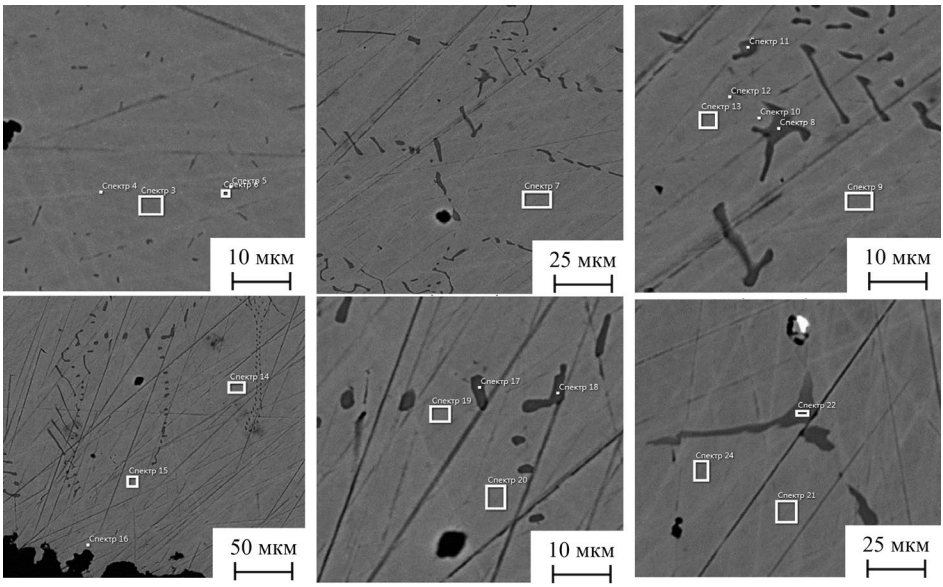


Рис. 6. Микрофотографии анализируемых частей слитка из теста № 2.

Таблица 6. Результаты элементного анализа металлической составляющей слитка теста № 2, мас.%

Элемент	Fe	Si	Mn	Ti	P
Среднее значение	81.13±1.52	15.36±0.71	0.60±0.10	0.49±0.25	0.37±0.12
Основа	83.31±1.38	15.51±1.09	0.46±0.29	0.41±0.41	0.30±0.30
Дендритная фаза	58.22±6.43	6.51±3.52	0.66±0.42	19.74±5.95	14.88±4.61

Тест № 3

На рис. 7 представлены микрофотографии анализируемых частей слитка. В табл. 7 приведены результаты элементного анализа металлической составляющей слитка.

Результаты элементного анализа слитка металла показывают:

Наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния до 2.6–4.6 мас.%, что говорит о восстановлении кремния из диоксида кремния алюминием при стартовом нагреве при температурах 2200–2400°С. Полученные данные соответствуют известным расчетным данным по энергиям образования соответствующих оксидов.

Восстановление кремния алюминием и удаление паров и аэрозолей железа не позволяют оценить влияние железа на восстановление кремния.

Можно отметить, что в случае использования муллита в качестве оксидной составляющей шихты в тесте № 3 доля восстановленного кремния значительно меньше, чем в случае базальтового расплава.

Тест № 4

На рис. 8 представлены микрофотографии анализируемых фрагментов металлической составляющей слитка №№ 1–3 из теста № 4 (с метками спектров)

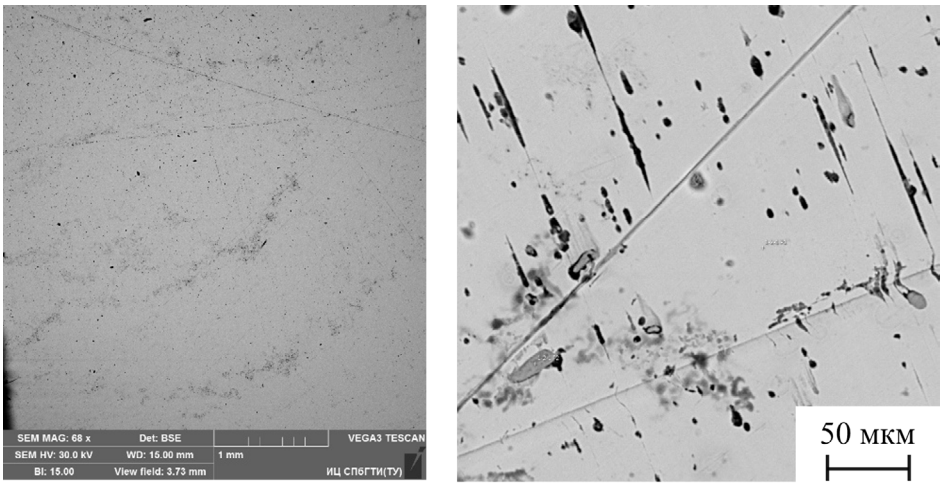


Рис. 7. Микрофотографии анализируемых частей слитка из теста № 3.

Таблица 7. Результаты элементного анализа металлической составляющей слитка теста № 3, мас.%

Элемент	Fe	Si	O
Среднее значение	94.39±0.95	3.97±0.41	1.65±0.68

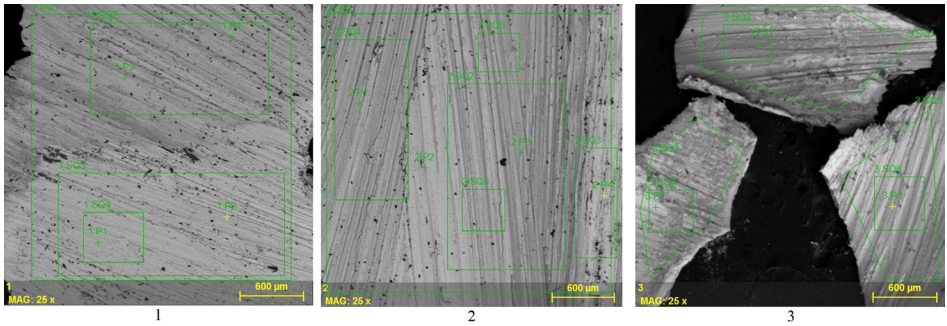


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ фрагментов № № 1–3 металлической составляющей слитка из теста № 4 на грубых срезах металла с отмеченными зонами проведения РСМА анализа.

на грубых срезах металла. На рис. 9 представлены микрофотографии аншлифов металлических фрагментов слитка из теста № 4 с отмеченными зонами проведения РСМА анализа.

В табл. 8 приведены результаты элементного анализа на грубых срезах трех фрагментов металлической составляющей слитка, как результаты РСМА анализа зон, отмеченных на рис. 9 для слитков №№ 1–3 из теста № 4.

Округлые включения, которые наблюдаются на поверхности аншлифа, могут иметь как поровую, так и ликвационную природу (см. мелкопористый характер срезов на рис. 9). Однако локальный анализ «капель» и «матрицы» не выявил

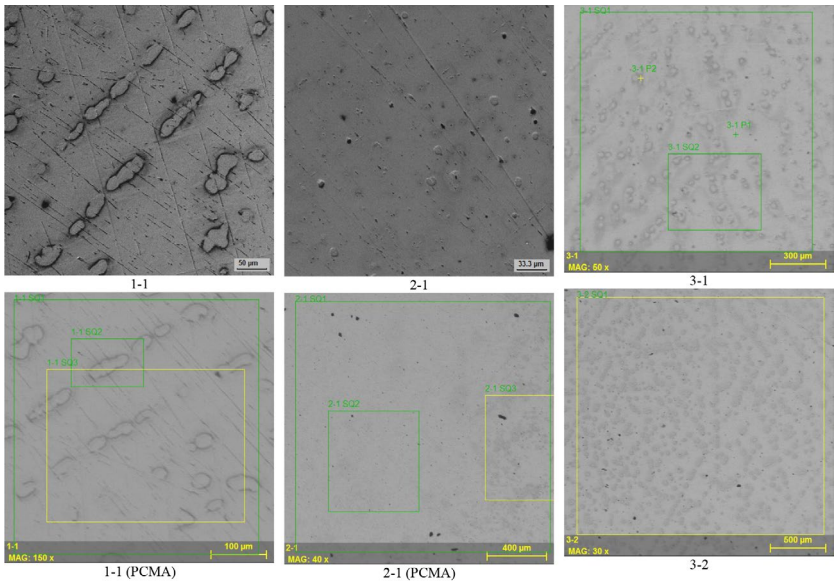


Рис. 9. Микрофотографии аншлифов фрагментов металлической составляющей слитка из теста № 4 с отмеченными зонами проведения РСМА анализа

Таблица 8. Сравнение результатов элементного анализа грубых срезов и аншлифов фрагментов № № 1–3 металлической составляющей слитка из теста № 4, мас.%

№ фрагмента		Номер фрагмента		
		1	2	3
Грубые срезы	Fe	95.1±0.3	98.5±0.2	97.2±0.9
	Si	4.9±0.3	1.4±0.1	2.4±0.8
Поверхность аншлифа	Fe	95.3±0.1	98.5±0.2	96.8±0.1
	Si	4.7±0.1	1.5±0.2	3.2±0.1Si

существенных различий в соотношении Fe: Si в них. Обнаружено только повышенное содержание кислорода на границе раздела «включение/матрица», что косвенно может свидетельствовать в пользу поровой природы наблюдаемых микроструктурных особенностей.

Результаты элементного анализа слитков металла в тесте № 4 показывают наличие сплава ферросилиция с массовым содержанием кремния 1.4–4.9 мас.%, что свидетельствует о восстановлении кремния из диоксида кремния железом при температурах 2400–2700°С. Этот вывод также противоречит данным по известным энергиям Гиббса или изобарно-изотермическим потенциалам образования оксидов, согласно которым в окислительной среде не происходит передача кислорода от диоксида кремния к железу.

Необходимо отметить, что при введении металла в расплав муллита части металла проходили через самую высокотемпературную зону, погружаясь на дно

ванны расплава, где температура расплава была несколько ниже, и это снижало скорость взаимодействия расплава металла с расплавом оксидов. Однако, судя по округлой форме слитков металла, они находились в расплавленном состоянии при взаимодействии с расплавом муллита.

Обсуждение результатов тестов и физико-химических анализов

Значения энергий образования различных оксидов металлов подтверждены экспериментально до температур 1550–2000°C и описываются диаграммами Эллингема (рис. 10), которые отображают изменение свободной энергии Гиббса для каждой реакции окисления как функцию температуры [16, 17]. Согласно известным экспериментальным данным, кремний может восстанавливаться из диоксида кремния до температур 2000°C следующими металлами: Ca; Mg; Al; Zr; Ti. Существуют также две температуры обратных превращений $T_{обр}$ для пар металлов Mg–Al с $T_{обр}$ = 1600°C и Fe-Zn с $T_{обр}$ = 1200°C. Ход экспериментальных кривых указывает на возможность образования новых обратных превращений при температурах выше 2000°C, например для пар элементов: Mg–Ti; Mg–Si; Mg–Mn; Mg–Cr; Mg–Fe; Ca–Ti; Ca–Si; Ca–Mn; Ca–Cr; Ca–Fe; Al–Ti; Al–Mn; Al–Si; Al–Fe; Si–Mn; Cr–Fe.

Есть множество примеров расчетных диаграмм Эллингема в области температур 2000–3500°C, которые получены по термодинамическим базам данных, например по базе IVTANThermo и др. Примеры таких диаграмм показаны на рис. 11 и 12. Согласно известным расчетным данным, подтверждается возможность

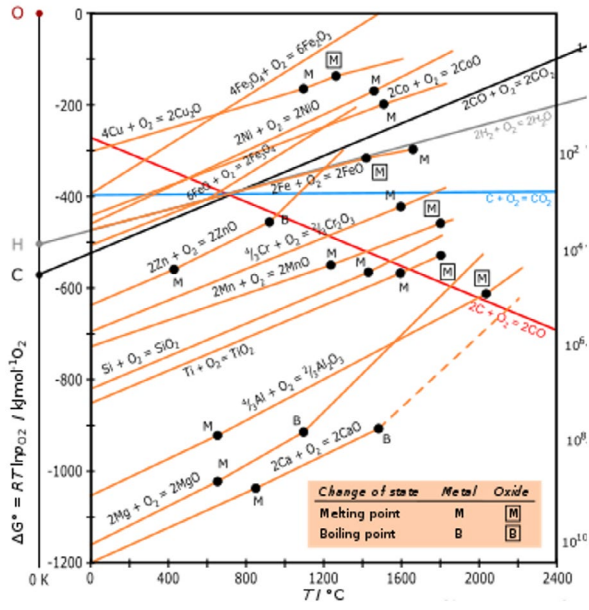


Рис. 10. Диаграммы Эллингема на основе экспериментальных данных [17].

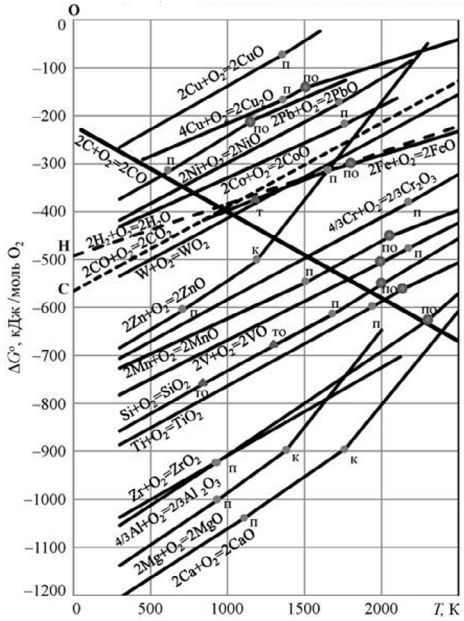


Рис. 11. Диаграммы Эллингема с расчетными данными до температур 2500 K [18].

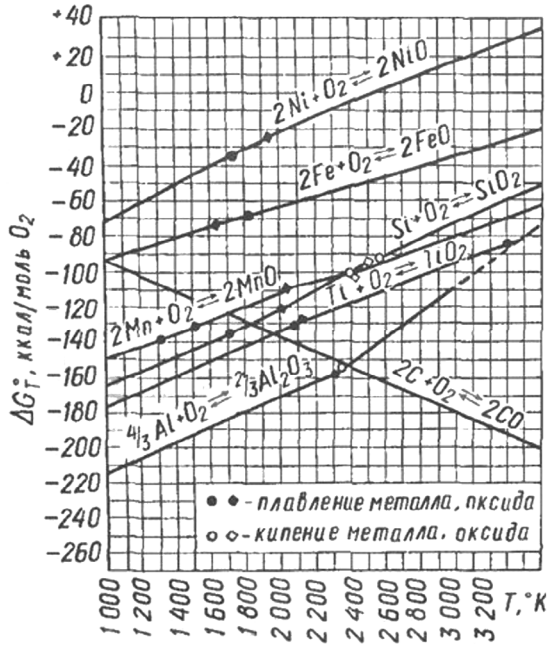


Рис. 12. Расчетные зависимости изобарно-изотермического потенциала образования оксидов до температур 3500 K [19].

существования некоторых выше предсказанных обратных превращений. Этому способствуют значительные перегибы температурных зависимостей энергий Гиббса с увеличением положительной производной при температурах кипения, например CaO, MgO, ZnO.

Полученные результаты тестов позволяют сделать следующие выводы:

Во всех тестах обнаружено обратное превращение – восстановление кремния при температурах 2200–2700°C.

Обратное превращение в системе Si–Fe–O, наблюдающееся в разной степени во всех тестах, особенно проявляется в тестах № 1 и № 4, где нет более сильных восстановителей, кроме железа. Это противоречит известным экспериментальным и расчетным температурным зависимостям энергий Гиббса и изобарно-изотермических потенциалов образования оксидов кремния и железа, что является важным экспериментальным результатом этой работы и требует всестороннего экспериментального изучения и теоретического обоснования.

Из расплава базальта при температурах 2200–2400°C (тесты № 1 и № 2) восстановление кремния наблюдается в большей степени, чем из расплава муллита при температурах 2400–2700°C (тесты № 3 и № 4). Это, вероятно, связано с многокомпонентностью базальтового расплава и влиянием дополнительных компонентов на фазовые равновесия.

Доля и состав металлической части шихтового материала в меньшей степени влияют на долю восстановленного кремния по сравнению с влиянием оксидной шихты.

Присутствие более сильных, чем железо, восстановителей – Mg и Al – не изменяет их поведения в расплаве, так как в металлических слитках тестов № 2 и № 3 их не обнаружено. Это соответствует диаграммам Эллингема для образования MgO и Al_2O_3.

Линейная экстраполяция значений энергий Гиббса оксидов CaO, MgO, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2, FeO и других оксидов на рис. 13 позволяет оценить температуру пересечений энергий Гиббса (обратных превращений) $T_{обр}$ рассматриваемых компонентов, и в том числе предположительное обратное превращение диоксида кремния с вюститом, FeO (рис. 13).

Анализ кривых на рис. 13 показывает, что выше температуры 2400°C и до температур 3800°C может происходить большое число обратных превращений различных веществ. Согласно этим представлениям, расплавленное железо может восстанавливать кремний из диоксида кремния при температурах выше 3400°C, в то время как результаты проведенных тестов показывают, что этот процесс происходит при значительно более низких температурах, а именно в диапазоне 2200–2700°C.

Такие же эффекты могут наблюдаться и для других компонентов. Например, если учитывать склонность к увеличению производной энергии Гиббса от температуры для CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2 и склонность к уменьшению производной энергии Гиббса от температуры для FeO, можно предположить значительное снижение температуры обратных превращений.

Точки красного цвета на рис.13 показывают пересечение кривых, соответствующих предположительным началам обратных превращений. Подобную экстраполяцию с оценкой значений энергий Гиббса при высоких температурах

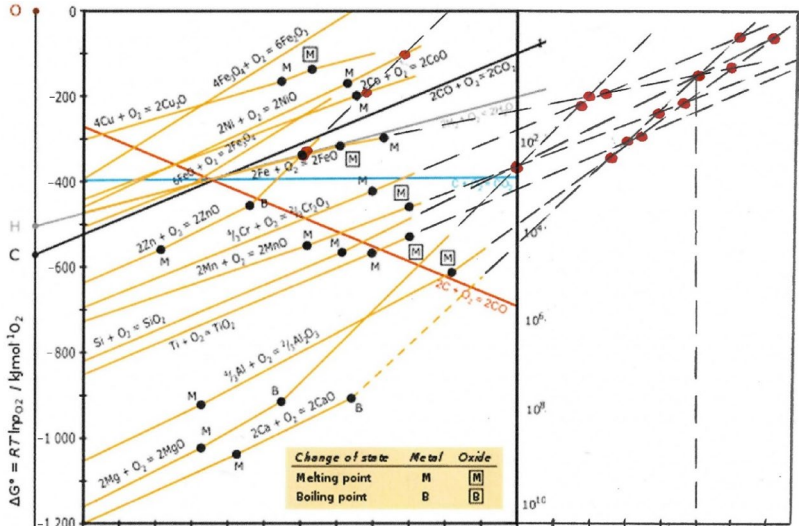


Рис. 13. Диаграммы Эллингема на основе экспериментальных данных с линейной экстраполяцией кривых.

можно осуществить и для других оксидов, не показанных на рис. 13, например: ZrO_2; La_2O_3 (Ln_2O_3); Y_2O_3 и др.

Предварительная оценка координат точек пересечения температурных зависимостей энергий Гиббса различных пар элементов приведена в табл. 9.

Представленный анализ показывает необходимость проведения экспериментальных исследований ИПХТ и других оксидно-металлических систем для определения возможности обратных окислительно-восстановительных процессов в расплавах при высоких температурах. Такой анализ может существенным образом скорректировать представления, существующие в области термодинамики оксидно-металлических расплавов.

Таблица 9. Предварительная оценка координат точек пересечения температурных зависимостей энергий Гиббса различных пар элементов

Пара элементов	Mg-Ti	Mg-Si	Mg-Mn	Mg-Cr	Mg-Fe	Ca-Al	Ca-Ti	Ca-Mn
$T_{обр}$, °C	2300	2400	2400	2780	2800	2920	3000	3150
$-\Delta G$, кДж/моль O_2	460	380	380	220	200	350	310	250
Пара элементов	Ca-Fe	Ca-Cr	Al-Ti	Al-Mn	Al-Fe	Al-Si	Si-Mn	Cr-Fe
$T_{обр}$, °C	3400	3220	3080	3340	3600	3820	2400	2900
$-\Delta G$, кДж/моль O_2	160	50	290	220	140	60	380	190

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенных экспериментах с использованием метода ИПХТ изучены фазовые равновесия в оксидно-металлических системах на основе Al–Si–Fe–O при температурах до 2700°C. Получены электрические и тепловые характеристики плавок. В экспериментах обнаружено восстановление кремния из диоксида кремния железом при более низких температурах, чем предполагалось ранее по расчетным термодинамическим кодам с учетом экстраполяции известных экспериментальных данных.

Целесообразно использовать опробованную методику для исследования других оксидно-металлических систем при температурах более 2000°C. В частности, интерес представляют процессы взаимодействия высокотемпературного урансодержащего оксидно-металлического кориума с бетоном шахты реактора или с материалами его устройства локализации расплава и возможные высокотемпературные процессы в дуговых, рудно-термических и плазменных печах, в которых достигаются высокие температуры. Настоящая работа проведена в инициативном порядке.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Инжиниринговый центр СПбГТИ (ТУ) и лично его куратора Д.П. Даниловича, а также лабораторию электронной микроскопии СПбГЭТУ «ЛЭТИ» и лично зав. кафедрой ЭПУ Н.Н. Потрахова за помощь в организации проведения физико-химического анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бакланов В.В., Градобоев А.В., Жданов В.С., Скаков М.К., Кукушкин И.М. Разработка методики имитации остаточного тепловыделения в прототипе кориума // Известия ВУЗов. Физика. 2014. **57**. № 11/2. С. 230–235. EDN: TKITIF.
2. Manara D., Boboridis K., Lee W. et al. Investigation of some nuclear and refractory materials under extreme conditions // International Research Conference on Structure and Thermodynamics of Oxides at High Temperature. 2016. University of California, Davis. https://thermo.ucdavis.edu/wpcontent/uploads/sites/352/2017/04/STOHT16_Abstracts.pdf.
3. Павлов В.А., Лозовая Е.Ю., Бабенко А.А. Спецэлектрометаллургия сталей и сплавов. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета, 2018.
4. Григорян В.А., Белянчиков Л.Н., Стомахин А.Я. Теоретические основы электросталеплавильных процессов. Металлургия, 1987.
5. Пугин К.Г., Вайсман Я.И., Юшков Б.С., Максимович Н.Г. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: Монография. Пермский государственный технический университет. Пермь, 2008.
6. Немчинова Н.В., Бузикова Т.А. Исследование фазово-химического состава печных шлаков кремниевого производства. Известия вузов. Металлургия цветных металлов. 2017. **1**. С. 31–39.
7. Lv H., Kang L., Wang K., Liu Y., Parametric optimization of removing iron from solid waste melts based on analysis of real-time coupled two-phase interface in an induction heating furnace. Energy. 2022. **261**. 125195.

8. Лопух Д.Б., Бешта С.В., Мартынов А.П., Вавилов А.В., Скриган И.Н. Индукционная плавка кориума в холодном тигле. Оборудование и применение. СПб.: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ». 2019.
9. Лопух Д.Б., Бешта С.В., Мартынов А.П., Вавилов А.В., Скриган И.Н. Индукционная плавка кориума и стекла в холодном тигле. Свойства и моделирование. Санкт-Петербург, Издательство СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2021.
10. «Лаборатория ИПХТ» URL: http://ccimlab-leti.ru.
11. Хабенский В.Б., Альмяшев В.И., Грановский В.С., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Котова С.Ю., Гусаров В.В. Моделирование окисления расплава активной зоны ядерного реактора при наличии оксидной корки на поверхности расплава // Журнал технической физики. 2021. **91**. № 2. С. 232–239.
12. Asmolov V.G., Bechta S.V., Khabensky V.B. et al. Partitioning of U, Zr and Fe between molten oxidic and metallic corium. Proceedings of MASCA Seminar. 2004. Aix–en–Provance, France.
13. Альмяшев В.И. Физико-химическое конструирование функциональных материалов для локализации расплава активной зоны ядерного реактора. Диссертация на соискание ученой степени к.х.н. Екатеринбург. 2015 г.
14. Лопух Д.Б., Озеров А.Ю., Вавилов А.В., Мартынов А.П. Исследование индукционной плавки вулканической породы с барботированием ее расплава // Междунар. НМК конф. «Наука и образование: актуальные вопросы теории и практики». Самара–Оренбург–Нижний Новгород. 2021.
15. Вавилов А.В., Озеров А.Ю., Лопух Д.Б., Скриган И.Н., Мартынов А.П., Кузнецов Р.А., Дядин В.И. Разработка и исследования работы печи ИПХТ для изучения дегазации расплава вулканической породы // Электротехника. 2023. № 3. С. 57–62.
16. Ellingham H.J.T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. Journal of the Society of Chemical Industry (London). 1944. **63**. № 5. P. 125–133.
17. Raabe D. The Materials Science behind Sustainable Metals and Alloys // Chemical Reviews. 2023. **123**. № 5. P. 2436–2608.
18. Краткая химическая энциклопедия. Ред. коллегия: И.Л. Кнунянц (отв. ред.) и др. Т. 4. М.: Советская энциклопедия, 1965.
19. Багрянский К.В., Хренов К.К., Добротина З.А. Теория сварочных процессов. Издательство: Вища школа, Киев. 1976.

INVESTIGATION OF HIGH-TEMPERATURE OXIDE-METAL MELTS DURING INDUCTION MELTING IN A COLD CRUCIBLE

Lopukh D.B.[a], Vavilov A.V.[a], Martynov A.P.[a], Almyashev V.I.[a,b], Svinolupova A.S.[a]

[a]*St. Petersburg Electrotechnical University "LETI", Saint-Petersburg, Russia*
[b]*Scientific Research Technological Institute named A.P. Alexandrov, Saint-Petersburg, Russia*

The object of the study is high-temperature oxide-metal melts obtained in furnaces of induction melting in a cold crucible (IMCC). The results of pilot tests in IMCC furnaces at melt temperatures of more than 2200 °C in air, conducted to study the distribution of components between the oxide and metal phases of a two-phase melt with limited miscibility of components, are presented. The results of physicochemical studies of materials obtained by quenching crystallization of a high-temperature

melt are presented, confirming the reduction of silicon and the oxidation of iron with the redistribution of these components between the oxide and metal phases. This experimental result contradicts the well-known Ellingham diagrams and thermodynamic calculations, but a similar effect is observed experimentally in the U–O–Fe system. Thus, the IMCC method allows for the inversion of redox processes in a number of oxide-metal systems, which can be used to obtain new materials and create technologies for high-temperature extraction of target components.

Keywords: thermochemistry, high temperature melts, induction melting, cold crucible, oxides, metals, oxide-metal systems, Gibbs energy, Ellingham diagrams.

REFERENCES

1. Baklanov V.V., Gradoboev A.V., Zhdanov V.S., Skakov M.K., Kukushkin I.M. Razrabotka metodiki imitatsii ostatochnogo teplovydeleniya v prototipe koriuma [Development of a technique for simulating residual heat in a corium prototype] // Izvestiya VUZov. Fizika. 2014. **57**. № 11/2. P. 230–235. EDN: TKITIF. [In Russian]
2. Manara D., Boboridis K., Lee W. et al. Investigation of some nuclear and refractory materials under extreme conditions. International Research Conference on Structure and Thermodynamics of Oxides at High Temperature. 2016. University of California.
3. Pavlov V.A., Lozovaya E. Yu., Babenko A.A. Spetselektrometallurgiya staley i splavov [Special electrometallurgy of steels and alloys]. Yekaterinburg: Ural University Publishing House. 2018. [In Russian].
4. Grigoryan V.A., Belyanchikov L.N., Stomakhin A. Ya. Teoreticheskiye osnovy elektrostaleplavil'nykh protsessov [Theoretical foundations of electric steelmaking processes]. Metallurgiya. 1987. [In Russian]
5. Pugin K.G., Vaisman Ya.I., Yushkov B.S., Maksimovich N.G. Snizheniye nagruzki pri energii so shlakami chernoy metallurgii [Reducing the environmental load when handling ferrous metallurgy slags]: monograph. Perm State Technical University. Perm. 2008. [In Russian]
6. Nemchinova N.V., Buzikova T.A. Issledovaniye fazovo-khimicheskogo sostava pechnykh shlakov kremniyevogo proizvodstva. Izvestiya vuzov. Metallurgiya tsvetnykh metallov [Study of the phase-and-chemical composition of silicon production furnace slags. Izvestiya] // Non-Ferrous Metallurgy. 2017. № 1. P. 31–39. [In Russian]
7. Lv H., Kang L., Wang K., Liu Y. Parametric optimization of removing iron from solid waste melts based on analysis of real-time coupled two-phase interface in an induction heating furnace. Energy. 2022. **261**. 125195.
8. Lopukh D.B., Beshta S.V., Martynov A.P., Vavilov A.V., Skrigan I.N. Induction melting of corium in a cold crucible. Equipment and application. St. Petersburg: Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University "LETI". 2019. [In Russian]
9. Lopukh D.B., Beshta S.V., Martynov A.P., Vavilov A.V., Skrigan I.N. Induction melting of corium and glass in a cold crucible. Properties and modeling. St. Petersburg, Publishing house of St. Petersburg Electrotechnical University "LETI". 2021. 202 p. [In Russian]
10. "Laboratory of IPKHT" URL: http://ccimlab-leti.ru. [In Russian].
11. Khabensky V.B., Almyashev V.I., Granovsky V.S., Krushinov E.V., Vitol S.A., Kotova S. Yu., Gusarov V.V. Modeling of oxidation of a nuclear reactor core melt in the presence of an oxide crust on the surface of the melt // Journal of Technical Physics. 2021. **91**. № 2. P. 232–239. [In Russian]

12. Asmolov V.G., Bechta S.V., Khabensky V.B. et al. Partitioning of U, Zr and Fe between molten oxidic and metallic corium. Proceedings of MASCA Seminar. 2004. Aix–en–Provance, France.
13. Almjashev V.I. Physicochemical design of functional materials for localization of nuclear reactor core melt. Dissertation for the degree of candidate of chemical sciences, Ekaterinburg. 2015. [In Russian].
14. Lopukh D.B., Ozerov A. Yu., Vavilov A.V., Martynov A.P. Study of induction melting of volcanic rock with bubbling of its melt // International scientific conference "Science and education: current issues of theory and practice." Samara-Orenburg-Nizhny Novgorod. 2021. [In Russian].
15. Vavilov A.V., Ozerov A. Yu., Lopukh D.B., Skrigan I.N., Martynov A.P., Kuznetsov R.A., Dyadin V.I. Razrabotka i issledovaniye rabot pechey IPKHT dlya izucheniya degazatsii rasplava vulkanicheskoy porody [Development and research of the operation of the IPKhT furnace to study the degassing of molten volcanic rock] // J. Elektrotekhnika. 2023. № 3. P. 57–62. [In Russian].
16. Ellingham H.J.T. Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes. Journal of the Society of Chemical Industry (London). 1944. **63**. № 5. P. 125–133.
17. Raabe D. The Materials science behind sustainable metals and alloys // Chemical Reviews. 2023. **123**. № 5. P. 2436–2608.
18. Brief chemical encyclopedia. Ed. board: I.L. Knunyants (chief editor) and others. V 4. M.: Soviet Encyclopedia, 1965. [In Russian]
19. Bagryansky K.V., Khrenov K.K., Dobrotina Z.A. Theory of welding processes. Publisher: Vishcha school, Kyiv. 1976. [In Russian]

УДК: 669.715

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЖИДКИХ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL – ER

© 2024 г. Е. С. Подкин[1,*], И. О. Гилёв[1], А. Б. Шубин[1]

[1]*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия*
**e-mail: cherdancev_egor@mail.ru*

Поступила в редакцию 03.12.2023
После доработки 19.12.2023
Принята к публикации 12.01.2024

Исследованы термохимические свойства системы Al-Er. Проведена оценка термодинамических характеристик ($\Delta_f H^0_{298}$, S^0_{298} , ($H^0_{298} - H^0_0$), $C_p(T)$ и $C_p(liq)$) интерметаллических соединений Al_3Er, Al_2Er, $AlEr$, Al_2Er_3, $AlEr_2$. Для расчетов были приняты значения $\Delta_f H^0_{298}$, рассчитанные на основе полуэмпирической модели Миедемы, адаптированной для группы сплавов Al–РЗМ, и составили –47.7, –58.4, –63.0, –55.2, –46.8 кДж/моль·ат, соответственно. Для оценки характеристик смешения жидких сплавов данной системы был использован программный комплекс моделирования равновесных состояний гетерогенных неорганических систем Terra сопряженный с обширной базой данных свойств индивидуальных веществ. В качестве расчетной применяли модель идеальных растворов продуктов взаимодействия. Моделирование равновесного состава и свойств расплавов проводилось в температурном интервале 1900–2100 K, в исходной среде аргона при общем давлении в системе 0.1 МПа. Сопоставление полученных результатов с результатами моделирования в приближении идеального раствора, позволило определить избыточные интегральные термодинамические свойства жидких сплавов (энергия Гиббса, энтальпия и энтропия). Показано, что в изученном температурном интервале с ростом температуры происходит закономерное, хоть и не существенное, уменьшение значений данных параметров по абсолютному значению. Установлено, что образование жидких сплавов системы Al–Er сопровождается значительным выделением тепла: величина интегральной энтальпии смешения при температуре T=2100 K составляет –58.27 кДж/моль·ат. При сравнении термохимических свойств системы Al–Er с бинарными системами Al–Y и Al–Sc, изученными теми же методами, показано, что все энергетические кривые проходят через экстремум при $X_{Sc,Y,Er} \approx 0.5$. Наиболее сильное взаимодействие компонентов наблюдается в системе Al–Y, (ΔH_{mix}= –58.9 кДж/моль·ат), что достаточно близко к максимальному по модулю значению энтальпии смешения в системе Al–Er. Наиболее слабое взаимодействие наблюдается в системе Al–Sc (ΔH_{mix}= –44.8 кДж/моль·ат). Полученные в настоящей работе результаты обеспечивают теоретическую основу для дальнейшего экспериментального изучения эрбийсодержащих алюминиевых сплавов.

Ключевые слова: алюминий, эрбий, расплав, интерметаллические соединения, модель Миедемы, модель ИРПВ, стандартная энтальпия образования, избыточные термодинамические функции.

DOI: 10.31857/S0235010624030054

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные ядерно-физические и физико-химические свойства редкоземельных металлов (РЗМ) и их сплавов привлекают внимание ученых по всему миру и играют важнейшую роль для атомной и других критически важных отраслей промышленности [1]. Получение надежных данных о термохимических характеристиках таких материалов является неотъемлемой частью решения проблем синтеза и применения сплавов на их основе [2]. Особый интерес представляют легирующие и модифицирующие способности добавок РЗМ в сплавах на основе алюминия. Введение в расплав добавок Sc приводит к дополнительному упрочнению синтезируемого материала за счет образования в матрице α–Al когерентных наноразмерных интерметаллических частиц Al_3Sc, которые активно блокируют движение дислокаций и закрепляют движущуюся границу зерна [3–6]. Как известно, чрезмерно высокая стоимость скандия ограничивает его широкое применение в производстве.

Альтернативой скандию (а также добавками, используемыми в сочетании с ним и другими переходными металлами) могут являться другие РЗМ – например, иттрий, эрбий и их комбинации. Наиболее перспективным из них является эрбий в связи с его более высокой, по сравнению со скандием, скоростью диффузии в α–Al [7]. Сведения о термодинамических свойствах системы Al–Er в литературе крайне ограниченны как для твердого, так и для жидкого состояния. Имеются отдельные работы, описывающие состояние системы в достаточно широкой области составов [8, 9]. Экспериментальных исследований термодинамических свойств соединений системы Al–Er практически не проводилось – известны лишь отдельные значения стандартных энтальпий образования для интерметаллида Al_2Er [10, 11]. Опытные данные о теплотах смешения в расплавах алюминия с эрбием в литературе отсутствуют [12].

Применение полуэмпирических моделей (например, модели Миедемы [13–16]) в сочетании с моделью идеальных растворов продуктов взаимодействия (ИРПВ) [17, 18] по-прежнему может служить основой как для расчетов термохимических свойств сплавов с приемлемым доверительным интервалом, так и для экспертной оценки резко различающихся экспериментальных результатов различных групп исследователей. Ранее было показано, что комбинация двух указанных моделей позволяет адекватно описывать системы Al-РЗМ и может быть использована при недостатке экспериментальных данных [19–21].

В настоящей работе приведены результаты исследования термохимических свойств жидких бинарных сплавов алюминия с эрбием во всей области составов. Исследование проводилось методами термодинамического моделирования с использованием программного комплекса Terra.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В настоящей работе была использована фазовая диаграмма системы Al–Er, представленная в работе [22]. Согласно диаграмме состояния, в данной системе образуется пять интерметаллических соединений: Al_3Er, Al_2Er, AlEr, Al_2Er_3, $AlEr_2$. ИМС (интерметаллидные соединения) Al_2Er и Al_2Er_3 плавятся конгруэнтно при температурах 1446 и 1084 K, соответственно. Алюминиды Al_3Er, AlEr, $AlEr_2$ образуются по перитектической реакции при 1068, 1092 и 1031 K.

Предварительно были изучены термодинамические характеристики реагирующих компонентов, а также продуктов их взаимодействия:

- $(\Delta_f H^0_{298})$ – стандартная энтальпия образования при 298.15 K;
- (S^0_{298}) – стандартная энтропия при 298.15 K;
- $(H^0_{298} - H^0_0)$ – приращение энтальпии от 0 до 298.15 K;
- $(T_{ф.п.})$ – температура фазового перехода;
- $(\Delta H_{ф.п.})$ – энтальпия фазового превращения (разложения соединений);
- $(C_p(T))$ – зависимость удельной теплоемкости от температуры при постоянном давлении 0.1 МПа;
- $C_p(liq)$ – теплоемкость при температурах выше температуры фазового перехода.

Значения описанных характеристик для эрбия и металлического алюминия были заимствованы из базы данных программного комплекса Terra. Использованные величины хорошо согласуются с принятыми справочными значениями.

Принятые по результатам расчетов значения энтальпий образования интерметаллических соединений, а также литературные данные, приведены в табл. 1.

Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные в работах [10] и [11], хорошо согласуются между собой, однако данные ограничены значениями стандартных энтальпий образования соединения Al_2Er. Для остальных интерметаллидов опытные данные о значениях $\Delta_f H^0_{298}$ в литературе не приведены, а расчетные значения имеют существенный разброс. В связи с этим для последующих расчетов были приняты значения, полученные в настоящей работе на основе модели Миедемы, адаптированной для данной группы сплавов. На рис. 1 приведены экспериментальные и принятые в настоящей работе значения стандартных энтальпий образования интерметаллических соединений в системе Al-Er.

Из рис. 1 следует, что известные опытные величины попадают в доверительный интервал значений стандартной энтальпии образования, полученных при описании системы с использованием модели Миедемы (при равных концентрациях легирующего компонента). Тем не менее набор данных, полученных

Таблица 1. Стандартные энтальпии образования ($\Delta_f H^0_{298}$) интерметаллидов в системе Al–Er.

ИМС	$-\Delta_f H^0_{298}$, кДж/моль·ат			
	[10]	[11]	Модель Миедемы [13]	Принятые значения (адаптированная модель Миедемы)
Al_3Er	–	–	50.7	47.7
Al_2Er	49.1±6.0	50.8	63.0	58.4
AlEr	–	–	69.0	63.0
Al_2Er_3	–	–	60.8	55.2
$AlEr_2$	–	–	51.9	46.8

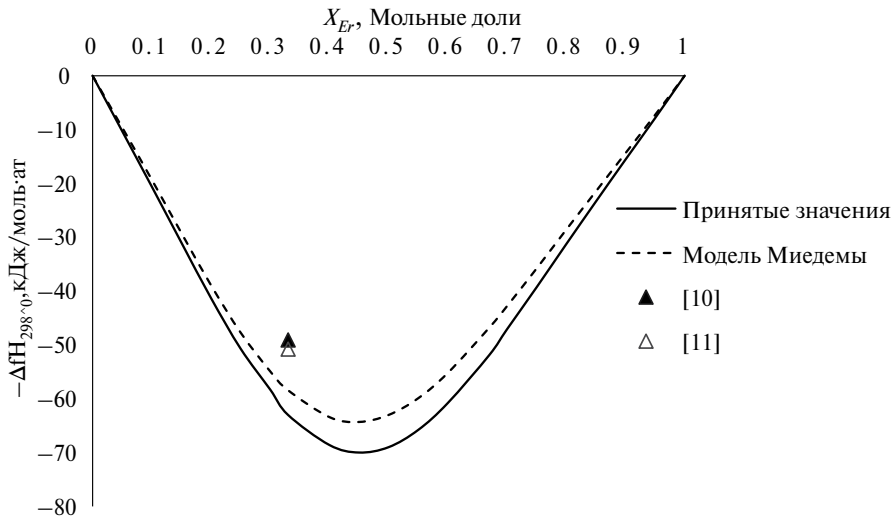


Рис. 1. Стандартные энтальпии образования интерметаллических соединений в системе Al–Er: экспериментальные данные (точки), расчет на основе модели Миедемы (-----), принятые значения (——).

в результате расчетов на основе описанной в настоящей работе методики, оказывается несколько ближе к эксперименту, что подтверждает корректность принятых значений.

Оценка остальных исходных данных, необходимых для дальнейшего анализа системы, была выполнена на основе предложенных в работах [23, 24] методик:

- S_{298}^{0} была найдена как аддитивная сумма энтропий исходных Al и Er;
- $\left(H_{298}^{0} - H_{0}^{0}\right)$ определялась из уравнения (1):

$$H_{298}^{0} - H_{0}^{0} = 0.5 C_{p298}^{0} \cdot 298.15, \tag{1}$$

где C_{p298}^{0} – рассчитанная аддитивно удельная теплоемкость при p = const и $T = 298.15$ K.

- $\Delta H_{\text{ф.п.}}$ принималась равной произведению изменения энтропии $\Delta S_{\text{ф.п}}$. и температуры фазового перехода $T_{\text{ф.п}}$:

$$\Delta H_{\text{ф.п.}} = T_{\text{ф.п.}} \cdot \Delta S_{\text{ф.п.}}. \tag{2}$$

В случае совпадения составов твердой и жидкой фазы (конгруэнтное плавление) $T_{\text{ф.п.}}$ принималась равной температуре плавления $T_{\text{пл}}$, при этом $\Delta S_{\text{ф.п.}}$ соответствует $\Delta S_{\text{пл.}}$ — изменению энтропии в процессе плавления на один моль соединения и может быть найдена из уравнения (3):

$$\Delta S_{\text{ф.п.}} \approx \sum_{\text{i}} N_{\text{i}} \cdot \Delta S_{\text{пл.}}\left(\text{Me}_{\text{i}}\right), \tag{3}$$

где $\Delta S_{\text{пл.}}\left(\text{Me}_\text{i}\right)$ — изменение энтропии при плавлении одного моля элемента, входящего в состав соединения; N_i — количество атомов этого элемента в формуле соединения.

Исходя из правила Нейманна – Коппа, температурная зависимость $C_\text{p}(T)$ может быть представлена в виде полинома (4):

$$C_\text{p}(T) = a + by + cy^2 + dy^3 + e\cdot 10^5 \cdot T^{-2},\ y = T\cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

Величину C_p(liq) определяли из формулы (5) в соответствии с изложенной в работе [25] методикой:

$$C_\text{p}(\text{liq}) \approx (C_\text{p}(\text{cr}) + (1/4)\cdot \Delta S_{\text{пл}}), \quad (5)$$

где C_p(cr) – удельная теплоемкость твердого соединения при $T = T_{\text{пл}}$.

Величины, найденные из соотношений (1)–(5) и описывающие термодинамические свойства соединений системы Al–Er, принятые для расчетов методом ИРПВ, представлены в табл. 2.

В соответствии с моделью ИРПВ состав входящих в расплав кластеров (ассоциатов) тождествен составу реально существующих ИМС, согласно фазовой диаграмме данной системы [18]. Избыточные термодинамические функции расплава могут быть найдены путем сравнения результатов моделирования с использованием данной модели с результатами расчетов в приближении идеального раствора (ИР) из уравнений (6)–(7) [18, 25]:

$$\Delta H^{\text{изб}} = H_{\text{ИРПВ}} - H_{\text{ИР}}, \quad (6)$$

$$\Delta S^{\text{изб}} = S_{\text{ИРПВ}} - S_{\text{ИР}}, \quad (7)$$

Таблица 2. Термохимические характеристики интерметаллических соединений в системе Al–Er

ИМС	$-\Delta_\text{f} H^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298}, Дж/моль·K	$H^0_{298} - H^0_0$, Дж/моль	$T_{\text{ф.п.}}$, K	$\Delta H_{\text{ф.п.}}$, Дж/моль	$C_\text{p}(T) = a+by+cy^2+dy^3+e\cdot 10^5 T^{-2}$, $y = T\cdot 10^{-3}$					C_p(liq) при $T > T_{\text{пл}}$, Дж/моль·K
						a	b	c	d	e	
Al_3Er	190.8	159.45	14859	1341	60979	42.9	161.9	–89.3	12.1	14.5	140.8
Al_2Er	175.2	131.10	11228	1719	58467	22.9	157.6	–114.5	29.3	13.4	113.3
AlEr	126.0	102.75	7597	1365	30782	24.6	80.2	–54.9	14.2	6.3	73.9
Al_2Er_3	277.5	279.90	19162	1357	76253	90.2	115.7	–52.6	8.1	7.5	185.0
$AlEr_2$	140.4	177.15	11564	1304	43868	58.3	59.5	–24.8	4.0	3.3	111.2

$$\Delta G^{\text{изб}} = \Delta H^{\text{изб}} - T\Delta S^{\text{изб}}. \quad (8)$$

Моделирование было выполнено с использованием программного комплекса Terra в исходной среде Ar при постоянном общем давлении в системе $p=10^5$ Па. Исследовалась область температур $T = 1900 - 2100$ K, согласно фазовой диаграмме соответствующая жидкому состоянию системы Al–Er. При моделировании учитывали термодинамические функции газообразных Al, Al_2, Er, Ar и конденсированных фаз Al, Er, Al_3Er, Al_2Er, AlEr, Al_2Er_3 и $AlEr_2$. В состав расплава в модели ИР были включены только чистые Al и Er. В модели ИРПВ наряду с Al и Er в состав расплава входили ассоциаты, соответствующие составу интерметаллических соединений Al_3Er, Al_2Er, AlEr, Al_2Er_3 и $AlEr_2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам моделирования были получены зависимости количества составляющих расплав Al–Er компонентов от мольной доли эрбия (X_{Er}). Состав расплавов (концентрации ассоциатов) показан на рис. 2. Можно видеть, что с увеличением температуры от 1900 до 2100 K количество «свободных» Al и Er несколько возрастает, в то время как доля ассоциатов в расплаве пропорционально уменьшается.

Интегральные избыточные функции смешения Al и Er (энтальпия ($\Delta H^{\text{изб}}$), энтропия ($\Delta S^{\text{изб}}$) и энергия Гиббса ($\Delta G^{\text{изб}}$) были найдены по результатам термодинамического моделирования из уравнений (6)–(8). Рассчитанные значения для температур 1900, 2000, 2100 K приведены в табл. 3.

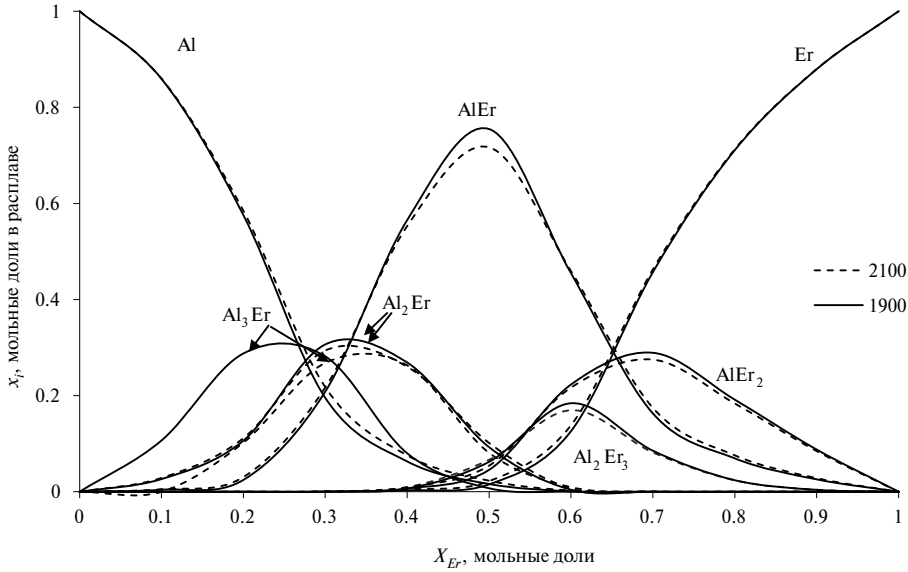


Рис. 2. Концентрационные зависимости составляющих расплавов системы Al–Er в модели ИРПВ: при T = 2100 (–·–·–) и 1900 K (——).

Таблица 3. Зависимость избыточных интегральных термодинамических функций системы Al–Er от температуры и концентрации Er

	1900 K		2000 K		2100 K	
Xer	d$H_{изб}$, Дж/моль	d$G_{изб}$, Дж/моль	d$H_{изб}$, Дж/моль	d$G_{изб}$, Дж/моль	d$H_{изб}$, Дж/моль	d$G_{изб}$, Дж/моль
0.1	−17201.5	−18007.2	−17078.0	−18053.3	−16955.0	−18104.7
0.2	−33804.0	−34137.3	−33520.9	−34162.1	−33242.5	−34201.1
0.3	−46526.4	−45792.4	−46142.5	−45763.1	−45767.5	−45754.5
0.4	−54270.4	−52015.8	−53836.7	−51906.6	−53400.0	−51821.2
0.5	−58018.3	−54226.2	−57483.9	−54041.2	−56956.2	−53880.9
0.6	−53378.9	−51204.9	−53124.7	−51096.0	−52862.7	−51000.5
0.7	−41459.2	−41606.4	−41302.6	−41617.5	−41148.6	−41636.8
0.8	−27972.4	−28903.8	−27871.4	−28955.1	−27773.0	−29013.1
0.9	−14069.4	−14827.0	−14019.9	−14868.4	−13971.6	−14912.0

Из табл. 3 следует, что с увеличением температуры происходит закономерное уменьшение (по модулю) значений $\Delta H^{изб}$ и $\Delta G^{изб}$, при этом влияние температуры на данные характеристики незначительно. На рис. 3 приведены зависимости интегральной избыточной энергии Гиббса от концентрации Er при температурах 1900–2100 K.

На рис. 3 видно, что кривые проходят через минимум (−54.07, −54.31, −54.58 кДж/моль соответственно порядку указанных температур) при мольной доле эрбия, равной 0.499, что приблизительно соответствует составу эквиатомного соединения AlEr. Это хорошо согласуется с данными термодинамического

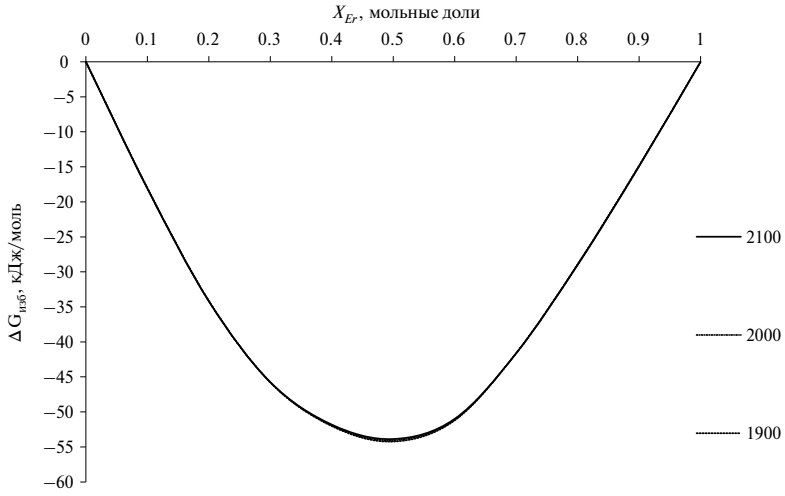


Рис. 3. Интегральная избыточная энергия Гиббса в системе алюминий – эрбий: T = 2100 (—), 2000 (–·–·–), 1900 K (···).

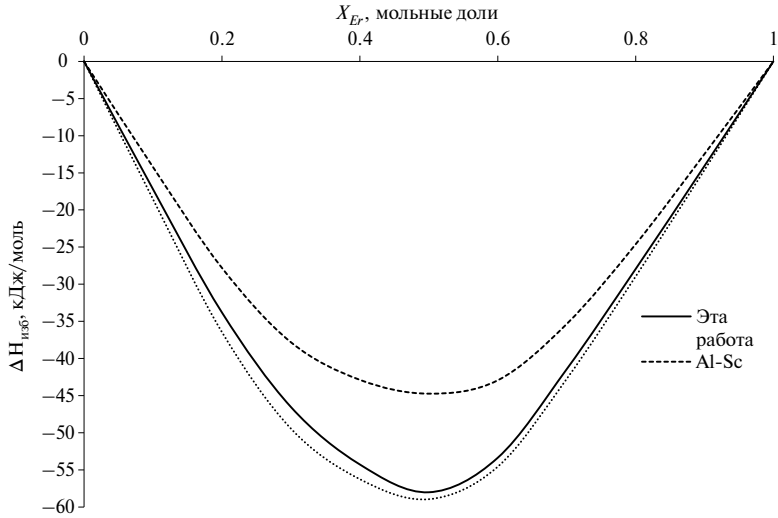


Рис. 4. Сравнение энтальпий смешения в системах Al–Er, Al–Y [19], Al–Sc [20] при T = 2100 K.

моделирования: согласно рис. 2, содержание Al–Er в расплаве максимально. Другие соединения (в виде ассоциатов) также вносят свой вклад в энергетику, поэтому точка экстремума несколько сдвинута относительно $X_{Er} = 0.5$ в область меньших концентраций Er.

Рассчитанные зависимости интегральных энтальпий смешения (ΔH_{mix}) в системах Al–Er (в данной работе), Al–Y [19] и Al–Sc [20] от концентрации легирующих элементов (Er, Y и Sc соответственно) приведены на рис. 4.

Все кривые на рис. 4 получены для одной температуры (2100 K), с использованием одинаковых расчетных методик, для жидких бинарных систем Al–элемент 3 группы побочной подгруппы периодической системы (Sc, Y, Er). Результаты изучения термодинамики сплавообразования в системах Al–Y и Al–Sc, полученные в работах [19] и [20], имели хорошее согласование с экспериментальными данными. На основании этого был сделан вывод о применимости использованных моделей Миедемы и ИРПВ для описания термодинамических свойств систем Al–РЗМ.

Из рис. 4 следует, что образование жидких сплавов во всех трех системах сопровождается значительным выделением тепла. При этом точки экстремума для каждой функции проходят через значение концентраций РЗМ ≈ 0.5. В ряду Sc–Y–Er склонность к наиболее сильному взаимодействию с алюминием во всей области концентраций демонстрирует Y. Энергетическая кривая, описывающая систему Al–Y, достигает своего максимального по модулю значения в точке $\Delta H_{mix} = -58.9$ кДж/моль·ат. Менее сильное взаимодействие с алюминием демонстрирует Er, при этом точка экстремума проходит через значение $\Delta H_{mix} = -58.27$ кДж/моль·ат. Наименьшее взаимодействие компонентов во всем диапазоне концентраций происходит в системе Al–Sc, энтальпия смешения достигает значения $\Delta H_{mix} = -44.8$ кДж/моль·ат, что на 24% ниже (по модулю) по сравнению с той же величиной для системы Al–Y.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полуэмпирической модели Миедемы, адаптированной для группы сплавов Al–РЗМ, и аддитивных расчетных методик была выполнена оценка термохимических свойств интерметаллических соединений Al_3Er, Al_2Er, AlEr, Al_2Er_3 и $AlEr_2$, образующихся в сплавах бинарной системы Al–Er. Рассчитанные значения были использованы при моделировании равновесных концентраций и интегральных характеристик смешения в жидких сплавах системы алюминий – эрбий при температурах 1900, 2000 и 2100 K. Моделирование проводилось в программе Terra с использованием модели ИРПВ. Показано, что образование жидкого сплава системы Al–Er сопровождается значительным выделением тепла: максимальная интегральная энтальпия смешения при температуре $T = 2100$ K составляет $\Delta H_{mix} = -58.27$ кДж/моль·ат. Таким образом, из рассмотренных модифицирующих компонентов (Sc, Y, Er) наиболее сильное взаимодействие компонентов наблюдается в системах с иттрием ($\Delta H_{mix} = -58.9$ кДж/моль·ат), что относительно близко к значению энтальпии смешения в системе Al–Er. Более слабое взаимодействие наблюдается в системе Al–Sc ($\Delta H_{mix} = -44.8$ кДж/моль·ат). Все «энергетические» кривые проходят через экстремум при $X_{Sc, Y, Er} \approx 0.5$ – данная точка соответствует эквиатомному составу интерметаллических соединений в рассмотренных системах. Полученные в настоящей работе результаты обеспечивают теоретическую основу для дальнейшего экспериментального изучения эрбийсодержащих алюминиевых сплавов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guo Y., Liao H., Chang C., Yan X., Deng Z., Dong D., Qingkun Ch., Ying D., Min L., Effects of solute atoms re-dissolution on precipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted Al–Mg–Sc–Zr alloys // Materials Science and Engineering: A. 2022. **854**. 143870.
2. Saccone A., Cacciamani G., Maccio D., Borzone G., Ferro R. Contribution to the study of the alloys and intermetallic compounds of aluminium with the rare-earth metals // Intermetallics. 1998. **6**. P. 201–215.
3. Попова Э.А., Шубин А.Б., Котенков П.В., Бодрова Л.Е., Долматов А.В., Пастухов Э.А., Ватолин Н.А. Лигатура Al–Sc–Zr и оценка ее модифицирующей способности // Расплавы. 2011. № 1. С. 11–15.
4. Котенков П.В., Попова Э.А., Гилев И.О., Игнатьев И.Э. Влияние титана и иттрия на структуру и свойства алюминиево-кремниевых сплавов. Сборник тезисов, материалы Двадцать пятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-25, Крым). 2019. С. 422–424.
5. Котенков П.В., Попова Э.А., Гилев И.О. Влияние малых добавок Ti и Zr на структуру и свойства сплава Al–4 % Cu // Химическая физика и мезоскопия. 2019. **21**. № 1. С. 23–28.
6. Watanabe Y. // Catalysis today. 2020. Pub Date: 2020-07-28. Withdrawn. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.011
7. Luo F., Jiang A., Wang X. First-principles study on the effects of Er/Hf ratio on the properties of L_{12}–Al_3(Er,Hf) // Materials today communications. 2023. **36.** 106632.

8. Yonggang L., Yinghui W., Lifeng H., Chunli G., Pengju H. Effect of erbium on microstructures and properties of Mg–Al intermetallic // Journal of Rare Earths. 2014. **32** №11. P. 1064–1072.
9. Xu L., Shi X., Xia D., Huang D., Tang H., Experimental investigation, and thermodynamic assessment of the Al–Er system // Calphad. 2022. **79**. 102482.
10. Colinet C., Pasturel A. Molar enthalpies of formation of $LnAl_2$ compounds // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1985. **17**. № 12. P. 1133–1139.
11. Sommer F., Keita M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium // Journal of the Less Common Metals. 1987. **136**. №1. P. 95–99.
12. Лебедев В. А., Ямщиков В. И., Ямщиков Л.Ф. Термохимия сплавов редкоземельных и актиноидных элементов. Челябинск: Металлургия. 1989.
13. Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. On the heat of formation of solid alloys // Journal of the Less Common Metals. 1975. **41**. № 2. P. 283–298.
14. Miedema R. On the heat of formation of solid alloys – II // Journal of the Less Common Metals. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.
15. Miedema A.R., De Boer F.R., Boom R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys // Calphad. 1977. **1**(4). P. 341–359.
16. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. On the heat of mixing of liquid alloys – I // Journal of the Less Common Metals. 1976. **45**. № 2. P. 237–245.
17. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия. 1994.
18. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Челябинск: ЮрГУ. 1999.
19. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические свойства расплавов бинарной системы Al–Y // Расплавы. 2021. № 5. С. 469–481.
20. Shubin A.B., Shunyaev K.Y., and Kulikova T.V. Problem of the thermodynamic properties of liquid aluminum alloys with scandium // Russian Metallurgy. 2008. P. 364–369.
21. Гилев И.О., Шубин А.Б., Котенков П.В. Термодинамические характеристики расплавов бинарной системы Al–Hf // Расплавы. 2021. № 1. С. 46–54.
22. Jin L., Kang Y-B, Chartrand P., Carlton D. Fuerst. Thermodynamic evaluation and optimization of Al–Gd, Al–Tb, Al–Dy, Al–Ho and Al–Er systems using a modified quasi-chemical model for the liquid // Calphad. 2010. **34**. P. 456–466.
23. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости приведенной энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Альтернативный банк данных АСТРА.OWH. Екатеринбург: УрО РАН. 1997.
24. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А. Некоторые закономерности изменения и методы расчета термохимических свойств неорганических соединений. Екатеринбург: УрО РАН. 2001.
25. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Bykov V., Shunyaev K. Bismuth–indium system: thermodynamic properties of liquid alloys // Kovové materiály (Metallic Materials). 2015. **53**. №3. P. 133–137.

THERMODYNAMIC MODELING OF LIQUID BINARY ALLOYS OF THE AL–ER SYSTEM

E. S. Podkin[1], I. O. Gilev[1], A. B. Shubin[1]

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

The paper presents the results of a study of the thermochemical properties of the Al–Er system. The thermodynamic characteristics were evaluated ($\Delta_f H^0_{298}$, S^0_{298}, ($H^0_{298} - H^0_0$), $C_p(T)$ and C_p(liq)) for the intermetallic compounds Al_3Er, Al_2Er, AlEr, Al_2Er_3, $AlEr_2$. The values of $\Delta_f H^0_{298}$ calculated based on the semiempirical Miedema model adapted for the group of Al–REM alloys were taken for calculations and amounted to –47.7, –58.4, –63, –55.2, –46.8 kJ/mol·at, respectively. The mixing characteristics of liquid alloys of this system were evaluated by Terra software package for modeling the equilibrium states of heterogeneous inorganic systems with an extensive database of properties of individual substances. The model of ideal solutions of interaction products was used as a computational model. Modeling of equilibrium composition and properties of melts was carried out in the temperature range of 1900–2100 K, in an argon atmosphere at a total pressure of 0.1 MPa in the system. Comparison of the obtained results with the simulation results in the approximation of an ideal solution, allowed us to determine the excess integral thermodynamic properties of liquid alloys (Gibbs energy, enthalpy, and entropy). It is shown that in the studied temperature range, with an increase of temperature, there is a natural, though not significant, decrease in the values of these parameters by absolute value. It is established that the formation of liquid alloys of the Al–Er system is accompanied by significant heat release: the value of the integral enthalpy of mixing at a temperature $T = 2100$ K is –58.9 kJ/ mol·at. When comparing the thermochemical properties of the Al–Er system with the binary systems Al–Y and Al–Sc studied by the same methods, it is shown that all energy curves pass through the extremum at $X_{Sc,Y,Er} \approx 0.5$. The strongest interaction of the components is observed in the Al–Y system, ($\Delta H_{mix} = -58.9$ kJ/mol·at), which is close enough to the maximum modulo value of the enthalpy of mixing in the Al–Er system. The weakest interaction is observed in the Al–Sc system ($\Delta H_{mix} = -44.8$ kJ/mol·at). The results obtained in this work provide a theoretical basis for further experimental study of erbium–containing aluminum alloys.

Keywords: aluminum, erbium, melt, intermetallic compounds, Miedema model, ISIP model, standard enthalpy of formation, excess thermodynamic functions.

REFERENCES

1. Guo Y., Liao H., Chang C., Yan X., Deng Z., Dong D., Qingkun Ch., Ying D., Min L., Effects of solute atoms re-dissolution on precipitation behavior and mechanical properties of selective laser melted Al–Mg–Sc–Zr alloys // Materials Science and Engineering: A. 2022. **854**. 143870.

2. Saccone A., Cacciamani G., Maccio D., Borzone G., Ferro R. Contribution to the study of the alloys and intermetallic compounds of aluminium with the rare-earth metals // Intermetallics. 1998. **6.** P. 201–215.
3. Popova E.A., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Bodrova L.E., Dolmatov A.V., Pastuxov E.A., Vatolin N.A. Ligatura Al-Sc-Zr i ocenka ee modificiruyushhej sposobnosti [Al–Sc–Zr ligature and assessment of its modifying ability] // Rasplavy. 2011. № 1. P. 11–15. [In Russian]
4. Kotenkov P.V., Popova E.A., Gilev I.O., Ignatev I.E. Vliyanie titana i ittriya na strukturu i svojstva alyuminievo-kremnievy`x splavov [The influence of titanium and yttrium on the structure and properties of aluminum-silicon alloys] // Abstracts and materials of the Twenty-fifth All-Russian Scientific Conference of Physics Students and Young Scientists (VNKSF-25, Crimea). 2019. P. 422–424. [In Russian]
5. Kotenkov P.V., Popova E.A., Gilev I.O. Vliyanie maly`x dobavok ti i zr na strukturu i svojstva splava Al–4%Cu [Influence of small additions of Ti and Zr on the structure and properties of the Al–4% Cu alloy] // Khimicheskaya fizika i mezoskopiya. 2019. **21**. № 1. P. 23–28. [In Russian].
6. Watanabe Y. // Catalysis today. 2020. Pub Date: 2020-07-28. Withdrawn. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.011.
7. Luo F., Jiang A., Wang X. First-principles study on the effects of Er/Hf ratio on the properties of L12–Al3(Er, Hf) // Materials today communications. 2023. **36**. 106632.
8. Yonggang L., Yinghui W., Lifeng H., Chunli G., Pengju H. Effect of erbium on microstructures and properties of Mg-Al intermetallic // Journal of Rare Earths. 2014. **32**. № 11. P. 1064–1072.
9. Xu L., Shi X., Xia D., Huang D., Tang H., Experimental investigation, and thermodynamic assessment of the Al–Er system // Calphad. 2022. **79**. 102482.
10. Colinet C., Pasturel A., Molar enthalpies of formation of LnAl2 compounds // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1985. **17**. № 12. P. 1133–1139.
11. Sommer F., Keita M. Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium // Journal of the Less Common Metals. 1987. **136**. № 1. P. 95–99.
12. Lebedev V.A., Yamshchikov V.I., Yamshchikov L.F. Termohimiya splavov redkozemel'nyh i aktinoidnyh elementov (Thermochemistry of alloys of rare earth and actinide elements). Chelyabinsk: Metallurgiya. 1989. [In Russian]
13. Miedema A.R., Boom R., De Boer F.R. On the heat of formation of solid alloys // Journal of the Less Common Metals. 1975. **41**. № 2. P. 283–298.
14. Miedema R. On the heat of formation of solid alloys – II // Journal of the Less Common Metals. 1976. **46**. № 1. P. 67–83.
15. Miedema A.R., De Boer F.R., Boom R. Model predictions for the enthalpy of formation of transition metal alloys. Calphad. 1977. **1**. № 4. P. 341–359.
16. Boom R., De Boer F.R., Miedema A.R. On the heat of mixing of liquid alloys – I // Journal of the Less Common Metals. 1976. **45**. № 2. P. 237–245.
17. Vatolin N.A., Moiseyev G.K., Trusov B.G. Termodinamicheskoye modelirovaniye v vysokotemperaturnykh neorganicheskikh sistemakh (Thermodynamic modeling in high temperature inorganic systems). M.: Metallurgiya. 1994. [In Russian]
18. Moiseev G.K., Vyatkin G.P. Termodinamicheskoe modelirovanie v neorganicheskih sistemah (Thermodynamic modeling in inorganic systems). Chelyabinsk: YurGU (SSU). 1999. [In Russian].
19. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V., Termodinamicheskie svojstva rasplavov binarnoj sistemy` Al–Y (Thermodynamic properties of melts of the Al–Y binary system) // Rasplavy (Melts). 2021. № 5. P. 469–481. [In Russian].
20. Shubin A.B., Shunyaev K.Y., and Kulikova T.V. Problem of the thermodynamic properties of liquid aluminum alloys with scandium // Russian Metallurgy (Metally). 2008. P. 364–369.

21. Gilev I.O., Shubin A.B., Kotenkov P.V. Termodinamicheskie xarakteristiki rasplavov binarnoj sistemy` Al–Hf (Thermodynamic characteristics of melts of the Al–Hf binary system) // Rasplavy. 2021. № 1. P. 46–54. [In Russian]
22. Jin L., Kang Y.-B., Chartrand P., Carlton D. Fuerst. Thermodynamic evaluation and optimization of Al–Gd, Al–Tb, Al–Dy, Al–Ho and Al–Er systems using a Modified Quasichemical Model for the liquid // Calphad. 2010. **34**. P. 456–466.
23. Moiseev G.K., Vatolin N.A., Marshuk L.A., Il'inyh N.I. Temperaturnye zavisimosti privedennoj energii Gibbsa nekotoryh neorganicheskih veshchestv (Temperature dependences of the Gibbs energy of some inorganic substances). Al'ternativnyj bank dannyh ASTRA.OWN (Alternative data bank ASTRA.OWN). Ekaterinburg: UB RAS. 1997. 231 p. [In Russian]
24. Moiseev G.K., Vatolin N.A. Nekotorye zakonomernosti izmeneniya i metody rascheta termohimicheskih svojstv neorganicheskih soedinenij (Some patterns of change and methods for calculating the thermochemical properties of inorganic compounds). Ekaterinburg: UB RAS. 2001. [In Russian].
25. Kulikova T., Mayorova A., Shubin A., Bykov V., Shunyaev K. Bismuth–indium system: thermodynamic properties of liquid alloys // Kovové materiály (Metallic Materials). 2015. **53**. №3. P. 133–137.

УДК: 544.6

КОЭФФИЦИЕНТЫ ДИФФУЗИИ АНИОНА $Al_2Cl_7^-$ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ХЛОРАЛЮМИНАТНОМ РАСПЛАВЕ НА ОСНОВЕ ГИДРОХЛОРИДА ТРИЭТИЛАМИНА

© 2024 г. А. В. Бороздин[1], В. А. Эльтерман[1,*]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: v.elterman@ihte.ru*

Поступила в редакцию 01.02.2024
После доработки 12.02.2024
Принята к публикации 22.02.2024

В связи с увеличивающимся спросом на возобновляемые источники энергии основные исследования в области развития аккумуляторной промышленности направлены на создание из недорогих и легкодоступных материалов безопасных систем хранения энергии большой емкости, способных выдерживать высокие токовые нагрузки. Одной из наиболее перспективных систем является алюминий-ионный аккумулятор (АИА), использующий металлический алюминий в качестве анода, углеродные материалы в качестве катода и хлоралюминатные ионные жидкости в качестве электролита. Одним из недорогих электролитов для АИА является низкотемпературный хлоралюминатный расплав на основе гидрохлорида триэтиламина (Et_3NHCl). Данный расплав обладает способностью к обратимому осаждению/растворению металлического алюминия благодаря присутствию в нем иона $Al_2Cl_7^-$. Однако диффузия ионов $Al_2Cl_7^-$ в системе Et_3NHCl–$AlCl_3$ ранее не изучалась. В данной работе были проведены исследования концентрационной зависимости коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ методом хронопотенциометрии в диапазоне концентраций $N = 1.3–1.95$ (где N мольное отношение хлорида алюминия к органической соли). Показано, что коэффициенты диффузии увеличиваются с ростом содержания хлорида алюминия в расплаве: от $1.71\cdot10^{-7}$ ($N = 1.3$) до $4.50\cdot10^{-7}$ см$^2\cdot$с$^{-1}$ ($N = 1.95$). Подобное поведение, вероятнее всего, связано с уменьшением вязкости исследуемых расплавов при увеличении концентрации $Al_2Cl_7^-$. На основании проведенных исследований наиболее подходящим электролитом для работы в АИА является Et_3NHCl–$AlCl_3$ с $N = 1.95$. Кроме того, было показано, что процесс электрохимического восстановления иона $Al_2Cl_7^-$ на поверхности алюминиевого электрода осложнен процессом зародышеобразования, который имеет наименьшее перенапряжение при $N = 1.95$.

Ключевые слова: хлоралюминатная ионная жидкость, гидрохлорид триэтиламина, хронопотенциометрия, коэффициент диффузии, импедансная спектроскопия, перенапряжение зародышеобразования.

DOI: 10.31857/S0235010624030068

ВВЕДЕНИЕ

Одним из возможных направлений развития систем хранения энергии является разработка алюминий-ионного аккумулятора (АИА). АИА обладает рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными аккумуляторами, а именно пожаробезопасностью, относительно низкой стоимостью электродных материалов (алюминий в качестве анода и углеродные материалы в качестве катода) и высоким значением теоретической удельной энергоемкости 1060 $Вт·ч·кг^{-1}$, связанным с участием трех электронов в элементарном акте электрохимической реакции [1–3].

Выбор подходящего электролита является одной из ключевых проблем для разработки и успешной коммерциализации АИА. В настоящее время особое внимание уделяется безводным органическим электролитам [4]. Одним из таких электролитов является низкотемпературный расплав (ионная жидкость (ИЖ)) состава хлорид 1-этил-3-метилимидазолия (EMImCl) – $AlCl_3$ с молярным отношением $AlCl_3$ / EMImCl (N) больше единицы (кислые по Льюису ИЖ). Данный электролит обладает рядом преимуществ: относительно высокая электропроводность [5], наличие в жидкости анионов $Al_2Cl_7^-$ [6, 7], участвующих в электрохимической реакции окисления/восстановления алюминия (уравнение 1) [8], широкое окно электрохимической стабильности [9]. Существенным недостатком данной ИЖ является ее высокая стоимость, что выступает одним из тормозящих факторов масштабного производства АИА.

$$4Al_2Cl_7^- + 3\bar{e} \leftrightarrow Al + 7AlCl_4^-. \quad (1)$$

В 2008 году была опубликована работа [10], в которой был исследован процесс электровосстановления алюминия из ИЖ состава гидрохлорид триэтиламина (Et_3NHCl) –$AlCl_3$. Данная жидкость обладает низкой стоимостью (более чем в 17 раз меньше стоимости EMImCl), температурой плавления ниже комнатной (при N от 1.3 до 1.95 [11]) и относительно высокой электропроводностью (около 10 $мСм·см^{-1}$ при t = 298 K [12]). В 2019 году были опубликованы две работы по применению хлоралюминатной ИЖ Et_3NHCl в качестве электролита в АИА [12, 13]. Анодом в этих работах являлся алюминий, а катодом – углерод. Как при использовании ИЖ EMImCl–$AlCl_3$, так и при использовании ИЖ Et_3NHCl–$AlCl_3$ наблюдается высокая стабильность при циклировании (до нескольких десятков тысяч циклов без значительной потери емкости катода) с кулоновской эффективностью, стремящейся к 100% при напряжении разомкнутой цепи порядка 1.6 В. Емкость катодного элемента в ИЖ Et_3NHCl составляет порядка 100 $мАч·г^{-1}$ при высоких плотностях тока заряда/разряда от 1 до 10 $А·г^{-1}$ [12, 13], что сравнимо с показателями АИА на основе EMImCl–$AlCl_3$ [8]. Таким образом, ИЖ Et_3NHCl–$AlCl_3$ представляет большой интерес с точки зрения уменьшения стоимости с сохранением энергоэффективности АИА.

По литературным данным, диффузионные затруднения являются лимитирующей стадией электродного процесса на границе алюминиевого электрода с хлоралюминатными ИЖ [14]. Поэтому определение зависимости коэффициентов диффузии электрохимически активных анионов $Al_2Cl_7^-$ от содержания хлорида алюминия является важной задачей при поиске оптимального состава электролита для АИА. Диффузия электроактивных анионов $Al_2Cl_7^-$ была

исследована нашей научной группой в ИЖ EMImCl–$AlCl_3$ [15] и в ИЖ хлорид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImCl) – $AlCl_3$ [16] в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия методом хронопотенциометрии при 303 K. Анализ литературных источников показал отсутствие подобных исследований в ИЖ Et_3NHCl–$AlCl_3$. Поэтому целью работы является определение коэффициентов диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$ в широком диапазоне концентраций хлорида алюминия (N от 1.3 до 1.95) при температуре 303 K.

МЕТОДЫ

Приготовление ИЖ

ИЖ синтезировали путем добавления безводного $AlCl_3$ чистотой 99.99% ("Ланхит", Россия) к гидрохлориду триэтиламина (Et_3NHCl) чистотой 98% (Tokyo Chemical Industry, Япония) внутри перчаточного бокса UNIlab (MBraun, Германия) с атмосферой осушенного аргона (H_2O и $O_2 < 0.1$ ppm) при комнатной температуре. ИЖ были получены в диапазоне N от 1.3 до 1.95, так как при $N < 1.3$ смесь является твердой, а при $N > 1.95$ наблюдается появление нерастворенного осадка $AlCl_3$ при 303 K [11].

Хронопотенциометрия

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата-гальваностата Autolab 302N при температуре 303 K. Все электроды были изготовлены из высокочистого алюминия марки A5N (99.999%, "Русал", Россия). В качестве рабочего электрода использовали торцевой алюминиевый электрод круглого сечения площадью 0.07 $см^2$. В качестве электрода сравнения использовали алюминиевую проволоку диаметром 3 мм. Противоэлектродом служила расположенная по периметру ячейки алюминиевая фольга, выполненная из алюминия марки A5N. Хронопотенциограммы были получены при плотностях тока, превышающих предельную плотность тока, определенную в работе [11]. После каждого измерения рабочий электрод извлекался из измерительной ячейки и механически шлифовался наждачной бумагой шероховатостью P-1000 для поддержания постоянной площади поверхности электрода.

Импедансная спектроскопия

Для расчета омического сопротивления электролита в экспериментальной ячейке использовали метод импедансной спектроскопии. Спектры электрохимического импеданса были получены в диапазоне частот от 1 Гц до 100 кГц в потенциостатическом режиме с амплитудой сигнала 5 мВ. Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы Nova 1.11.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлена типичная хронопотенциограмма, полученная на границе Al|Et_3NHCl–$AlCl_3$ при $N = 1.3$. На экспериментальной хронопотенциограмме

в момент включения наблюдается резкий скачок потенциала связанный с процессом зародышеобразования на поверхности электрода [17]. После чего на электроде протекает процесс электрохимического восстановления иона $Al_2Cl_7^-$. При достижении переходного времени (τ) происходит обеднение приэлектродного слоя по электрохимически активным ионам $Al_2Cl_7^-$, что сопровождается резким скачком потенциала. Подобные хронопотенциограммы также были получены для хлоралюминатных ИЖ на основе EMImCl и BMImCl [15, 16, 18, 19]. Переходное время определяли с помощью графического метода Рейнмута [20].

На основании полученных значений τ были построены зависимости i-i·√τ для концентрационного диапазона $N = 1.3–1.95$ (рис. 2).

Значения $i\cdot\sqrt{\tau}$ не зависят от задаваемой плотности тока во всем концентрационном диапазоне, следовательно, процесс восстановления иона $Al_2Cl_7^-$ протекает по механизму линейной полубесконечной диффузии [21]. Произведения $i\cdot\sqrt{\tau}$ увеличиваются с увеличением концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ в расплаве. Для расчета коэффициентов диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ использовали уравнение Санда (ур. (2)):

$$i\tau^{0.5} = \frac{\pi^{0.5} z F D^{0.5}_{Al_2Cl_7^-} C_{Al_2Cl_7^-}}{2}, \qquad (2)$$

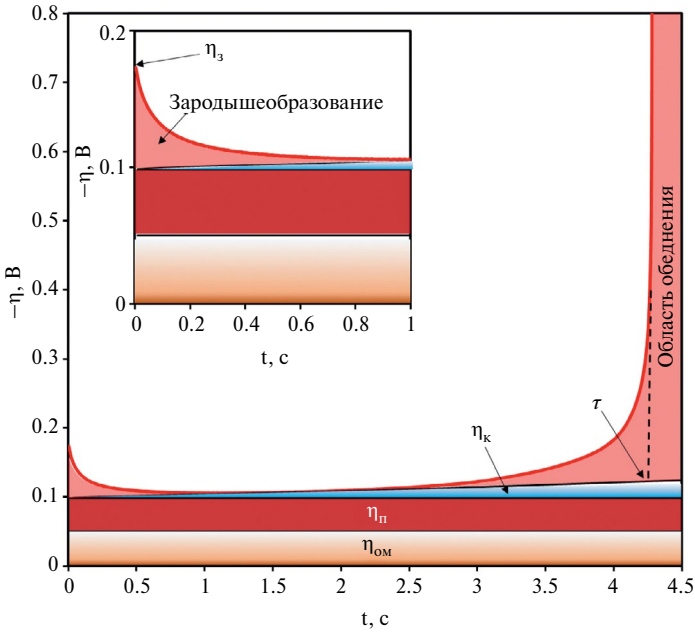


Рис. 1. Хронопотенциограмма, полученная на границе Al|Et_3NHCl–$AlCl_3$ при $N = 1.3$ и температуре 303 K: оранжевая градиентная область – величина омического падения напряжения ($\eta_{ом}$), темно-красная область – величина перенапряжения переноса заряда ($\eta_п$), голубая градиентная область – величина концентрационного перенапряжения ($\eta_к$), розовая область – величина перенапряжения зародышеобразования ($\eta_з$) и обеднение приэлектродного слоя по анионам $Al_2Cl_7^-$.

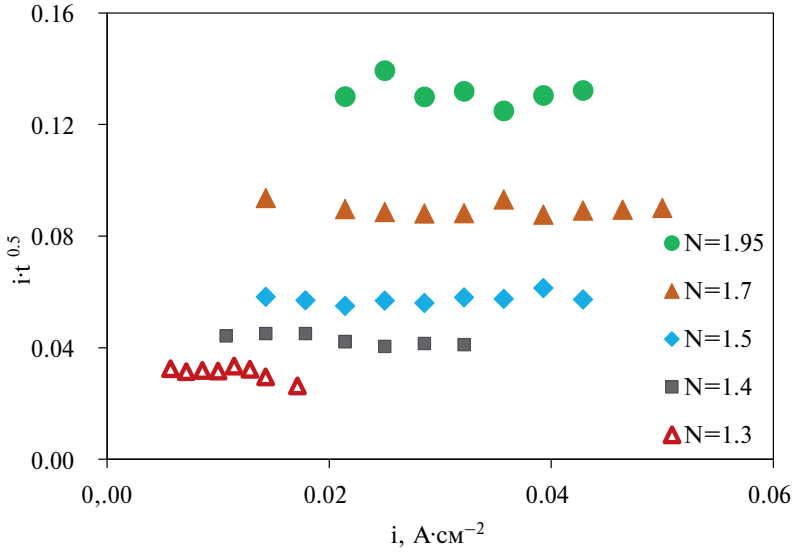


Рис. 2. Зависимости i-$i\cdot\sqrt{\tau}$ для системы Et_3NHCl–$AlCl_3$ в концентрационном диапазоне N = 1.3–1.95 при температуре 303 K.

где i – задаваемая плотность тока, А·см$^{-2}$; τ – переходное время, с; z – количество электронов, участвующих в реакции (уравнение 1), равное 0.75 [17]; F – постоянная Фарадея, А·с·моль$^{-1}$; $D_{Al_2Cl_7^-}$ – коэффициент диффузии аниона $Al_2Cl_7^-$, см^2·с$^{-1}$; $C_{Al_2Cl_7^-}$ – молярная концентрация иона, моль·см$^{-3}$ [11]. Полученные значения коэффициентов диффузии представлены в таблице 1. Коэффициенты диффузии увеличиваются с увеличением концентрации иона $Al_2Cl_7^-$ в расплаве, что может быть связано с уменьшением динамической вязкости ИЖ (μ) [22] (табл. 1).

Для того чтобы оценить величину перенапряжения зародышеобразования, разложим перенапряжение, возникающее на электроде, на составляющие. Электродное перенапряжение описывается ур. (3) [18]:

$$\eta = \eta_{ом} + \eta_{дэс} + \eta_к + \eta_п + \eta_з, \quad (3)$$

где η – суммарное перенапряжение на электроде В; $\eta_{ом}$ – омическое падение напряжения В; $\eta_{дэс}$ – перенапряжение заряда двойного электрического слоя (ДЭС) В; $\eta_п$ – перенапряжение переноса заряда В; $\eta_к$ – концентрационное перенапряжение В; $\eta_з$ – перенапряжение зародышеобразования. Омическое падение напряжения вычисляется по формуле (4):

$$\eta_{ом} = I\cdot R_{эл}, \quad (4)$$

где I – задаваемый ток, А; $R_{эл}$ сопротивление электролита Ом. Сопротивление электролита определяли с помощью метода импедансной спектроскопии. На

Таблица 1. Молярные концентрации ($C_{Al_2Cl_7^-}$), коэффициенты диффузии иона $Al_2Cl_7^-$ ($D_{Al_2Cl_7^-}$), динамическая вязкость (μ), сопротивление электролита ($R_{эл}$) и перенапряжение зародышеобразования ($\eta_з$) в зависимости от N

N	$C_{Al_2Cl_7^-}$, ммоль·см^3	$D_{Al_2Cl_7^-}\cdot 10^7$ см^2·с$^{-1}$	μ, сП[22]	$R_{эл}$, Ом	$\eta_з$, мВ
1.3	1.2	1.71	33.5	50	73
1.4	1.5	1.94	32.2	55	54
1.5	1.9	2.39	31.0	59	50
1.7	2.5	3.37	28.9	68	37
1.95	3.1	4.50	26.6	79	20

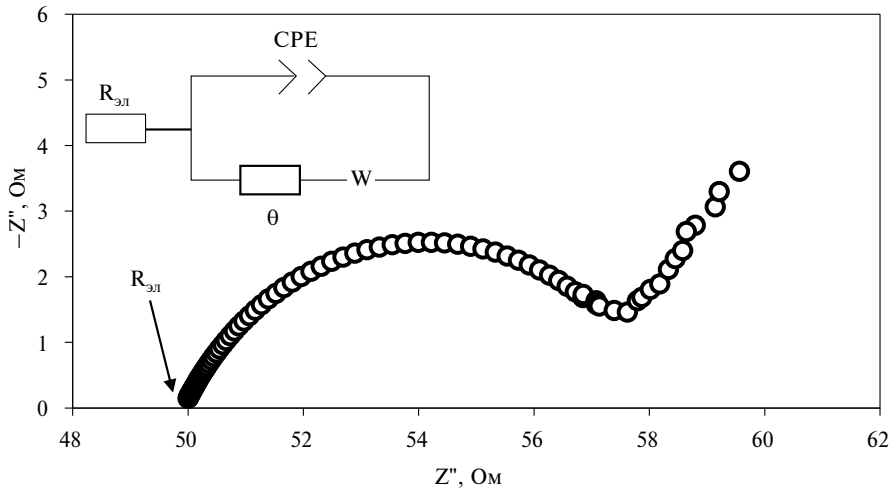


Рис. 3. Годограф импеданса, полученный на границе Al|Et_3NHCl–$AlCl_3$ при N = 1.3 и температуре 303 K.

рис. 3 представлен типичные годограф импеданса, полученный на границе Al | Et_3NHCl–$AlCl_3$ при N = 1.3.

Согласно модели Рэндлса – Эршлера, первое пересечение полуокружности в высокочастотной области с осью реальных сопротивлений связано с сопротивлением электролита. В табл.1 приведены значения сопротивления электролита, которые увеличиваются от 50 до 79 Ом при росте N от 1.3 до 1.95. Омическое падение напряжения обозначено оранжевой градиентной областью на рис. 1.

В работе [18] была проведена оценка емкости ДЭС (1.3 мкФ·см^2) и времени зарядки в системе Al | EMImCl–$AlCl_3$, которое составило менее 800 мкс. Время зарядки ДЭС значительно меньше, чем время зародышеобразования, поэтому $\eta_{дэс}$ можно пренебречь. Возникновение градиента концентрации в приэлектродном

слое при протекании электрохимической реакции приводит к возникновению зависящей от времени концентрационной поляризации. Концентрационная поляризация описывается уравнением 5 [18]:

$$\eta_к = \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{C(t)}{C_O}\right), \quad (5)$$

где C_O – концентрация иона $Al_2Cl_7^-$ в объеме электролита моль·см$^{-3}$; $C(t)$ – поверхностная концентрация иона $Al_2Cl_7^-$ моль·см$^{-3}$. Изменение концентрации электролита в приэлектродном слое описывается вторым законом Фика, частное решение которого при протекании электрохимической реакции будет иметь вид [21]:

$$C(t) = C_O - \frac{2i}{zF} \cdot \left(\frac{t}{\pi \cdot D_{Al_2Cl_7^-}}\right)^{0.5} \quad (6)$$

где t – время электролиза, с. Результаты расчета концентрационной составляющей электродного перенапряжения ($\eta_к$) представлены на рис. 1 (голубая градиентная область). Поскольку $\eta_к$ при $t = 0$ стремится к 0, то перенапряжение, отсекаемое на оси ординат, будет суммой омического перенапряжения и перенапряжения переноса заряда. Зная омическую составляющую, можем рассчитать значение перенапряжения переноса заряда (рис. 1, темно-красная область). Перенапряжение переноса заряда не зависит от времени. На рис. 1 видно, что концентрационный вклад в поляризацию электрода крайне мал, по сравнению с омическим перенапряжением и перенапряжением переноса заряда. Зная все составляющие, входящие в перенапряжение на электроде, можем определить перенапряжение зародышеобразования (табл. 1). Значение перенапряжения зародышеобразования уменьшается от 73 до 20 мВ при увеличении N от 1.3 до 1.95.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы были синтезированы ионные жидкости (ИЖ) состава гидрохлорид триэтиламина (Et_3NHCl) – $AlCl_3$ в диапазоне N от 1.3 до 1.95 (где N – мольное отношение $AlCl_3$ к Et_3NHCl). Методом хронопотенциометрии было показано, что восстановление аниона $Al_2Cl_7^-$ до металлического алюминия при 303 K протекает в условиях линейной полубесконечной диффузии. Установлено, что осаждение алюминия на Al электрод осложнено процессом зародышеобразования. Определены величины перенапряжения зародышеобразования алюминия на поверхности алюминиевого электрода для системы Et_3NHCl–$AlCl_3$, которые уменьшаются от 73 до 20 мВ с увеличением N. Из данных хронопотенциометрии были определены коэффициенты диффузии $Al_2Cl_7^-$ в низкотемпературном расплаве Et_3NHCl–$AlCl_3$ с разным содержанием $AlCl_3$. Величина коэффициента диффузии $Al_2Cl_7^-$ увеличивается с ростом N от $1.71 \cdot 10^{-7}$ до $4.50 \cdot 10^{-7}$ см^2·с$^{-1}$. Таким образом, оптимальным составом для использования

в АИА с точки зрения катодной реакции на алюминиевом электроде является $Et_3NHCl–AlCl_3$ с $N = 1.95$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено в соответствии с бюджетным планом Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН по теме №122020100210-9.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic Instability of Aluminum Anode in Acidic Ionic Liquid for Aluminum-Ion Battery // Nanotechnology. 2018. **29**. № 36. 36LT01.
2. Elia G.A., Marquardt K., Hoeppner K., Fantini S., Lin R., Knipping E., Peters W., Drillet J.-F., Passerini S., Hahn R. An overview and future perspectives of aluminium batteries // Adv. Mater. 2016. **28**. № 35. P. 7564–7579.
3. Choi S., Go H., Lee G., Tak Y. Electrochemical Properties of an Aluminum Anode in an Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. **19**. № 13. P. 8653–8656.
4. Zhang B., Zhang W., Jin H., Wan J. Research Progress of Cathode Materials for Rechargeable Aluminum Batteries in $AlCl_3$/[EMIm]Cl and Other Electrolyte Systems // Chemistry Select. 2023. **8**. № 10. E202204575.
5. Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R.L., Wilkes J.S., Williams J.L. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities // J. Phys. Chem. 1984. **88**. № 12. P. 2614–2621.
6. Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. Molecular orbital calculations and raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates // Inorg. Chem. 1995. **34**. № 11. P. 2990–2993.
7. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Physicochemical characteristics of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2022. **364**. 120061.
8. Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // Nature. 2015. **520**. № 7547. P. 324–328.
9. Lipsztajn M., Osteryoung R.A. Increased Electrochemical Window in Ambient Temperature Neutral Ionic Liquids // J. Electrochem. Soc. 1983. **130**. № 9. P. 1968–1969.
10. Gao L., Wang L., Qi T., Li Y., Chu J., Qu J. Electrodeposition of Aluminum from $AlCl_3$/Et_3NHCl Ionic Liquids // Acta Physico-Chimica Sinica. 2008. **24**. № 6. P. 939–944.
11. Borozdin A.V., Shevelin P.Yu., Elterman V.A., Yolshina L.A. Electrochemical behavior of aluminum in triethylamine hydrochloride–aluminum chloride ionic liquid // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. **25**. № 44. P. 30543–30552.
12. Xu H., Bai T., Chen H., Guo F., Xi J., Huang T., Cai S., Chu X., Ling J., Gao W., Xu Z., Gao C. Low-cost $AlCl_3$/Et_3NHCl electrolyte for high-performance aluminum-ion battery // Energy Storage Materials. 2019. **17**. P. 38–45.
13. Gan F., Chen K., Li N., Wang Y., Shuai Y., He X. Low cost ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum/graphite batteries // Ionics. 2019. **25**. № 9. P. 4243–4249.
14. Robinson J., Osteryoung R.A. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene // J. Electrochem. Soc. 1980. **127**. № 1. P.122–128.
15. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // Electrochimica Acta. 2021. **389**. P. 138715.

16. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Features of aluminum electrodeposition from 1,3-dialkylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2022. **351**. P. 118693.
17. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.
18. Böttcher R., Mai S., Ispas A., Bund A. Aluminum deposition and dissolution in [EMIm]Cl-based ionic liquids–kinetics of charge–transfer and the rate–determining step // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. № 10. P.102516.
19. Böttcher R., Ispas A., Bund A. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl–based ionic liquids – diffusion and electrical conductivity // Electrochimica Acta. 2021. **366**. 137370.
20. Reinmuth W.H. Distortion of chronopotentiograms from double layer and surface roughness effects // Anal. Chem. 1961. **33**. № 4. P. 485–487.
21. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: «Мир». 1974.
22. Xia S., Zhang X.-M., Huang K., Chen Y.-L., Wu Y.-T. Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: influence of organic solvents // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. **757**. P. 167–175.

DIFFUSION COEFFICIENTS OF $Al_2Cl_7^-$ IN LOW TEMPERATURE CHLOROALUMINATE MELT BASED ON TRIETHYLAMINE HYDROCHLORIDE

A. V. Borozdin[1], V. A. Elterman[1]

[1]*Institute of High-Temperature Electrochemistry Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia*

With the growing demand for renewable energy sources, much of the research in the battery industry is focused on creating safe and high-capacity energy storage systems that can handle high current loads using inexpensive and readily available materials. The aluminum-ion batteries (AIB) are considered as one of the most promising systems. Such materials as aluminum metal, carbon materials and chloroaluminate ionic liquids are used as anode, cathode and electrolyte, respectively. A low-temperature chloroaluminate melt based on triethylamine hydrochloride (Et_3NHCl) is promising and inexpensive electrolytes for AIBs. This melt has the ability to reversibly precipitate/dissolve aluminum metal due to the presence of the $Al_2Cl_7^-$ ion in it. However, the diffusion of $Al_2Cl_7^-$ ions in the $Et_3NHCl–AlCl_3$ system has not been studied previously. In the presented work, the concentration dependence of the diffusion coefficients of the $Al_2Cl_7^-$ anion was studied using chronopotentiometry in the concentration range N = 1.3–1.95 (where N is the molar ratio of aluminum chloride to organic salt). It was shown that diffusion coefficients increase with aluminum chloride content growth in the studied melt: from $1.71 \cdot 10^{-7}$ (N = 1.3) to $4.50 \cdot 10^{-7}$ $cm^2 \cdot s^{-1}$ (N = 1.95). This behavior can be caused by the viscosity decrease of the melts with $Al_2Cl_7^-$ concentration growth. Based on the obtained results it can be concluded that $Et_3NHCl–AlCl_3$ with N = 1.95 is the most suitable electrolyte for AIB. Moreover, it was established that the electrochemical reduction of the $Al_2Cl_7^-$ on the surface of the aluminum electrode is complicated by the nucleation process, which has the lowest overvoltage at N = 1.95.

Keywords: chloroaluminate ionic liquid, triethylamine hydrochloride, chronopotentiometry, diffusion coefficient, impedance spectroscopy, nucleation. overpotential

REFERENCES

1. Lee D., Lee G., Tak Y. Hypostatic Instability of Aluminum Anode in Acidic Ionic Liquid for Aluminum-Ion Battery // Nanotechnology. 2018. **29**. № 36. 36LT01.
2. Elia G.A., Marquardt K., Hoeppner K., Fantini S., Lin R., Knipping E., Peters W., Drillet J.-F., Passerini S., Hahn R. An overview and future perspectives of aluminium batteries // Adv. Mater. 2016. **28**. № 35. P. 7564–7579.
3. Choi S., Go H., Lee G., Tak Y. Electrochemical Properties of an Aluminum Anode in an Ionic Liquid Electrolyte for Rechargeable Aluminum-Ion Batteries // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. **19**. № 13. P. 8653–8656.
4. Zhang B., Zhang W., Jin H., Wan J. Research Progress of Cathode Materials for Rechargeable Aluminum Batteries in $AlCl_3$ /[EMIm]Cl and Other Electrolyte Systems // Chemistry Select. 2023. **8**. № 10. E202204575.
5. Fannin A.A., Floreani D.A., King L.A., Landers J.S., Piersma B.J., Stech D.J., Vaughn R.L., Wilkes J.S., Williams J.L. Properties of 1,3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. Phase transitions, densities, electrical conductivities, and viscosities // J. Phys. Chem. 1984. **88**. № 12. P. 2614–2621.
6. Takahashi S., Curtiss L.A., Gosztola D., Koura N., Saboungi M.-L. Molecular orbital calculations and raman measurements for 1-ethyl-3-methylimidazolium chloroaluminates // Inorg. Chem. 1995. **34**. № 11. P. 2990–2993.
7. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Physicochemical characteristics of 1-ethyl- and 1-butyl-3-methylimidazolium chloroaluminate ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2022. **364**. 120061.
8. Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // Nature. 2015. **520**. № 7547. P. 324–328.
9. Lipsztajn M., Osteryoung R.A. Increased Electrochemical Window in Ambient Temperature Neutral Ionic Liquids // J. Electrochem. Soc. 1983. **130**. № 9. P. 1968–1969.
10. Gao L., Wang L., Qi T., Li Y., Chu J., Qu J. Electrodeposition of Aluminum from $AlCl_3$/Et_3NHCl Ionic Liquids // Acta Physico-Chimica Sinica. 2008. **24**. № 6. P. 939–944.
11. Borozdin A.V., Shevelin P.Yu., Elterman V.A., Yolshina L.A. Electrochemical behavior of aluminum in triethylamine hydrochloride–aluminum chloride ionic liquid // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. **25**. № 44. P. 30543–30552.
12. Xu H., Bai T., Chen H., Guo F., Xi J., Huang T., Cai S., Chu X., Ling J., Gao W., Xu Z., Gao C. Low-cost $AlCl_3$/Et_3NHCl electrolyte for high-performance aluminum-ion battery // Energy Storage Materials. 2019. **17**. P. 38–45.
13. Gan F., Chen K., Li N., Wang Y., Shuai Y., He X. Low cost ionic liquid electrolytes for rechargeable aluminum/graphite batteries // Ionics. 2019. **25**. № 9. P. 4243–4249.
14. Robinson J., Osteryoung R.A. The electrochemical behavior of aluminum in the low temperature molten salt system n butyl pyridinium chloride: aluminum chloride and mixtures of this molten salt with benzene // J. Electrochem. Soc. 1980. **127**. № 1. P.122–128.
15. Elterman V.A., Shevelin P.Yu., Yolshina L.A., Borozdin A.V. Electrodeposition of aluminium from the chloroaluminate ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride // Electrochimica Acta. 2021. **389**. P. 138715.
16. Elterman, V. A., Shevelin, P. Yu., Yolshina, L. A., Borozdin, A. V. Features of aluminum electrodeposition from 1,3-dialkylimidazolium chloride chloroaluminate ionic liquids // Journal of Molecular Liquids. 2022. **351**. P. 118693.

17. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. [In Russian]
18. Böttcher R., Mai S., Ispas A., Bund A. Aluminum deposition and dissolution in [EMIm]Cl-based ionic liquids–kinetics of charge–transfer and the rate–determining step // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. № 10. P.102516.
19. Böttcher R., Ispas A., Bund A. Determination of transport parameters in [EMIm]Cl–based ionic liquids – diffusion and electrical conductivity // Electrochimica Acta. 2021. **366**. 137370.
20. Reinmuth W.H. Distortion of chronopotentiograms from double layer and surface roughness effects // Anal. Chem. 1961. **33**. № 4. P. 485–487.
21. Galyus Z. Teoreticheskiye osnovy elektrokhimicheskogo analiza (Theoretical foundations of electrochemical analysis). M.: Mir. 1974. [In Russian]
22. Xia S., Zhang X.-M., Huang K., Chen Y.-L., Wu Y.-T. Ionic liquid electrolytes for aluminium secondary battery: influence of organic solvents // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2015. **757**. P.167–175.

УДК: 544.654.2

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИЦИДОВ ЦИРКОНИЯ ИЗ РАСПЛАВА $KCl–K_2SiF_6–ZrO_2$

© 2024 г. Т. А. Гевел[1]*, Л. В. Горшков[1], А. В. Суздальцев[1,2], Ю. П. Зайков[1,2]

[1]Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия
[2]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: Timofey.gevel@urfu.ru*

Поступила в редакцию 23.01.2024
После доработки 02.02.2024
Принята к публикации 15.02.2024

Уникальные свойства силицидов циркония привлекают внимание большого количества исследователей из различных научных сфер. Расширение способов применения ставит также задачу разработки новых, более экологичных и доступных способов получения. Наиболее экологически чистым, а также не требующим сложного оборудования, является электролиз расплава. В работе предложен способ получения силицидов циркония методом электролиза расплава $KCl–K_2SiF_6–ZrO_2$. С целью обоснования параметров электролиза была исследована кинетика катодного восстановления, определена лимитирующая стадия процесса. Методами рентгеновской дифракции и электронно-сканирующей микроскопии исследованы структура и фазовый состав катодного осадка. В ходе работы сделаны выводы об изменении содержания добавки ZrO_2 на морфологию осадка, а также выдвинуто предположение о возможности получения силицидов циркония из более доступного сырья, такого как циркон.

Ключевые слова: электроосаждение, силициды циркония, галогенидные расплавы.

DOI: 10.31857/S0235010624030077

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные свойства многих силицидов, такие как высокая температура плавления, химическая устойчивость, высокая твердость, на протяжении многих лет привлекают большое количество исследователей из различных областей науки. Одной из таких групп силицидов являются силициды циркония. Благодаря этому фазовая диаграмма Si–Zr изучена достаточно хорошо и насчитывает порядка восьми силицидов циркония различного состава [1]. Силициды циркония, подобно силицидам ванадия, существенно различаются по строению и, как следствие, по свойствам. Так, при переходе от Zr_5Si_3 к $ZrSi_2$ наблюдается увеличение суммарной электропроводности. Также существенно различается их строение [2]. Из всего многообразия силицидов циркония широкое промышленное применение получил только дисилицид циркония.

Дисилицид циркония получают промышленно, используя прямой синтез [3]. Прямой синтез разделяют на синтез из чистых индивидуальных компонентов и синтез из оксида циркония. Каждый из методов требует достаточно сложного технологического оборудования для реализации. Сам процесс протекает в инертной атмосфере при температурах от 1300–1800°С, при таких условиях проведения реакция плохо контролируется, а полученный продукт всегда загрязнен остатками флюса. Для инициации реакции в смесь закладывают алюминиевый порошок для лучшей гомогенизации реакционной смеси, однако алюминий является основной примесью в конечном продукте при таком методе получения [4].

Кроме классических методов, активно ведутся разработки электрохимических методов, использующих в основном оксид или ортосиликат циркония. Ранее уже публиковались работы, в которых было предложено использование хлоридно-фторидных расплавов для вскрытия силикатных циркониевых руд [5–7]. Однако данные работы ограничены лишь исследованием физико-химических свойств. Помимо хлоридно-фторидных систем, авторы [8–9] предлагают систему $CaCl_2$–NaCl для получения силицида циркония из отбеленного циркона. Данные системы имеют крайне низкие рабочие плотности тока, а также склонны к насыщению катодного осадка продуктами взаимодействия кальция с компонентами катодной матрицы. При дальнейшей отмывке от остатков соли силициды щелочных и щелочноземельных металлов легко гидролизуются с последующим формированием диоксида кремния. Сами авторы работ также указывают на недостаток выбранной ими системы.

Для проведения исследований кинетики и осаждения силицидов циркония был выбран состав KCl–K_2SiF_6 с соотношением компонентов 95–5 мас. % с добавкой ZrO_2 в количестве 33–66 мас. %, с рабочей температурой 790°С. Ключевым фактором при выборе системы являются доступность и простота подготовки индивидуальных компонентов, отсутствие параллельных реакций в расплаве и механизмов вторичного восстановления.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Подготовка индивидуальных компонентов

Предварительная подготовка индивидуальных компонентов – ключевой этап при проведении эксперимента. Хлорид калия, использующийся в качестве фонового электролита, изначально может содержать в составе ряд не регламентируемых примесей, таких как оксид алюминия, оксид кремния, а также остатки органических коагулянтов. Наиболее часто встречаются высокомолекулярные алифатические амины. Удаление описанных примесей возможно несколькими способами. Так, например, метод зонной перекристаллизации позволит эффективно удалить не растворимые в расплаве индивидуальной соли компоненты, но не позволит избавиться от органических остатков, поскольку процесс проводят в инертной атмосфере. Иной же способ основан на окислении всех возможных примесей с дальнейшим удалением их из полученной системы. На первом этапе навеску переплавляют на воздухе при температуре существенно выше температуры плавления соли. Далее полученный королек

растворяют в бидистилляте, и после фильтрования, упаривания и переплавки получается реактив высокой чистоты.

Предварительная наработка гексафторсиликата калия осуществлялась посредством термического разложения фторида аммония с постепенным повышением температуры и времени выдержки [10].

Оксид циркония синтезировали аналогично варианту из работы [11]. Нитрат циркония растворяли в бидистилляте с последующим осаждением в гидроксидной форме посредством постоянного значения pH введением водного раствора аммиака. Полученный гидроксид отфильтровывали, промывали и после стадии сушки порошка отжигали до получения оксида циркония при 800°C в течение 6 часов.

Выбор материала электродов и реактора

В наших более ранних работах мы отмечали невысокую стабильность расплавов, содержащих K_2SiF_6 [10]. Как правило, отходящая газообразная фаза содержит в составе тетрафторид кремния, который негативно сказывается на состоянии оксидных материалов. В качестве материала основного корпуса установки использовали нержавеющую сталь марки AiSi 304, а в качестве контейнера для расплава – стеклоуглеродный для исследования кинетики и графитовый для осаждения. Рабочая температура расплава составляла 790±5°C. Фиксировали значения температуры расплава при помощи термопары K-типа и термопарного преобразователя USB-TC01 (National Instruments, США). На рис.1 представлена общая схема установки.

Выбор материала электродов осуществлялся с позиции отсутствия химического воздействия с катодным осадком, хорошей коррозионной устойчивости в выбранном составе. На основании описанных критериев были выбраны: в качестве материала катода стеклоуглерод для исследования кинетики, поскольку не обладает пористостью, а для осаждения – графит, по причине возможности создания электродов любой необходимой площади. Поскольку в состав электролита входят кислородсодержащие компоненты, то одна из возможных анодных реакций будет связана с образованием кислорода; именно по причине возможного окисления поверхности анода использование кремния невозможно. В качестве материала анода использовали графит марки МПГ8.

Электрохимические измерения и анализ полученного осадка

Для регистрации циклических хроновольтамперограмм, хроноамперограмм и зависимости потенциала от времени в ходе гальваностатических электролизов использовали PGSTAT AutoLab 302N с ПО Nova 2.1 (MetrOhm, Нидерланды). Омическое падение напряжения в измерительной цепи определяли методом импеданса и компенсировали его с помощью Nova 2.1.

Морфологию и элементный состав полученных осадков изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Tescan Vega 4 LMS (Tescan, Чешская республика) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford, Великобритания). Фазовый состав осадков определяли рентгенофазовым анализом (РФА) на рентгеновском дифрактометре Tongda TDM-20 (KHP); в качестве источника

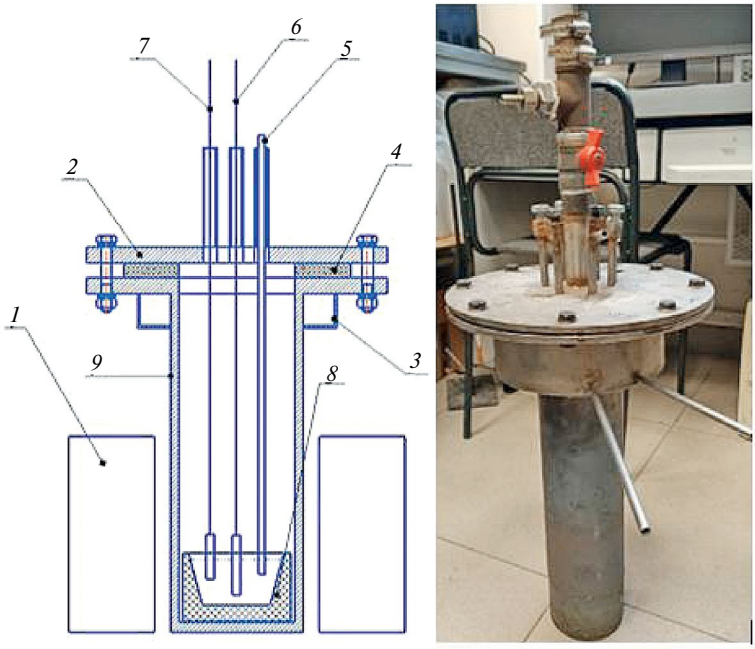


Рис. 1. Схема и фотография экспериментальной установки: *1* – печь сопротивления; *2* – стальная крышка; *3* – водоохлаждаемая рубашка; *4* – прокладка из вакуумной резины; *5* – контрольная термопара/трубка для подачи аргона; *6* – рабочий электрод; *7* – кремниевый квазиэлектрод сравнения; *8* – графитовый стакан; *9* – стальная реторта.

ионизирующего излучения с длиной волны 1,54 А выступала рентгеновская трубка с медным анодом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Циклическая вольтамперометрия

Катодный процесс исследовали при помощи циклической вольтамперометрии, а также при помощи хроноамперометрии относительного кремниевого электрода сравнения. На рис.2 изображены представительные вольтамперограммы для систем с содержанием ZrO_2 0.33 и 0.66 мас. %, полученные при скорости развертки 0.5 В/с.

На вольтамперограммах, независимо от состава, можем наблюдать четыре процесса, связанные с образованием катодного осадка. С увеличением концентрации оксида циркония наблюдается увеличение плотностей тока и расширение электрохимического окна исследуемых реакций. Расширение электрохимического окна, вероятно, связано с увеличением доли кислорода в структуре разряжающихся комплексов.

Последний пик описывает диффузионную картину при электроосаждении циркония, электрохимические сигналы при более положительных значениях

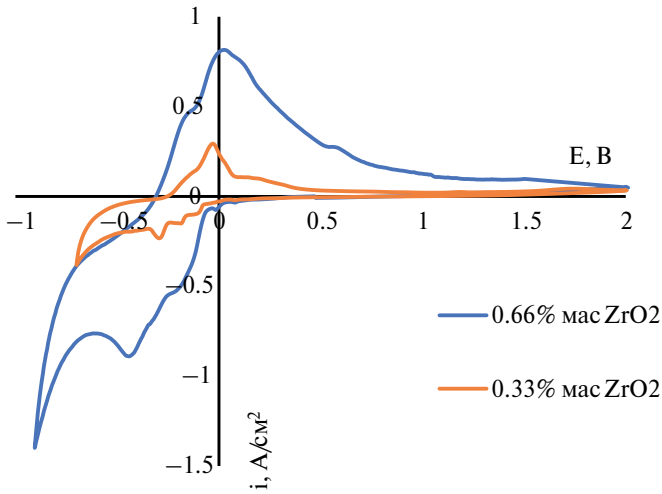


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы для жидкосолевых систем с различным содержанием ZrO_2 при скорости развертки 0.5 В/с.

описывают формирование силицидов различной стехиометрии. Для процессов, связанных с соосаждением кремния и циркония, условия формирования пика не выполняются, поскольку условия нестационарной диффузии для этих процессов недостижимы в исследуемой системе.

На рис.3 представлены зависимости потенциала пика от логарифма скорости развертки потенциала относительно кремниевого электрода сравнения.

Из представленных зависимостей можно сделать вывод об обратимости электрохимической реакции. С ростом концентрации добавки оксида циркония происходит как смещение потенциала пика в катодную область вследствие увеличении энергии связи в разряжающемся комплексе. Характер изменения потенциала пика с ростом скорости развертки для системы с меньшим содержанием добавки указывает, что исследуемый процесс электрохимически обратим. В системе с большим содержанием процесс квазиобратим – вероятнее всего, это связано с усилением связей в комплексе.

Хроноамперометрия

Помимо циклической вольтамперометрии также проводили исследования методом хроноамперометрии при различных потенциалах относительно кремниевого электрода сравнения. Ключевое отличие хроноамперометрии от прочих диффузионных методов заключается в возможности регистрирования замедленных последующих реакций, например зарождения [12]. На рис.4 представлены хроноамперограммы, построенные в координатах Котрала, полученные в системе с содержанием ZrO_2 0.33 мас. % [13].

На представленных зависимостях в исследованных областях катодных перенапряжений наблюдается пик, связанный с наличием лимитирования процесса образования катодного осадка на этапе формирования новой фазы. Поскольку

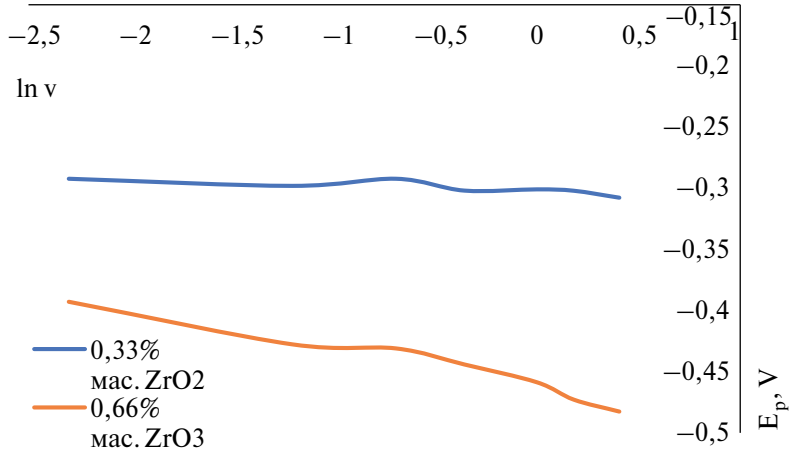


Рис. 3. Зависимость потенциала пика от логарифма скорости развертки для процесса катодного осаждения циркония в системах с различным содержанием ZrO_2.

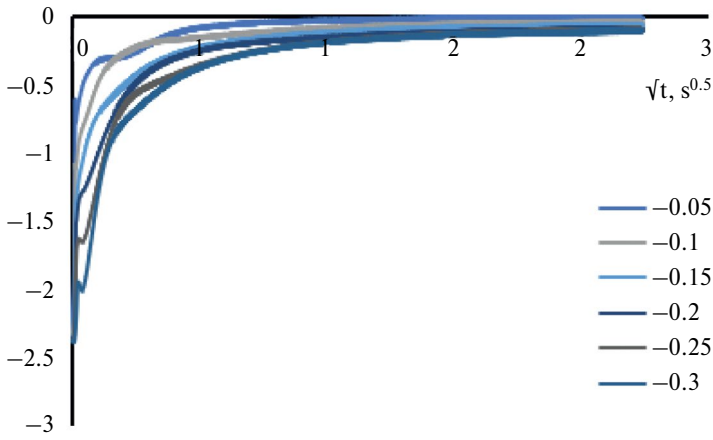


Рис. 4. Хроноамперограммы, полученные в системе с содержанием добавки ZrO_2 0.33 мас.%.

силицид циркония является продуктом химического взаимодействия индивидуальных компонентов, наличие дополнительных откликов, описывающих химические реакции в структуре катодного осадка, вполне ожидаемо. Существенно отличается зависимость, полученная при катодном перенапряжении –0.05 В. В диапазоне $t^{0.5}$ от 0.29 до 0.32 наблюдается площадка, не характерная для диффузионных процессов. Наиболее вероятной причиной ее появления возникновения химическое взаимодействие.

Электроосаждение и исследование полученных осадков

Для исследования возможности получения силицидов электролизом расплава был проведен ряд гальваностатических электролизов при катодной плотности тока 20 мА/см^2. Выбор катодной плотности тока осуществлялся на основании исследований кинетики электроосаждения, а также ряда электролизных испытаний при больших и меньших плотностях тока. Выбранные параметры являются оптимальными, поскольку выделения щелочного металла не происходит при приемлемой скорости формирования осадка.

На рис. 5 представлены графики, описывающие изменение потенциала рабочего электрода в ходе гальваностатического электролиза. Электролизным испытаниям подвергались системы, в которых уже были исследованы закономерности электроосаждения.

В ходе электролиза образца с меньшим содержанием целевого компонента время электролиза существенно меньше, на что указывает резкое смещение потенциала электрода в катодную область. Двукратное увеличение концентрации ZrO_2 позволяет существенно увеличить время электролиза. Фотографии и микрофотографии катодных осадков изображены на рисунках 6 и 7.

Морфология осадков представляет собой смесь разнородных кристаллов. Вокруг призматических частиц наблюдается «облако» из кораллообразного слоя. Элементный состав частиц, обозначенных цифрами 1–2 на рис. 7, представлен в табл. 1. Наличие во всех точках кислорода обусловлено оксидной пленкой на поверхности кристаллита, появившейся в ходе отмывки.

Таблица 1. Элементный состав в выбранных точках

Номер точки	Zr, мас.%	Si, мас.%	O, мас.%
1	45	23	32
2	16	22	62

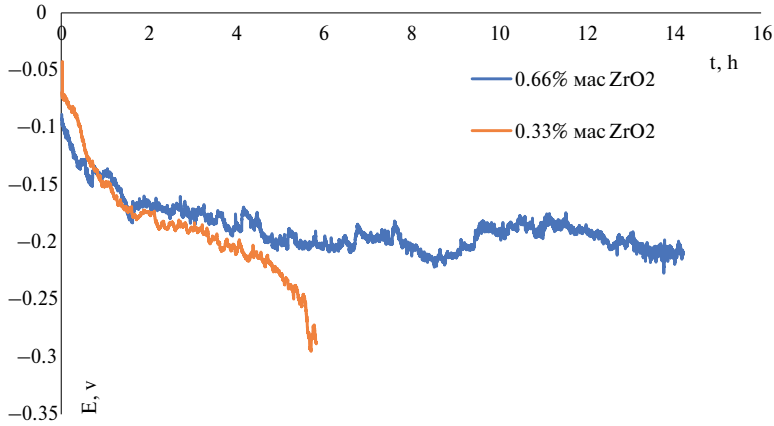


Рис. 5. График изменения потенциала электрода в ходе гальваностатического электролиза при плотности тока 20 мА/см^2.

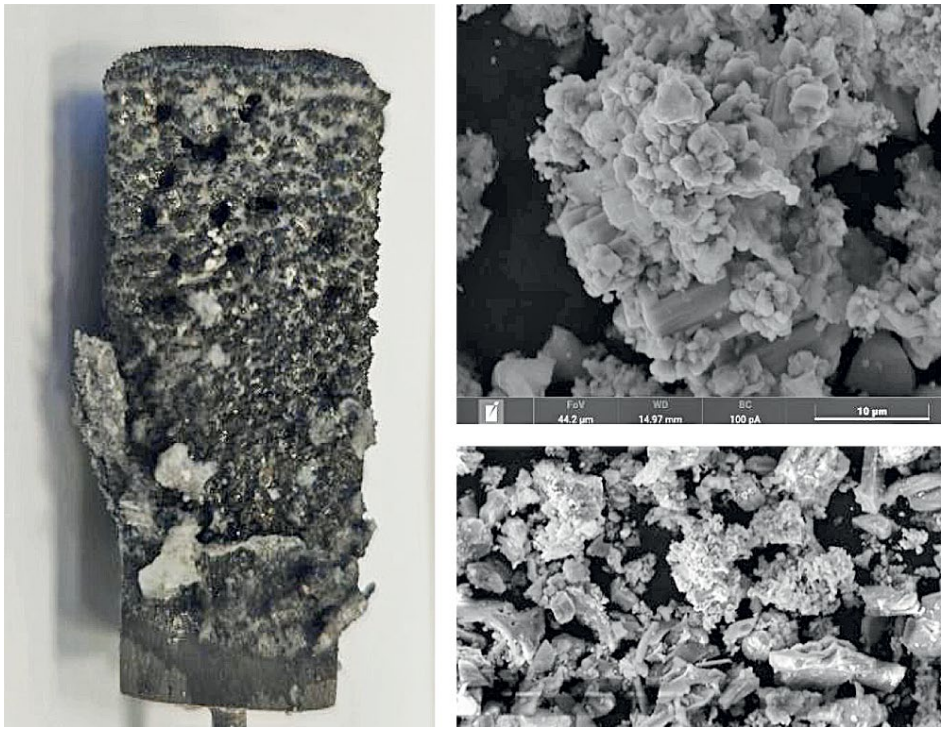


Рис. 6. Фотографии и микрофотографии дисилицида циркония, полученного в ходе гальваностатического электролиза из жидкосолевой системы $KCl–K_2SiF_6$ с добавкой ZrO_2 0.66 мас. %.

На микрофотографиях с меньшим увеличением также стоит отметить различия в размерах частиц, полученных при разном содержании ZrO_2. С ростом концентрации добавки существенно увеличивается и размер частиц, поскольку различно время электролиза. Наличие структур с различной морфологией является достаточным основанием для предположения о наличии нескольких фаз в структуре осадка. Обнаруженные фазы различаются по типу решетки и, что вероятно, по химическому составу.

Помимо микроскопических исследований, полученные образцы также изучались на предмет фазового состава методом дифракции рентгеновских лучей. На рис. 8 представлена дифрактограмма образца, полученного при большем содержании добавки ZrO_2 в ходе гальваностатического электролиза. В ходе обработки полученной дифрактограммы были определены фазы, представленные в табл. 2.

Содержание ZrO_2 (баделит) в составе катодного осадка связано с неполным растворением оксида циркония в выбранном расплаве. SiO_2 формируется в момент растворения ZrO_2, механизм растворения был исследован и доказан в работах [6–7]. На рис. 8 представлены дифрактограммы катодных осадков, полученных в исследуемых системах.

Таблица 2. Результаты рентгенофазового анализа образца, полученного из системы $KCl–K_2SiF_6$ с различным содержанием ZrO_2

№	Формула	Содержание, мас.%*	
		ZrO_2 0.66 мас.%.	ZrO_2 0.33 мас.%.
1	$ZrSi_2$	35.5	37.9
2	ZrSi	22.5	24.2
3	SiO_2	22.2	22.0
4	ZrO_2	19.8	15.9

*Определение содержания фаз производили по интенсивностям, нормированным к интенсивностям нормального корунда

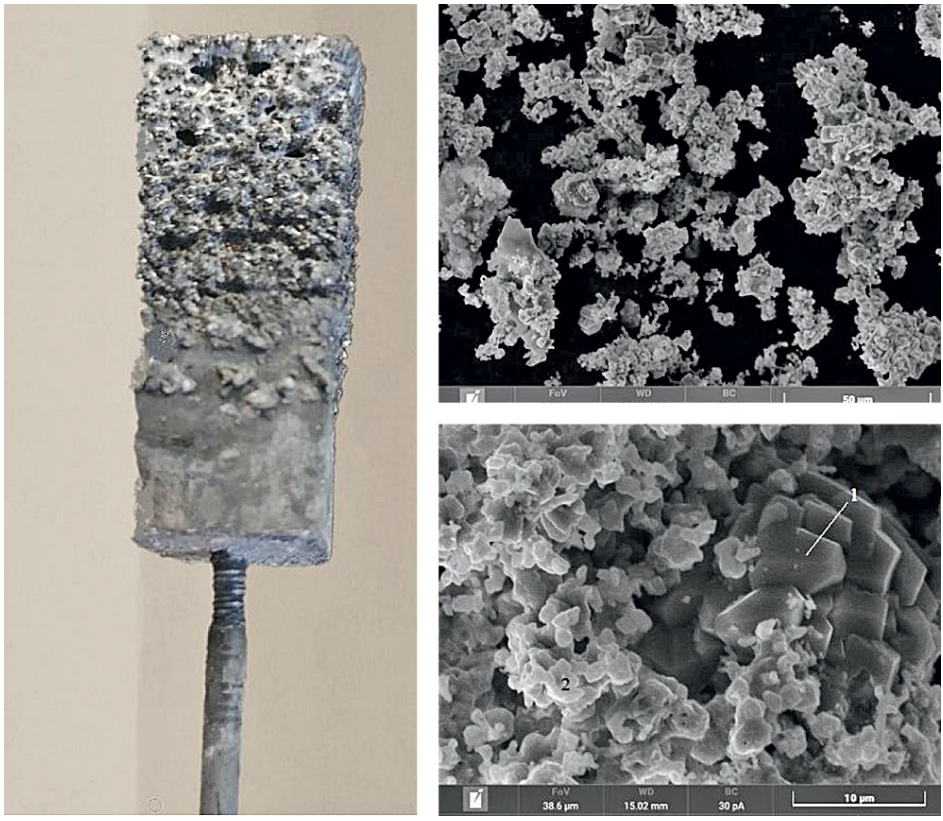


Рис. 7. Фотографии и микрофотографии дисилицида циркония, полученного в ходе гальваностатического электролиза из жидкосолевой системы $KCl–K_2SiF_6$ с добавкой ZrO_2 0.33 мас. %.

Результаты фазового анализа образца, полученного при меньшем содержании добавки, практически идентичны. Силициды циркония представлены в обоих случаях фазами $ZrSi_2$ и ZrSi. Получение всего многообразия силицидов

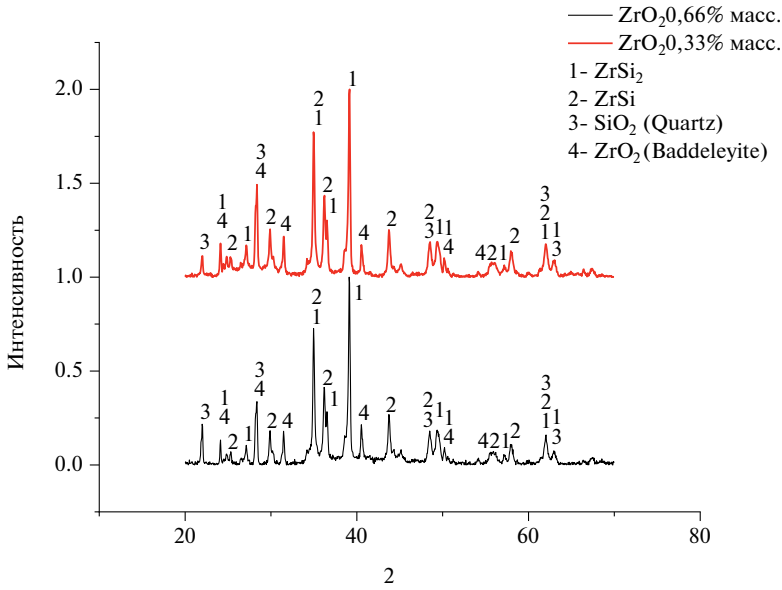


Рис. 8. Дифрактограммы катодных осадков.

циркония методом электролиза расплава достаточно сложно реализовать. Наиболее термодинамически стабильные фазы как раз и были получены. Возможность селективного получения силицида одного состава возможна, однако требует отдельного исследования параметров осаждения для каждого состава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе проделанной серии работ была доказана принципиальная возможность осаждения силицидов из галогенидных расплавов с использованием диоксида циркония в качестве прекурсора. Кроме того, методом циклической вольтамперометрии была исследована кинетика катодного процесса: установлена лимитирующая стадия процесса, а также зафиксировано влияние содержания диоксида циркония на обратимость потенциала катодной реакции восстановления циркония. Методом хроноамперометриии не было зафиксировано наличие лимитирующего влияния процесса фазообразования на катодный процесс. Также выдвинуто предположение о влиянии кислорода на структуру разряжающихся комплексов. Серией электролизов показано различие в изменении потенциала от времени для систем разного состава.

Изучение катодного осадка электронно-сканирующей микроскопией позволило описать морфологию катодного осадка, а методом рентгеновской дифракции были определены фазы, входящие в состав катодного осадка. На основании имеющихся литературных данных о растворимости оксида циркония (баделит) во фторидно-хлоридных расплавах было объяснено появление оксида кремния в структуре осадка. Для существенного улучшения качества катодного осадка следует произвести ряд исследований, направленных на

изучение физико-химических свойств, более детально исследовать механизм растворения ZrO_2 и провести корректировку выбранного состава на основании полученных данных.

Мы предполагаем, что применение в качестве прекурсора природного циркона позволит существенно снизить себестоимость конечного продукта, а также позволить возможности его применения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00361, https://rscf.ru/project/23-23-00361.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Okamoto H. The Si-Zr (Silicon-Zirconium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. **11**. № 5. P. 513–519.
2. Neshpor, V.S. The thermal conductivity of the silicides of transition metals // Journal of Engineering Physics. 1968. **15**. P. 750–752.
3. Scholl R., Böhm A., Kieback B. Fabrication of silicide materials and their composites by reaction sintering // Materials Science and Engineering: A. 1999. **261**. P. 204–211.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. Москва: Металлургия. 1979.
5. Trifonov K.I., Desyatnik V.N., Katyshev S.F., Postnov I. I. Fusibility of products of reaction of zirconium in binary and ternary mixtures with potassium halides and silicofluoride // Rasplavy. 1988. № 2. P. 179–180.
6. Trifonov K.I., Postnov I.I. Properties of molten products of reaction of zircon with potassium silicofluoride // Rasplavy. 1996. № 5. P. 76–79.
7. Trifonov K.I., Postnov I.I., Glazyrina L.N. Effect of intensity of zircon decomposition by means of potassium chloride-potassium silicofluoride mixtures on physicochemical properties of resulting melt // Rasplavy. 1996. № 1. P. 87–92.
8. Liu H., Cai Y., Xu Q., Song Q., Liu H. A novel preparation of Zr–Si intermetallics by electrochemical reduction of $ZrSiO_4$ in molten salts // New j.Chem.2015. № 39. P. 9969–9975.
9. Xiong W., Chen Z., Li Na, Liu M., Zhang P., Chen Y., Li Sh.J., Zhang W. Synthesis of Zn–Zr and Zn–Zr–Mg Alloys from Mixed ZnO–ZrO_2 and ZnO–ZrO_2–MgO in $CaCl_2$–NaCl Molten Salt at 873 K // Journal of The Electrochemical Society. 2021. **168**. 033502.
10. Gevel, T., Zhuk, S., Suzdaltsev, A. et al. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl-K_2SiF_6 melt // Ionics. 2022. **28**. P.3537–3545
11. Polivoda D.O. et al. A study of the effect of specific surface area of zirconium dioxide powder on density of sintered material // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC. 2022. **2466**. № 1. 060010.
12. Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P. and Zaykov Yu.P. Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. **82**. № 1. P. 51–62.
13. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.

ELECTROCHEMICAL PRODUCTION OF ZIRCONIUM SILICIDES FROM $KCl–K_2SiF_6–ZrO_2$ MELT

T. A. Gevel[1,*], L. V. Gorshkov[1], A. V. Suzdaltsev[1,2], Yu. P. Zaikov[1,2]

[1]Ural Federal University, 620002, Yekaterinburg, Russia
[2]Institute of High-Temperature Electrochemistry Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia

The unique properties of zirconium silicides attract the attention of a large number of authors from various scientific fields. Expansion of application methods also poses the challenge of developing new, more environmentally friendly and affordable methods of production. The most environmentally friendly method without equipment requirements is the electrolysis of the molten salt. The work proposes a method for producing zirconium silicides by electrolysis of the $KCl–K_2SiF_6–ZrO_2$ melt. In order to substantiate the electrolysis parameters, the kinetics of cathodic reduction was studied and the limiting stage of the process was determined. The structure and phase composition of the cathode deposit were studied using X-ray diffraction and electron scanning microscopy. In the course of the work, conclusions were drawn about the change in the content of the ZrO_2 additives on the morphology of the sediment, and it was also suggested that it was possible to obtain zirconium silicides from more accessible raw materials, such as zircon.

Keywords: electrodeposition, zirconium silicides, halide melts.

REFERENCES

1. Okamoto H. The Si-Zr (Silicon-Zirconium) System // Bull. Alloy Phase Diagrams. 1990. **11**. № 5. P. 513–519.
2. Neshpor, V.S. The thermal conductivity of the silicides of transition metals // Journal of Engineering Physics. 1968. **15**. P. 750–752.
3. Scholl R., Böhm A., Kieback B. Fabrication of silicide materials and their composites by reaction sintering // Materials Science and Engineering: A. 1999. **261**. P. 204–211.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. Москва: Металлургия. 1979.
5. Trifonov K.I., Desyatnik V.N., Katyshev S.F., Postnov I. I. Fusibility of products of reaction of zirconium in binary and ternary mixtures with potassium halides and silicofluoride // Rasplavy. 1988. № 2. P. 179–180.
6. Trifonov K.I., Postnov I.I. Properties of molten products of reaction of zircon with potassium silicofluoride // Rasplavy. 1996. № 5. P. 76–79.
7. Trifonov K.I., Postnov I.I., Glazyrina L.N. Effect of intensity of zircon decomposition by means of potassium chloride-potassium silicofluoride mixtures on physicochemical properties of resulting melt // Rasplavy. 1996. № 1. P. 87–92.
8. Liu H., Cai Y., Xu Q., Song Q., Liu H. A novel preparation of Zr–Si intermetallics by electrochemical reduction of $ZrSiO_4$ in molten salts // New j.Chem.2015. № 39. P. 9969–9975.
9. Xiong W., Chen Z., Li Na, Liu M., Zhang P., Chen Y., Li Sh.J., Zhang W. Synthesis of Zn–Zr and Zn–Zr–Mg Alloys from Mixed $ZnO–ZrO_2$ and $ZnO–ZrO_2–MgO$ in

$CaCl_2$–NaCl Molten Salt at 873 K // Journal of The Electrochemical Society. 2021. **168**. 033502.
10. Gevel, T., Zhuk, S., Suzdaltsev, A. et al. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride KCl-K_2SiF_6 melt // Ionics. 2022. **28**. P.3537–3545
11. Polivoda D.O. et al. A study of the effect of specific surface area of zirconium dioxide powder on density of sintered material // AIP Conference Proceedings. AIP Publishing LLC. 2022. **2466**. № 1. 060010.
12. Zhuk S.I., Isaev V.A., Grishenkova O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P. and Zaykov Yu.P. Silicon electrodeposition from chloride–fluoride melts containing K_2SiF_6 and SiO_2 // J. Serb. Chem. Soc. 2017. **82**. № 1. P. 51–62.
13. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. NY. 2001.

РАСПЛАВЫ **2024, № 3, с. 319–330**

УДК: 620.143

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl ПРИ 500°С В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ Li_2O И LiOH

© 2024 г. К. Е. Селиверстов[1], Е. В. Никитина[1,*], Э. А. Карфидов[1], А. Е. Дедюхин[1]

[1]Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия
**e-mail: neekeetina@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.01.2024
После исправления 25.01.2024
Принята к публикации 30.01.2024

Расплавленные хлориды щелочных металлов, используемые в пиротехнологиях, являются агрессивными коррозионными агентами. Высокая рабочая температура процесса, неоднородность среды, значительная коррозионная активность солевого расплава обуславливают необходимость как поиска устойчивых конструкционных материалов, так и разработки способов защиты конструкционных элементов высокотемпературных технологических устройств. Методы снижения коррозионных потерь, традиционно используемые в низкотемпературных средах, неприменимы при высоких температурах.

В статье рассмотрено влияние кислородосодержащих примесей (оксида и гидроксида лития) на коррозионное поведение металлического никеля (марка НП1) – основного компонента кандидатных конструкционных сплавов, термодинамически и структурно устойчивого материала в расплаве для осуществления процесса электролитического рафинирования ОЯТ. Описана методика подготовки солевого электролита LiCl–KCl и получения оксида лития путем термического разложения безводного гидроксида лития под вакуумом, определены концентрации примесей в электролите и синтезированном оксиде лития. Представлена установка для проведения коррозионных испытаний в условиях инертной атмосферы перчаточного бокса.

Для оценки коррозионной стойкости материала были использованы: гравиметрический анализ, МРСА поверхности и шлифов поперечного сечения и РФА поверхности образцов. Получены зависимости скорости коррозии материала от концентрации кислородосодержащих добавок Li_2O и LiOH. По совокупности данных гравиметрического, микрорентгеноспектрального и рентгенофазового анализов установлено, что образцы металлического никеля демонстрируют высокую коррозионную стойкость в исследуемых расплавах с введением добавок Li_2O и LiOH.

Ключевые слова: коррозия, никель, хлоридный расплав, LiCl–KCl, кислородсодержащие добавки.

DOI: 10.31857/S0235010624030088

ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы – перспективные технологические среды для переработки облученного ядерного топлива, поскольку практически не подвергаются радиолизу и длительность выдержки ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года [1]. Тем не менее в солевых расплавах высокая температура и концентрация агрессивных веществ, высокая скорость протекания процесса приводят к разрушению металлического материала – и настоятельной необходимости поиска способов защиты конструкционного материала от агрессивного воздействия расплавленных сред. В данной работе рассмотрено влияние кислородсодержащих примесей (оксида лития и гидроксида лития), вводимых в расплав LiCl–KCl, на коррозионное поведение никеля марки НП1.

Никель является наиболее перспективным для использования в качестве основного компонента конструкционных материалов в реакторостроении за счет его термодинамической устойчивости. Тем не менее никель подвержен коррозии, особенно в расплавах, содержащих примесные элементы как из исходного сырья, так и искусственно вводимых добавок веществ.

Целью работы является оценка влияния кислородсодержащих примесей (оксида лития и гидроксида лития) на коррозионное поведение металлического никеля марки НП1.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Подготовка и аттестация исследуемых образцов металлического никеля

В данной работе в качестве исследуемого материала использовали металлический никель марки НП1. Состав материала согласно ГОСТ 492-2006 [2] представлен в табл. 1.

Для оценки соответствия химического состава исследуемых образцов марочному проводился микрорентгеноспектральный анализ поверхности и шлифов поперечного сечения, а также рентгенофазовый анализ (рис. 1, табл. 2).

По результатам МРСА, на исходных образцах металлического никеля не наблюдается неоднородности поверхности, а компонентный состав никеля НП1 соответствует марочному (табл. 1).

Исходные образцы никеля НП1 для экспериментов нарезали из листов проката с помощью отрезного станка Srtuers Secotom-20. Размер пластин составлял 10×15–20×1.5 мм. Далее образцы шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости (марочное значение от Р160, Р400, Р800 до Р2000, согласно ГОСТ 52381-2005[3]). Измерение площади образцов производили

Таблица 1. Состав исследуемых материалов согласно марочным данным

Исследуемый материал	Содержание, мол. %										
	Si	Mn	C	Zn	Cr	Al	Ni	Co	Ti	Cu	Fe
НП1	< 0.03	<0.002	<0.01	<0.005	–	–	99.9	–	–	<0.015	< 0.04

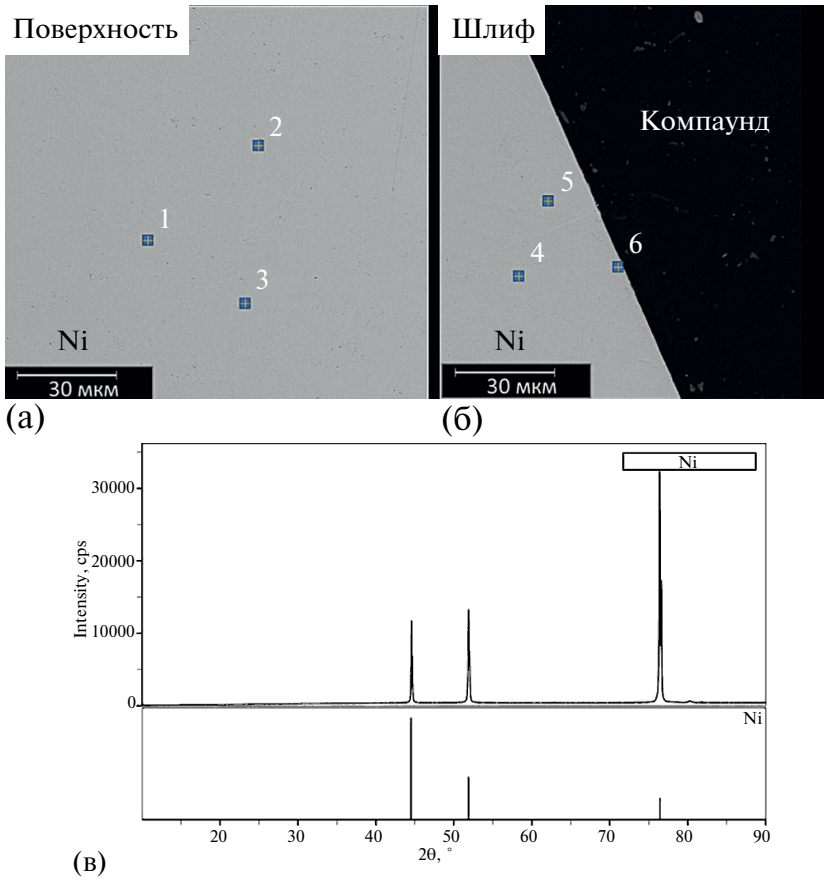


Рис. 1. МРСА и РФА исходных образцов металлического никеля: *а*) поверхность образца, *б*) шлиф поперечного сечения образца, *в*) результаты РФА анализа.

Таблица 2. Результаты МРСА исходного образца никеля НП1 в отдельных точках

Элемент	Содержание, мол, %					
	Поверхность			Шлиф		
	1	2	3	4	5	6
Ni	100	100	100	97.95	99.1	99.88
C	–	–	–	–	–	0.12
Si	–	–	–	1.45	0.9	–
O	–	–	–	0.6	–	–

цифровым штангенциркулем с точностью до 2-го знака после запятой. Обезжиривание осуществляли в спиртово-ацетоновой смеси для удаления органических и неорганических примесей с поверхности материалов с последующей сушкой в термошкафу для удаления влаги. Измерение массы образцов испытаний производили с помощью весов AND GR-202 с точностью до 5-го знака после запятой.

Для большей достоверности получаемых результатов коррозионную выдержку проводили в параллели по три образца. Определение коррозионных характеристик осуществлялось в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М, в котором непрерывно поддерживалась инертная атмосфера аргона с влажностью не более 0.1 ppm и содержанием кислорода не более 14 ppm.

Подготовка и аттестация эвтектического расплава LiCl–KCl, LiCl–KCl–nLiOH, LiCl–KCl–nLi$_2$O

Эвтектический расплав LiCl–KCl (58.2 и 41.8 мол.% соответственно), имеющий температуру плавления 352°С, был приготовлен из индивидуальных солей LiCl и KCl марки «х.ч.».

После сушки при температуре 300°С в течение 6 ч индивидуальные соли были подвергнуты двухкратной зонной плавке в токе аргона (температура зоны нагрева: 750°С для LiCl и 850°С для KCl) для удаления примесей. Полученные солевые слитки индивидуальных солей были перенесены в перчаточный бокс СПЕКС ГБ-02М, где осуществляли отделение очищенной части от хвостовой.

Навески солей необходимой массы взвешивали на аналитических весах DA-224C, размещенных непосредственно в перчаточном боксе.

Все технологические процессы после переноса в закрытой ячейке индивидуальных солей из зонной плавки, в том числе размол, измерение массы навесок, необходимых для приготовления эвтектического расплава LiCl–KCl, смешивание и загрузка ячеек для дальнейшего проведения испытаний, были осуществлены в перчаточном боксе. Необходимость выполнения данных операций в инертной атмосфере обусловлена крайне высокой гигроскопичностью хлорида лития.

Для определения примесного состава был проведен элементный анализ синтезированного эвтектики несогласованность LiCl–KCl с использованием масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (табл. 3).

По результатам химического анализа эвтектического солевого электролита LiCl–KCl следует, что данный расплав может быть использован как основа для синтеза солевых композиций LiCl–KCl–Li$_2$O и LiCl–KCl–LiOH.

Для приготовления солевой композиции LiCl–KCl–LiOH использовался моногидрат гидроксида лития марки «х.ч.».

Оксид лития получали термическим разложением безводного гидроксида лития под вакуумом. Моногидрат гидроксида лития марки обезвоживали под вакуумом при температуре 300°С. Безводный LiOH помещали в тигель из оксида магния, тигель устанавливали в герметичную кварцевую пробирку и проводили удаление остаточных следов влаги при температуре 450°С под вакуумом до

Таблица 3. Примесный состав синтезированной эвтектической смеси LiCl–KCl

Элемент	Содержание, мас. %	Элемент	Содержание, мас. %
Ti	0.0003	Co	<0.0001
Cr	0.0002	Cu	0.0001
Fe	0.0003	V	<0.0001
Ni	<0.0001	Zr	<0.0001
Mn	0.0001	Mg	0.0002
Ca	0.0014		

прекращения выделения газообразных продуктов. После прекращения газообразования температуру увеличивали до 800°С и обрабатывали синтезированный Li_2O водородом до полной термической диссоциации примесного карбоната лития [4]. Синтезированный оксид лития представлял собой белый порошок с массовой долей оксида лития 99% и содержанием Li_2CO_3 не более 0.5 мас. %.

В табл. 4 представлены результаты элементного анализа (анализ выполнен в количестве 3 параллелей) для синтезированного оксида лития.

По результатам элементного анализа в исходном оксиде лития наблюдается повышенная концентрация примесей (Ca, Mg) сравнительно с синтезированной смесью KCl–LiCl, что обусловлено технологией получения данного вещества и чистотой исходных реагентов.

Установка для проведения коррозионных испытаний

Для проведения коррозионных экспериментальных исследований в инертной газовой среде высокочистого аргона, непрерывно поддерживающейся в перчаточном боксе, использовали запатентованную экспериментальную установку (Патент № 2758772 [5], рис. 2).

Предложенная установка, имеющая изолированные друг от друга металлические трубы, обеспечивает физическое разделение рабочих зон отдельных экспериментов, что необходимо в условиях работы с расплавами галогенидов щелочных металлов. Конструкция устройства позволяет проводить одновременно три параллельных, то есть независимых друг от друга, эксперимента.

В качестве контейнера, в котором непосредственно размещался солевой электролит, использовали стеклоуглеродный тигель.

Коррозионные испытания проводили при температуре 500°С в течение 100 ч.

Методы анализа

После испытаний образцы извлекали из отвердевшего расплава, отмывали от остатка солей в дистиллированной воде в термостате Tagler при температуре 70°С в течение 120 мин. Изменение морфологии поверхности исследуемых образцов в результате коррозионной выдержки фиксировали с помощью МРСА поверхности и шлифов поперечного сечения, выполненного на микроскопе KY-KY EM8200. Фазовый состав исследуемых образцов после коррозионных испытаний определяли с помощью РФА, выполненного на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC.

Таблица 4. Примесный состав синтезированного Li_2O

Элемент	Содержание примесей, мас. %	Элемент	Содержание примесей, мас. %
Ti	0.0007	Co	<0.0001
Cr	0.0001	Cu	0.0004
Fe	0.0004	V	<0.0001
Ni	0.0003	Zr	<0.0001
Mn	<0.0001	Mg	0.0014
Ca	0.0030		

(а) (б)

Рис. 2. Конструкция используемой в перчаточном боксе сборной установки для изучения высокотемпературной коррозии: *а*) внешний вид рабочей ячейки, *б*) конструкция рабочей ячейки

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 представлен внешний вид образцов металлического Ni после высокотемпературных коррозионных испытаний, выполненных в хлоридных расплавах на основе LiCl–KCl при температуре 500°C продолжительностью 100 ч.

Видимых визуальных изменений образцов никеля в результате коррозионной выдержки в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки LiOH и Li_2O, не наблюдалось.

Скорости коррозии для образцов металлического никеля, выдержанных в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки до 2 мол. % LiOH и Li_2O, представлены на рисунке 4.

По результатам гравиметрического анализа было установлено, что образцы металлического никеля подвержены незначительной деградации в исследуемых расплавах (скорость коррозии составляет менее 0.007 г/м^{2}ч). Также отмечено, что скорость коррозии никеля незначительно возрастает при введении в солевой электролит оксидов и гидроксидов лития.

На рис. 5 представлены результаты МРСА образцов металлического никеля после коррозионных испытаний в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавку оксида лития или гидроксида лития.

По результатам СЭМ, на поверхности образцов, выдержанных в эвтектическом расплаве и в расплавах, содержащих добавку Li_2O или LiOH, наблюдаются

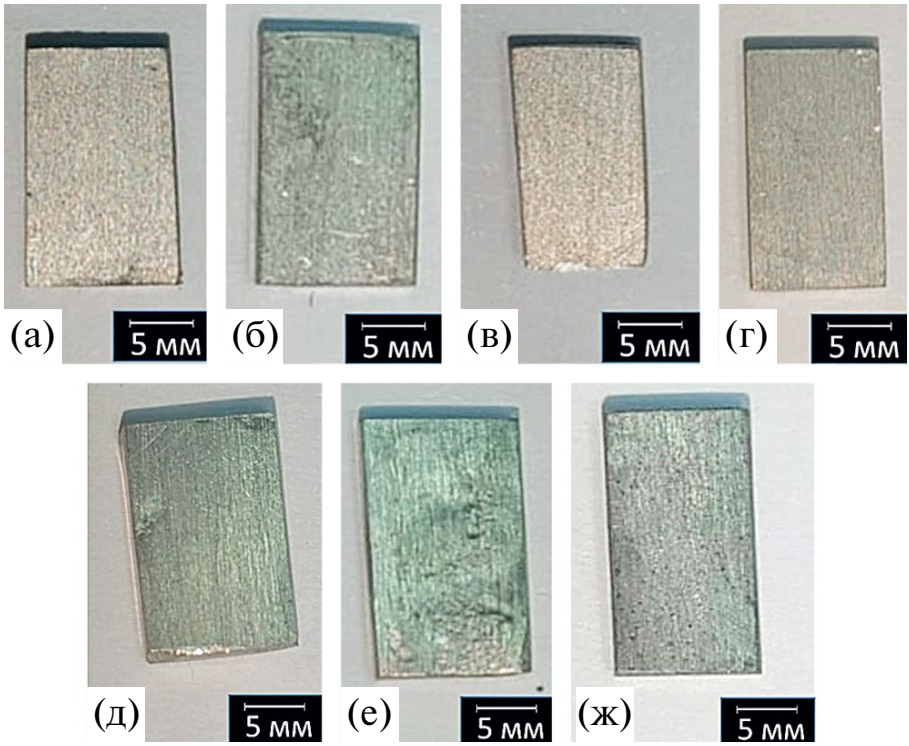


Рис. 3. Внешний вид образцов металлического Ni после коррозионных испытаний в расплаве: *а*) LiCl–KCl; *б*) LiCl–KCl–0.2%Li_2O; *в*) LiCl–KCl–0.5%Li_2O; *г*) LiCl–KCl–2.0 %Li_2O; *д*) LiCl–KCl–0.2%LiOH; *е*) LiCl–KCl–0.5%LiOH; *ж*) LiCl–KCl–2.0%LiOH.

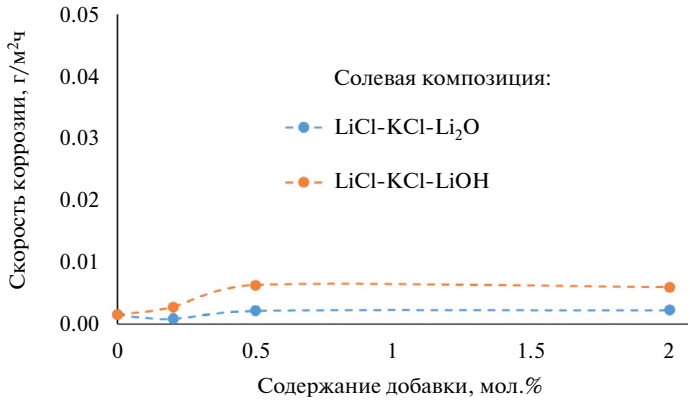


Рис. 4. Скорости коррозии образцов металлического никеля в солевых композициях на основе LiCl–KCl.

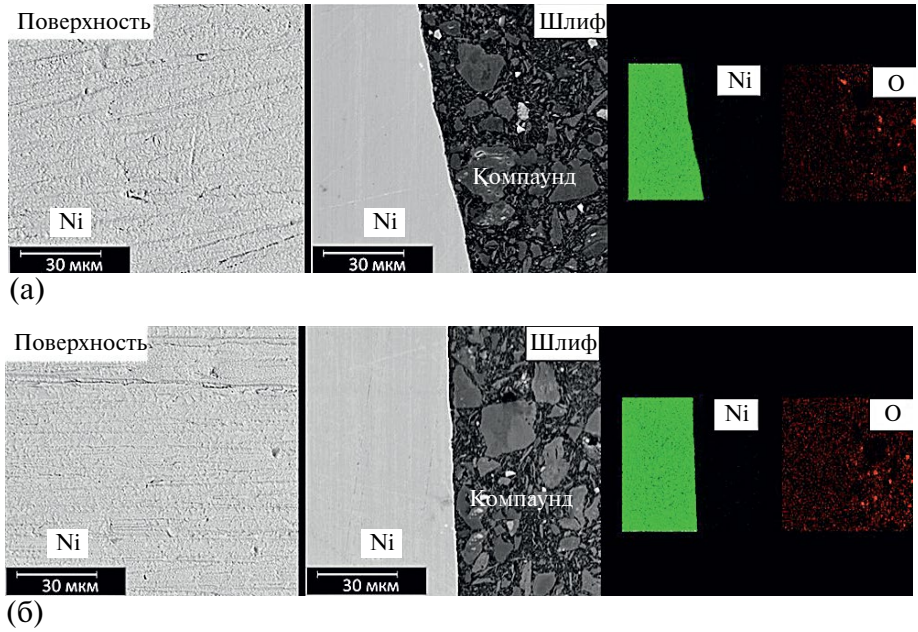


Рис. 5. СЭМ поверхности и шлифов поперечного сечения образцов металлического никеля, выдержанных в расплавах на основе LiCl-KCl при температуре 500°С. Солевой электролит: *а*) LiCl–KCl; *б*) LiCl–KCl–2%Li_2O; *в*) LiCl–KCl–2%LiOH.

единичные очаги точечной коррозии глубиной до 2 мкм. В приповерхностном слое не обнаружено кислородсодержащих соединений.

На рис. 6 представлены результаты РФА образцов металлического никеля после коррозионных испытаний в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавку оксида лития или гидроксида лития.

По результатам РФА было установлено отсутствие образования новых фаз на поверхности образцов металлического никеля в результате коррозионных испытаний.

Таким образом, можно заключить, что никель обладает высокой структурной и химической устойчивостью в исследуемых солевых электролитах при температуре 500°С.

Наблюдаемые единичные очаги точечной коррозии связаны с присутствием в составе металлического никеля марки «НП1» примесных металлов, таких как Fe, Zn (общее содержание примесей менее 0.1%).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы были установлены закономерности процессов взаимодействия металлического никеля марки НП1 с расплавом хлоридов лития и калия при температуре 500°С, при выдержке в течение 100 ч, который содержит добавки гидроксида лития или оксида лития:

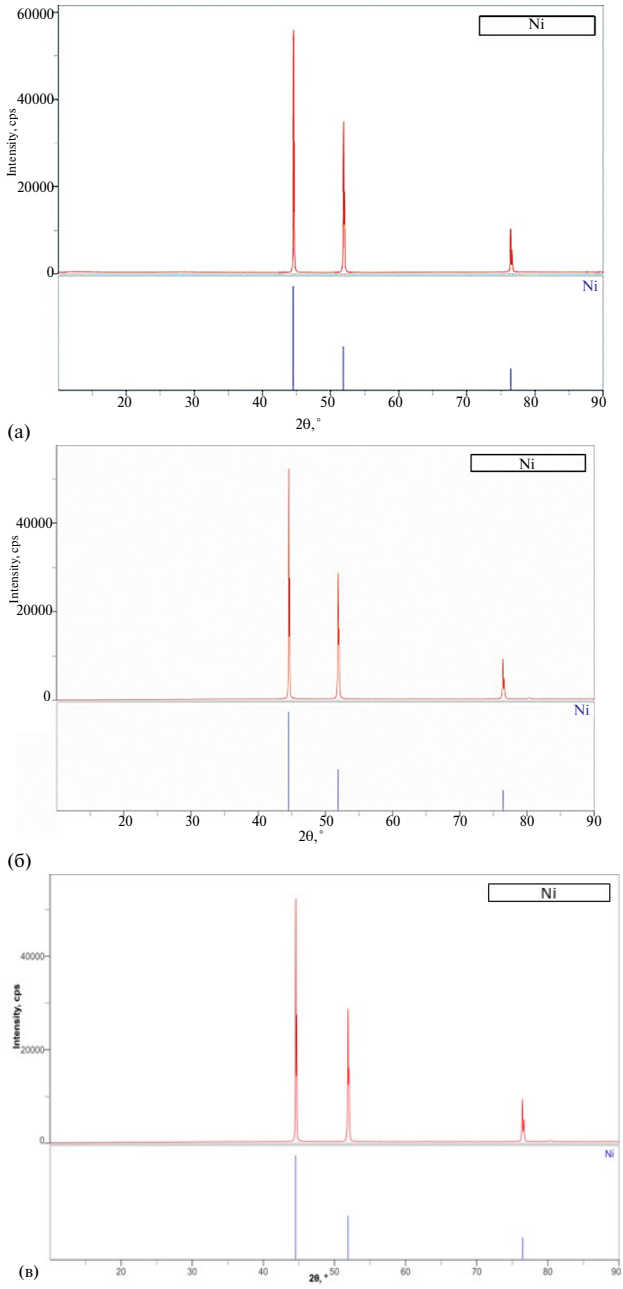


Рис. 6. РФА поверхности образцов металлического никеля, выдержанных в расплавах на основе LiCl–KCl при температуре 500°C. Солевой электролит: *а*) LiCl–KCl; *б*) LiCl–KCl–2%Li_2O; *в*) LiCl–KCl–2%LiOH.

1) образцы металлического никеля в исследуемых расплавах с введением добавок Li_2O и LiOH до 2 мол. % демонстрируют высокую коррозионную стойкость;

2) на поверхности образцов, выдержанных в расплавах, наблюдаются единичные очаги точечной коррозии глубиной до 2 мкм;

3) скорости коррозии для никеля марки НП1 составляют менее 0.007 г/м^{2}ч при выдержке в расплаве с введением LiOH до 2 мол. %, менее 0.003 г/м^{2}ч при выдержке в расплаве с введением Li_2O до 2 мол. %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина Е.В., Ткачева О.Ю., Карфидов Э.А., Руденко А.В., Муллабаев А.Р. Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях: уч. пособие. Изд-во Урал. ун-та, 2021.
2. ГОСТ 492-2006. Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. М.: Стандартинформ, 2008.
3. ГОСТ 52381-2005. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. М.: Стандартинформ, 2020.
4. Муллабаев А.Р. Анодные процессы в расплавах LiCl-KCl-Li_2O: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 2.6.9. Екатеринбург, 2022.
5. Ерженков М.В., Борисов Г.В., Зайков Ю.П., Никитина Е.В., Дедюхин А.Е., Карфидов Э.А. Установка для определения скорости коррозии материалов в расплавленных солях. Патент РФ № 2758772. Заявл. 29.03.2021; опубл. 01.11.2021.
6. Пфанн В. Зонная плавка. М.: Мир, 1970.
7. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1982. **18**. № 11. С. 1917–1918.
8. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523–535.
9. Sridharan K., Allen T.R. Corrosion in molten salts // Molten Salts Chemistry. 2013. P. 241–267.
10. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karell E.J., Raraz A.G. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides // Oxid. Met. 2001. **55**. P. 1–16.
11. Shankar A.R., Thyagarajan K., Mudali U.K. Ravi corrosion behavior of candidate materials in molten LiCl-KCl salt under argon atmosphere // Corrosion. 2013. **69**. № 7. P. 655–665.
12. Karfidov E.A., Zaikov Y.P., Nikitina E.V., Seliverstov K.E., Dub A.V. High-temperature passivation of the surface of candidate materials for MSR by adding oxygen ions to FLiNaK salt // Materials. 2022. **15**. P. 5174.
13. Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Селиверстов К.Е. Исследование коррозионного поведения никеля и его сплавов NiTi, NiCr в расплаве LiCl-KCl с добавлением 1 и 5% $CeCl_3$ и Li_2O // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. научно-технич. конф. молодых ученых. Минск. 2022. С. 558.
14. Feng X.K., Melendres C.A. Anodic corrosion and passivation behavior of some metals in molten LiCl–KCl containing oxide ions // J. Electrochem. Soc. 1982. **129**. P. 1245–1249.
15. Ambrosek J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems // University of Wisconsin. 2011. P. 238.
16. Du X., Guo Sh., Wang Sh. Mechanism of tellurium induced nickel alloy corrosion in molten LiCl-KCl salt // Corrosion Science. 2022. P. 209.
17. Young D.J. High temperature oxidation and corrosion of metal // Elsevier Science. 2016. P. 758.
18. Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солях при термической обработке // Металловедение и термическая обработка металлов. 1985. **3**. С. 14–17.

19. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. **97**. P. 448–487.

STUDY OF THE CORROSION BEHAVIOR OF NICKEL IN THE LiCl–KCl MELT AT 500°C DEPENDING ON THE CONTENT OF Li_2O AND LiOH

K. E. Seliverstov[1], E. V. Nikitina[1,*], E. A. Karfidov[1], A. E. Dedyukhin[1]

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

Molten alkali metal chlorides used in pyrotechnologies are aggressive corrosive agents. The high operating temperature of the process, the heterogeneity of the environment, and the significant corrosion activity of the molten salt necessitate both the search for stable structural materials and the development of methods for protecting the structural elements of high-temperature technological devices. Corrosion loss reduction techniques traditionally used in low temperature environments are not applicable at high temperatures.

The article examines the influence of oxygen-containing impurities (lithium oxide and hydroxide) on the corrosion behavior of metallic nickel (grade NP1) – the main component of candidate structural alloys, a thermodynamically and structurally stable material in the melt for the process of electrolytic refining of spent nuclear fuel. A method for preparing the LiCl–KCl salt electrolyte and obtaining lithium oxide by thermal decomposition of anhydrous lithium hydroxide under vacuum is described, and the concentrations of impurities in the electrolyte and the synthesized lithium oxide are determined. An installation for conducting corrosion tests in an inert atmosphere of a glove box is presented.

To assess the corrosion resistance of the material, the following were used: gravimetric analysis, X-ray diffraction analysis of the surface and cross-sectional sections, and X-ray diffraction analysis of the surface of the samples. The dependences of the corrosion rate of the material on the concentration of oxygen-containing additives Li_2O and LiOH were obtained. Based on a combination of gravimetric, X-ray microspectral and X-ray phase analysis data, it was established that metallic nickel samples demonstrate high corrosion resistance in the studied melts with the introduction of Li_2O and LiOH additives.

Key words: corrosion, nickel, chloride melt, LiC–KCl, oxygen-containing additives.

REFERENCES

1. Nikitina Ye.V. , Tkacheva O.Yu., Karfidov E.A. , Rudenko A.V., Mullabayev A.R. Vysokotemperaturnaya korroziya v rasplavlennykh solyakh: uch. Posobiye [High-temperature corrosion in molten salts: textbook]. Izd-vo Ural. un-ta, 2021. [In Russian].

2. GOST 492-2006. Nikel', splavy nikelevyye i medno-nikelevyye, obrabatyvayemyye davleniyem. Marki [Nickel, nickel and copper-nickel alloys processed by pressure. Stamps]. M.: Standartinform, 2008. [In Russian].
3. GOST 52381-2005. Materialy abrazivnyye. Zernistost' i zernovoy sostav shlifoval'nykh poroshkov. Kontrol' zernovogo sostava [A brasive materials. Grain size and grain composition of grinding powders. Control of grain composition. M.: Standartinform]. M.: Standartinform, 2020. [In Russian].
4. Mullabayev A.R. Anodnyye protsessy v rasplavakh LiCl-KCl-Li_2O [Anodic processes in LiCl-KCl-Li_2O melts]: abstract. dis. ...cand. chem. Yekaterinburg, 2022. [In Russian].
5. Yerzhenkov M.V., Borisov G.V., Zaykov Yu.P., Nikitina Ye.V., Dedyukhin A.Ye., Karfidov E.A. Ustanovka dlya opredeleniya skorosti korrozii materialov v rasplavlennykh solyakh [Installation for determining the corrosion rate of materials in molten salts]. Patent RF № 2758772. Appl. 03/29/2021; publ. 01.11.2021. [In Russian].
6. Pfann V. Zonnaya plavka [Zone melting]. M.: Mir, 1970. [In Russian].
7. Shishkin V.Yu., Mityayev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov 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].
8. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523-535.
9. Sridharan K., Allen T.R. Corrosion in molten salts // Molten Salts Chemistry. 2013. P. 241–267.
10. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karell E.J., Raraz A.G. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides // Oxid. Met. 2001. **55**. P. 1–16.
11. Shankar A.R., Thyagarajan K., Mudali U.K. Ravi corrosion behavior of candidate materials in molten LiCl-KCl salt under argon atmosphere // Corrosion. 2013. **69**. № 7. P. 655–665.
12. Karfidov E.A., Zaikov Y.P., Nikitina E.V., Seliverstov K.E., Dub A.V. High-temperature passivation of the surface of candidate materials for MSR by adding oxygen ions to FLiNaK salt // Materials. 2022. **15**. P. 5174.
13. Nikitina Ye.V., Karfidov E.A., Seliverstov K.Ye. Issledovaniye korrozionnogo povedeniya nikelya i yego splavov NiTi, NiCr v rasplave LiCl-KCl s dobavleniyem 1 i 5% $CeCl_3$ i Li_2O [Study of the corrosion behavior of nickel and its alloys NiTi, NiCr in the LiCl-KCl melt with the addition of 1 and 5% $CeCl_3$ and Li_2O] // Innovatsionnyye materialy i tekhnologii: materials of the International scientific and technical Conf. young scientists. Minsk. 2022. P. 558. [In Russian].
14. Feng X.K., Melendres C.A. Anodic corrosion and passivation behavior of some metals in molten LiCl–KCl containing oxide ions // J. Electrochem. Soc. 1982. **129**. P. 1245–1249.
15. Ambrosek J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems // University of Wisconsin. 2011. P. 238.
16. Du X., Guo Sh., Wang Sh. Mechanism of tellurium induced nickel alloy corrosion in molten LiCl-KCl salt // Corrosion Science. 2022. P. 209.
17. Young D.J. High temperature oxidation and corrosion of metal // Elsevier Science. 2016. P. 758.
18. Ozeryanaya I.N. Korroziya metallov v rasplavlennykh solyakh pri termicheskoy obrabotke [orrosion of metals in molten salts during heat treatment] // Metallovedeniye i termicheskaya obrabotka metallov. 1985. **3**. P. 14–17. [In Russian].
19. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. **97**. P. 448–487.

РАСПЛАВЫ 2024, № 3, с. 331–332

СЕРГЕЮ АЛЕКСАНДРОВИЧУ КУЗНЕЦОВУ – 70 ЛЕТ!

Редакционная коллегия журнала «Расплавы» поздравляет своего коллегу, доктора химических наук, профессора, главного научного сотрудника Института химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Сергея Александровича Кузнецова с днем рождения!

Сергей Александрович – выдающийся специалист в области высокотемпературной химии и электрохимии. Автор шести монографий, 12 глав в книгах, свыше 400 статей, имеет совместные публикации с учеными из 12 стран мира.

На примере электровосстановления комплексов тугоплавких металлов разного состава С.А. Кузнецовым сформулирован ряд положений и выводов об электрохимическом поведении металлов в галогенидных и оксигалогенидных расплавах, установлены закономерности и тенденции, обладающие прогнозной способностью.

Им установлены основные принципы стабилизации высших степеней окисления 3d-5d металлов в солевых расплавах путем комплексообразования. С.А. Кузнецов впервые показал, что стабилизация более высокой степени окисления ниобия и хрома может быть достигнута при образовании гетероядерных комплексов. Изучены химические реакции, сопровождающие процессы электроосаждения тугоплавких металлов, и их влияние на технологические

показатели. Предложены методы предотвращения реакций, осложняющих процессы электролиза, способы нанесения покрытий и получения порошков тугоплавких металлов с помощью реакций диспропорционирования.

Полученные Кузнецовым и его учениками результаты служат научной основой для разработки принципиально новых технологий и усовершенствования существующих промышленных процессов, связанных с авиационной и космической техникой (электролиты для осаждения ниобиевых и гафниевых покрытий, токопроводящие жилы с защитными покрытиями из ниобия, жаростойкие изделия и узлы из боросилицированного графита с ниобий-гафниевыми покрытиями и покрытиями из диборида гафния, высокотемпературные припои для пайки тугоплавких металлов); с атомной энергетикой (электролитическое получение порошков ниобия, гафния); с водородной энергетикой (высокоактивные, стабильные катализаторы нового поколения для реакции паровой конверсии монооксида углерода, сплавы на основе титана для хранения водорода); с порошковой металлургией (способы получения порошков тугоплавких металлов и нанесения покрытий тугоплавких металлов на оболочки для ГИП); с электронной промышленностью (получение катодов мощных электронных ламп из гафния методом гальванопластики, нанесение покрытий на оксидные материалы); с химической промышленностью (коррозионностойкие покрытия из ниобия и износостойкие покрытия карбидов и боридов тугоплавких металлов).

За плодотворную деятельность по развитию науки и большой вклад в создание новых технологических процессов С.А. Кузнецов удостоен Ордена Дружбы и почетного звания «Заслуженный металлург Российской Федерации».

Поздравляем Сергея Александровича с юбилеем и желаем новых творческих свершений, научных открытий и реализации самых смелых планов!