

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

РАСПЛАВЫ

5

Сентябрь – Октябрь



2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Свойства холоднодеформированных порошковых материалов 12X18H10T и AlSi10Mg, полученных селективным лазерным сплавлением <i>Бошканец Д.А., Сергеев С.Н.</i>	473
Формирование локального структурного порядка в расплаве алюминия перед кристаллизацией <i>Воронцов В.Б., Першин В.К.</i>	484
Оценка десульфуризирующей способности борсодержащих шлаков восстановительного периода АКР процесса <i>Бабенко А.А., Уполовникова А.Г., Кель И.Н., Шартдинов Р.Р.</i>	491
Влияние оксида бора и основности на вязкость и температуру начала кристаллизации шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-12\%Cr}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$ <i>Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Уполовникова А.Г., Сметанников А.Н.</i>	501
Излучательная способность технических кадмия и цинка <i>Косенков Д.В., Сагадеев В.В.</i>	510
Физико-химические свойства расплавов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ <i>Танутров И.Н., Свиридова М.Н.</i>	519
Термодинамическое моделирование процессов очистки первичного алюминия от примесей ванадия <i>Куандыков А.Б., Быков П.О., Чайкин В.А., Суюндиков М.М., Жуңусов А.К., Салина В.А., Кулумбаев Н.К.</i>	529
Потенциостатический электролиз фторидных расплавов с добавками оксида циркония <i>Филатов А.А.</i>	545
Электроосаждение волокон кремния из расплава $\text{KI-KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ для литий-ионных источников тока <i>Леонова А.М., Леонова Н.М., Минченко Л.М., Суздальцев А.В.</i>	554
Оценка энтальпии смешения расплавов системы Sn-Ag-Cu при 1423 К по данным о свойствах бинарных подсистем с использованием геометрических моделей растворов <i>Быков А.С., Олейник К.И.</i>	565
Зайкову Юрию Павловичу – 75 лет	575
Смоленскому Валерию Владимировичу – 75 лет	577

CONTENTS

Properties of cold-deformed powder materials 12Cr18Ni10Ti and AlSi10Mg obtained by selective laser melting <i>Boshkanets D.A., Sergeenko S.N.</i>	473
Formation of local structural order in the aluminum melt before crystallization <i>Vorontsov V.B., Pershin V.K.</i>	484
The estimation of desulphurization property of boron-containing slags of the reduction period of the AOD process <i>Babenko A.A., Upolovnikova A.G., Kel' I.N., Shartdinov R.R.</i>	491
Effect of boron oxide and basicity on viscosity and crystallization onset temperature of $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-12\%Cr}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$ slag system <i>Babenko A.A., Shartdinov R.R., Upolovnikova A.G., Smetannikov A.N.</i>	501
Emissiveness of technical cadmium and zinc <i>Kosenkov D.V., Sagadeev V.V.</i>	510
Physicochemical properties of $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ melts <i>Tanutrov I.N., Sviridova M.N.</i>	519
Thermodynamic modeling of the processes of purification of primary aluminum from vanadium impurities <i>Kuandykov A.B., Bykov P.O., Chaikin V.A., Suyundikov M.M., Zhunusov A.K., Salina V.A., Kulumbaev N.K.</i>	529
Potentiostatic electrolysis of fluoride melts with zirconium oxide additives <i>Filatov A.A.</i>	545
Electrodeposition of ordered silicon fibers from the $\text{KI-KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt for lithium-ion power sources <i>Leonova A.M., Leonova N.M., Minchenko L.M., Suzdaltsev A.V.</i>	554
Estimation of mixing enthalpy of the liquid Sn-Ag-Cu system at 1423 K from data on the properties of binary subsystems using geometric models of solutions <i>Bykov A.S., Oleinik K.I.</i>	565
Zaikov Yuri Pavlovich – 75 years old	575
Smolensky Valery Vladimirovich – 75 years old	577

УДК 621.762

**СВОЙСТВА ХОЛОДНОДЕФОРМИРОВАННЫХ
ПОРОШКОВЫХ МАТЕРИАЛОВ 12X18H10T И ALSi10MG,
ПОЛУЧЕННЫХ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ**

© 2024 Д. А. Бошканец*, С. Н. Сергеевко**

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

имени М.И. Платова, Новочеркасск, Россия

*E-mail: boshkanetsda@gmail.com

**E-mail: sergeenko@gmail.com

Поступила в редакцию 12.06.2024

После доработки 19.07.2024

Принята к публикации 02.08.2024

В статье рассмотрена комбинированная технология, сочетающая селективное лазерное сплавление (SLM) и продольную прокатку порошковых материалов 12X18H10T и AlSi10Mg. Цель работы — экспериментально установить закономерности влияния обработки давлением на механические характеристики полученных SLM материалов, а именно на твердость и изгибную прочность. Подготовлен литературный обзор, основываясь на информации из которого изготовлена партия тестовых образцов из порошков нержавеющей стали 12X18H10T и алюминиевого сплава AlSi10Mg. Произведена обработка давлением полученных образцов по технологии продольной прокатки. Оценка высотной деформации образцов из сплава 12X18H10T проводилась с помощью истинной (логарифмической) высотной деформации. Морфология исходных материалов исследовалась при помощи электронного микроскопа. Механические свойства материалов оценивались по твердости HRB и изгибной прочности. Дополнительно были проанализированы результаты испытаний на радиальное сжатие кольцевых образцов, изготовленных при аналогичных технологических параметрах. По итогам анализа установлена зависимость между напряжением и деформацией, где для AlSi10Mg наблюдается плавное изменение формы под приложением нагрузки, а для 12X18H10T — наличие критического напряжения, при достижении которого наблюдается увеличение динамики деформации. Растровая электронная микроскопия изломов материала AlSi10Mg показала более однородную структуру прокатанного образца по сравнению с образцом в исходном состоянии. Это является свидетельством положительного влияния обработки давлением (в определенных пределах) на плотность материала AlSi10Mg, полученного методом SLM. По итогам исследования сформулирована и подтверждена результатами экспериментов гипотеза о взаимозависимости высотной деформации и твердости холоднодеформированного материала 12X18H10T, полученного SLM. Установлен предел изгибной прочности порошкового материала AlSi10Mg и зафиксированы максимальные изгибные нагрузки для сплава 12X18H10T. Показаны зависимости между напряжением и деформацией материалов при радиальном сжатии и изгибе. Установлено, что продольная прокатка порошкового материала 12X18H10T способствует снижению сопротивления изгибной силе, но при этом повышаются твердость и упругие свойства.

Ключевые слова: порошковая металлургия, селективное лазерное сплавление, обработка давлением, прокатка

DOI: 10.31857/S0235010624050011

ВВЕДЕНИЕ

Селективное лазерное сплавление (SLM) — одна из наиболее широко распространенных технологий порошковой металлургии (ПМ), в основе которой лежит сплавление мелкодисперсных частиц металлов под воздействием лазера [1]. SLM нашло применение в различных отраслях машино- и авиастроения, в химико-фармацевтическом производстве, горном и нефтяном деле, оборонной промышленности. Основной проблемой SLM является устранение пористости, в той или иной степени характерной для всех технологий порошковой металлургии. Решается данная задача путем оптимизации технологических параметров процесса, а также комбинирования SLM с другими видами обработки, например, с термической (ТО) или обработкой давлением (ОД).

Так, в работах [2, 3] исследовано влияние направления выращивания изделий на механические свойства, а также влияние плотности энергии на твердость порошкового алюминиевого сплава, полученного способом SLM. Механические показатели образцов, выращенных перпендикулярно платформе построения, получились на ~15% выше, относительно образцов, выращенных в параллельном направлении. Уменьшению твердости способствуют повышенные (более 60 Дж/мм³) и пониженные (ниже 30 Дж/мм³) значения плотности энергии, которая напрямую зависит от скорости сканирования и мощности лазерного излучения. Для получения высококачественных деталей из нержавеющей стали в работах [4, 5] предложен метод SLM, в котором исходными материалами выступают порошки со сферической формой частиц, которая обеспечивает лучшую «текучесть» композиции. Предварительное уплотнение каждого наносимого порошкового слоя перед сплавлением способствует повышению плотности материала. В работе [6] представлен способ SLM для формирования никелевого покрытия на титановой подложке, при котором первый слой порошкового материала наносится под углом 135° относительно изделия, последующие слои — под углом 90° относительно друг друга. В итоге на исследуемой детали образовано покрытие с микротвердостью 881.8 ± 15 HV. Чтобы снизить уровень остаточных напряжений, проводят термическую обработку [7]. ТО осуществляется поэтапно для более равномерного снятия остаточных напряжений. Выдержка проходит в течение 120 минут при температурах 453 К, 673 К, 873 К, 1073 К, охлаждение — совместно с печью. За счет сочетания различных технологий получают изделия с низкими пористостью и уровнем остаточных напряжений, а также высокими механическими свойствами. Для изготовления износостойких деталей из порошковых вольфрам—карбидных композиций известны методы SLM, представленные в работах [8, 9]. В них исследовано влияние толщины наносимого слоя и направления сканирования на качество материала. При уменьшении толщины наносимого слоя изделия имеют более низкую шероховатость и точную геометрию. При разнонаправленной стратегии сканирования пористость образцов получается в 6.5 раз более низкая по сравнению с образцами, изготовленными при однонаправленной стратегии. В работах [10,11] представлены комбинированные методы SLM стальных и никелевых сплавов, включающие обработку давлением и последующую ТО. Установлено, что горячее изостатическое прессование (ГИП) приводит к повышению прочности и пластичности образцов за счет закрытия пор. Термическая обработка способствует еще большему увеличению прочности материала, но при этом несколько снижает пластические свойства.

Цель работы – экспериментально установить закономерности влияния обработки давлением на механические характеристики полученных SLM материалов, а именно на твердость и изгибную прочность.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

На основе установленных закономерностей влияния технологических параметров SLM на характеристики получаемого материала была изготовлена партия тестовых образцов. Выбор исследований пал на стальные и алюминиевые сплавы, поскольку они являются наиболее распространенным конструкционным сырьем для производства комплектующих в автомобильной, авиационной, судостроительной, оборонной и других отраслях промышленности. Актуальностью технологии SLM здесь является значительное снижение отходов и издержек при изготовлении сложнопрофильных деталей. В качестве исходных материалов для производства образцов использовался порошок нержавеющей стали ПР-12Х18Н10Т, фракционный состав 10...63 мкм, производитель АО «Полема», а также порошок алюминиевого сплава AlSi10Mg, фракционный состав 10...45 мкм, производитель АО «Русал». Химический состав сплава 12Х18Н10Т, мас. %: Fe (основа), Cr – 17.35%, Ni – 10.68%, Mn – 0.74%, Si – 0.68%, Ti – 0.66%, C – 0.099, S – 0.02%, P – 0.03%; сплава AlSi10Mg, масс. %: Al (основа), Si – 9.7%, Mg – 0.33%, Fe – 0.14%. Для исследования морфологии порошков исходных материалов, а также структуры поверхности образцов и изломов, применялась растровая электронная микроскопия (РЭМ) [12]. На Рис. 1 представлены микрофотографии исходных порошков, полученных методом газовой атомизации, на которых отчетливо видна сферическая форма частиц. SLM испытательных образцов осуществлялось на установке «SLM 280» немецкой компании «SLM Solutions». Используемые технологические параметры для 12Х18Н10Т: толщина

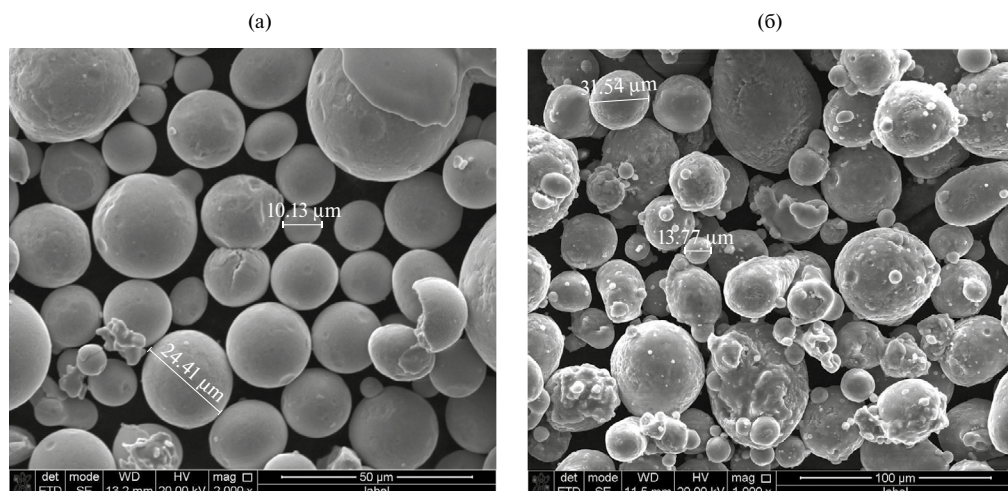


Рис. 1. Микрофотографии порошков: а – 12Х18Н10Т; б – AlSi10Mg.

слоя (h) 50 мкм, мощность (P) 235 Вт, скорость сканирования (V) 700 мм/с. Для AlSi10Mg: толщина слоя (h) 60 мкм, мощность (P) 370 Вт, скорость сканирования (V) 1650 мм/с. Образцы представляли собой призму размером 55x10x2.5 мм. Обработку давлением проводили на лабораторном прокатном стане по технологии продольной прокатки. Количество проходов – 4, максимальное абсолютное обжатие – 1.521 мм.

Механические свойства оценивались по твердости HRB при помощи стационарного твердомера TP 5006 в соответствии с ГОСТ 9013-59. При прокатывании образцов из алюминиевого сплава AlSi10Mg после первого прохода с обжатием 0.701 мм было зафиксировано повышение твердости на 10.5% – с 76 HRB до 84 HRB. Однако по краям отмечено образование трещин. После второго прохода с обжатием 1.101 мм произошло дальнейшее раскрытие трещин, что привело к частичному разрушению образцов. Последующие проходы для материала AlSi10Mg не осуществлялись.

Оценку высотной деформации образцов из сплава 12X18H10T проводили с помощью истинной (логарифмической) высотной деформации:

$$\varepsilon h_i = \ln(\eta_i) = \ln\left(\frac{h_i}{h_0}\right),$$

где η_i – коэффициент обжатия; h_0 – толщина образца до прохода; h_i – толщина образца после прохода.

Для оценки объемной деформации вычисляли сумму высотной (ε_v), поперечной (ε_B) и продольной (ε_L) деформаций $\varepsilon_h + \varepsilon_B + \varepsilon_L$. Полученные значения приведены в Таблице 1, из которой видно уплотнение материала в процессе ОД.

Также механические свойства образцов в исходном состоянии и после обработки давлением (только для материала 12X18H10T, поскольку AlSi10Mg в процессе ОД был разрушен) оценивались по изгибной прочности. Для AlSi10Mg исследования осуществлялись в соответствии с ГОСТ 18228-94, для 12X18H10T – по ГОСТ 14019-2003. Перемещение при этом фиксировалось при помощи индикатора часового типа. Результаты испытаний на изгиб исходных образцов приведены в Таблице 2.

Ранее авторами были проведены исследования радиального сжатия кольцевых образцов, изготовленных при аналогичных технологических параметрах [13]. Для

Таблица 1. Значения деформации полученного SLM материала 12X18H10T в зависимости от степени обжатия.

Деформация	№ прохода				
	0	1	2	3	4
ε_h	0	–0.174	–0.514	–0.793	–0.913
ε_B	0	0.016	0.048	0.062	0.073
ε_L	0	0.131	0.409	0.728	0.819
$\varepsilon_h + \varepsilon_B + \varepsilon_L$	0	–0.028	–0.056	–0.003	–0.021

Таблица 2. Результаты испытаний на изгиб исходных призматических образцов.

Образец	Нагрузка, кгс	Напряжение, МПа
12X18H10T	851	7530
AlSi10Mg	66	518

придания нагрузки использовался испытательный гидравлический пресс ПСУ-50, для измерения нагрузки — динамометр системы Токаря ГОСТ 9500-84. Изменение формы образцов во время приложения нагрузки аналогично фиксировалось при помощи индикатора часового типа. По результатам исследований установлено, что предел прочности порошкового материала AlSi10Mg при радиальном сжатии составляет ~950 МПа. Материал 12X18H10T характеризуется повышенной пластичностью — в случае радиального сжатия при нагрузке ~800 кгс наблюдается сплющивание образцов без разрушения. На Рис. 2 представлен график зависимости между напряжением и деформацией образцов из сплавов AlSi10Mg и 12X18H10T при радиальном сжатии, а также образцов из сплава AlSi10Mg при изгибе. На графике наблюдается плавное изменение формы под приложением нагрузки для материала AlSi10Mg, а для 12X18H10T — наличие критического напряжения, при достижении которого наблюдается увеличение динамики деформации.

На Рис. 3 представлены РЭМ-изображения изломов образцов из порошкового материала AlSi10Mg. Разрушение образцов, находящихся в исходном состоянии (не подвергавшимся прокатке после SLM), произошли во время про-

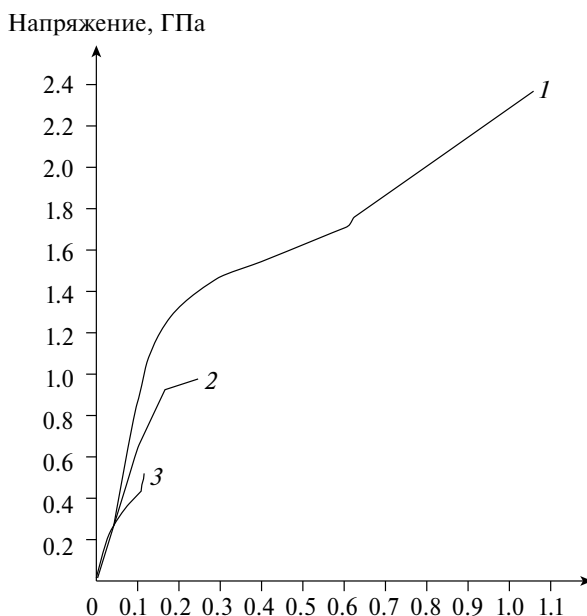


Рис. 2. Зависимость между напряжением и деформацией материалов: 1 — 12X18H10T при радиальном сжатии; 2 — AlSi10Mg при радиальном сжатии; 3 — AlSi10Mg при изгибе.

ведения исследования на изгибную прочность, а холоднодеформированных – во время осуществления второго прохода прокатки. Как показано на Рис. 3, прокатанный образец имеет более однородную структуру по сравнению с образцом в исходном состоянии, что свидетельствует о положительном влиянии обработки давлением (в определенных пределах) на плотность материала AlSi10Mg, полученного методом SLM.

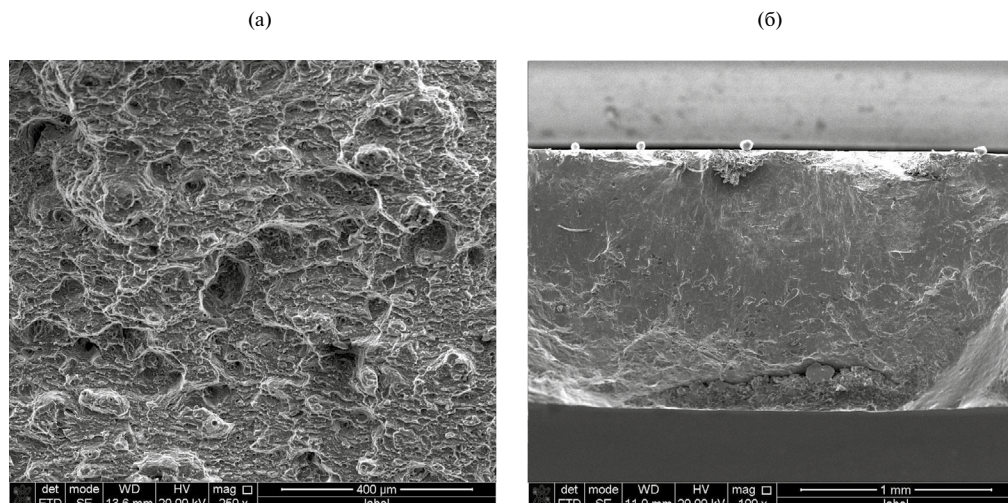


Рис. 3. РЭМ-изображение излома образца из материала AlSi10Mg: а – в исходном состоянии; б – после прокатки.

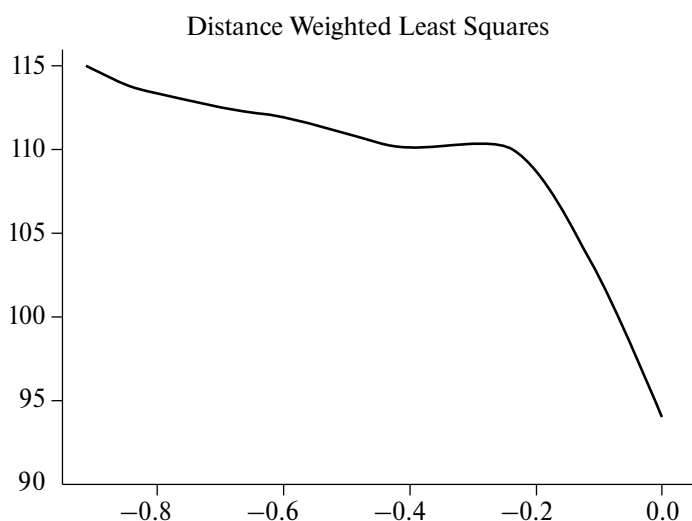


Рис. 4. Зависимость твердости порошкового материала 12X18H10Т от высотной деформации.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе высказана и подтверждена результатами экспериментов гипотеза о взаимозависимости высотной деформации и твердости холоднодеформированного материала 12X18H10T, полученного SLM. Твердость образцов повышалась с каждым последующим проходом. Также анализ результатов экспериментальных исследований показал, что наиболее интенсивный рост твердости наблюдается на начальном этапе прокатки. Выявленную закономерность можно объяснить повышенными абсолютными значениями объемной деформации на начальном этапе прокатки пористого порошкового материала. График зависимости твердости от высотной деформации представлен на Рис. 4.

После прокатки наблюдается скругление торцов, проявляющее все более явно с увеличением степени обжатия образцов. Причем, в случае сплава 12X18H10T, скругление более выражено по причине большей пластичности материала по сравнению с AlSi10Mg.

В процессе прокатки закономерность влияния абсолютных значений высотной деформации $|\epsilon_h|$ на твердость порошкового материала, полученного по комбинированной технологии SLM, описываются сигмоидальной зависимостью при повышенных значениях коэффициента детерминации ($r^2 = 0.971$):

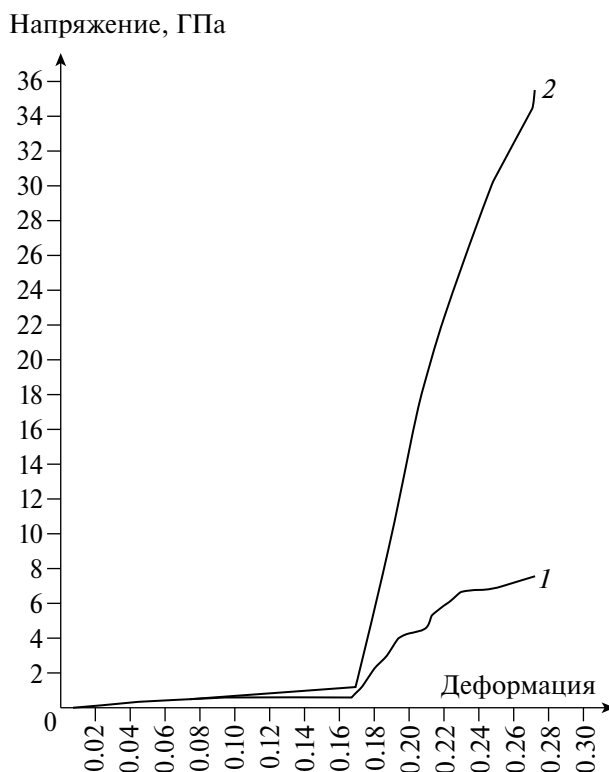


Рис. 5. Зависимость между напряжением и деформацией образцов из 12X18H10T: 1 — в исходном состоянии; 2 — после продольной прокатки.

$$HRB = a + b / \left(1 + \exp\left(-\frac{|\epsilon_h| - c}{d}\right) \right),$$

где a, b, c, d – параметры уравнения ($a = -187.8$; $b = 300.8$; $c = -0.355$; $d = 0.131$). Значения параметра c характеризуют величину высотной деформации $|\epsilon_h^{kp}|$, завершающей начальный этап интенсивного повышения твердости.

Испытания на изгиб прокатанных образцов из материала 12X18H10T показали воспринимаемую нагрузку ~ 703 кгс. На Рис. 5 изображен график зависимости между напряжением и деформацией образцов в исходном состоянии и после осуществления продольной прокатки. На графике видно наличие критического напряжения, после прохождения которого наблюдается снижение динамики деформации.

За счет уменьшившейся толщины прокатанный образец имеет на 17.4% более низкое сопротивление изгибной силе, по сравнению с исходными образцами. Однако стоит отметить, что при этом он обладает большей на 9.9% упругостью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высказана и подтверждена результатами экспериментов гипотеза о взаимозависимости высотной деформации и твердости холоднодеформированного материала 12X18H10T, полученного SLM. Для порошкового материала AlSi10Mg также справедлива данная гипотеза, при условии осуществления высотной деформации до момента зарождения трещин критической величины.

Установлен предел прочности порошкового материала AlSi10Mg: 950 МПа при радиальном сжатии и 518 МПа при изгибе. Зафиксированы максимальные изгибные нагрузки для сплава 12X18H10T, полученного SLM: 851 кгс в исходном состоянии и 703 кгс в прокатанном, напряжения при этом 7530 МПа и 35443 МПа соответственно.

Построен график зависимости между напряжением и деформацией, из которого видна похожая динамика изгиба до и после продольной прокатки порошкового материала 12X18H10T. После обработки давлением отмечено снижение сопротивления изгибной силе на 17.4% по сравнению с исходными образцами, но при этом повышение твердости на 22.3% и упругих свойств на 9.9%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сергеев С.Н., Бошканец Д.А. Технологии селективного лазерного сплавления металлов // Кузнечно-штамповочное производство. Обработка материалов давлением. 2023. №3. С. 23–33.
2. Смелов В.Г., Агаповичев А.В., Сотов А.В., Хаймович А.И., Кирилин А.С. Способ получения деталей из алюминиевых сплавов методом селективного лазерного сплавления. Патент РФ № 2728450. 2019.
3. Дынин Н.В., Заводов А.В., Оглодков М.С., Хасиков Д.В. Влияние параметров процесса селективного лазерного сплавления на структуру алюминиевого сплава системы Al-Si-Mg // Труды ВИАМ. 2017. №10. С. 3–14.

4. Сироткин О.С., Рыцев С.Б., Тимофеев А.И., Филиппов Е.И. Способ спекания при лазерном послойном порошковом синтезе объемных деталей. Патент РФ № 2423203. 2011.
5. Бабенцова Л.П., Анциферова И.В. Изучение характеристик механических свойств образцов из сплава РН1, полученных методом селективного лазерного спекания // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. 2019. **21**, № 2. С. 31–39.
6. Коновалов С.В., Носова Е.А., Смелов В.Г., Осинцев К.А. Способ формирования композиционного материала методом селективного лазерного плавления порошка жаропрочного никелевого сплава на подложке из титанового сплава. Патент РФ № 2713255. 2020.
7. Смелов В.Г., Сотов А.В., Агаповичев А.В., Кяримов Р.Р. Способ получения деталей из жаропрочных никелевых сплавов, включающий технологию селективного лазерного сплавления и термическую обработку. Патент РФ № 2674685. 2018.
8. Хмыров Р.С., Тарасова Т.В., Гусаров А.В., Котобан Д.В., Хмырова Н.Д. Способ получения изделий из порошкового материала 94WC6Co. Патент РФ № 2669034. 2009.
9. Хмыров Р.С., Тарасова Т.В., Гусаров А.В., Котобан Д.В., Хмырова Н.Д. Способ изготовления изделий селективным лазерным плавлением порошковой композиции WC-Co. Патент РФ № 2669135. 2018.
10. Сухов Д.И., Мазалов П.Б., Неруш С.В., Ходырев Н.А. Влияние параметров селективного лазерного сплавления на образование пористости в синтезированном материале коррозионностойкой стали // Труды ВИАМ. 2017. №8. С. 34–44.
11. Борисов Е.В. Формирование заданной структуры турбинной лопатки из жаропрочного никелевого сплава методом селективного лазерного плавления: автореф... дис. кан. техн. наук. — СПб.: 2017. С. 26.
12. Жигжитова С.Б. Применение растровой электронной микроскопии для исследования структуры материалов / Методическое указание для студентов, магистров технических и технологических специальностей 150100. 151005, 260200, 270100. Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ. 2011.
13. Бошканец Д.А., Сергеев С.Н. Пористость порошкового материала, полученного селективным лазерным сплавлением / Студенческая научная весна-2023: сборник материалов региональной научно-технической конференции (конкурса научно-технических работ) студентов, аспирантов и молодых ученых вузов Ростовской области, г. Новочеркасск: ЮРГПУ (НПИ). 2023. С. 34.

PROPERTIES OF COLD-DEFORMED POWDER MATERIALS 12CR18NI10TI AND ALSI10MG OBTAINED BY SELECTIVE LASER MELTING

D. A. Boshkanets*, S. N. Sergeenko**

Platov South-Russian State Polytechnic University (NPI), Novocherkassk, Russia

*E-mail: boshkanetsda@gmail.com

**E-mail: sergeenko@gmail.com

The article considers a combined technology which mixes selective laser melting (SLM) and longitudinal rolling of powder materials 12Cr18Ni10Ti and AlSi10Mg. The objective of the work is to experimentally establish the regularities of pressure treatment on the mechanical characteristics of the obtained SLM materials, namely on hardness and bending strength. A literature review was prepared, based on the information from which a batch of test samples were made from powders of stainless steel 12Cr18Ni10Ti and aluminum alloy AlSi10Mg. Pressure treatment of the resulting

samples was performed using longitudinal rolling technology. The assessment of the high-altitude deformation of the 12Cr18Ni10Ti alloy samples was carried out using true (logarithmic) high-altitude deformation. The morphology of the raw materials was studied using an electron microscope. The mechanical properties of the materials were assessed by HRB hardness and bending strength. The results of radial compression tests on annular samples manufactured under similar technological parameters were analyzed additionally. Based on the results of the analysis, the dependence between stress and deformation was established, where for AlSi10Mg there is a smooth shape change under load, and for 12Cr18Ni10Ti there is a critical stress, at which an increase in deformation dynamics is observed. Scanning electron microscopy of the fractures of the AlSi10Mg material showed a more homogeneous structure of the rolled sample compared to the sample in the initial state, which is evidence of the positive effect of pressure treatment (within certain limits) on the density of the AlSi10Mg material obtained by the SLM method. Based on the results of the researches, a hypothesis about the interdependence of high-altitude deformation and hardness of the cold-deformed material 12Cr18Ni10Ti obtained by SLM was formulated and confirmed by the results of experiments. The bending strength limit of the AlSi10Mg powder material was established and the maximum bending loads for the 12Cr18Ni10Ti alloy was fixed. The dependences between stress and deformation of materials under radial compression and bending are shown. It has been found that longitudinal rolling of 12X18H10T powder material helps to reduce the resistance to bending force, but at the same time the hardness and elastic properties increase.

Keywords: powder metallurgy, selective laser melting, pressure treatment, rolling.

REFERENCES

1. Sergeenko S.N., Boshkanets D.A. Tekhnologii selektivnogo lazernogo splavleniya metallov [Technologies of selective laser melting of metals] // Kuznechno-shtampovoechnoe proizvodstvo. Obrabotka materialov davleniem [Forging and stamping production. Material processing by pressure]. 2023. №3. P.23–33. [In Russian]
2. Smelov V.G., Agapovichev A.V., Sotov A.V., Hajmovich A.I., Kirilin A.S. Sposob polucheniya detalej iz alyuminiyevyh splavov metodom selektivnogo lazernogo splavleniya [Method for producing parts from aluminum alloys by selective laser melting]. Patent of the Russian Federation №2728450. 2019. [In Russian]
3. Dynin N.V., Zavodov A.V., Oglodkov M.S., Hasikov D.V. Vliyanie parametrov processa selektivnogo lazernogo splavleniya na strukturu alyuminiyevogo splava sistemy Al-Si-Mg [The influence of the parameters of the selective laser melting process on the structure of the aluminum alloy of the Al-Si-Mg system] // Trudy VIAM [Proceedings of VIAM]. 2017. №10. P. 3–14. [In Russian]
4. Sirotkin O.S., Rycev S.B., Timofeev A.I., Filippov E.I. Sposob spekaniya pri lazernom poslojnom poroshkovom sinteze ob"emnyh detalej [Method of sintering in laser layer-by-layer powder synthesis of volumetric parts]. Patent of the Russian Federation №2423203. 2011. [In Russian]
5. Babencova L.P., Anciferova I.V. Izuchenie harakteristik mekhanicheskikh svoystv obrazcov iz splava PH1, poluchennyh metodom selektivnogo lazernogo spekaniya [Study of the characteristics of mechanical properties of PH1 alloy samples obtained by selective laser sintering] // Vestnik PNIPU. Mashinostroenie, materialovedenie [Bulletin of PNIPU. Mechanical Engineering, Materials Science.]. 2019. 21. №2. P. 31–39. [In Russian]
6. Konovalov S.V., Nosova E.A., Smelov V.G., Osincev K.A. Sposob formirovaniya kompozitsionnogo materiala metodom selektivnogo lazernogo plavleniya poroshka zharoprochnogo nikellevogo

- splava na podlozhke iz titanovogo splava [Method for forming a composite material by selective laser melting of heat-resistant nickel alloy powder on a titanium alloy substrate]. Patent of the Russian Federation №2713255. 2020. [In Russian]
7. Smelov V.G., Sotov A.V., Agapovichev A.V., Kyarimov R.R. Sposob polucheniya detalej iz zharoprochnyh nikelovyh splavov, vklyuchayushchij tekhnologiyu selektivnogo lazernogo splavljeniya i termicheskuyu obrabotku [Method for producing parts from heat-resistant nickel alloys, including selective laser melting technology and heat treatment]. Patent of the Russian Federation №2674685. 2018. [In Russian]
 8. Hmyrov R.S., Tarasova T.V., Gusarov A.V., Kotoban D.V., Hmyrova N.D. Sposob polucheniya izdelij iz poroshkovogo materiala 94WC6Co [Method for producing products from 94WC6Co powder material]. Patent of the Russian Federation №2669034. 2009. [In Russian]
 9. Hmyrov R.S., Tarasova T.V., Gusarov A.V., Kotoban D.V., Hmyrova N.D. Sposob izgotovleniya izdelij selektivnym lazernym plavljeniem poroshkovoj kompozicii WC-Co [Method for manufacturing products by selective laser melting of WC-Co powder composition]. Patent of the Russian Federation №2669135. 2018. [In Russian]
 10. Suhov D.I., Mazalov P.B., Nerush S.V., Hodyrev N.A. Vliyanie parametrov selektivnogo lazernogo splavljeniya na obrazovanie poristosti v sintezirovannom materiale korrozionnostojkoj stali [Influence of selective laser melting parameters on the formation of porosity in the synthesized material of corrosion-resistant steel] // Trudy VIAM [Proceedings of VIAM] 2017. №8. 2017. P.34–44. [In Russian]
 11. Borisov E.V. Formirovanie zadannoj struktury turbinnoj lopatki iz zharoprochnogo nikelovogo splava metodom selektivnogo lazernogo plavljeniya [Formation of a given structure of a turbine blade from a heat-resistant nickel alloy by the method of selective laser melting]: avtoref... dis. kan. tekhn. nauk [author's abstr... dis. can. tech. sciences]. SPb.: 2017. P. 26. [In Russian]
 12. Zhigzhitova S.B. Primenenie rastrovoj elektronnoj mikroskopii dlya issledovaniya struktury materialov [Application of scanning electron microscopy for studying the structure of materials] // Metodicheskoe ukazanie dlya studentov, magistrrov tekhnicheskikh i tekhnologicheskikh special'nostej 150100. 151005, 260200, 270100 [Methodical instructions for students, masters of technical and technological specialties 150100. 151005, 260200, 270100]. Ulan-Ude: Publishing house of VSGTU. 2011. [In Russian]
 13. Boshkanets D.A., Sergeenko S.N. Poristost' poroshkovogo materiala, poluchennogo selektivnym lazernym splavljeniem [Porosity of powder material obtained by selective laser melting] // Student scientific spring-2023: collection of materials of the regional scientific and technical conference (competition of scientific and technical works) of students, graduate students and young scientists of universities of the Rostov region, Novocherkassk: SUSU (NPI). 2023. P. 34. [In Russian]

УДК: 539.2:532.7:536.42:534.6

ФОРМИРОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО СТРУКТУРНОГО ПОРЯДКА В РАСПЛАВЕ АЛЮМИНИЯ ПЕРЕД КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ

© 2024 В. Б. Воронцов*, В. К. Першин

Уральский государственный университет путей сообщения (УрГУПС), Екатеринбург, Россия

*E-mail metranpazh23-1@ya.ru

Поступила в редакцию 02.02.2024

После доработки 15.03.2024

Принята к публикации 06.06.2024

Представлены результаты Фурье-анализа спектров акустической эмиссии (АЭ) в области частот 20–200 кГц, возникающих при понижении температуры расплава алюминия от 860 до 660°C. Обсуждается связь акустических сигналов с процессами структурных преобразований в расплаве с изменением температуры.

Ключевые слова: акустическая эмиссия, расплав, кристаллизация, алюминий, спектральный анализ

DOI: 10.31857/S0235010624050028

ВВЕДЕНИЕ

Структурные преобразования в температурной области расплава, предшествующей переходу в упорядоченное состояние недостаточно изучены. Однако, именно в этой температурной области происходят события, результатом которых является возникновение кристаллического порядка [1–9]. В настоящей работе принята концепция, предполагающая существование частичного порядка в расплаве, меняющегося при изменении температура среды. В качестве экспериментального использован метод акустической эмиссии (АЭ), позволяющий регистрировать акустические сигналы, сопровождающие изменение температуры расплава, и на основании этого сделать некоторые выводы о структурных преобразованиях в расплаве.

Цель данной работы — проведение экспериментальных исследований спектров акустической эмиссии при охлаждении расплава алюминия, развитие представлений о существовании частичного порядка в жидком алюминии в температурной области расплава 860–660°C и связи структурных преобразований в среде с возникновением акустических сигналов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования проведены на установке, схема которой дана в работе [10].

В настоящей работе получены спектры сигналов АЭ при охлаждении расплава алюминия и проведен Фурье-анализ амплитуды и частоты сигналов (АЭ) при снижении температуры расплава от 860°C до начала кристаллизации.

В работе использовался пьезоэлектрический преобразователь (ПЭП) с частотным диапазоном 20–200 кГц и коэффициентом усиления 92, $\kappa = 10^4$.

Расплав нагревался до соответствующей температуры затем она снижалась с шагом 20°C и расплав выдерживался при постоянной температуре в течение 15 мин; за это время записывался спектр (АЭ) и проводился амплитудно-частотный анализ сигналов АЭ. Для анализа акустического спектра использовались программы (ISVI) [11, 12]. Экспериментальные результаты сначала анализировались в аналоговой форме затем проводился Фурье-анализ каждого отдельного сигнала.

По результатам Фурье-анализа на основании аналитических зависимостей (1) и (2) [13] определялся коэффициент C_s по физическому смыслу отвечающий сумме амплитуд сигналов определенной частоты

$$C_s = \frac{1}{T_0} \int_0^{T_0} f(\tau) e^{-i\omega_s \tau} d\tau \quad (1)$$

$$w_s = S \cdot w_0 = \frac{2\pi S}{T_0} \quad (2)$$

где: T_0 – период сигнала, τ – время, w_s – эквидистантные значения, рассчитанные для комплексного Фурье коэффициента для точек $S = 0, 1, 2, \dots, (N-1)$.

Все частоты спектра условно подразделялись на две группы: низкочастотные для диапазона 20–60 кГц и высокочастотные для диапазона 90–200 кГц.

Температура расплава алюминия снижалась и по результатам Фурье-анализа спектров строились графики зависимости $\max. C_s$ от f для температур 800°C (рис. 1а) и 690°C (рис. 1б).

На основании результатов Фурье-анализа (рис.1) видно, что при перегреве расплава на 200°C выше температуры ликвидуса наблюдалась периодичность $\max. C_s$ с частотой следования 7–8 кГц. При уменьшении температуры расплава амплитуда сигналов (индекс C_s) в спектре низких частот уменьшается и при 690°C достигает уровня фона, а $\max. C_s$ для $f = 121$ кГц увеличивается и достигает при температуре 690°C наибольшей величины (рис. 2).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В настоящем эксперименте охлаждение расплава происходило со стороны тигля. Следовательно, можно предположить, что источником акустической эмиссии является температурный градиент в расплаве на границе со стенкой тигля. При резком уменьшении температуры происходит увеличение плотности расплава у стенки тигля и появляется волна изменения давления в направлении к центру тигля, которая вызывает градиент плотности атомов, генерируя кластеры [13, 14]. Считаем, что периодичность частот $\max. C_s$ отражает периодичность в формировании кластеров, а амплитуды сигналов являются энергетическим откликом продвижения каждого элемента зарождающегося кластера вглубь расплава. Можно представить начало формирования кластера в расплаве в условиях нашего эксперимента в виде ячеистой сетки, в которой каждой ячейке соответствует грань элементарной

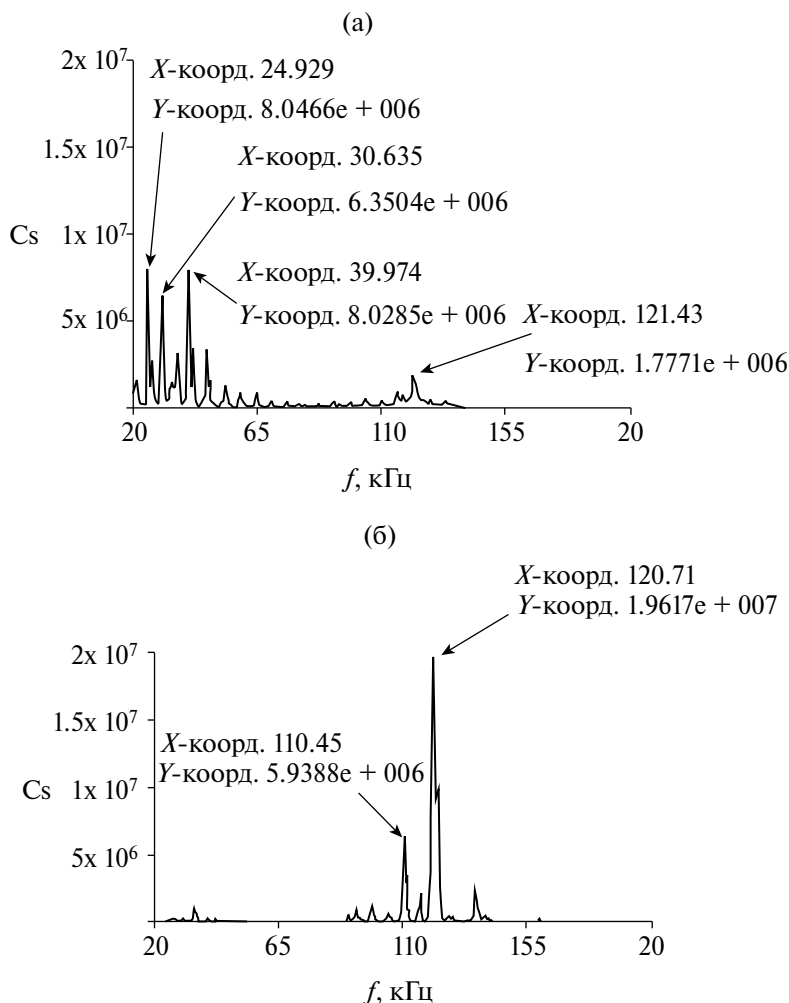


Рис. 1. Индекс Фурье. C_s в зависимости от частоты при охлаждении расплава алюминия от 860°C до 800°C (а) и 690°C (б), ($C_s = mV$).

ячейки алюминия (полного атомного состояния расплава в условиях нашего эксперимента достигнуто не было).

Продвижение элементарной ячейки алюминия вглубь расплава при охлаждении для каждого из элементов сетки отличается из-за разницы в поверхностной энергии; каждая ячейка продвигается на высоту соответствующей для нее числу n параметров решетки, начиная с 1. Продвижение кластера происходит до достижения высвободившимся при охлаждении объемом ΔV на границе кластера с расплавом критической величины поверхностного натяжения σ . При этом поверхность свободного объема нарушается с высвобождением звуковой или ультразвуковой энергии. Далее процесс повторяется, поэтому можно заключить, что процесс кристаллизации периодический. Расчет частоты f в зависимости от скорости продви-

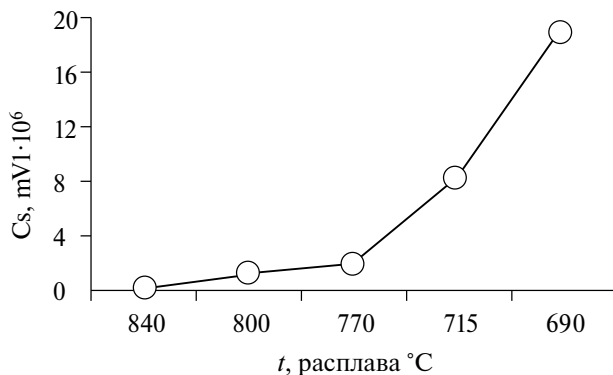


Рис. 2. График зависимости индекса C_s от t для частоты $f = 121$ кГц.

жения поверхности раздела кластера проводился из соотношения (3), полученного в работе [10]

$$f = \frac{V}{a \cdot n}, \quad (3)$$

где $V = 3.1$ мм/мин – величина скорости продвижения фронта кластера (считаем ее соответствующей скорости отвода тепла от стенки тигля, измеренной экспериментально); n = число межплоскостных расстояний $a = 4.05 \cdot 10^{-7}$ мм – параметр кристаллической решетки алюминия.

Сравнение расчетных и экспериментальных результатов f для температуры расплава 800°C (табл. 1) показало близость значений экспериментальных частот с теоретическими, подсчитанных по формуле (3) при условии параметра решетки алюминия равному $a = 4.3 \cdot 10^{-7}$ мм (на 15% больше известного).

На основании результатов таблицы 1 построена модель кластера для температуры расплава при 800°C (рис. 3а). В таблице 2 приведены расчеты частот f для температуры расплава 690°C .

На основании результатов таблицы 2 построена модель кластера для температуры расплава 690°C (рис. 3б).

В нашем эксперименте (рис. 1) увеличение параметра решетки алюминия при 800°C на 15% больше табличного можно объяснить увеличением межплоскостного расстояния решетки алюминия при перегреве расплава на 200°C выше температуры плавления [15]. Уменьшение величины макс. C_s для низкочастотной части спектра при снижении температуры объясняется снижением температурного градиента

Таблица 1. Теоретические и экспериментальные частоты f АЭ сигналов с макс. C_s для температуры расплава 800°C

n	1	2	3	4	5	6	7
f теорет., кГц	121	60	40	30	24	20	18
f экспер., кГц	127	63	42	32	25	21	Нет данных

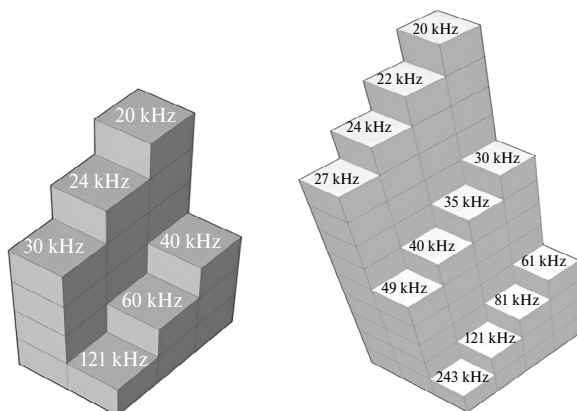


Рис. 3. Модели кластера, рассчитанные для расплава алюминия при температурах 800°C (а) и 690°C (б).

Таблица 2. Теоретические и экспериментальные частоты f с макс. C_s для температуры расплава 690°C

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
f теорет., кГц	243	121	81	61	49	41	35	30	27	24	22	20
f экспер., кГц	Нет данных	123	79	59	47	40	32	31	n/a	23	22	n/a

в расплаве. При приближении температуры расплава к температуре кристаллизации подвижность атомов снижается и остаются в расплаве только самые мощные, которые, группируясь образуют кластер с доминирующей частотой 121 кГц. В интервале частот 80–130 кГц амплитуды макс. C_s при температуре 690°C достигают максимальной величины (рис. 1б). Частота f в рамках используемой модели отвечает частоте единичной ячейке кластера алюминия, принадлежащего решетке алюминия, на ней путем присоединения других атомов выстраивается вся архитектура кластера алюминия (рис. 3б). Все частоты вертикальных элементов кластера (рис. 3б) соответствуют частотам с макс. C_s на (рис. 1б) в интервале частот 80–140 кГц. В итоге происходит формирование зародыша твердой фазы алюминия.

ВЫВОДЫ

1. На основании Фурье-анализа спектров акустической эмиссии сигналов (АЭ) в расплаве алюминия установлен закономерный характер их возникновения в температурной области предшествующих переходу в кристаллическое состояние.

2. Предложена качественная модель формирования локального порядка в температурной области расплава алюминия до начала кристаллизации. На основании этой модели проведено сравнение результатов расчета частот, возникающих при формировании кластеров, с экспериментальными данными и установлено удовлетворительное соответствие между ними.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Данилов В. И. Структура и кристаллизация жидкости. Избранные статьи. Киев: Изд-во АН УССР, 1956.
2. Александров В.Д. и др. Этапы развития кластерно-коагуляционной модели кристаллизации // Металлические конструкции. 2019. **25**. №1 С. 5-15.
3. Ладьянов В.И. Структурные превращения в металлических расплавах и их проявления при затвердевании и кристаллизации быстро закаленных сплавов. Ижевск, 2004.
4. Шарыкин Ю.И., Глазков В.П., Сквородько С.Н. и др. Нейтронографическое исследование структуры жидкого цезия // ДАН СССР. 1979. **244**. № 1. С. 78-82.
5. Астапкович А.Ю., Иолин Е.М., Козлов Е.Н. и др. Нейтронографическое исследование изменений структуры в жидком рубидии // ДАН СССР. 1982. **263**. № 16. С. 73-75.
6. Слуховский О.И., Лашко А.С., Романова А.В. Структурные изменения жидкого железа // Укр. физ. ж. 1975. **20**. С.1961-1965.
7. Веселов С.И. Рентгеновское исследование структуры сплавов Fe-C, CO-C, Ni-C в жидком состоянии: Автореферат диссертации к. ф.-м. н. 1975. С. 24 –32.
8. Zamiatin V.M. Anomaly on politerma the viscosiy of liquid alloys of the system aluminum-copper // ЖФХ. 1986. **60**. С. 243-245.
9. Базин Ю.А. О структурных превращениях в жидком алюминии // Известия вузов. Черная металлургия. 1985. **5**. С. 28-32.
10. Vorontsov V. B., Zhuravlev D. V. Analysis of acoustic emission effect accompanying growth of single aluminum crystals: experimental results and theoretical model of the cluster // Chemical Engineering Journal. 2012. **6**. P. 358-362.
11. Соколов О.В., Угодникова И.А. Программа Mathcad. Обработка с использованием методики, разработанной О.Б Соколовым и Л.А. Угодниковой. «Преобразования и ряды Фурье» (Методическое руководство). УрГУПС. 2005. С. 20-27.
12. Computer Program ISVI s.5.5.3: Instrumental Systems (Tachnology Corporation). М. 2009.
13. Воронцов В.Б., Першин В.К. Связь акустической эмиссии с локальной структурой перестройкой в неравновесном расплаве алюминия // Расплавы. 2019. № 4. С. 336-348.
14. Vorontsov V. B. and Pershin V. K. Experimental research of phase transition in a melt of high-purity aluminum // J. of Crystal Growth. 2016. **1**. P. 170-174.
15. Ватолин Н.А., Пастухов Е., Сермягин В.С. Влияние температуры на структуру жидкого алюминия // ДАН СССР. 1975. **222**. №3 С. 537-641.

**FORMATION OF LOCAL STRUCTURAL ORDER
IN THE ALUMINUM MELT BEFORE CRYSTALLIZATION**

V. B. Vorontsov*, V. K. Pershin

Ural State University of Railway Transport (UrGUPS), Yekaterinburg, Russia

**E-mail metranpazh23-1@ya.ru*

The results of an experimental study of acoustic emission spectra (AE) in the frequency range of 20–200 kHz, which occur when the temperature of the aluminum melt decreases from 860 to 660°C. The paper discusses the relationship between acoustic signals and the processes of structural transformations in the melt as the temperature.

Keywords: acoustic emission, melt, crystallization, aluminum, spectral analysis

REFERENCES

1. Danilov V. I. *Struktura i kristallizatsiya zhidkosti. Izbrannyye stat'i* [Structure and crystallization of liquid. Selected articles] Kiyev: Izd-vo AN USSR, 1956. [In Russian].
2. Aleksandrov V.D. i dr. *Etapy razvitiya klasterno-koagulyatsionnoy modeli kristallizatsii* [Structure and crystallization of liquid. Selected articles] // *Metallicheskiye konstruksii*. 2019. **25**. №1. P. 5–15. [In Russian].
3. Lad'yanov V.I. *Strukturnyye prevrashcheniya v metallicheskih rasplavakh i ikh proyavleniya pri zatverdevanii i kristallizatsii bystro zakalannykh splavov*. Izhevsk, 2004. [In Russian].
4. Sharykin Yu.I., Glazkov V.P., Skovorod'ko S.N. i dr. *Neytronograficheskoye issledovaniye struktury zhidkogo tseziya* [Neutron diffraction study of the structure of liquid cesium] // *DAN SSSR*. 1979. **244**. № 1. P. 78–82. [In Russian].
5. Astapkovich A.Yu., Iolin Ye.M., Kozlov Ye.N. i dr. *Neytronograficheskoye issledovaniye izmeneniy struktury v zhidkom rubidii* [Neutron diffraction study of structural changes in liquid rubidium] // *DAN SSSR*. 1982. **263**. № 1b. P. 73–75. [In Russian].
6. Slukhovskiy O.I., Lashko A.S., Romanova A.V. *Strukturnyye izmeneniya zhidkogo zheleza* [structural changes in liquid iron] // *Ukr. fiz. zh.* 1975. **20**. P. 1961–1965. [In Russian].
7. Veselov S.I. *Rentgenovskoye issledovaniye struktury splavov Fe-C, CO-S, Ni-S v zhidkom sostoyanii* [X-ray study of the structure of Fe-C, CO-C, Ni-C alloys in the liquid state]: Abstract of the dissertation of cand. of phys. and mathem. sciences. 1975. P. 24–32. [In Russian].
8. Zamiatin V.M. *Anomaly on politerma the viscosiy of liquid alloys of the system aluminum-copper* [Anomalies on the politeness of the viscosity of liquid alloys of the aluminum-copper system] // *ZHFKH*. 1986. **60**. P. 243–245. [In Russian].
9. Bazin Yu.A. *O strukturnykh prevrashcheniyakh v zhidkom alyuminii* [On structural transformations in liquid aluminum] // *Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya*. 1985. **5**. P. 28–32. [In Russian].
10. Vorontsov V. B., Zhuravlev D. V. *Analysis of acoustic emission effect accompanying growth of single aluminum crystals: experimental results and theoretical model of the cluster* // *Chemical Engineering Journal*. 2012. **6**. P. 358–362.
11. Sokolov O.B., Ugodnikova I.A. *Programma Mathcad. Obrabotka s ispol'zovaniyem metodiki, razrabotannoy O.B Sokolovym i L.A. Ugodnikovoy. «Preobrazovaniya i ryady Fur'ye» (Metodicheskoye rukovodstvo)* [Mathcad program. Processing using the technique developed by O.B. Sokolov and L.A. Ugodnikova. "Fourier Transformations and Series" (Methodological Guide)]. Ural State Transport University. 2005. P. 20–27. [In Russian].
12. *Computer Program ISVI s.5.5.3: Instrumental Systems* (Tachnology Corporation). M. 2009.
13. Vorontsov V.B., Pershin V.K. *Svyaz' akusticheskoy emissii s lokal'noy strukturoy perestroykoy v neravnovesnom rasplave alyuminiya* [Relationship between acoustic emission and local structure rearrangement in nonequilibrium aluminum melt] // *Rasplavy*. 2019. № 4. P. 336–348. [In Russian].
14. Vorontsov V. B. and Pershin V. K. *Experimental research of phase transition in a melt of high-purity aluminum* // *J. of Crystal Growth*. 2016. **1**. P. 170–174.
15. Vatolin N.A., Pastukhov Ye., Sermiyagin V.S. *Vliyanie temperatury na strukturu zhidkogo alyuminiya* [Effect of temperature on the structure of liquid aluminum] // *DAN SSSR*. 1975. **222**. №3. P. 537–641. [In Russian].

УДК: 669.046.564.7'046.582

ОЦЕНКА ДЕСУЛЬФУРИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ БОРСОДЕРЖАЩИХ ШЛАКОВ ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПЕРИОДА АКР ПРОЦЕССА

© 2024 А. А. Бабенко*, А. Г. Уполовникова, И. Н. Кель, Р. Р. Шартдинов

Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: babenko251@gmail.com*

Поступила в редакцию 05.08.2024

После доработки 18.08.2024

Принята к публикации 22.08.2024

Основным промышленным способом получения нержавеющей стали на текущий момент является выплавка ее в агрегате аргоноокислородного рафинирования. В работе приведены результаты термодинамического моделирования процесса десульфурации низкоуглеродистого полупродукта нержавеющей стали во время восстановительного периода аргоноокислородного рафинирования путем обработки его борсодержащими шлаками. Применение в качестве флюсующего материала оксида бора взамен плавикового шпата позволяет снизить нагрузку на окружающую среду и уменьшить вязкость формируемых шлаков. При помощи симплекс решетчатого метода планирования эксперимента построена матрица, содержащая 16 составов оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2-(3-6\%)\text{B}_2\text{O}_3-12\%\text{Cr}_2\text{O}_3-3\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$ переменной основности 1.0–2.5. На основе обобщения результатов термодинамического моделирования построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени. Адекватность моделей проверена по трем контрольным точкам, не входящим в матрицу планирования эксперимента с помощью t-критерия при уровне значимости 0,01. Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм зависимости равновесного распределения серы от состава шлака при температурах 1600 и 1700°C. Построенные диаграммы позволили количественно оценить влияние температуры, основности и содержания оксида бора на коэффициент равновесного межфазного распределения серы. Установлено, что повышение основности шлака с 1.0 до 2.5 в рассматриваемом диапазоне содержания оксида бора (3.0–6.0%) улучшает процесс десульфурации металла, обеспечивая рост равновесного коэффициента межфазного распределения серы с 0,1 до 5,0–7,0 при температурах 1700 и 1600°C. Показано, что процесс десульфурации металла в шлаках с низкой основностью 1,05–1,15 сопровождается незначительным снижением содержания серы в металле. При этом концентрация оксида бора практически не оказывает отрицательного влияния на процесс десульфурации металла. Шлаки с повышенной до 2,0–2,5 основностью обладают более благоприятными рафинирующими свойствами. Концентрация серы в металле при их формировании снижается с 0,015 до 0,007–0,008%.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, сера, равновесное межфазное распределение, нержавеющая сталь, аргоноокислородное рафинирование, восстановительный период

DOI: 10.31857/S0235010624050033

ВВЕДЕНИЕ

В ряду приоритетных задач развития металлургического комплекса страны сохраняется актуальность проблемы повышения качества и снижения себестоимости металлопродукции. Одним из перспективных направлений решения проблемы является глубокая десульфурация стали широкого марочного состава, в т.ч. десульфурация коррозионностойких марок стали.

Повышенная концентрации серы в нержавеющей стали оказывает двойное негативное влияние на ее свойства: снижение пластичности в области отрицательных температур и ухудшение коррозионной стойкости. Последнее во многом обусловлено образованием сульфидов кальция и марганца, присутствие которых увеличивает скорость развития процессов локальной коррозии (питтинговой), поскольку эти включения являются неустойчивыми фазами в стали и при взаимодействии с водной средой, содержащей большое количество хлорид-ионов, растворяются в первую очередь [1–3].

Процесс десульфурации нержавеющей стали в агрегате аргоноокислородного рафинирования (АКР) реализуют во время протекания восстановительного периода плавки [4, 5]. Шлаки этого периода содержат повышенную концентрацию Cr_2O_3 , образующегося во время обезуглероживания расплава в окислительный период. В совокупности с наличием свободного оксида кальция в шлаке образуются тугоплавкие хроматы кальция, которые оказывают отрицательное влияние на его вязкость и десульфурацию металла [6]. Для снижения вязкости формируемых шлаков с целью интенсификации процесса десульфурации металла в ванну агрегата присаживают в качестве флюса-разжижителя плавиковый шпат (CaF_2) [7]. Необходимо отметить, что он не является десульфуратором, тем не менее положительное влияние присадки плавкого шпата на десульфурацию нержавеющей стали подтверждено экспериментально. Отмечено [8, 9], что коэффициент межфазного распределения серы формируемых шлаков увеличивается с ростом основности с 1.0 до 2.3 в присутствии 10% плавикового шпата. Несмотря на отмеченный авторами этих работ положительный эффект от использования плавикового шпата, в настоящее время металлургические предприятия практически исключили его использование в технологических процессах производства стали [10]. Это связано с рядом негативных явлений: кратковременное воздействие на физико-химические свойства формируемых шлаков, агрессивное воздействие на огнеупорную футеровку сталеплавильного агрегата [11, 12] и негативное влияние на экологию за счет образования канцерогенных газообразных фторидов [11–13].

В связи с этим возникает проблема поиска альтернативных флюсов-разжижителей, ввод которых оказывает схожее воздействие на физико-химические свойства формируемых шлаков, но не несет вреда экологии.

В работах [14–18] авторами рассмотрено использование оксида бора вместо плавикового шпата при формировании шлака. Оксид бора за счет низкой температуры плавления и склонности к образованию легкоплавких эвтектик с основными компонентами шлака, например, $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ [17, 18] способствует снижению температуры кристаллизации шлака [19] и расширению области с низкой вязкостью, что положительно сказывается на процессе десульфурации металла [20].

Однако данные об эффективности использования оксида бора при реализации процесса десульфурации нержавеющей стали практически отсутствуют.

В работе, используя метод симплексных решеток планирования и термодинамического моделирования равновесного межфазного распределения серы, будут получены новые данные, характеризующие влияния оксида бора и основности формируемого шлака восстановительного периода АКР-процесса на особенности десульфурации нержавеющей стали.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Термодинамическое моделирование равновесного распределения серы между оксидной системой $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, соответствующей составу шлаков восстановительного периода АКР-процесса, и металлом выполнено в пакете прикладных программ HSC Chemistry 6.12. Термодинамическое моделирование проведено в температурном диапазоне 1600–1700°C. Масса рабочего тела – 115 кг (100 кг металла и 15 кг шлака), при объеме газовой фазы (N_2) 2.24 м³ и давлении в системе – 0.098 МПа.

Таблица 1. Состав шлаков 16 точек плана локального симплекса, содержащих 12% Cr_2O_3 , 8% MgO и 3% Al_2O_3

№	Индекс шлака	Состав шлака						
		в координатах псевдокомпонентов, дол.				в координатах исходных компонентов, мас. %		
		X_1	X_2	X_3	X_4	CaO	SiO_2	B_2O_3
1	Y_1	1	0	0	0	37.00	37.00	3.00
2	Y_2	0	1	0	0	52.86	21.14	3.00
3	Y_3	0	0	1	0	50.71	20.29	6.00
4	Y_4	0	0	0	1	35.50	35.50	6.00
5	Y_{12}	0.67	0.33	0	0	42.29	31.71	3.00
6	Y_{13}	0.33	0.67	0	0	47.57	26.43	3.00
7	Y_{21}	0	0.67	0.33	0	52.14	20.86	4.00
8	Y_{22}	0	0.33	0.67	0	51.43	20.57	5.00
9	Y_{31}	0	0	0.67	0.33	45.64	25.36	6.00
10	Y_{32}	0	0	0.33	0.67	40.57	30.43	6.00
11	Y_{41}	0.33	0	0	0.67	36.00	36.00	5.00
12	Y_{42}	0.67	0	0	0.33	36.50	36.50	4.00
13	Y_{121}	0.67	0	0.33	0	41.57	31.43	4.00
14	Y_{122}	0.33	0	0.33	0.33	41.07	30.93	5.00
15	Y_{131}	0.33	0.33	0.33	0	46.86	26.14	4.00
16	Y_{132}	0.33	0	0.67	0	46.14	25.86	5.00

Отношение концентрации серы в шлаке к ее содержанию в металле выражено коэффициентом межфазного распределения серы ($L_s = (S)/[S]$). Состав оксидной системы соответствует 16 точкам плана локального симплекса, приведенного в таблице 1. При этом в составе приведенных в таблице 1 шлаков дополнительно присутствуют оксиды хрома, магния и алюминия в количестве 12%, 8% и 3% соответственно. В качестве металлической части шихты использовали сталь, содержащую: 15.87% Cr; 0.03% C; 0.77% Si; 0.015% S; 1.45% Mn; 6.92% Ni; 0.18% Al; Fe – ост. Результаты термодинамического моделирования представлены в таблице 2.

В результате обобщения результатов термодинамического моделирования построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени, описывающие влияние состава изучаемых шлаков на равновесные коэффициенты межфазного распределения серы при температурах 1600 и 1700°C. Адекватность построенных аппроксимирующих моделей проверена по трем контрольным точкам, не входящим в матрицу планирования эксперимента с помощью t-критерия при уровне значимости 0.01.

Таблица 2. Содержание серы в металле, шлаке и коэффициент равновесного межфазного распределения серы

Шлак	[S], %		(S), %		L_s	
	температура, °C		температура, °C		температура, °C	
	1600	1700	1600	1700	1600	1700
1	0.0143	0.0142	0.0012	0.0012	0.08	0.09
2	0.0069	0.0079	0.0530	0.0444	7.68	5.63
3	0.0106	0.0110	0.0267	0.0219	2.52	2.00
4	0.0143	0.0139	0.0010	0.0010	0.07	0.07
5	0.0140	0.0140	0.0025	0.0026	0.18	0.19
6	0.0129	0.0131	0.0102	0.0091	0.79	0.70
7	0.0082	0.0093	0.0438	0.0361	5.35	3.89
8	0.0095	0.0104	0.0349	0.0285	3.69	2.75
9	0.0137	0.0137	0.0051	0.0048	0.37	0.35
10	0.0142	0.0141	0.0018	0.0019	0.13	0.13
11	0.0143	0.0143	0.0010	0.0011	0.07	0.07
12	0.0143	0.0143	0.0011	0.0011	0.08	0.08
13	0.0141	0.0141	0.0022	0.0023	0.16	0.16
14	0.0141	0.0141	0.0020	0.0020	0.14	0.14
15	0.0133	0.0134	0.0077	0.0071	0.58	0.53
16	0.0135	0.0136	0.0060	0.0057	0.44	0.42

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Результаты математического моделирования представлены графически в виде диаграмм равновесного распределения серы между шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и металлом (рис. 1). На диаграммах сплошными линиями обозначены изолинии равновесного межфазного распределения серы (L_S). Тонкими линиями нанесены основности формируемого шлака ($B=\text{CaO}/\text{SiO}_2$), цифрами — их значения.

Анализ приведенных диаграмм позволяет количественно оценить влияние температуры металла, содержания оксида бора и основности шлаков изучаемой оксидной системы на равновесное межфазное распределение серы.

Заметное влияние на равновесное межфазное распределение серы оказывает основность шлака. Повышение основности шлака с 1.0 до 2.5 и концентрации оксида бора с 3.0 до 6.0% приводит к увеличению коэффициента межфазного распределения серы с 0.1 до 7.0 при температурах 1600°C (рис. 1а) и с 0.1 до 5.0 при 1700°C (рис. 1б). Рост температуры металла и содержание оксида бора слабо влияют на процесс десульфурации металла (таблица 2, см., например, шлаки №1–№4).

Положительное влияние основности формируемых шлаков в изучаемом диапазоне химического состава на процесс десульфурации металла можно качественно объяснить, например, для температуры 1600°C, с позиции термодинамики реакций десульфурации металла (реакции (1) и (2)) и формирования фазового состава (таблица 3).

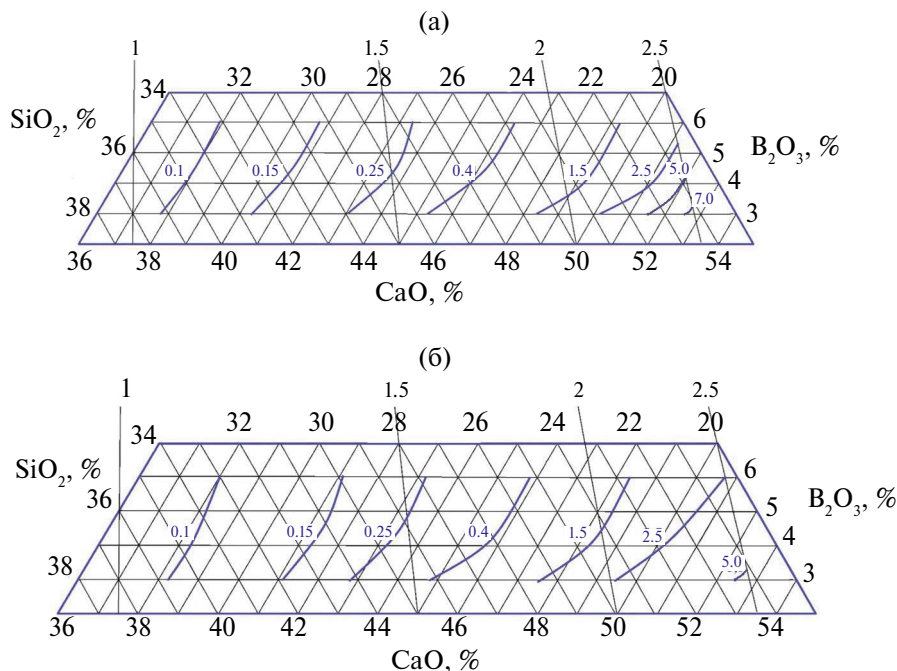


Рисунок 1. Диаграмма равновесного распределения серы между шлаком системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и металлом при 1600°C (а) и 1700°C (б).

Таблица 3. Основные фазы шлака и металла, участвующие в процессе десульфурации стали до и после взаимодействия при температуре 1600°C, кг

Фазы	Шлак							
	Y_1 (B=1.0; 3%B ₂ O ₃)		Y_2 (B=2.5; 3%B ₂ O ₃)		Y_3 (B=2.5; 6%B ₂ O ₃)		Y_4 (B=1.0; 6%B ₂ O ₃)	
	до	после	до	после	до	после	до	после
	в шлаке							
CaO	$3.2 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$7.5 \cdot 10^{-1}$	$4.9 \cdot 10^{-1}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$	$2.6 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-1}$	$2.5 \cdot 10^{-2}$
FeO	—	$3.3 \cdot 10^{-2}$	—	$4.5 \cdot 10^{-3}$	—	$6.9 \cdot 10^{-3}$	—	$3.6 \cdot 10^{-2}$
CaS	—	$3.8 \cdot 10^{-4}$	—	$1.7 \cdot 10^{-2}$	—	$8.5 \cdot 10^{-3}$	—	$3.0 \cdot 10^{-4}$
MnO	—	$2.3 \cdot 10^{-1}$	—	$3.9 \cdot 10^{-2}$	—	$6.0 \cdot 10^{-2}$	—	$2.4 \cdot 10^{-1}$
	в металле							
FeS	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$2.0 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$4.2 \cdot 10^{-3}$	$5.2 \cdot 10^{-3}$
MnS	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$1.5 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$2.3 \cdot 10^{-2}$	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$



Из приведенных реакции наиболее перспективной является реакция (2), имеющая более отрицательное значение изменения свободной энергии Гиббса (-7.929 кДж/моль), что подтверждается данными, приведенными в таблице 3. Видно, что реакция (2) имеет место, но не получает должного развития при низкой основности, что подтверждается данными таблиц 2, 3 и рис. 1. Равновесное межфазное распределение серы при основности шлака 1.05–1.15 в диапазоне концентрации оксида бора 3.0–6.0% не превышает 0.1 (рис. 1) и сопровождается снижением содержания серы в металле с 0.015 до 0.0143% (см. Y_1 , табл. 2). При этом в составе шлака Y_1 проявляются продукты взаимодействия сульфида марганца с оксидом кальция: соединения MnO и CaS и наблюдается незначительное снижение сульфида марганца в стали с 0.031 до 0.029% (табл. 3). Аналогичные закономерности в поведении серы в металле проявляются на плавке под низкоосновным шлаком Y_4 . При этом повышение концентрации оксида бора в шлаке до 6.0% не оказывает практического влияния на десульфурацию металла, содержание серы в котором остается на уровне 0.0143% (табл. 2).

С ростом основности формируемого шлака до 2.0–2.5 наблюдается увеличение равновесного коэффициента межфазного распределения серы с 1.5 при основности 2.0 и содержании оксида бора 3.5% до 5.0 при основности 2.5 и содержании 4.0% B₂O₃ при температуре 1600°C (рис. 1), что свидетельствует о более эффективном развитии процесса десульфурации металла шлаками с повышением основности в рассматриваемом диапазоне оксида бора. Как видно из таблицы 3, в шлаках основностью 2.5 (Y_2 и Y_3) после взаимодействия присутствуют соединения FeO, MnO и CaS, что говорит о протекании уже обеих реакций № 1 и 2. При этом массовое содержание CaS в шла-

ках основностью 2.5 в два раза больше, чем в шлаках основностью 1.0, а в металле наблюдается снижение содержания сульфидов железа и марганца (табл. 3). На рис. 1 видно, что равновесное распределение серы между шлаком основностью 2,5 и металлом в диапазоне температур 1600–1700°C увеличивается до 7.0 и 5.0, сопровождаясь снижением содержания серы в металле с 0.015 до 0.007 и 0.008% (табл. 2).

Таким образом, можно сделать вывод, что в рассматриваемом диапазоне концентрации оксида бора 3.0 – 6.0% рост основности формируемого шлака с 1.0 до 2.5 положительно сказывается на его рафинирующих свойствах, что обеспечивает увеличение равновесного коэффициента межфазного распределения серы с 0.1 до 7.0 при температуре 1600°C и до 5.0 при температуре 1700°C и снижение концентрации серы в металле с 0.015 до 0.007–0.008%.

ВЫВОДЫ

В результате проведения термодинамического моделирования согласно методу симплексных решеток планирования эксперимента, построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени, характеризующие влияние температуры металла, содержания оксида бора и основности шлаков изучаемой оксидной системы на эффективность развития процесса десульфурации нержавеющей стали.

Установлено, что в рассматриваемом диапазоне содержания оксида бора повышение основности шлаков с 1.0 до 2.5 при температурах 1600 и 1700°C приводит к росту коэффициента распределения серы с 0.1 до 7.0 и 5.0 соответственно.

Показано, что процесс десульфурации металла в шлаках с низкой основностью 1.05–1.15 сопровождается незначительным снижением содержанием серы в металле с 0.015 до 0.0143%. При этом концентрация оксида бора практически не оказывает отрицательного влияния на процесс десульфурации.

Шлаки с повышенной до 2.0–2.5 основностью обладают в рассматриваемом диапазоне концентраций оксида бора (3.0 – 6.0%) более благоприятными рафинирующими свойствами. Концентрация серы в металле снижается до 0.007 – 0.008%. При этом содержание в шлаке продуктов реакции десульфурации (сульфидов кальция) увеличивается практически в два раза по сравнению с их концентрацией в шлаках основностью 1.0.

Исследование выполнено за счет государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюрин, А. Г., Пышминцев, И. Ю., Костицына, И. В. и др. Термодинамика химической и электрохимической устойчивости коррозионно-активных неметаллических включений // Защита металлов. 2007. 3. № 1. С. 39–49.
2. Мач С., Бени Х. Влияние температуры на локальную коррозию нержавеющей стали // Электрохимия. 2000. 36. № 10. С. 1268–1274.
3. Костина, М. В., Криворотов В. И., Костина В. С. и др., Кудряшов А. Э., Мурадян С. О. // Известия высших учебных заведений. Черная Металлургия. 2021. 64. № 3. С. 217–229. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2021-3-217-229>

4. Токовой, О.К. Аргонокислородное рафинирование нержавеющей стали: монография. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2015.
5. Cai, J., Li, J. // 12th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham, 2022. P. 71-80. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92388-4_7
6. Li L., Cheng G., Hu B., Wang C., S., et al. // Metallurgical Research & Technology. 2017. **114**. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1051/metal/2016044>
7. Дюдкин Д. А., Кисиленко В. В. Производство стали. Т. 3. Внепечная металлургия стали. Москва: Теплотехник, 2010.
8. Jeong T. S., Cho J. H., Heo J.H., Park J.H. // Journal of Materials Research and Technology. 2022. **18**. P. 2250-2260. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048>
9. Duan S., Kim T., Cho J., et al. Evolution Behavior of Non-Metallic Inclusions in Si-Killed 316L Stainless Steel with Various Refining Slags // Available at SSRN 4653855. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4653855>
10. Шешуков О. Ю., Вдовин К.Н., Шевченко О.И., Рациональное наведение шлака при выплавке стали 110Г13Л // Сталь. 2017. № 2. С. 20-22.
11. Park J.H., Suk M.O., Jung I.H. et al. // Steel research international. 2010. **81**. № 10. P. 860-868. <https://doi.org/10.1002/srin.201000157>
12. Han J. S. Kang J.G., Shin J.H. et al. // Ceramics International. 2018. **44**. № 11. P. 13197-13204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.145>
13. Немененок Б. М., Трибушевский Л. В., Румянцева Г. А и др. Снижение вредных газовых выбросов при внепечной обработке стали. // Металлургия: республиканский межведомственный сборник научных трудов. 2023. № 43. С. 7-15.
14. Жучков В.И., Леонтьев Л.И. Акбердин А.А. и др. Применение бора и его соединений в металлургии. Новосибирск; Екатеринбург: Академиздат, 2018.
15. Zheng L., Li H., Wang X., Jiang Z. et al. // ISIJ International. 2021. **61**. № 6. P. 1784-1793. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-744>
16. Morii, L., Kumura Sh., Mori H. et al. // DENKI-SEIKO. 1993. **64**. № 1. P.4-12. <https://doi.org/10.4262/denkiseiko.64.4>
17. Hongming, W., Tingwang, Z., Hua, Z. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-708. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
18. Qiu G., Zhang H., GaO P. et al. // Steel research international. 2024. **95**. № 1. P. 2300333. <https://doi.org/10.1002/srin.202300333>
19. Wang H., Zhang T., Zhu H. et al. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702–706. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
20. Wang H. M., Fu D., Li G.R. et al. // Applied Mechanics and Materials. 2012. **217**. P. 511-514. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.511>

THE ESTIMATION OF DESULPHURIZATION PROPERTY OF BORON-CONTAINING SLAGS OF THE REDUCTION PERIOD OF THE AOD PROCESS

A. A. Babenko*, A. G. Upolovnikova¹, I. N. Kel', R. R. Shartdinov

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

**E-mail: babenko251@gmail.com*

Now the main industrial method for producing stainless steel is smelting in an argon-oxygen decarburization (AOD) furnace, therefore the paper presents the results of thermodynamic modeling of the desulfurization process of low-carbon semi-finished stainless steel during the reduction period of AOD process by treating it with boron-containing slags. The use of boron oxide as a fluxing material instead of fluorspar reduces the environmental harm and decrease the viscosity of the formed slags. Using the simplex lattice method of experiment planning, a matrix was constructed containing 16 compositions of the oxide system $\text{CaO-SiO}_2-(3-6\%)\text{B}_2\text{O}_3-12\%\text{Cr}_2\text{O}_3-3\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$ with variable basicity of 1.0–2.5. Based on the generalization of the thermodynamic modeling results, approximating mathematical models in the form of a reduced third-degree polynomial were constructed. The adequacy of the models is verified by three control points not included in the experimental design matrix using the t-criterion at a significance level of 0.01. The results of mathematical modeling are presented graphically in the form of diagrams of the dependence of the equilibrium sulfur distribution on the slag composition at temperatures of 1600 and 1700°C. The constructed diagrams made it possible to quantitatively estimate the effect of temperature, basicity and boron oxide content on the equilibrium interphase distribution coefficient of sulfur. It is found that an increase in slag basicity from 1.0 to 2.5 in the considered range of boron oxide content (3.0–6.0%) improves the metal desulfurization process, ensuring an increase in the equilibrium interphase distribution coefficient of sulfur from 0.1 to 5.0–7.0 at temperatures of 1700 and 1600°C. It's shown that the process of metal desulfurization in slags with low basicity of 1.05–1.15 is accompanied by a slight decrease in the sulfur content in the metal. At the same time, the concentration of boron oxide has virtually no negative effect on the process of metal desulfurization. Slags with increased basicity up to 2.0–2.5 have more favorable refining properties. The sulfur concentration in the metal during their formation decreases from 0.015 to 0.007–0.008%.

Keywords: thermodynamic modelling, Sulphur, equilibrium interfacial distribution, stainless steel, AOD-process, reduction period

REFERENCES

1. Tyurin A.G., Pyshminceva I.Yu., Kosticyna I.V., et al. Termodinamika himicheskoy i elektro-himicheskoy ustojchivosti korrozionno-aktivnykh nemetallicheskih vkluchenij [Thermodynamics of chemical and electrochemical stability of corrosion-active non-metallic inclusions] // *Zashchita metallov*. 2007. **43**. № 1. P. 39–49. [In Russian]
2. Mach S., Byoni H. Vliyanie temperatury na lokal'nyuyu korroziyu nerzhaveyushchej stali [Effect of temperature on localized corrosion of stainless steel] // *Elektrokhimiya*. 2000. **36**. № 10. P. 1268–1274. [In Russian]
3. Kostina M.V., Krivorotov V.I., Kostina V.S., Kudryashov A.E., Muradyan S.O. Features of chemical composition and structural-phase state decreasing corrosion resistance of parts from 18Cr-10Ni steel // *Izvestiya vuzov. Ferrous Metallurgy*. 2021. **64**. № 3. P. 217–229. [In Russian]

4. Tokovoj O.K. Argonokislorodnoe rafinirovanie nerzhavayushchej stali: monografiya [Argon-oxygen refining of stainless steel: monograph]. Chelyabinsk: Izdatel'skij centr YUUrGU, 2015. [In Russian]
5. Cai, J., Li, J. // 12th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Springer, Cham, 2022. P. 71-80. https://doi.org/10.1007/978-3-030-92388-4_7
6. Li L., Cheng G., Hu B., Wang C., S., et al. // Metallurgical Research & Technology. 2017. **114**. № 1. P. 114. <https://doi.org/10.1051/metall/2016044>
7. Dyudkin D. A., Kisilenko V. V. Proizvodstvo stali. T. 3. Vnepechnaya metallurgiya stali [Steel production. Vol. 3. Secondary metallurgy of steel]. Moskva: Teplotekhnika, 2010. [In Russian]
8. Jeong T. S., Cho J. H., Heo J.H., Park J.H. // Journal of Materials Research and Technology. 2022. **18**. P. 2250-2260. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.03.048>
9. Duan S., Kim T., Cho J., et al. Evolution Behavior of Non-Metallic Inclusions in Si-Killed 316L Stainless Steel with Various Refining Slags // Available at SSRN 4653855. <http://dx.doi.org/10.2139/ssrn.4653855>
10. Sheshukov O. Yu., Vdovin K.N., Shevchenko O.I., Racional'noe navedenie shlaka pri vyplavke stali 110G13L [Rational slag guidance during smelting of 110G13L steel] // Stal'. 2017. № 2. P. 20-22. [In Russian]
11. Park J.H., Suk M.O., Jung I.H. et al. // Steel research international. 2010. **81**. № 10. P. 860-868. <https://doi.org/10.1002/srin.201000157>
12. Han J. S. Kang J.G., Shin J.H. et al. // Ceramics International. 2018. **44**. № 11. P. 13197-13204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.145>
13. Nemenyonok B.M., Tribushevskij L.V., Rumyantseva G.A et al. Snizhenie vrednykh gazovykh vybrosov pri vnepechnoj obrabotke stali [Reduction of harmful gas emissions during secondary steel processing] // Metallurgiya: respublikanskij mezhdvedomstvennyj sbornik nauchnykh trudov. 2023. № 43. P. 7-15. [In Russian]
14. Zhuchkov V.I., Leont'ev L.I. Akberdin A.A. et al. Primenenie bora i ego soedinenij v metallurgii [application of boron and its compounds in metallurgy]. Novosibirsk; Yekaterinburg: Akademizdat, 2018. [In Russian]
15. Zheng L., Li H., Wang X., Jiang Z. et al. // ISIJ International. 2021. **61**. № 6. P. 1784-1793. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-744>
16. Morii, L., Kumura Sh., Mori H. et al. // DENKI-SEIKO. 1993. **64**. № 1. P.4-12. <https://doi.org/10.4262/denkiseiko.64.4>
17. Hongming, W., Tingwang, Z., Hua, Z. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-708. <http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
18. Qiu G., Zhang H., Gao P. et al. // Steel research international. 2024. **95**. № 1. P. 2300333. <https://doi.org/10.1002/srin.202300333>
19. Wang H., Zhang T., Zhu H. et al. // ISIJ International. 2011. **51**. № 5. P. 702-706. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.51.702>
20. Wang H. M., Fu D., Li G.R. et al. // Applied Mechanics and Materials. 2012. **217**. P. 511-514. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.217-219.511>

УДК 669.046.582.5

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА БОРА И ОСНОВНОСТИ НА ВЯЗКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ШЛАКОВ СИСТЕМЫ

$\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-12\%\text{Cr}_2\text{O}_3-3\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$

© 2024 А. А. Бабенко, Р. Р. Шартдинов*, А. Г. Уполовникова, А. Н. Сметанников

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: rr.shartdinov@gmail.com*

Поступила в редакцию 08.08.2024

После доработки 20.08.2024

Принята к публикации 27.08.2024

Бурный рост потребности в нержавеющей стали и, соответственно, ее производства, произошедший во второй половине XX века и не прекращающийся по сегодняшний день, делает необходимым проведение исследований свойств оксидных систем, которые способствуют совершенствованию технологий металлургического производства такой стали, поэтому в данной работе с использованием метода симплексных решеток планирования эксперимента и вибрационной вискозиметрии проведено исследование влияния основности и содержания оксида бора на вязкость и температуру начала кристаллизации шлаков оксидной системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-12\%\text{Cr}_2\text{O}_3-3\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$, формируемых в восстановительный период процесса производства низкоуглеродистой нержавеющей стали методом аргоно-кислородного рафинирования (АКР-процесс), который на текущий момент является основным способом производства коррозионно-стойкой стали. Ввод оксида бора в шлаки аргоно-кислородного рафинирования является возможным вариантом решения проблемы нестабильности физических свойств шлаков по ходу плавки, вызванной летучестью фторидов плавикового шпата, традиционно применяемого в качестве флюса – разжигателя, и соблюдения ужесточающихся экологических требований за счет исключения образования ядовитых соединений фтора. По результатам экспериментальных исследований вязкости шлаков изучаемой оксидной системы в зависимости от химического состава и температуры построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома третьей степени. Графически результаты математического моделирования представлены в виде диаграмм «состав – свойство», которые позволяют количественно определить влияние температуры и химического состава исследуемых шлаков на вязкость и их состава на температуру начала кристаллизации. Отмечено, что при 1600 и 1650°C увеличение содержания оксида бора в шлаке с 3 до 6% благоприятно сказывается на жидкоподвижности формируемых шлаков в диапазоне основности 1.0–2.5. Например, увеличение концентрации оксида бора с 3 до 6% обеспечивает снижение вязкости шлаков с 2.0 до 0.5 Па·с при температуре 1600°C и с 0.4 до 0.3 Па·с при температуре 1650°C в области повышенной до 2.0–2.5 основности.

Ключевые слова: АКР-процесс, нержавеющая сталь, восстановительный период, шлак, оксиды бора и хрома, вязкость, температура начала кристаллизации

DOI: 10.31857/S0235010624050047

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день производство низкоуглеродистой нержавеющей стали достаточно широко распространено в мире и представлено большим числом марок стали, которые находят широкое применение в химической, энергетической, фармацевтической промышленности, а также в строительстве и быту. Причем спрос на нее постоянно растет, и в период с 1950 по 2022 год ее производство выросло с 1.0 до 58.3 млн т, опережая темпы роста производства углеродистой стали [1]. Важнейшим легирующим элементом для нержавеющей сталей является Cr, который частично окисляется в ходе операции обезуглероживания стали. Шлаки, насыщенные Cr_2O_3 , отличаются повышенной вязкостью и при росте содержания Cr_2O_3 с 5 до 20% она возрастает с 0.5 до 5.0 Па·с [2]. Содержание оксида хрома в шлаках производства нержавеющей стали может достигать 18% и более, поэтому традиционно в ходе формирования хромосодержащих шлаков в качестве разжижителя используют плавиковый шпат, который с оксидом кальция образует двойную систему с эвтектической температурой плавления 1360°C . Добавка плавикового шпата в систему $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к снижению вязкости, что подтверждается результатами исследований, приведенных в работах [3, 4]. Однако, в связи с высокой летучестью фторидов при температурах выплавки стали, воздействие плавикового шпата на физико-химические характеристики шлаков носит краткосрочный характер [5–8], а выделяющиеся соединения фторидов негативно воздействуют на окружающую среду, что делает плавиковый шпат экологически вредной присадкой [6].

Одним из вариантов решения проблемы изменения физических свойств шлаков по ходу плавки и соблюдения ужесточающихся экологических требований является разработка составов шлаков, в которых в качестве разжижителя вместо плавикового шпата выступает оксид бора. Оксид бора отличается низкой температурой плавления и склонностью к образованию легкоплавких эвтектик с основными компонентами шлака, например, $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ с температурой плавления 1130°C . Его применение понижает температуру кристаллизации шлака, расширяет интервал температур с низкой вязкостью, за счет чего обеспечивается раннее наведение шлака и постоянство его свойств в течение выплавки металла, что отмечено в работах авторов [2, 9–18], изучающих влияние оксида бора на физико-химические свойства доменных шлаков, шлаков внепечной обработки и шлаков, используемых при непрерывной разливке (ШОС) и пр.

Из-за сложностей, сопровождающих процесс измерения вязкости хромосодержащих шлаков (высокие температуры плавления шлаков, длительность экспериментов и их сложность), опубликованных данных о вязкости хромосодержащих шлаков достаточно мало. При этом практически отсутствуют публикации, описывающие влияние оксида бора на вязкость хромосодержащих шлаков.

В статье для изучения влияния оксида бора и основности на вязкость хромосодержащих шлаков выбрана оксидная система $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-}12\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}8\%\text{MgO}$, содержащая 3.0–6.0% оксида бора с основностью (CaO/SiO_2) , изменяющейся в диапазоне 1.0–2.5.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение зависимости вязкости шлаков от их химического состава и температуры проводили с использованием метода симплексных решеток планирования эксперимента, сущность которого заключается в построении математической модели в виде приведенного полинома III степени [19]. Для исследования вязкости и температуры начала кристаллизации оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-12\%Cr}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$ были сформированы шлаки, соответствующие составу матрицы планирования эксперимента (таблица 1).

Базовые шлаки Y_1, Y_2, Y_3 и Y_4 выплавлялись в печи сопротивления в Мо-тиглях в атмосфере аргона из прокаленных в муфельной печи в течение 3 часов при 800°C (B_2O_3 при 100°C) оксидов марки ч.д.а. После полного расплавления шлаки выдерживались в течение 30 минут и быстро охлаждались. Промежуточные шлаки №5 (Y_{12})—№16 (Y_{132}) формировали «встречной шихтовкой» путем смешения базовых шлаков, исходя из соотношений, указанных в таблице 1. Вязкость расплавленных

Таблица 1. Состав экспериментальных шлаков, содержащих 12% Cr_2O_3 , 8% MgO и 3% Al_2O_3

№	Индекс шлака	Состав шлака							В
		в координатах псевдо-компонентов, дол.				в координатах исходных компонентов, масс.%			
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	CaO	SiO ₂	B ₂ O ₃	
1	Y ₁	1	0	0	0	37.00	37.00	3.0	1.0
2	Y ₂	0	1	0	0	52.86	21.14	3	2.5
3	Y ₃	0	0	1	0	50.71	20.29	6.0	2.5
4	Y ₄	0	0	0	1	35.50	35.50	6	1.0
5	Y ₁₂	0.67	0.33	0	0	42.29	31.71	3	1.3
6	Y ₁₃	0.33	0.67	0	0	47.57	26.43	3	1.8
7	Y ₂₁	0	0.67	0.33	0	52.14	20.86	4.0	2.5
8	Y ₂₂	0	0.33	0.67	0	51.43	20.57	5.0	2.5
9	Y ₃₁	0	0	0.67	0.33	45.64	25.36	6	1.8
10	Y ₃₂	0	0	0.33	0.67	40.57	30.43	6	1.3
11	Y ₄₁	0.33	0	0	0.67	36.00	36.00	5	1.0
12	Y ₄₂	0.67	0	0	0.33	36.50	36.50	4	1.0
13	Y ₁₂₁	0.67	0	0.33	0	41.57	31.43	4	1.3
14	Y ₁₂₂	0.33	0	0.33	0.33	41.07	30.93	5	1.3
15	Y ₁₃₁	0.33	0.33	0.33	0	46.86	26.14	4	1.8
16	Y ₁₃₂	0.33	0	0.67	0	46.14	25.86	5	1.8

опытных образцов шлака измерялась посредством вибрационного вискозиметра [20] в молибденовых тиглях в атмосфере аргона при постепенном охлаждении печи сопротивления. Замер температуры производился при помощи W-Re термопары. Полученные данные, характеризующие зависимость вязкости шлаков от температуры, использовались для построения графиков в координатах $\ln \eta - 1/T$. Перелом политерм вязкости в данных координатах, согласно теории вязкого течения Френкеля, обозначает температуру начала кристаллизации шлаков [21].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Графическое изображение результатов моделирования на тройных диаграммах «состав – свойство» состоит из двух этапов, поскольку вязкость шлаков зависит не только от их химсостава, но и температуры. На первом этапе по результатам экспериментальных исследований вязкости и температуры начала кристаллизации шлаков 16 точек плана локального симплекса (табл. 1) построены аппроксимирующие математические модели в виде приведенных полиномов III степени, описывающие влияние состава шлаков на температуру при постоянной вязкости. Пример диаграммы, содержащей изотермы линий постоянной вязкости 0.4 Па·с представлен на рис. 1. На следующем этапе совмещением соответствующих температур, снимаемых со всех диаграмм постоянной вязкости, строятся диаграммы

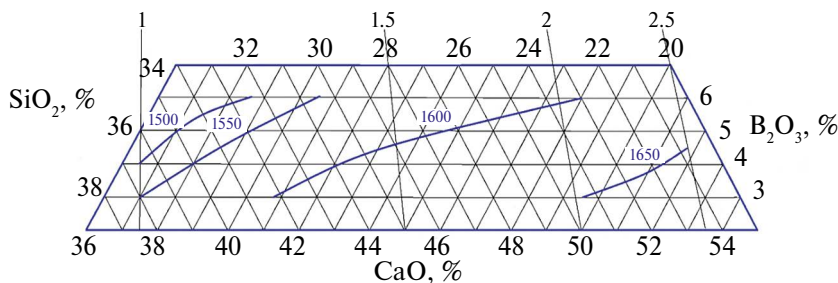


Рис. 1. Диаграмма заданной вязкости 0.4 Па·с шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-}12\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}8\%\text{MgO}$ при содержании B_2O_3 от 3 до 6% (синие линии – температура, °C; черные – линии основности).

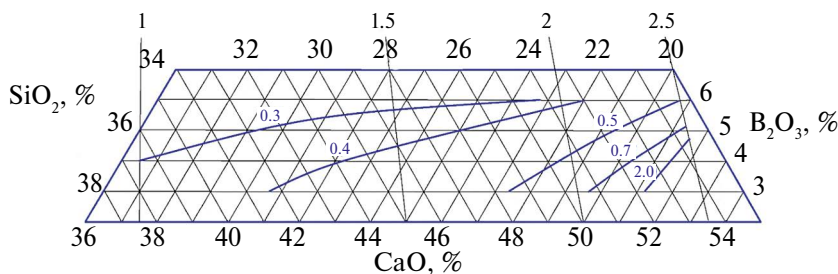


Рис. 2. Диаграмма состав-вязкость шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-}12\%\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}8\%\text{MgO}$ при содержании B_2O_3 от 3 до 6% и температуре 1600 °C. (синие линии – вязкость, Па·с; черные – основность).

состав-вязкость, которые представляют собой изотермический разрез (рис. 2–3). Температура начала кристаллизации зависит только от химсостава и поэтому диаграмма строится в один этап (рис. 4).

Видно (рис. 2), что при температуре 1600°C с ростом основности формируемого шлака с 1.0 до 2.5 в диапазоне концентрации оксида бора 3.0–6.0% наблюдается увеличение вязкости шлаков с 0.3 до 0.7 Па·с. При этом увеличение содержания оксида бора в шлаке с 3 до 6% благоприятно сказывается на жидкоподвижности формируемых шлаков. Например, увеличение концентрации оксида бора с 3 до 6% в шлаке основностью 2.0–2.5 сопровождается снижением его вязкости с 0.7 до 0.3 Па·с. При этом снижение концентрации оксида бора с 5 до 3% в области повышенной до 2.3–2.5 основности сопровождается повышением вязкости формируемого шлака до 2.0 Па·с. Это обусловлено, по-видимому, гетерогенизацией формируемого шлака с температурой начала кристаллизации 1600°C (рис. 4).

Увеличение температуры исследуемой оксидной системы до 1650°C в рассматриваемом диапазоне основности (2.0 – 2.5) рост концентрации оксида бора с 3–4 до 5–6% слабо влияет на вязкость, которая снижается с 0.4 до 0.3 Па·с, обеспечивая высокую жидкоподвижность формируемого шлака в рассматриваемом диапазоне основности и концентрации оксида бора (рис. 3).

На рисунке 4 представлена диаграмма «состав-температура начала кристаллизации» шлаков изучаемой оксидной системы. Видно, что в рассматриваемом

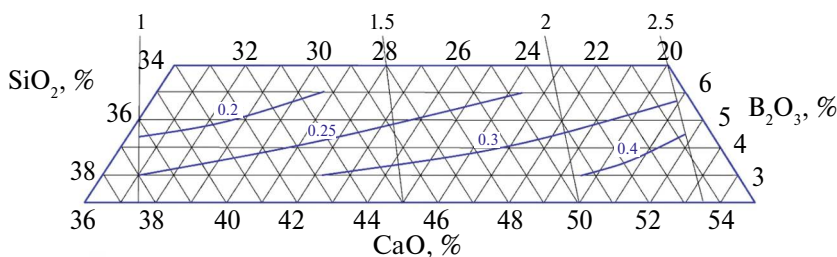


Рис. 3. Диаграмма состав-вязкость шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-12\%Cr}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$ при содержании B_2O_3 от 3 до 6% и температуре 1650 °С. (синие линии – вязкость, Па·с; черные линии – линии основности).

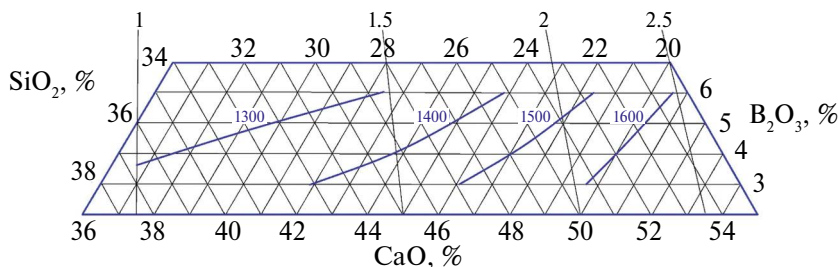


Рис. 4. Диаграмма состав-температура начала кристаллизации шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-12\%Cr}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$ при содержании B_2O_3 от 3 до 6%. (синие линии – температура начала кристаллизации, Па·с; черные линии – основность).

диапазоне концентрации оксида бора (3–6%) с повышением основности формируемого шлаков с 1.0 до 2.5 температура начала кристаллизации увеличивается с 1300 до 1600°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе с использованием метода симплексных решеток планирования эксперимента и метода вибрационной вискозиметрии изучено влияние состава шлаков исследуемой оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-12\%Cr}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$, формируемой в восстановительный период АКР-процесса, на их вязкость и температуру начала кристаллизации. Обобщение результатов экспериментальных исследований позволило построить аппроксимирующие математические модели в виде приведенного полинома III степени с графическим отображением результатов математического моделирования в виде диаграмм «состав-свойство». Отмечено, что при 1600 и 1650°C увеличение содержания оксида бора в шлаке с 3 до 6% благоприятно сказывается на жидкоподвижности формируемых шлаков в диапазоне основности 1.0–2.5. Например, увеличение концентрации с 3 до 6% обеспечивает снижение вязкости шлаков с 2.0 до 0.5 Па·с при температуре 1600°C и с 0.4 до 0.3 Па·с в области повышенной до 2.0–2.5 основности. Температура начала кристаллизации при этом остается на уровне 1600°C.

Исследование выполнено за счет государственного задания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Stainless Steel in Figures 2020 // ISSF. URL: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2020_English_public_version.pdf (дата доступа: 2024-06-06).
2. Атлас шлаков: справ. изд. Пер. с нем. Москва: Металлургия, 1985. 208 с.
3. F. Shahbazian, Du. Sichen, S. Seetharaman. The effect of addition of Al_2O_3 on the viscosity of $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-CaF}_2$ slags // ISIJ International. 2002. 42. № 2. P. 155–162.
4. J.H. Park, D.I. Min, H.S. Song. The effect of CaF_2 on the viscosities and structures of $\text{CaO-SiO}_2\text{-(MgO)-CaF}_2$ slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2002. 33. № 5. P. 723–739.
5. Д.Я. Поволоцкий, В.Е. Рошин, В.П. Грибанов, А.В. Речкалова, А.А. Гайнуллин. Влияние SiO_2 на летучесть шлаков системы $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2$ // Изв. вузов. Черная металлургия. 1982. № 8. С. 39–41.
6. Д.А. Дюдкин, В.В. Кисиленко. Внепечная металлургия стали. Т.3. Москва: Теплотехник, 2010. 544 с.
7. А.А. Акбердин, И.С. Куликов, В.А. Ким, А.К. Надырбеков, А.С. Ким. Физические свойства расплавов системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-CaF}_2$. М.: Металлургия, 1987. 144 с.
8. А.И. Зайцев, Б.М. Могутнов, Е.Х. Шахпазов. Физическая химия металлургических шлаков. М.: Интерконтакт, Наука, 2008. 352 с.
9. W. Hong-ming, L. Gui-rong, L. Bo, Z. Xue-jun, Y. Yong-qi. Effect of B_2O_3 on Melting temperature of CaO -Based Ladle Refining Slag // ISIJ International. 2010. 17. № 10. P. 18–22.
10. Бабенко А.А., Истомин С.А., Потопопов Е.В., Сычев А.В., Рябов В.В. Вязкость шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-B}_2\text{O}_3$ // Известия вузов. Черная металлургия. 2014. 57. № 2. P. 41–43.

11. H.M. Wang, T.W. Zhang, H. Zhu, Y.Q. Yan, Y.N. Zhao. Effect of B_2O_3 and CaF_2 on viscosity of ladle refining slag // *Advanced Materials Research*. 2011. **295–297**. P. 2647–2650.
12. A.B. Fox, K.C. Mills, D. Lever, C. Bezerra, C. Valadares, I. Unamuno, J.J. Laraudogoitia, J. Gisby. Development of fluoride-free fluxes for billet casting // *ISIJ International* 2005. **45**. № 7. P. 1051–1058.
13. B.X. Lu, W.L. Wang, J. Li, H. Zhao, D.Y. Huang. Effects of Basicity and B_2O_3 on the Crystallization and Heat Transfer Behaviors of Low Fluorine Mold Flux for Casting Medium Carbon Steels // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2013. **44**. № 2. P. 365–377.
14. J. Wei, W.L. Wang, L.J. Zhou, D.Y. Huang, H. Zhao, F.J. Ma. Effect of Na_2O and B_2O_3 on the Crystallization Behavior of Low Fluorine Mold Fluxes for Casting Medium Carbon Steels // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2014. **45**. № 2. P. 643–652.
15. W. Wang, D. Cai, L. Zhang. A Review of Fluorine-free Mold Flux Development // *ISIJ International*. 2018. **58**. № 11. P. 1957–1964.
16. G.-R. Li, H.-M. Wang, Q.-X. Dai, Y.-T. Zhao, J.-S. Li. Physical Properties and Regulating Mechanism of Fluoride-Free and Harmless B_2O_3 -Containing Mould Flux // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2007. **14**. P. 25–28.
17. Q. Li, Sh. Yang, Y. Zhang, Zh. An, Zh.Ch. Guo. Effects of MgO , Na_2O , and B_2O_3 on the viscosity and structure of Cr_2O_3 -bearing $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slags // *ISIJ International*. 2017. **57**. № 4. P. 689–696.
18. Кель И.Н., Жучков В.И., Сычев А.В. Применение борсодержащих материалов в черной металлургии // *Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации*. 2018. **1421**. № 5. С. 48–54.
19. В.А. Ким, Э.И. Николай, А.А. Акбердин и др. Планирование эксперимента при исследовании физико-химических свойств металлургических шлаков // *Методическое пособие*. Алма-Ата: Наука. 1989. 116 с.
20. С.В. Штенгельмейер, В.А. Прусов, В.А. Богечов. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. № 9. С. 56–57.
21. В.Г. Воскобойников, Н.Е. Дунаев, А.Г. Михалевич, Т.И. Кухтин, С.В. Штенгельмейер. Свойства доменных шлаков: справочник. М.: Металлургия, 1975. 180 с.

**EFFECT OF BORON OXIDE AND BASICITY
ON VISCOSITY AND CRYSTALLIZATION ONSET TEMPERATURE
OF $CaO-SiO_2-B_2O_3-12\%Cr_2O_3-3\%Al_2O_3-8\%MgO$ SLAG SYSTEM**

A. A. Babenko, R. R. Shartdinov*, A. G. Upolovnikova, A. N. Smetannikov

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

**E-mail: rr.shartdinov@gmail.com*

The rapid growth of demand for stainless steel and, accordingly, its production, which occurred in the second half of the 20th century and continues till today, makes it necessary to conduct studies of the properties of oxide systems that will contribute to the improvement of metallurgical production technologies for such steel. Therefore, in this paper, using the method of simplex grids for experimental planning and vibration viscometry, a study was conducted of the effect of basicity and boron oxide content on the viscosity and crystallization onset temperature of slags of the $CaO-SiO_2-B_2O_3-12\%Cr_2O_3-3\%Al_2O_3-8\%MgO$ oxide system formed during the reduction period of the production of low-carbon stainless steel by the argon-oxygen decarbonization (AOD)

process, which is currently the main method for producing corrosion-resistant steel. The introduction of boron oxide into AOD-slugs is a possible solution to the problem of instability of the physical properties of slags during smelting, caused by the volatility of fluorspar fluorides, traditionally used as a flux, and compliance with increasingly stringent environmental requirements by eliminating the formation of toxic fluorine compounds. Based on the results of experimental studies of the viscosity of slags of the studied oxide system depending on the chemical composition and temperature, approximating mathematical models in the form of a reduced third-degree polynomial are constructed. Graphically, the results of mathematical modeling are presented in the form of “composition – property” diagrams, which allow quantitatively determining the effect of temperature and chemical composition of the slags under study on viscosity and their composition on the crystallization onset temperature. It is noted that at 1600 and 1650°C, an increase in the boron oxide content in the slag from 3.0 to 6.0% has a favorable effect on the fluidity of the formed slags in the basicity range of 1.0–2.5. For example, an increase in the boron oxide concentration from 3.0 to 6.0% ensures a decrease in the viscosity of the slags from 2.0 to 0.5 Pa s at a temperature of 1600°C and from 0.4 to 0.3 Pa s at a temperature of 1650°C in the region of increased basicity up to 2.0–2.5.

Keywords: AOD-process, stainless steel, reduction period, slag, boron and chromium oxides, viscosity, crystallization onset temperature

REFERENCES

1. Stainless Steel in Figures 2020 // ISSF. URL: https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-files/PDF/ISSF_Stainless_Steel_in_Figures_2020_English_public_version.pdf (дата доступа: 2024-06-06).
2. Atlas shlakov [Slag atlas]: sprav. izd. Per. s nem. Moskva: Metallurgiya, 1985. 208 p. [In Russian]
3. F. Shahbazian, Du. Sichen, S. Seetharaman. The effect of addition of Al_2O_3 on the viscosity of CaO - FeO - SiO_2 - CaF_2 slags // ISIJ Internation. 2002. 42. № 2. P. 155–162.
4. J.H. Park, D.I. Min, H.S. Song. The effect of CaF_2 on the viscosities and structures of CaO - SiO_2 - MgO - CaF_2 slags // Metallurgical and Materials Transactions B. 2002. 33. № 5. P. 723–739.
5. D.Ya. Povolockij, V.E. Roshchin, V.P. Gribanov, A.V. Rechkalova, A.A. Gajnullin. Vliyanie SiO_2 na letuchest' shlakov sistemy MgO - Al_2O_3 - CaF_2 [The influence of SiO_2 on the volatility of slags of the MgO - Al_2O_3 - CaF_2 system] // Izv. vuzov. Chernaya metallurgiya. 1982. № 8. P. 39–41. [In Russian].
6. D.A. Dyudkin, V.V. Kisilenko. Vnepechnaya metallurgiya stali [Secondary metallurgy], Vol. 3. M.: Teplotekhnika, 2010. 544 p. [In Russian].
7. A.A. Akberdin, I.S. Kulikov, V.A. Kim, A.K. Nadyrbekov, A.S. Kim. Fizicheskie svoystva rasplavov sistemy CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaF_2 [Physical properties of melts of the CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - CaF_2 system]. M.: Metallurgiya, 1987. 144 p. [In Russian]
8. A.I. Zajcev, B.M. Mogutnov, E.H. Shahpazov. Fizicheskaya himiya metallurgicheskikh shlakov [Physical chemistry of metallurgical slags]. M.: Interkontakt Nauka, 2008. 352 p. [In Russian]
9. W. Hong-ming, L. Gui-rong, L. Bo, Z. Xue-jun, Y. Yong-qi. Effect of B_2O_3 on Melting temperature of CaO -Based Ladle Refining Slag // ISIJ International. 2010. 17. № 10. P. 18–22.
10. Babenko A.A., Istomin S.A., Protopopov E.V., Sychev A.V., Ryabov V.V. Viscosity of CaO - SiO_2 - Al_2O_3 - MgO - B_2O_3 slag system // Izvestiya. Ferrous Metallurgy. 2014. 57. № 2. P. 41–43. [In Russian]

11. H.M. Wang, T.W. Zhang, H. Zhu, Y.Q. Yan, Y.N. Zhao. Effect of B_2O_3 and CaF_2 on viscosity of ladle refining slag // *Advanced Materials Research*. 2011. **295-297**. P. 2647–2650.
12. A.B. Fox, K.C. Mills, D. Lever, C. Bezerra, C. Valadares, I. Unamuno, J.J. Laraudogoitia, J. Gisby. Development of fluoride-free fluxes for billet casting // *ISIJ International* 2005. **45**. № 7. P. 1051–1058.
13. B.X. Lu, W.L. Wang, J. Li, H. Zhao, D.Y. Huang. Effects of Basicity and B_2O_3 on the Crystallization and Heat Transfer Behaviors of Low Fluorine Mold Flux for Casting Medium Carbon Steels // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2013. **44**. № 2. P. 365–377.
14. J. Wei, W.L. Wang, L.J. Zhou, D.Y. Huang, H. Zhao, F.J. Ma. Effect of Na_2O and B_2O_3 on the Crystallization Behavior of Low Fluorine Mold Fluxes for Casting Medium Carbon Steels // *Metallurgical and Materials Transactions B*. 2014. **45**. № 2. P. 643–652.
15. W. Wang, D. Cai, L. Zhang. A Review of Fluorine-free Mold Flux Development // *ISIJ International*. 2018. **58**. № 11. P. 1957–1964.
16. G.-R. Li, H.-M. Wang, Q.-X. Dai, Y.-T. Zhao, J.-S. Li. Physical Properties and Regulating Mechanism of Fluoride-Free and Harmless B_2O_3 -Containing Mould Flux // *Journal of Iron and Steel Research International*. 2007. **14**. P. 25–28.
17. Q. Li, Sh. Yang, Y. Zhang, Zh. An, Zh.Ch. Guo. Effects of MgO , Na_2O , and B_2O_3 on the viscosity and structure of Cr_2O_3 -bearing $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ slags // *ISIJ International*. 2017. **57**. № 4. P. 689–696.
18. Kel' I.N., Zhuchkov V.I., Sychev A.V. Primenenie borsoderzhashchih materialov v chernoj metallurgii [Application of boron-containing materials in ferrous metallurgy] // *Chernaya metallurgiya. Byulleten' nauchno-tekhnicheskoy i ekonomicheskoy informacii*. 2018. **1421**. № 5. P. 48–54. [In Russian]
19. V.A. Kim, E.I. Nikolaj, A.A. Akberdin. Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-himicheskikh svojstv metallurgicheskikh shlakov [Planning an experiment in the study of the physicochemical properties of metallurgical slags] // *Metodicheskoe posobie*. Alma-Ata: Nauka. 1989. 116 p. [In Russian]
20. S.V. Shtengel'mejer, V.A. Prusov, V.A. Bogečov Shtengel'mejer, S.V. Uovershenstvovanie metodiki izmereniya vyazkosti vibracionnym viskozimetrom [Improvement of the technique of measuring viscosity using a vibration viscometer] // *Zavodskaya laboratoriya*. 1985. № 9. P. 56–57. [In Russian]
21. V.G. Voskobjnikov, N.E. Dunaev, A.G. Mihalevich, T.I. Kuhtin, S.V. Shtengel'mejer. Svojstva domennyh shlakov [Properties of blast furnace slags]: directory. M.: Metallurgiya, 1975. 180 p. [In Russian]

УДК 538.953

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИХ КАДМИЯ И ЦИНКА

© 2024 Д. В. Косенков*, В. В. Сагадеев

ФГБОУ ВО «КНИТУ», Казань, Россия

E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru

Поступило в редакцию: 10.07.2024

После доработки 17.08.2024

Принята к публикации 26.08.2024

Представлены результаты экспериментального исследования нормальной интегральной и нормальной спектральной излучательной способности технических кадмия и цинка. Выбор объектов исследования был обусловлен отсутствием литературных данных по излучательной способности этих металлов в открытой печати. Измерения проведены абсолютным радиационным способом в атмосфере инертного газа. Получены результаты изменения интенсивности нормальной интегральной излучательной способности в зависимости от температуры с фиксацией броска в области фазового перехода. Нормальная спектральная излучательная способность твердых полированных металлов в области плавления исследована от 0.26 до 10.6 μm . Проведен вычислительный эксперимент по приближениям Фута и Друде.

Ключевые слова: излучательная способность, кадмий, цинк, твердая полированная фаза, жидкая фаза, область фазового перехода

DOI: 10.31857/S0235010624050057

ВВЕДЕНИЕ

В металлургической практике для теплотехнических расчетов часто необходимо знание свойств теплового излучения металлов и сплавов в широком диапазоне температур и длин волн [1–4]. В бесконтактной радиационной пирометрии также необходимы знания этих параметров. Любое тепловое излучение несет важную информацию об электронном строении твердого и жидкого состояния кристаллической решетки.

Достоверно и детально тепловое излучение металлов исследовано не достаточно. Имеющиеся сведения об излучательной способности технических металлов немногочисленны или выполнены в узких тепловых коридорах [3, 5, 6].

В настоящей статье представляются экспериментальные результаты исследования нормальной интегральной излучательной способности — ϵ_m и нормальной спектральной излучательной способности — $\epsilon_{\lambda n}$ технических образцов металлических кадмия и цинка (табл. 1). Цинк и кадмий относятся к побочным полуметаллам второй группы пятого периода.

Все эксперименты проведены на установке, технические характеристики которой достаточно подробно опубликованы ранее [7, 8]. Оценка погрешности эксперимента, проведенная авторами, по методике, изложенной в [9], составила $\pm 3 \div 5\%$.

Таблица 1. Химический состав исследованных образцов

Металл	Марка	Массовая доля, не менее	Массовая доля примесей, не более						
			Zn	Pb	Fe	Cu		Tl	
Кадмий	Кд1	99.93	0.005	0.03	0.003	0.01		0.01	
Цинк	Ц1	99.95	Cd	Pb	Fe	Cu	Sn	As	Al
			0.01	0.02	0.01	0.002	0.001	$5 \cdot 10^{-4}$	0.005

Кадмий широко используется в качестве конструкционного материала органов регулирования ядерных реакторов на тепловых нейтронах [10]. В последнее время цинк используют в качестве добавки к теплоносителю первых контуров энергоблоков в процессе эксплуатации [10, 11].

Так как металлурги редко работают с большим перегревом жидких фаз и они более заинтересованы в выявлении свойств жидких металлов в области температур близких к области плавления или чуть выше нее, все проведенные исследования были ограничены по температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследованиях твердой полированной фазы кадмия (рис. 1) получена монотонно возрастающая кривая ε_m с броском при температуре плавления ($T_{пл.} = 594$ К [12]). В жидкой фазе исследования наблюдается полого-возрастающая кривая интенсивности, ограниченная температурой 870 К. Сопоставление результатов ε_m жидкой фазы к твердой показало рост порядка 113%.

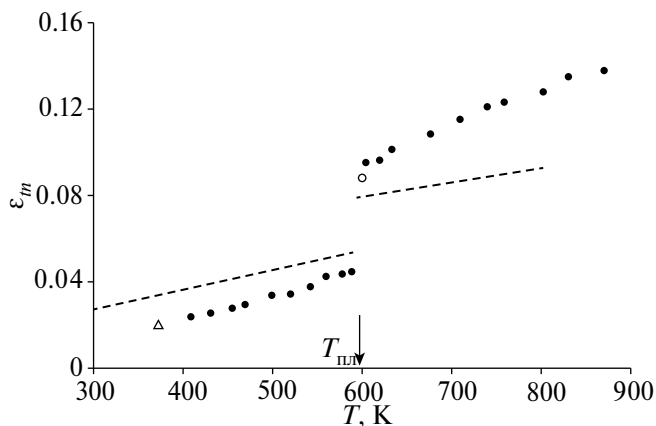


Рис. 1. Зависимость ε_m кадмия от температуры: • — результаты авторов; о — [13]; Δ — [14]; штриховая линия — расчет по приближению Фута.

Литературный поиск выявил наличие единичных данных ϵ_m по твердой полированной и жидкой фазам [13, 14].

Проведенный авторами вычислительный эксперимент по приближению Фута [3] дал завышенные значения интенсивности ϵ_m на 15% в твердой фазе и заниженные значения порядка 30% в жидком состоянии. При этом в расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению кадмия [12, 15].

Поведение ϵ_m кадмия с повышением температуры объясняется наличием гексагональной кристаллической решетки, которая в твердом состоянии имеет ковалентную или смещающуюся ковалентно-металлическую связь. При плавлении у кадмия направленные связи частично переходят в металлические, а окончательный переход происходит при температурах заметно выше точки плавления металла. У этого металла характер связи не меняется при плавлении и переход валентных электронов в электронный газ происходит постепенно при дальнейшем повышении температуры расплава. При плавлении кадмия происходит перестройка ближнего порядка кристаллической решетки. Часть электронов при плавлении переходит в электронный газ, образуя переходную структуру от гексагональной кристаллической к плотноупакованной системе с частичным разрушением ковалентных связей. Изменение физических величин при плавлении свидетельствует о соответствии структур твердого и жидкого состояния металла вблизи точки плавления [16].

В исследованиях твердой полированной фазы цинка (рис. 2) зафиксирована возрастающая кривая ϵ_m с броском при температуре плавления ($T_{пл.} = 693$ К [12]). В жидкой фазе наблюдается продолжение роста интенсивности до температуры 943 К. Сопоставление результатов ϵ_m жидкой фазы к твердой показало рост порядка 150%. Такое поведение ϵ_m цинка происходит в следствии полного отделения валентных электронов с их переходом в свободное состояние. Но плотность электронного газа недостаточна для перекрытия внешних электронных d – оболочек ионов. В результате в жидком состоянии вблизи точки плавления структура ближнего порядка соответствует плотнейшей упаковке сферических ионов. Увеличение объема металла при

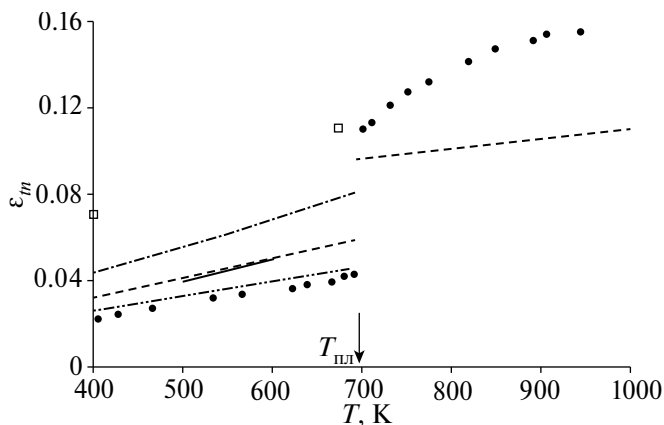


Рис. 2. Зависимость ϵ_m цинка от температуры: • – результаты авторов; □ – [6]; штрих-двойная пунктирная линия – [14]; штрих-пунктирная линия – расчет по методике [17]; сплошная линия – [18]; штриховая линия – расчет по приближению Фута.

плавлении составляет приблизительно 4% и объясняется образованием вакансий. Изменение величин электросопротивления (жидкость/твердое = 2.11), что характерно для металлов, не меняющих ближний порядок при плавлении с сохранением плотно упакованной структуры направленных связей. В жидком состоянии структура цинка соответствует структуре кристалла. Плотно упакованные слои в решетке цинка слабо связаны друг с другом, вследствие очень низкой концентрации электронного газа, образующегося в результате спорадического отделения некоторых электронов. Свободные электроны появляются при кратковременном разрушении отдельных направленных связей, являющихся сравнительно непрочными, на что указывает большие межатомные расстояния [16].

Проведенный авторами вычислительный эксперимент по приближению Фуга показал завышенные значения интенсивности ϵ_m цинка на 40% в твердой фазе и заниженные значения порядка 34% в жидком состоянии. При этом в расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению [15, 19].

Авторами так же был использован подход расчета ϵ_m по методике [17], где сопоставление показало удовлетворительную сходимость, как с экспериментом, так и с классической электромагнитной теорией.

В таблицы 2 и 3 сведены численные экспериментальные значения ϵ_m исследованных металлов в зависимости от температуры.

При спектральных исследованиях $\epsilon_{\lambda n}$ твердых полированных кадмия и цинка применялись съемные узкополосные инфракрасные дисперсионные фильтры. Каждый фильтр имеет эффективную длину волны. Всего было использовано 9 фильтров, перекрывающих диапазон длин волн от 0.26 до 10.6 μm .

Численные экспериментальные значения $\epsilon_{\lambda n}$ исследованных металлов представлены в таблице 4.

Таблица 2. Значения ϵ_m кадмия

T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m
410	0.023	500	0.033	578	0.043	633	0.101	761	0.123
432	0.025	520	0.034	589	0.044	677	0.108	791	0.128
456	0.027	543	0.037	605	0.095	710	0.115	823	0.135
470	0.029	560	0.042	620	0.096	740	0.121	860	0.138

Таблица 3. Значения ϵ_m цинка

T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m	T, K	ϵ_m
405	0.022	565	0.033	680	0.042	730	0.121	847	0.147
427	0.024	621	0.036	690	0.043	751	0.127	890	0.151
465	0.027	638	0.038	700	0.110	774	0.132	905	0.154
533	0.032	665	0.039	710	0.113	818	0.141	943	0.155

Таблица 4. Значения $\varepsilon_{\lambda n}$ кадмия и цинка

$\lambda, \mu m$	кадмий	цинк
	$T_{\text{экс.}} = 582 \text{ K}$	$T_{\text{экс.}} = 685 \text{ K}$
	$\varepsilon_{\lambda n}$	
0.26	0.224	0.236
0.42	0.192	0.212
0.69	0.151	0.156
0.99	0.134	0.141
1.63	0.105	0.107
1.97	0.091	0.096
4.2	0.065	0.069
7.3	0.047	0.058
10.6	0.042	0.048

Исследование твердой полированной фазы кадмия было проведено при температуре 582 К. Получена плого убывающая кривая $\varepsilon_{\lambda n}$ в зависимости от длины волны (рис. 3). Также на рис. 3 представлен результат теоретического расчета $\varepsilon_{\lambda n}$ по классической электромагнитной теории – приближение Друде [20]. Приближение связывает два свойства – излучательную способность и удельное электрическое сопротивление по спектру. В расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению кадмия [15]. Полученная картина распределения монохроматических изотерм с температурным шагом в 100 К (рис. 3) показывает наличие подобия в поведении излучения.

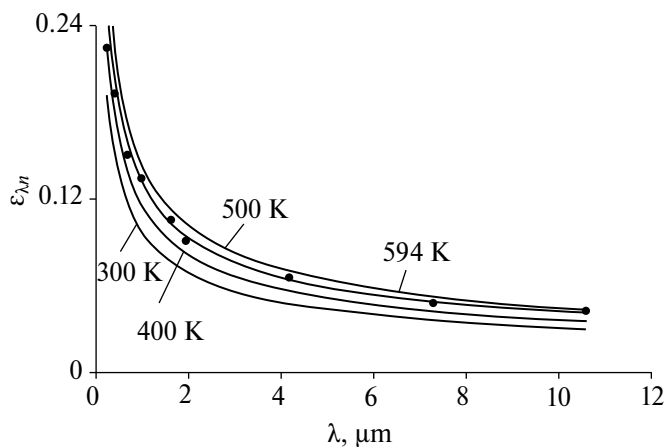


Рис. 3. Волновая зависимость $\varepsilon_{\lambda n}$ кадмия (твердая полированная фаза): • – результаты авторов; сплошные линии – расчет по приближению Друде

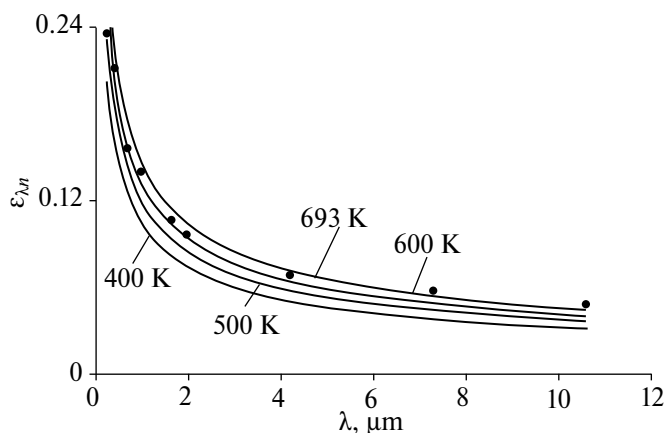


Рис. 4. Волновая зависимость $\epsilon_{\lambda n}$ цинка (твердая полированная фаза): • — результаты авторов; сплошные линии — расчет по приближению Друде.

Экспериментальные значения $\epsilon_{\lambda n}$ цинка в твердой полированной фазе при температуре эксперимента 685 К плавно уменьшаются с увеличением длины волны (рис. 4).

По аналогии с кадмием на рис. 4 представлен результат теоретического расчета $\epsilon_{\lambda n}$ цинка по приближению Друде. В расчетах использовались справочные данные по удельному электрическому сопротивлению [15]. Получены также подобные изотермы $\epsilon_{\lambda n}$ с температурным шагом в 100 К.

Возможность сопоставления полученных экспериментальных значений $\epsilon_{\lambda n}$ кадмия и цинка с результатами других авторов невозможна в связи с их отсутствием в открытой печати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Излучательная способность кадмия и цинка в твердой полированной фазе монотонно возрастает и скачкообразно увеличивается в области плавления. В жидкой фазе рост ϵ_m продолжается до температуры приостановки опыта. Величина скачка излучательной способности у металлов различна и зависит от индивидуальных свойств. Выявленный характер зависимости $\epsilon_m = f(T)$ объясняется структурными изменениями кристаллической решетки металлов при плавлении.

Сделана попытка исследования $\epsilon_{\lambda n}$ кадмия и цинка в интервале длин волн от 0.26 до 10.6 μm твердой полированной фазы в области плавления. Излучательная способность уменьшается с увеличением длины волны.

Получены удовлетворительные корреляции вычислительных экспериментов по приближениям Фута и Друде, связывающие удельное электрическое сопротивление с излучательной способностью.

Сделан вывод о необходимости создания массива экспериментальных значений излучательной способности металлов для полного понимания природы теплового излучения веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. М.: Мир. 1975.
2. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением: Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1991.
3. Излучательные свойства твердых материалов: Справочник / Под ред. А.Е. Шейншлина. М.: Энергия. 1974.
4. Michael F. Modest. Radiative Heat Transfer. NY.: Elsevier. 2012.
5. Сагадеев В.В. Тепловое излучение жидких бинарных металлических систем // Расплавы. 2010. 2. № 7. С. 54–60.
6. Touloukian Y.S., DeWitt. D.P. Thermal radiative properties: metallic elements and alloys. Vol. 7. Thermophysical properties of matter. IFI/Plenum. NY., 1970.
7. Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Аляев В.А. Степень черноты ряда металлов VIII группы периодической системы // Теплофизика и аэромеханика. 2021. 28. № 6. С. 951–956.
8. Косенков Д.В., Сагадеев В.В., Аляев В.А. Исследование теплового излучения элементов подгруппы титана с учетом фазовых переходов // Журнал технической физики. 2021. 91. № 7. С. 1090–1092.
9. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат. 1991.
10. Адамов Е.О., Драгунов Ю.Г., Орлов В.В. и др. Машиностроение. Машиностроение ядерной техники. Том 4. Кн. 1. М.: Машиностроение. 2005.
11. Weiqiang S., Hu X., Shuran M. and etc. Research on the effects of corrosion resistant zinc injection in primary circuit of large-scale PWR plants on core crud amount // AIP Advances. 2022. № 12. P. 055221.
12. Takamichi I., Roderick I.L. Guthrie the thermophysical properties of metallic liquids. Vol. 2: Predictive models. Oxford University Press. Oxford. 2015.
13. Шварев К.М., Баум Б.А. К оценке излучательных характеристики металлов в рамках классической электронной теории // Изв. Вузов. Сер. Физика. 1978. № 1. С. 7–10.
14. Siegel R., Howell J.R. Thermal Radiation Heat Transfer. NY.: Taylor & Francis. 2010.
15. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия. 1989.
16. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука. 1988.
17. Ancona E., Kezerashvili R. Temperature restrictions for materials used in aerospace industry for the near-Sun orbits // 67th International Astronautical Congress (IAC). Acta Astronautica. 2016. P. 1–6.
18. Jones J. M., Mason P. E., Williams A. A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures // Journal of the Energy Institute. 2019. 92. P. 523–524.
19. HüpfT., Cagran C., Pottlacher G. High temperature thermophysical properties of 22 pure metals / High Temperatures-High Pressures. 2022. 51. №1. P. 1–152.
20. Свет Д.Я. Оптические методы измерения истинных температур. М.: Наука. 1982.

EMISSIVENESS OF TECHNICAL CADMIUM AND ZINC

D. V. Kosenkov*, V. V. Sagadeev

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education "KNITU", Kazan, Russia***E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru*

The results of an experimental study of the normal integral and normal spectral emissivity of technical cadmium and zinc are presented. The choice of the objects of study was due to the lack of literature data on the emissivity of these metals in the open press. The measurements were carried out by the absolute radiation method in an inert gas atmosphere. The results of the change in the intensity of the normal integral emissivity depending on the temperature with the fixation of the surge in the phase transition region are obtained. The normal spectral emissivity of solid polished metals in the melting region was investigated from 0.26 to 10.6 μm . A computational experiment was conducted using the Foote and Drude approximations.

Keywords: emissivity, cadmium, zinc, solid polished phase, liquid phase, phase transition region

REFERENCES

1. Zigel' R., Khaueil Dzh. Teploobmen izlucheniym [Radiation heat transfer]. M.: Mir. 1975. [In Russian].
2. Blokh A.G., Zhuravlev Yu.A., Ryzhkov L.N. Teploobmen izlucheniym [Radiation Heat Transfer]: Handbook. M.: Energoatomizdat. 1991. [In Russian].
3. Izluchatel'nyye svoystva tverdykh materialov [Radiative properties of solid materials]: Handbook / Ed. by A.E. Sheindlin. M.: Energiya. 1974. [In Russian].
4. Michael F. Modest. Radiative Heat Transfer. NY.: Elsevier. 2012.
5. Sagadeev V.V. Teplovoye izlucheniye zhidkikh binarnykh metallicheskiykh sistem [Thermal radiation of liquid binary metallic systems] // Rasplavy. 2010. 2. № 7. P. 54–60. [In Russian].
6. Touloukian Y.S., DeWitt. D.P. Thermal radiative properties: metallic elements and alloys. Vol. 7. Thermophysical properties of matter. IFI/Plenum. NY. 1970.
7. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V., Alyayev V.A. Stepen' chernoty ryada metallov VIII gruppy periodicheskoy sistemy [The degree of emissivity of a number of metals of group VIII of the periodic table] // Teplofizika i aeromekhanika. 2021. 28. № 6. P. 951–956. [In Russian].
8. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V., Alyayev V.A. Icsledovaniye teplovogo izlucheniya elementov podgruppy titana s uchetoм fazovykh perekhodov [Study of thermal radiation of elements of the titanium subgroup taking into account phase transitions] // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 2021. 91. № 7. P. 1090–1092. [In Russian].
9. Novitskiy P.V., Zograf I.A. Otsenka pogreshnostey rezul'tatov izmereniy [Estimation of errors in measurement results]. L.: Energoatomizdat. 1991. [In Russian].
10. Adamov Ye.O., Dragunov Yu.G., Orlov V.V. Mashinostroyeniye. Mashinostroyeniye yadernoy tekhniki [Mechanical engineering. Mechanical engineering of nuclear technology]. Vol. 4. Book 1. M.: Mashinostroyeniye. 2005. [In Russian].
11. Weiqiang S., Hu X., Shuran M. and etc. Research on the effects of corrosion resistant zinc injection in primary circuit of large-scale PWR plants on core crud amount // AIP Advances. 2022. № 12. P. 055221.
12. Takamichi I., Roderick I.L. Guthrie the thermophysical properties of metallic liquids. Vol. 2: Predictive models. Oxford University Press. Oxford. 2015.

13. Shvarev K.M., Baum B.A. K otsenke izluchatel'nykh kharakteristiki metallov v ramkakh klassicheskoy elektronnoy teorii [On the assessment of the radiative characteristics of metals within the framework of classical electron theory] // Izv. Vuzov. Fizika. 1978. № 1. P. 7–10. [In Russian].
14. Siegel R., Howell J.R. Thermal Radiation Heat Transfer. NY.: Taylor & Francis. 2010.
15. Zinov'ev V.Ye. Teplofizicheskiye svoystva metallov pri vysokikh temperaturakh. [Thermophysical properties of metals at high temperatures] M.: Metallurgiya. 1989. [In Russian].
16. Grigorovich V.K. Metallicheskaya svyaz' i struktura metallov [Metallic bond and structure of metals]. M.: Nauka. 1988. [In Russian].
17. Ancona E., Kezerashvili R. Temperature restrictions for materials used in aerospace industry for the near-Sun orbits // 67th International Astronautical Congress (IAC). Acta Astronautica. 2016. P. 1–6.
18. Jones J. M., Mason P. E., Williams A. A compilation of data on the radiant emissivity of some materials at high temperatures // Journal of the Energy Institute. 2019. **92**. P. 523–524.
19. Hüpf T., Cagran C., Pottlacher G. High temperature thermophysical properties of 22 pure metals / High Temperatures-High Pressures. 2022. **51**. №1. P. 1–152.
20. Svet D.Ya. Opticheskiye metody izmereniya istinnykh temperature [Optical methods for measuring true temperatures]. M.: Nauka. 1982. [In Russian].

УДК:541.118

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ Na_2SO_4 - CaSO_4

© 2024 И. Н. Танутров*, М. Н. Свиридова

*Институт металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия***E-mail: itanutrov@bk.ru*

Поступила в редакцию 30.07.2024

После доработки 14.08.2024

Принята к публикации 23.08.2024

Цель работы заключалась в исследовании свойств расплавов системы Na_2SO_4 – CaSO_4 , которые наилучшим образом подходят для практического применения в металлургии, например, для улучшения работы промышленных печей. Кроме того, сведения о свойствах этой системы представляют интерес и для прикладной химии расплавленных солей, например, для очистки газов, металлических и керамических поверхностей конструктивных элементов. Свойства расплавов двойных систем сульфатов, необходимых для выбора параметров применения, изучено недостаточно. Наиболее важными для практики являются плотность, поверхностное натяжение и динамическая вязкость. В работе использованы современные экспериментальные методы исследований: максимального давления в пузырьке аргона, выдуваемого в расплаве через капилляр, для определения плотности и поверхностного натяжения, и вибрационный метод – для динамической вязкости. Температурный и концентрационный интервалы измерений составили соответственно 1050–1200°C и 0–60 мол. %. Для всего изученного интервала составов расплавов получены линейные зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Динамическая вязкость подчиняется экспоненциальной зависимости. В результате статистической обработки экспериментальных данных выведены общие уравнения политерм плотности, поверхностного натяжения и вязкости. Анализ результатов экспериментов показал, что величины плотности, поверхностного натяжения и вязкости имеют отклонения от аддитивности, что отражает изменение строения расплавов сульфат натрия – сульфат кальция с ростом концентрации CaSO_4 . Сравнение полученных экспериментальных данных с уже известными для двойных карбонатных расплавов указало на изменения в строении расплавов, в частности, образование в объеме, кроме катионов Na^+ и Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} , комплексных анионов $[\text{NaSO}_4]^-$ преимущественно на поверхности и $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^0$ преимущественно в объеме.

Ключевые слова: сульфат натрия, сульфат кальция, расплав, состав, температура, плотность, поверхностное натяжение, динамическая вязкость

DOI: 10.31857/S0235010624050066

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы солей являются важным объектом практического применения в различных областях современной технологии. В их числе можно отметить процессы передачи тепла, получения металлов и сплавов электролизом, очистки поверхностей от примесей, сжигания отходов, закалки металлов, нейтрализации газов и многие другие.

Например, в тех случаях, когда необходимо довести нагрев до высокой температуры и поддерживать требуемый уровень, в качестве теплоносителя применяются расплавы солей. Источник тепла, в качестве которого применяются действующие аппараты или специальные нагреватели, сообщает тепло расплаву, который его аккумулирует и затем отдает нагреваемому материалу. Выбор конкретных солевых систем и композиций, которые наилучшим образом подходят для конкретных применений, зависит от их теплофизических и химических свойств. Наибольший интерес к исследованию свойств расплавов солей проявлен в связи с необходимостью выбора, оптимизации и прогнозирования свойств конкретных смесей расплавленных солей, рассматриваемых в современных ядерных реакторах как теплоносители и элементы ядерного топлива [1, 2].

Основные требования к свойствам расплавов солей, используемых в этих условиях, включают в себя следующее:

- расплав не должен вызывать агрессивной коррозии конструкционных материалов, используемых для аппаратуры;
- температура плавления смеси солей должна быть как минимум на 50°C ниже самой низкой температуры, которая может возникнуть в контуре охлаждения во время работы;
- расплав солей должен быть термостойким при температурах, значительно превышающих температуру плавления;
- расплав солей должен обладать достаточно низкой вязкостью при рабочих температурах, чтобы обеспечить предсказуемую динамику потока;
- расплав солей должен иметь относительно низкое давление паров, чтобы избежать повышения давления, образования аэрозоля и потери охлаждающей жидкости при рабочих температурах;
- стоимость и доступность материалов: компоненты солевой смеси должны быть относительно недорогими и легкодоступными для расширения производства и рентабельности;
- химический состав охлаждающей жидкости не должен представлять ненужной опасности при обращении с ней в ходе плановых ремонтных работ.

В дополнение к этим общим соображениям укажем следующие специфические свойства в качестве важных критериев для оценки применимости систем с расплавом солей:

- химическая стабильность смеси солей при повышенных температурах (500–800°C);
- низкая температура затвердевания, предпочтительно ниже 500°C;
- высокая теплоемкость и теплопроводность;
- низкое давление паров: менее одной атмосферы при рабочих температурах;
- совместимость с материалами теплообменника: сплавами, графитом и керамикой.

Создано несколько баз данных по термодинамическим и физическим свойствам расплавленных солей. В целом, исследования сосредоточены на смесях бинарных, тройных и четвертичных солей, поскольку температуры плавления отдельных солей слишком высоки для применения в качестве охлаждающей жидкости и топлива.

Определенный интерес к применению расплавленных солей проявляется в совершенствовании пирометаллургических процессов. Очевидно, что в условиях металлургических процессов сохраняются многие из перечисленных выше требований. Работа печей цветной металлургии в многошлаковом режиме сопровождается образованием

на поду печи тугоплавких образований [3–5]. Основными компонентами настывлей являются сплавы на основе железа, что существенно затрудняет выпуск шлаковых расплавов и снижает внутренний объем печей и их производительность. Полезным приемом представляется удаление настывлей путем обработки их расплавами солей, окисляющих железо и не разрушающих футеровку печей. Наиболее доступные из них образуют сульфаты натрия и кальция, дающие легкоплавкие низкотемпературные расплавы. Свойства этих расплавов (плотность, поверхностное натяжение и вязкость), необходимые для выбора параметров применения, изучены недостаточно. Поскольку термическая устойчивость сульфата кальция мала [4], целесообразно использовать его в комбинации с сульфатом натрия. В литературе [5] также приводятся примеры применения расплавов сульфатов для очистки газов химических, металлургических и других производств.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Плотность (ρ) и поверхностное натяжение (σ) измеряли методом максимального давления в пузырьке газа (аргона), выдуваемого в расплаве через алундовый капилляр [9]. Вязкость (η) контролировали путем измерения амплитуды колебаний алундовой пластины, погруженной в расплав на заданную глубину. Частота колебаний была постоянной (20 Гц), задавалась звуковым генератором и передавалась на катушку вибрационного вискозиметра. Амплитуду и частоту колебаний контролировали и измеряли осциллографом. Пересчет показаний прибора на динамическую вязкость проводили амплитудно-амплитудным методом [10] с учетом предварительной градуировки прибора по амплитуде колебаний в химически чистом четыреххлористом углероде, концентрированной серной кислоте и ртути. Расчетное уравнение амплитудно-амплитудного метода для жидкости

$$\sqrt{(\rho_x \mu_x)} = \frac{3640}{A} - 47.7, \quad (1)$$

где ρ_x — плотность жидкости, кг/м^3 ; η_x — динамическая вязкость, $\text{мПа}\cdot\text{с}$; A — амплитуда колебаний алундовой пластины в расплаве, мВ.

Измерения проводили на образцах расплава, термостатированного в алундовом тигле в печи сопротивления с воздушной атмосферой. Расплавы готовили сплавлением химически чистых безводных сульфатов натрия и кальция. Температурный интервал измерений составил 1050 – 1200°C , что выше на 100 – 150°C линии ликвидуса (табл. 1). Контроль температуры проводили стандартной термопарой ТПП-IV,

Таблица 1. Температуры ликвидуса системы Na_2SO_4 - CaSO_4 [8]

CaSO_4	Мольная доля	0.000	0.125	0.200	0.250	0.330	0.500	0.670	0.800
	мас. %	0.000	12.043	19.330	24.213	32.069	48.939	66.055	79.312
Температура, $^\circ\text{C}$	Твердой фазы	884	938	952	950	938	918	919	919
	Жидкой фазы	884	945	952	950	942	939	1050	919

защищенной алундовым чехлом, и погруженной в расплав на уровень датчика. Автоматическое поддержание и запись заданной температуры осуществляли регулятором ВРТ-2 и самописцем КСП-4. Результаты измерений обрабатывали встроенным в программу Excel статистическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для всего изученного интервала составов расплавов получены линейные (рис. 1) зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Температурная

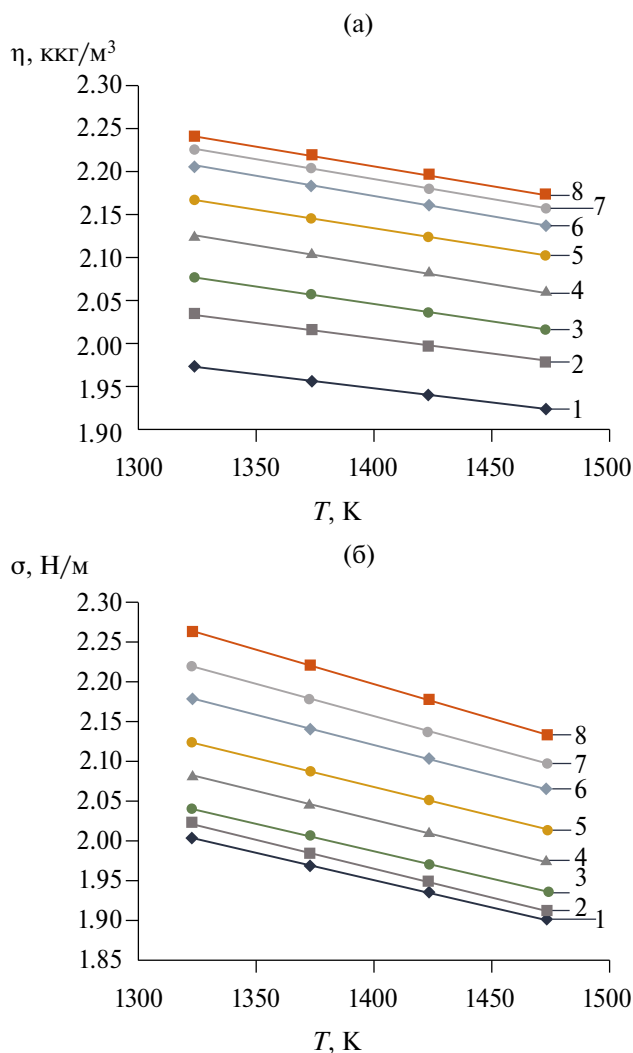


Рис. 1. Зависимость плотности (а) и поверхностного натяжения (б) от температуры и концентрации сульфата кальция в расплаве, %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 55, 8 – 60.

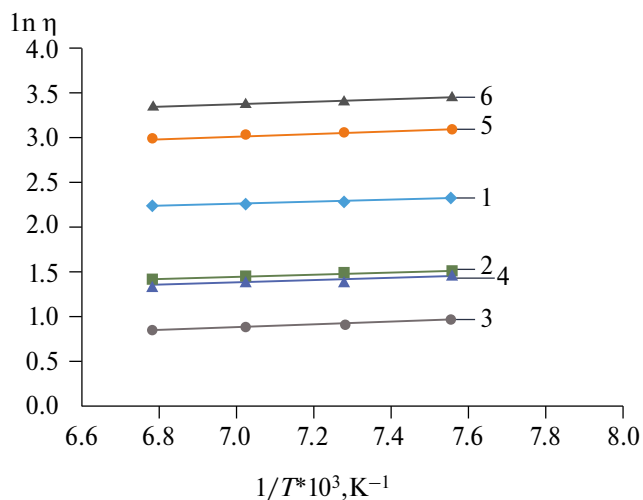


Рис. 2. Температурная зависимость динамической вязкости от концентрации сульфата кальция в расплаве, %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 55.

зависимость динамической вязкости от концентрации сульфата кальция в расплаве (рис. 2) подчиняется экспоненциальной зависимости. Полученные значения плотности и поверхностного натяжения чистого сульфата натрия согласуются с табличными данными в интервале $\pm 1\%$, вязкости – $\pm 3\%$ [11]. В результате статистической обработки экспериментальных данных выведены общие уравнения политем плотности, поверхностного натяжения и вязкости (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициенты в уравнениях политем плотности, поверхностного натяжения и вязкости расплавов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-CaSO}_4$ в зависимости от концентрации CaSO_4

Содержание CaSO_4 , %	$\rho_T = a - bT$, кг/м ³		$\sigma_T = c - dT$, Н/м		$\eta_T = B \cdot \exp\left\{-\frac{E}{RT}\right\}$, мПа·с	
	a	b	c	d	$B \cdot 10^2$	E_η , кДж/моль
0	2.4051	0.0003	291.98	0.0691	14.80	41.8
10	2.5101	0.0004	297.58	0.0721	4.79	57.4
20	2.6251	0.0004	297.19	0.0703	2.40	65.8
30	2.6951	0.0004	303.43	0.0719	4.07	63.5
40	2.7631	0.0005	308.79	0.0728	28.84	46.0
50	2.8081	0.0005	318.68	0.0761	Нет данных	Нет данных
55	2.8161	0.0004	328.49	0.0805	47.86	40.0
60	2.8231	0.0004	341.17	0.0866	Нет данных	Нет данных

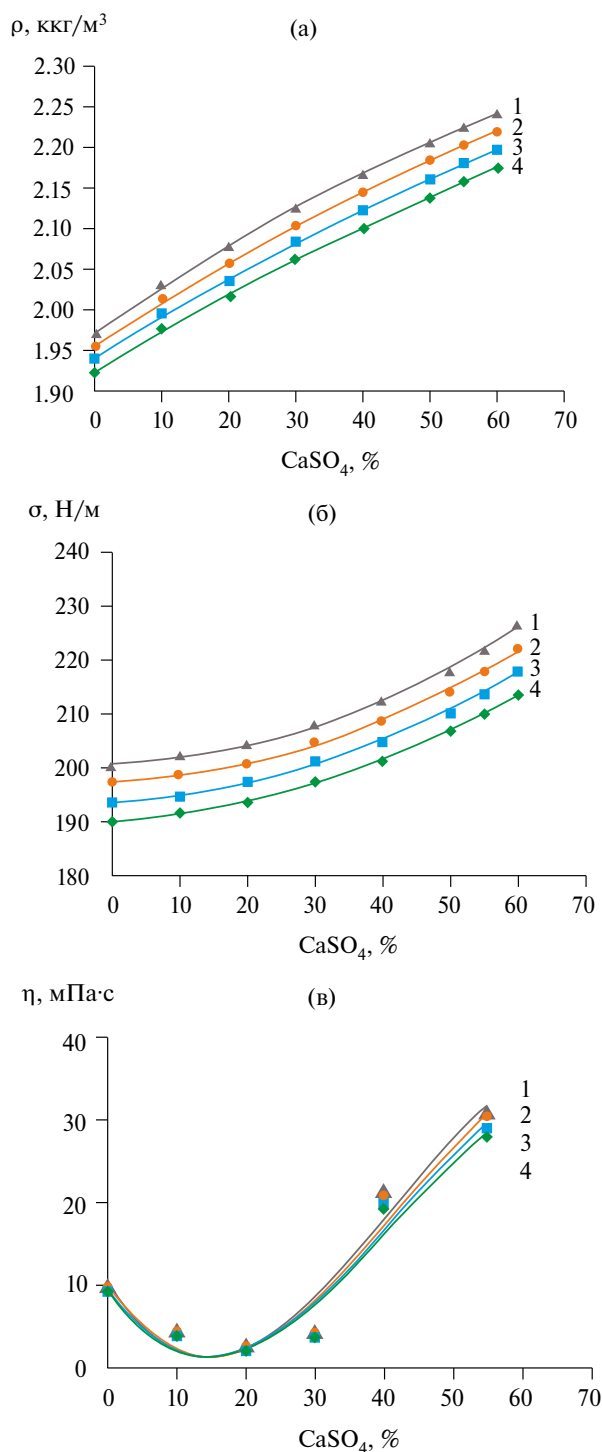


Рис. 3. Влияние состава расплавов Na_2SO_4 – CaSO_4 на плотность (а), поверхностное натяжение (б) и вязкость (в) при температурах, °С: 1–1050, 2–1100, 3–1150, 4–1200.

Из концентрационных зависимостей плотности и поверхностного натяжения (рис. 2) следует, что образование расплавов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$ сопровождается монотонным увеличением ρ и σ . Ход кривых свидетельствует о небольших отрицательных отклонениях от аддитивности. Это подтверждается отрицательным значением энергии смешения (~ 40 кДж/моль) [7]. Исходя из величин обобщенных моментов, в расплавах $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$ вероятно образование и вытеснение на поверхность расплава комплексного аниона $[\text{NaSO}_4]^-$ как в карбонатных расплавах. Повышение концентрации CaSO_4 вследствие более сильного поляризующего действия катиона Ca^{2+} приводит к частичному разрушению поверхностно-активных комплексов и соответствующему повышению поверхностного натяжения. Последнее находит свое отражение в отрицательной величине адсорбции CaSO_4 , рассчитанной по уравнению

$$\Gamma = \frac{x(1-x)}{RT} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x}, \quad (1)$$

где Γ — адсорбция, моль/м²; x — мольная доля CaSO_4 .

Изменения концентрационной зависимости объемных свойств вязкости и энергии активации вязкого течения (табл. 2) показывают, что прирост η с введением CaSO_4 наблюдается (рис. 3с) в интервале от 0.125 и выше, а значение энергии вязкого течения (E_η) имеет максимум при этой величине, отвечающей максимуму линии ликвидуса (табл. 1). Это связано с образованием в объеме, кроме катионов Na^+ и Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} , комплексных анионов $[\text{NaSO}_4]^-$ преимущественно на поверхности и $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{n-}$ преимущественно в объеме. Зависимости σ и Γ от состава указывают на снижение концентрации поверхностно-активных анионов с ростом мольной доли CaSO_4 , а η и E_η — на образование при мольной доле ≤ 0.2 и разрушение при мольной доле > 0.2 аниона $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{n-}$. Поэтому отклонение плотности поверхностного натяжения и вязкости от аддитивности отражает изменение строения расплавов сульфат натрия — сульфат кальция с ростом концентрации CaSO_4 [12]. Похожие особенности изменения свойств расплавов от температуры и состава отмечены и в бинарных галогенидных расплавах [13–16].

ВЫВОДЫ

1. Методом максимального давления в пузырьке аргона, выдуваемого в расплаве через капилляр, измерены плотность и поверхностное натяжение расплавов $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$. Вязкость этих расплавов определена амплитудно-амплитудным вибрационным методом. Температурный и концентрационный интервалы измерений составили соответственно 1050–1200°С и 0–60 мол. %.

2. Найдено, что для всего изученного интервала составов расплавов получены линейные зависимости плотности и поверхностного натяжения от температуры. Вязкость подчиняется экспоненциальной зависимости. В результате статистической обработки экспериментальных данных выведены общие уравнения политерм плотности, поверхностного натяжения и вязкости.

3. Установлены отклонения плотности, поверхностного натяжения и вязкости от аддитивности, что отражает изменение строения расплавов сульфат натрия —

сульфат кальция с ростом концентрации CaSO_4 . Это связано с образованием в объеме, кроме катионов Na^+ и Ca^{2+} и аниона SO_4^{2-} , комплексных анионов $[\text{NaSO}_4]^-$ преимущественно на поверхности и $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^{n-}$ преимущественно в объеме.

Работа выполнена в рамках проекта ИМЕТ УрО РАН № 122013100200-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Janz G.J., Allen C.B., Bansal N.P., Murphy R.M., Tomkins R. P. T. Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems. NSRDS-NBS 61, Part II. Molten salts data center, Cogswell Laboratory Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 1979.
2. Janz G. Molten salts data as reference standards for density, surface tension, viscosity, and electrical conductance // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. **9**. № 4. P. 791–830.
3. Крупнов Л.В., Старых Р.В., Петров А.Ф. Механизм формирования тугоплавкой настывки в печах взвешенной плавки Надеждинского металлургического завода // Цветные металлы. 2013. № 2. С. 46–51.
4. Серебряный Я.Л. Электроплавка медно-никелевых руд и концентратов. 2-е изд. М.: Металлургия, 1974.
5. Каунов А.В., Тимофеева А.С. Исследование причин и способов уменьшения образования настывки в шахтной печи металлизации // Успехи современного естествознания. 2011. № 3. С. 64–65.
6. Физическая энциклопедия. М.: Большая российская энциклопедия, 1998. Т. 5.
7. Encyclopedia of Chemical Processing and Design: 69 Supplement. Chemical substances, components, reactions, process design. Molten sulfate mixture. New York, 2002.
8. Freyer D., Voigt W., Kohnke K. The phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. **35**. P. 595–606.
9. Зайков Ю. П., Ковров В. А., Катаев А. А., Суздальцев А. В., Холкина А. С., Першин П. С. Электрохимия расплавленных солей. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014.
10. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970.
11. Укше Е.А. Строение расплавленных солей. М.: Мир, 1966.
12. Смирнов М.В., Степанов В.П. Поверхностная активность компонентов ионных расплавов. Сб. Физическая химия. Современные проблемы. М.: Химия, 1985.
13. Катышев С.Ф., Артемов В.В., Десятник В.Н. Плотность и поверхностное натяжение расплавов фторида циркония с фторидами щелочных металлов // Расплавы. 1988. **2**. № 6. С. 102–104.
14. Дариенко С.Е., Катышев С.Ф., Червинский Ю.Ф. Плотность расплавов систем KF--KCl , KF--ZrF_4 , KF--HfF_4 , KCl--ZrF_4 , KCl--HfF_4 // Расплавы. 1990. **4**. № 1. С. 103–106.
15. Хохряков А.А., Самойлова М.А., Рябов В.В., Ведмидь Л.Б. Эффективная вязкость и температура стеклования расплавов $\text{Cs}_2\text{O--B}_2\text{O}_3$ // Расплавы. 2023. № 6. С. 614–623.
16. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // J. of Molecular Liquids. 2014. **200**. P. 120–121.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Na_2SO_4 - CaSO_4 MELTS

I. N. Tanutrov*, M. N. Sviridova

*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia***E-mail: itanutrov@bk.ru*

The aim of the work was to study the properties of melts of the Na_2SO_4 - CaSO_4 system, which are best suited for practical application in metallurgy, for example, for improving the operation of industrial furnaces. In addition, information on the properties of this system is of interest for applied chemistry of molten salts, for example, for cleaning gases, metal and ceramic surfaces of structural elements. The properties of melts of binary sulfate systems, necessary for selecting application parameters, have not been studied sufficiently. The most important for practice are density, surface tension and dynamic viscosity. The work uses modern experimental research methods: maximum pressure in an argon bubble blown into the melt through a capillary to determine the density and surface tension, and the vibration method – for dynamic viscosity. The temperature and concentration ranges of measurements were 1050–1200°C and 0–60 mol. %. For the entire studied range of melt compositions, linear dependences of density and surface tension on temperature were obtained. Dynamic viscosity obeys an exponential dependence. As a result of statistical processing of the experimental data, general equations of polytherms of density, surface tension and viscosity were derived. Analysis of the experimental results showed that the values of density, surface tension and viscosity have deviations from additivity, which reflects a change in the structure of sodium sulfate – calcium sulfate melts with an increase in the concentration of CaSO_4 . Comparison of the obtained experimental data with those already known for binary carbonate melts indicated changes in the structure of the melts, in particular, the formation in the volume, in addition to the Na^+ and Ca^{2+} cations and the SO_4^{2-} anion, of complex anions $[\text{NaSO}_4]^-$ predominantly on the surface and $[\text{Ca}(\text{SO}_4)]^n$ predominantly in the volume.

Keywords: sodium sulfate, calcium sulfate, melt, composition, temperature, density, surface tension, dynamic viscosity

REFERENCES

1. Janz G.J., Allen C.B., Bansal N.P., Murphy R.M., Tomkins R. P. T. Physical properties data compilations relevant to energy storage. II. Molten salts: data on single and multi-component salt systems. NSRDS-NBS 61, Part II. Molten salts data center, Cogswell Laboratory Rensselaer Polytechnic Institute Troy, New York, 1979.
2. Janz G. Molten salts data as reference standards for density, surface tension, viscosity, and electrical conductance // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1980. **9**. № 4. P. 791–830.
3. Krupnov L.V., Staryh R.V., Petrov A.F. Mekhanizm formirovaniya tugoplavkoj nastyli v pechah vzveshennoj plavki Nadezhinskogo metallurgicheskogo zavoda [Mechanism of formation of refractory calcification in flash smelting furnaces of Nadezhda metallurgical plant] // Cvetnye metally. 2013. № 2. P. 46–51. [In Russian].
4. Serebryanyj Ya.L. Elektroplavka medno-nikelevykh rud i koncentratov [Electric Smelting of Copper-Nickel Ores and Concentrates], 2nd ed. M.: Metallurgiya, 1974. [In Russian].
5. Kaunov A.V., Timofeeva A.S. Issledovanie prichin i sposobov umen'sheniya obrazovaniya nashtylej v shahtnoj pechi metallizacii [Study of causes and methods for reducing calcification for-

- mation in a shaft metallization furnace] // Uspekhi sovremennogo estestvoznaniya. 2011. № 3. P. 64–65. [In Russian].
6. Fizicheskaya enciklopediya [Physical Encyclopedia]. M.: Bol'shaya rossijskaya enciklopediya, 1998. Vol. 5. [In Russian].
 7. Encyclopedia of Chemical Processing and Design: 69 Supplement. Chemical substances, components, reactions, process design. Molten sulfate mixture. New York, 2002.
 8. Freyer D., Voigt W., Kohnke K. The phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4$ // Eur. J. Solid State Inorg. Chem. 1998. **35**. P. 595–606.
 9. Zajkov Yu.P., Kovrov V.A., Kataev A.A., Suzdal'cev A.V., Holkina A.S., Pershin P.S. Elektrokhimiya rasplavlennykh soley [Electrochemistry of molten salts]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta, 2014. [In Russian].
 10. Solov'ev A.N., Kaplun A.B. Vibracionnyj metod izmereniya vyazkosti zhidkostej [Vibration method for measuring liquid viscosity]. Novosibirsk: Nauka, 1970. [In Russian].
 11. Ukshe E.A. Stroenie rasplavlennykh soley [Structure of molten salts]. M.: Mir, 1966. [In Russian].
 12. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Poverhnostnaya aktivnost' komponentov ionnykh rasplavov Sb. Fizicheskaya himiya. Sovremennye problem [Surface Activity of components of ionic melts. Collection of physical chemistry. modern problems]. M.: Himiya, 1985. [In Russian].
 13. Katyshev S.F., Artemov V.V., Desyatnik V.N. Plotnost' i poverhnostnoe natyazhenie rasplavov florida cirkoniya s floridami shchelochnykh metallov [Density and surface tension of zirconium fluoride melts with alkali metal fluorides] // Rasplavy. 1988. **2**. № 6. P. 102–104. [In Russian].
 14. Darienko S.E., Katyshev S.F., Chervinskij Yu.F. Plotnost' rasplavov sistem KF-KCl , KF-ZrF_4 , KF-HfF_4 , KCl-ZrF_4 , KCl-HfF_4 [Density of melts of the KF-KCl , KF-ZrF_4 , KF-HfF_4 , KCl-ZrF_4 , KCl-HfF_4 systems] // Rasplavy. 1990. **4**. № 1. P. 103–106. [In Russian].
 15. Hohryakov A.A., Samojlova M.A., Ryabov V.V., Vedmid' L.B. Effektivnaya vyazkost' i temperatura steklovaniya rasplavov $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ [Effective viscosity and glass transition temperature of $\text{Cs}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ melts] // Rasplavy. 2023. № 6. C. 614–623. [In Russian].
 16. Aqra F. Surface tension of molten metal halide salts // J. of Molecular Liquids. 2014. **200**. P. 120–121.

УДК 536:669.168

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ
ПЕРВИЧНОГО АЛЮМИНИЯ ОТ ПРИМЕСЕЙ ВАНАДИЯ**

© 2024 А. Б. Куандыков^{а, *}, П. О. Быков^а, В. А. Чайкин^б, М. М. Суюндиқов^а,
А. К. Жунусов^а, В. А. Салина^{с, d}, Н. К. Кулумбаев^а

^аТорайгыров Университет, г. Павлодар, Казахстан

^бСмоленское областное отделение Российской ассоциации литейщиков,
г. Сафоново, Россия

^сИнститут металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

^dУральский государственный горный университет, г. Екатеринбург, Россия

*E-mail: azeka200892@mail.ru

Поступила в редакцию 12.08.2024

После доработки 25.08.2024

Принята к публикации 30.08.2024

В данной статье рассмотрено взаимодействие химических элементов в трехкомпонентной системе Al-V-V. Ванадий снижает электропроводность в первичном алюминии, что требует его снижения при электролизе алюминия до значений менее 0.02%. С целью снижения концентрации примесей ванадия были проведены термодинамические расчеты реакций разделения металлической фазы алюминия и примесей интерметаллидов ванадия за счет использования борсодержащего флюса. Расчет термодинамических параметров проводился в HSC Chemistry 9.0. для соединений AlB_2 и VB_2 , химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ в пределах рабочих температур электролиза и литья первичного алюминия 650–950°C и условий погружения борсодержащего флюса в расплав на глубину ковша 0.5, 1.0, 1.5 и 2 м, т.е. в пределах давлений 102.39–148.99 кПа. Термодинамический анализ показал, что значения энергии Гиббса (ΔG_T) во всем диапазоне рабочих температур процесса электролиза и литья первичного алюминия для VB_2 значительно ниже, чем AlB_2 , следовательно, они будут образовываться преимущественно в данном температурном диапазоне. Порядок стабильности также предполагает, что ванадий может быть легко удален из расплавов алюминия путем добавления бора. Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможном протекании химических реакций очистки первичного алюминия от примесей ванадия за счет добавок бора.

Ключевые слова: алюминий, ванадий, термодинамическое моделирование, флюс, борная кислота, рафинирование

DOI: 10.31857/S0235010624050071

ВВЕДЕНИЕ

При производстве анодов для электролизных ванн в условиях АО «Казахстанский электролизный завод» (АО «КЭЗ») частично вовлекается в производство металлургический кокс ТОО «УПНК-ПВ» (г. Павлодар, Республика Казахстан). Кокс местного производства содержит повышенное содержание ванадия и других

примесей, что в свою очередь ограничивает его использование при производстве первичного алюминия.

Как известно [1–15], ванадий снижает электропроводность в первичном алюминии, что требует его снижения до значений менее 0.02%.

Литературный обзор показал, что существуют способы рафинирования первичного алюминия от примесей ванадия соединениями бора, которые не получили широкого промышленного применения [1–15].

Из работ [13–15] известно, что протекание химических реакций в системе Al-V-B имеет сложный характер. Термодинамически устойчивым при рабочих температурах процесса электролиза и разливки алюминия 950–650°C является соединение VB_2 . Кинетика химических реакций с образованием соединений подобных VB_2 при рафинировании лигатурами на основе Al-V характеризуется низкой скоростью по причине образования нерастворимого кольца продуктов реакции, состоящего из диборида ванадия (VB_2).

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА Al-V-B

Диаграмма состояния Al – V [10] представлена на рис. 1. Интерметаллические фазы Al-V в целом структурно хорошо охарактеризованы. Как видно из рис. 1 на стороне, богатой Al, имеется каскад перитектических реакций.

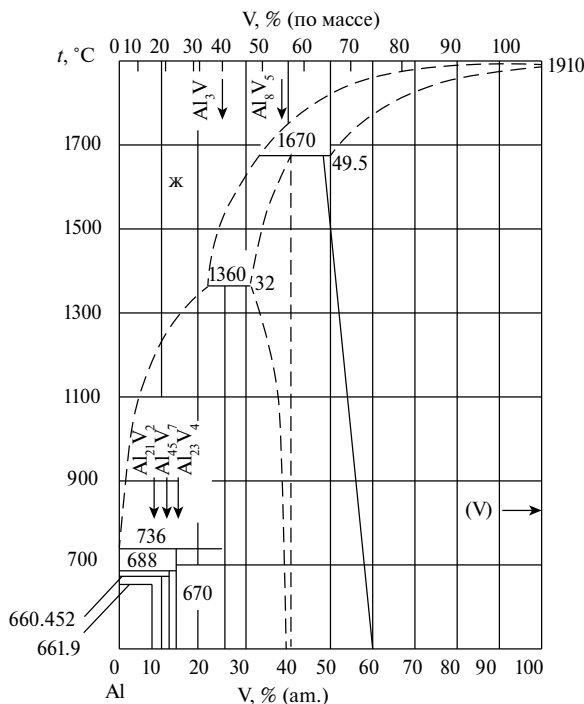


Рис. 1. Диаграмма состояния Al – V [10].

Фазами равновесия согласно [10] являются:

1) твердые растворы с ГЦК (Al) и ОЦК (V), первые с очень узким диапазоном гомогенности (от 0 до 0.3 ат.% V), последние с широким диапазоном (от 50 до 100 ат.% V);

2) богатые Al соединения, включая сложный кубический интерметаллид Al_{21}V_2 (в литературе также иногда обозначаемый как Al_{11}V или A_{10}V), моноклинный Al_{45}V_7 (также обозначаемый Al_7V) и гексагональный Al_{23}V_4 (также обозначаемый Al_6V) и Al_3V со структурой D022; 1;

3) Al_8V_5 с кубической структурой, которая, как считается, имеет некоторый диапазон гомогенности при высокой температуре. На основании данных параметров решетки растворимость V в (Al) при 620°C составляет около 0.2 ат.%. Взяли за основу максимум парамагнитной восприимчивости, чтобы оценить, что максимальная растворимость V в (Al) составляет 0.3 ат.%.

Практическое значение для исследования имеет участок диаграммы Al-V в пределах содержания ванадия от 0 до 0.3% (рис. 2) [10]. Данный диапазон был выбран в виду предельных содержаний ванадия при выпуске жидкого алюминия из электролизеров в АО «КЭЗ».

В системе, изображенной на рис. 2 [10], образуются следующие соединения при перитектических реакциях и при соответствующих температурах: Al_{21}V_2 при 670°C, Al_{45}V_7 при 688°C, Al_{23}V_4 при 736°C, Al_3V при 1360°C, и Al_9V_5 при 1670°C. Также отмечается, что при температуре 661,9°C происходит перитектическая реакция:



Растворимость V в Al при различных температурах составляет [10]:

– 0.91% при 735°C;

– 0.2% при 660°C;

– 0.11% при 500°C.

Растворимость Al в V при различных температурах составляет [10]:

– 50.5% при 1670°C;

– 53,5% при 980°C;

– 44% при 900°C.

Кроме того, растворимость Al в V при температуре 1000°C равна 45%.

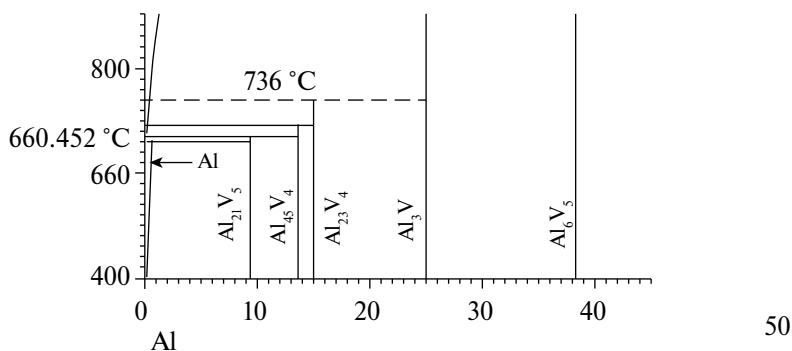


Рис. 2. Перитектические превращения ванадия (диапазон температур 400 – 1080 °C) [10].

Согласно представленным данным, в промышленных условиях АО «КЭЗ» основным соединением Al и V является Al_3V с растворимостью ванадия до 0.2%.

Согласно исследованию [8], диффузия способствует процессу растворения V в расплаве Al. Кинетика данного процесса значительно ниже, чем у металлов из группы железа. Работы [18, 10], содержат данные о константе кинетики растворения интерметаллидов V при температуре 750°C в зависимости от ω , именно 6.61–36.8 (рад/с.а), применялся метод вращающегося диска:

$$K_p = (5.2 + 0.1) \cdot 10^{-5} \cdot \omega^{0.54} \quad (2)$$

В соответствии с [8] скорость растворения при значении температуры 900°C составит $K_p \cdot 10^{-4} = 0.65 \text{ г}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, учитывая концентрацию ванадия в расплаве алюминия после растворения 0.4V.

Также исходя из работ [8–10], можно сделать вывод о зависимости следующих уравнений при температурном диапазоне эквивалентном 700–950°C:

$$D = (2.184) \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-45.64/RT) \quad (3)$$

$$D = 0.44 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-7.7/RT) \quad (4)$$

В работе [16] представлена диаграмма состояния двухкомпонентной системы Al-B (рис. 3), из представленных данных можно заключить о наличии образования наиболее стабильных соединений: AlB_2 и AlB_{12} .

В температурном диапазоне 927–1400°C происходит фазовый переход в результате перитектической реакции из AlB_2 в AlB_{12} . Соединение AlB_2 образуется при крайне низком содержании бора в системе.

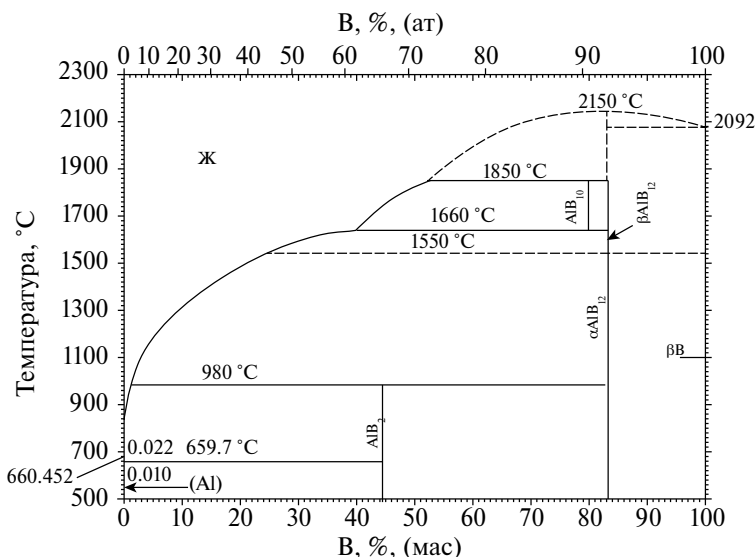


Рис. 3. Диаграмма состояния Al – B [16].

Исходя из представленных данных, можно сделать вывод, что в промышленных условиях АО «КЭЗ» основным соединением является AlB_2 .

В работе [17] описано взаимодействие V с B. Согласно рис. 4 в системе V – B образуется шесть различных боридов ванадия: V_3B_2 , VB, V_5B_6 , V_3B_4 , V_2B_4 , VB_2 .

Важно отметить, что бориды ванадия имеют очень высокую температуру плавления, которая значительно превышает температуры, используемые в процессе электролиза алюминия и последующей обработке расплавов.

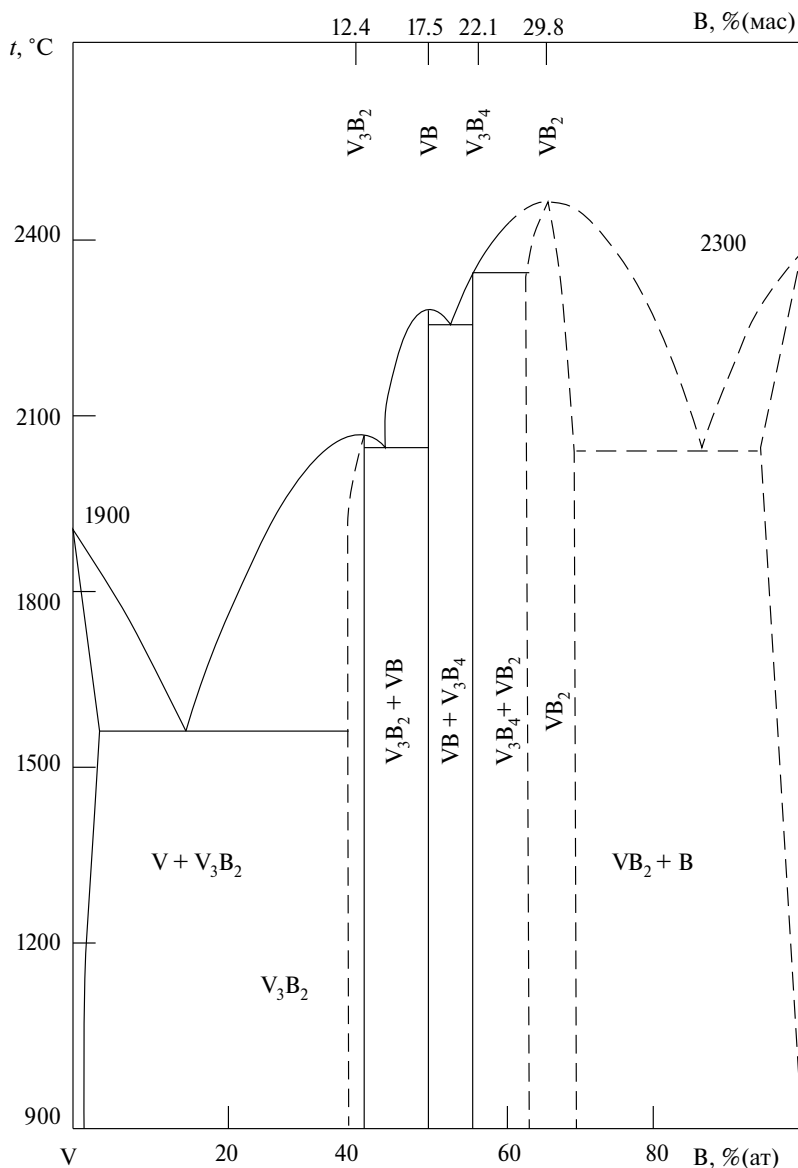


Рис. 4. Диаграмма состояния V – B [17].

Из работ [1–17] известно, что протекание химических реакций в системе Al-V-B имеет сложный характер. Термодинамически устойчивыми при рабочих температурах процесса электролиза и разливки алюминия 950–650°C является соединение VB_2 .

Авторами работ [13–15] установлено, что кинетика химических реакций с образованием соединений VB_2 при рафинировании лигатурами на основе Al-B характеризуется низкой скоростью по причине образования нерастворимого кольца продуктов реакции, состоящего из диборида ванадия (VB_2). Толщина данного кольца увеличивается с 1 до 20 мкм по мере увеличения выдержки расплава до 720 минут.

Дополнительные EDX-исследования авторов работ [13–15] позволили установить, что в частицах боридного кольца присутствуют V, B и Al что указывает на образование твердого раствора или смешанных боридов (AlB_2 , VB_2). Из анализа EDX не удалось окончательно установить, образовывали ли боридные оболочки какой-либо твердый раствор или представляли собой физические кластеры с Al, AlB_2 и AlB_{12} в алюминиевой матрице [1–16].

Существуют различные мнения относительно твердого раствора и стабильности смешанных боридов. В отдельных работах [1–16] указывается, что V-бориды (VB , VB_2) являются чистыми боридами, которые обладают ограниченной растворимостью в других элементах, таких как Al и Al-бориды.

Также ранее в литературном обзоре уже отмечалось, что авторами работ [1–17] был проведен точечный анализ черной фазы внутри V-боридов также с использованием EDX для определения ее химического состава. Анализ EDX выявил, что черная фаза представляет собой частицы Al-B (AlB_{12}), как показано на рисунках выше. Черная фаза показала частично растворенные частицы AlB_{12} внутри оболочки из V-борида в алюминиевой матрице. Частицы AlB_{12} были добавлены в расплавленный алюминий в качестве источника бора для образования боридов ванадия.

На основании теоретических исследований можно заключить, что основной стабильной фазой в расплаве алюминия с ванадием при добавлении бора будет являться VB_2 .

Таким образом, при рафинировании расплава алюминия-сырца борной кислотой, для производственных условий АО «КЭЗ» с температурой в пределах 650–950°C и давлением в пределах 102.39 кПа борная кислота (H_3BO_3) претерпевает превращение в оксид бора (B_2O_3), который в свою очередь взаимодействует с расплавом алюминия и далее с соединениями ванадия по следующим формулам:



В работе был проведен термодинамический анализ процесса обработки первичного алюминия борной кислотой по методике, изложенной в работе [18]. Для расчетов использовалось программное обеспечение HSC Chemistry 9.0 компании Outokumpu Technology [19].

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет термодинамических параметров проводился для соединений AlB_2 и VB_2 . В табл. 1 и рис. 5 приведены расчетные значения $C_{p,T}$, ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T .

Таблица 1. Расчетные значения $C_{p,T}$, ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T для соединений AlB_2 и VB_2

Соединение	Параметр	Диапазон расчетных температур, °C (при давлении 102.39 кПа)						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
AlB_2	$C_{p,T}$	75.764	77.363	78.938	80.494	82.033	83.560	85.075
	ΔH_T	23.587	27.416	31.323	35.309	39.372	43.512	47.728
	S_T	103.132	107.171	111.086	114.889	118.590	122.196	125.715
	ΔG_T	-71.619	-76.877	-82.334	-87.984	-93.821	-99.841	-106.039
VB_2	$C_{p,T}$	79.019	80.232	81.361	82.409	83.381	84.277	85.524
	ΔH_T	-161.700	-157.719	-153.678	-149.584	-145.439	-141.247	-137.004
	S_T	102.968	107.168	111.216	115.123	118.898	122.549	126.090
	ΔG_T	-256.755	-262.009	-267.469	-273.128	-278.979	-285.016	-291.232

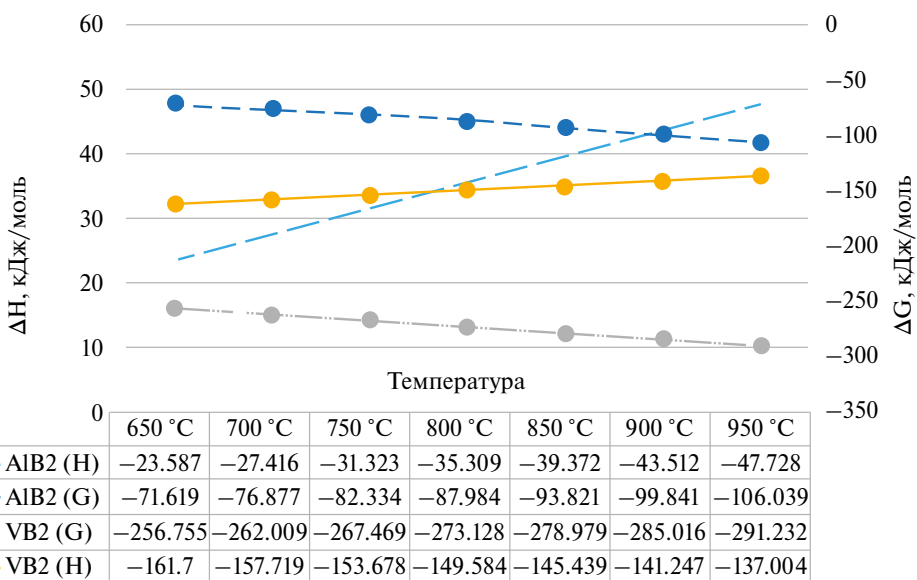


Рис. 5. Зависимость изменения энергии Гиббса и энтальпии от температуры для VB_2 и AlB_2 .

При температурах 650–950°C и атмосферном давлении изменение энергии Гиббса для соединений VB_2 составляет –256.755 и –291.232 кДж/моль, и AlB_2 составляет –71.619 и –106.039 кДж/моль соответственно. Изменение энтальпии является величиной отрицательной для реакций диборида ванадия соответственно образование данного соединения носит экзотермический характер, образование диборида алюминия напротив носит эндотермический характер по причине положительной энтальпии.

Также в работе был проведен расчет термодинамических параметров химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$. В табл. 2 и рис. 6 приведены расчетные значения ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T , $\log K_p$.

Анализ термодинамических параметров подтверждает, что при атмосферном давлении и температурах от 650 до 950°C реакция $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ протекает с образованием диборида ванадия (VB_2) изменение энергии Гиббса составляет –184.354 и –188.676 кДж/моль соответственно. Увеличение энергии Гиббса с ростом темпе-

Таблица 2. Расчетные значения ΔG_T , ΔH_T , ΔS_T , $\log K_p$ для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$

Реакция	Параметр	Диапазон расчетных температур, °C (при давлении 102.39 кПа)						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
$AlB_2 + V = VB_2 + Al$	ΔH_T	–163.214	–173.692	–173.476	–173.302	–173.176	–173.102	–173.076
	S_T	22.900	11.668	11.885	12.051	12.166	12.232	12.253
	ΔG_T	–184.354	–185.047	–185.637	–186.235	–186.841	–187.451	–188.063
	$\log K_p$	10.432	9.933	9.478	9.066	8.690	8.347	8.032

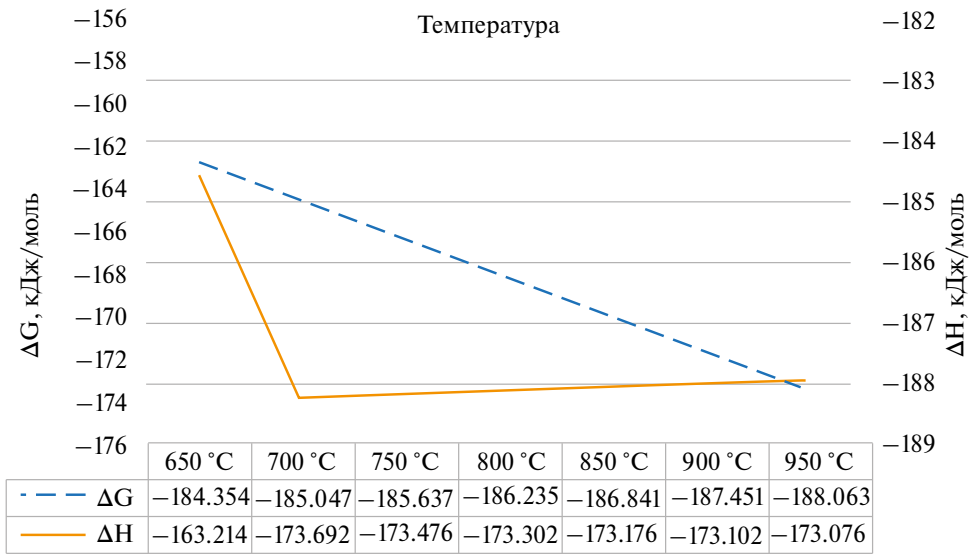


Рис. 6. Зависимость изменения энергии Гиббса и энтальпии от температуры для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

ратуры свидетельствует о повышении устойчивого характера протекания химических реакций. Изменение энтальпии в целом является величиной отрицательной соответственно образование данных соединений носит экзотермический характер. Можно сделать вывод о термодинамически выгодном характере протекания химической реакции.

Далее в работе был проведен термодинамический анализ для условий погружения флюса в расплав на глубину 0.5; 1; 1.5; 2 м.

В табл. 3 и рис. 7 приведены расчетные значения энергии Гиббса для соединений VB_2 и AlB_2 .

При температуре 650°C и давлениях 102.39 кПа (на поверхности расплава) и 148.99 кПа (при вводе флюса на глубину 2 м) изменение энергии Гиббса для образования соединения VB_2 составляет -256.755 и -1455.3 кДж/моль соответственно. Для соединения AlB_2 при таких условиях изменение энергии Гиббса равно -71.619 и -936.06 кДж/моль. для начальной температуры, и -291.232 и -1511.17 кДж/моль для температуры 950°C , соответственно для VB_2 . Для соединения AlB_2 изменение энергии Гиббса составляет -106.039 и -973.54 кДж/моль.

Далее в работе были проведены аналогичные термодинамические расчеты по изменению изобарно-изотермического потенциала системы для химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

В табл. 4 и рис. 8 приведены расчетные значения энергии Гиббса для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

При температуре 650°C (рис. 9 и 10) для давлений 102.39 кПа (на поверхности расплава) и 148.99 кПа (на глубине погружения флюса 2 м) изменение энергии Гиббса для химической реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ составляет -184.35 и -1080.03 кДж/моль соответственно. Для температуры 950°C эти значения составляют -188.06 и -1173.54 кДж/моль.

Таблица 3. Значения энергии Гиббса для соединений AlB_2 и VB_2 на глубине 0.5; 1; 1.5; 2 м

Соединение	Глубина погружения флюса в расплав, м	Диапазон расчетных температур, $^\circ\text{C}$						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
AlB_2	0.5	-197.56	-202.81	-208.27	-213.92	-219.76	-225.78	-231.98
	1.0	-443.73	-448.99	-454.42	-459.14	-465.45	-472.77	-479.51
	1.5	-688.84	-694.05	-700.67	-706.41	-714.63	-720.70	-727.58
	2.0	-936.06	-941.27	-947.71	-953.11	-960.61	-966.71	-973.54
VB_2	0.5	-307.17	-312.42	-317.88	-323.54	-329.39	-335.43	-341.64
	1.0	-689.91	-694.82	-700.28	-706.13	-713.28	-719.41	-726.74
	1.5	-1070.94	-1076.01	-1083.34	-1091.45	-1100.63	-1107.26	-1118.38
	2.0	-1455.38	-1461.57	-1468.48	-1475.58	-1485.12	-1491.89	-1511.17

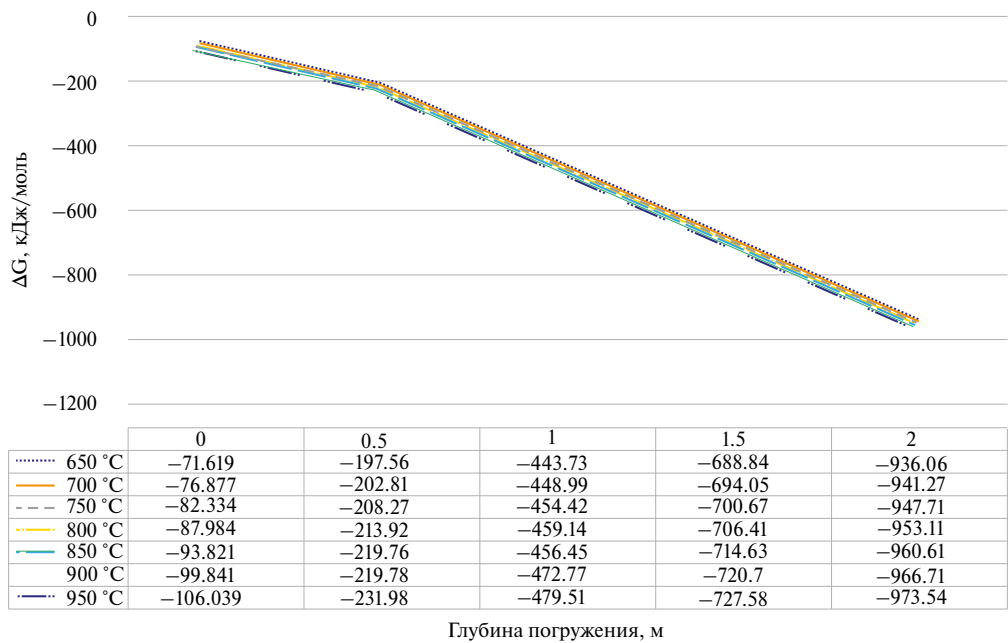


Рис. 7. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и глубины погружения флюса на основе бора в расплав алюминия для соединений VB_2 и AlB_2 .

Таблица 4. Значения энергии Гиббса для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ на глубине 0.5; 1; 1,5; 2 м

Реакция	Глубина погружения флюса в расплав, м	Диапазон расчетных температур, °C						
		650°C	700°C	750°C	800°C	850°C	900°C	950°C
$AlB_2 + V = VB_2 + Al$	0	-184.35	-185.05	-185.64	-186.24	-186.84	-187.45	-188.06
	0.5	-276.08	-278.13	-279.25	-279.90	-280.55	-281.12	-282.55
	1.0	-511.98	-515.85	-520.12	-526.85	-533.35	-540.22	-545.23
	1.5	-794.79	-799.56	-810.45	-830.61	-850.46	-856.12	-860.46
	2.0	-1080.03	-1100.24	-1122.12	-1135.16	-1145.25	-1148.22	-1173.54

Это важное наблюдение показывает, что при увеличении давления при постоянной температуре значение разницы изменений изобарно-изотермического потенциала уменьшается, особенно заметно при повышенных температурах. С другой стороны, при уменьшении температуры при постоянном давлении значение разно-

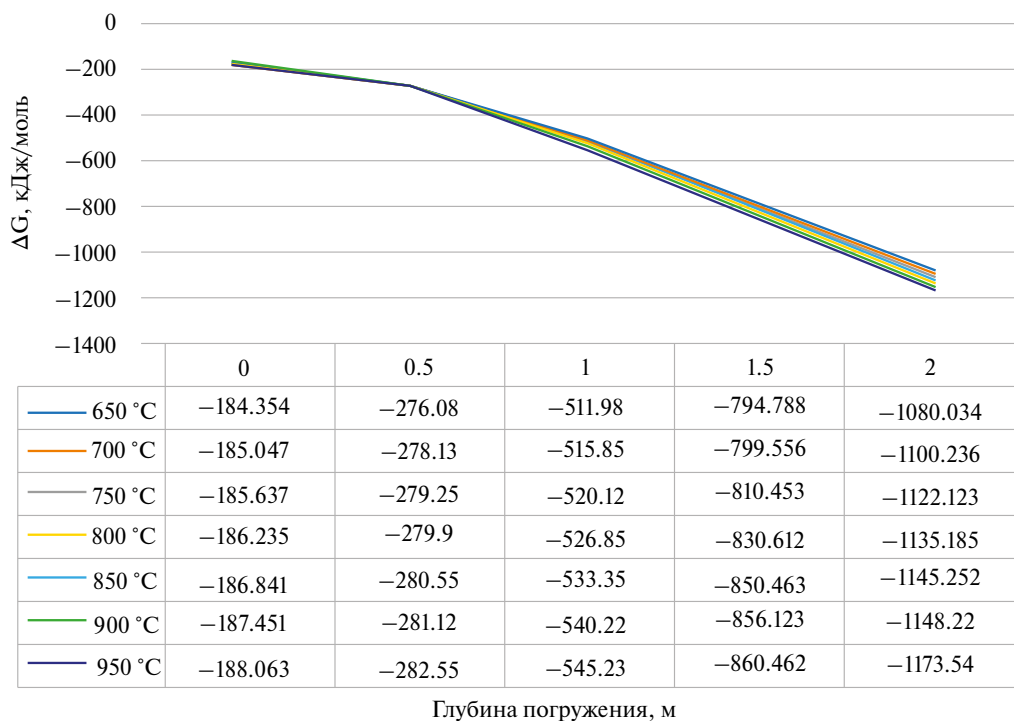


Рис. 8. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и глубины погружения флюса на основе бора в расплав алюминия для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

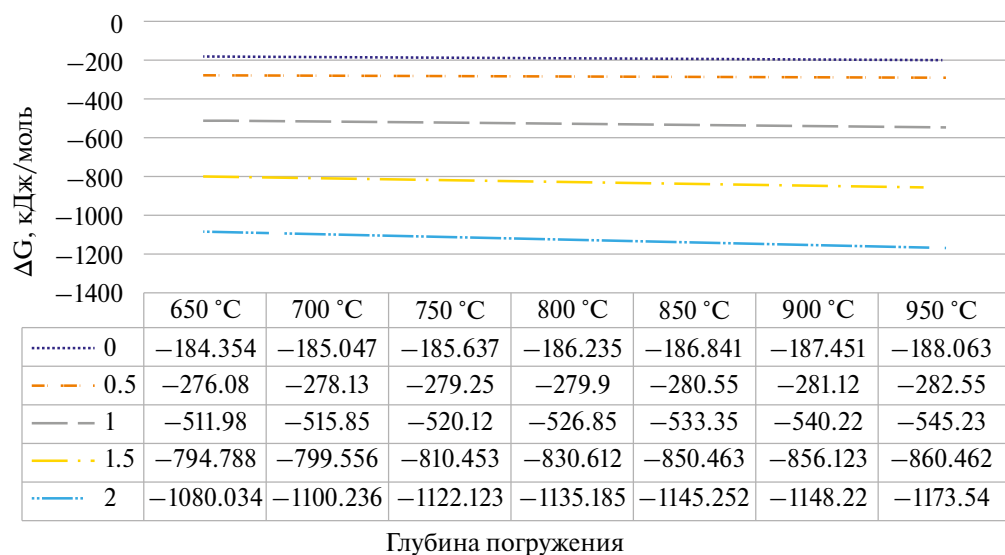


Рис. 9. Зависимость изменения энергии Гиббса от температуры и глубины погружения флюса на основе бора в расплав алюминия для реакции $AlB_2 + V = VB_2 + Al$.

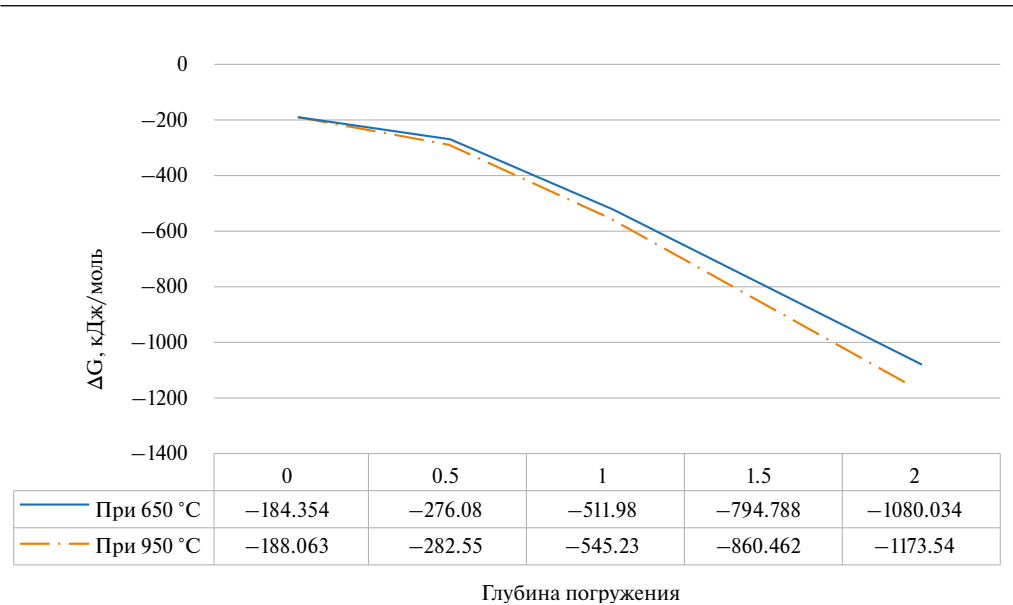


Рис. 10. Зависимость изменения энергии Гиббса от глубины погружения навески флюса на основе бора в расплав алюминия при температуре 650 °С и 950 °С (крайние точки диапазона рабочей температуры) для реакции $\text{AlB}_2 + \text{V} = \text{VB}_2 + \text{Al}$.

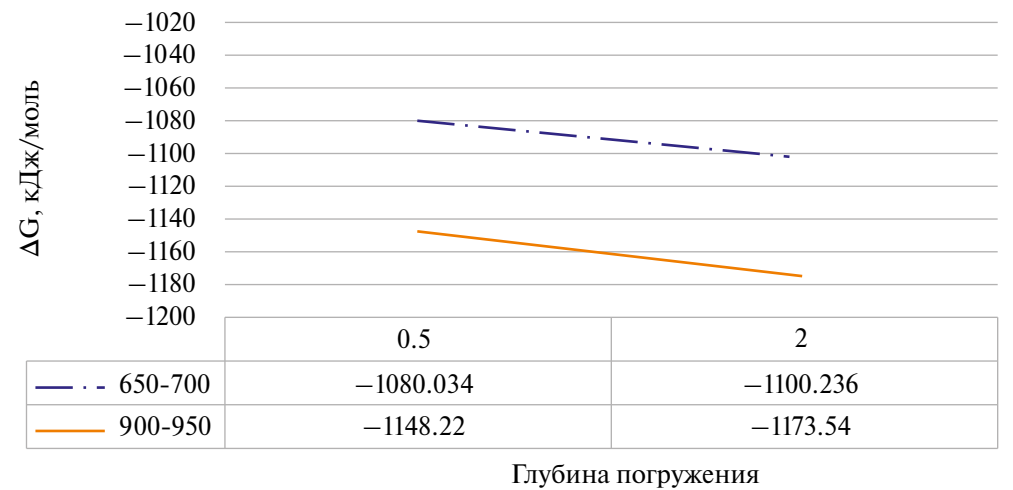


Рис. 11. Зависимость изменения энергии Гиббса реакции от глубины погружения навески.

сти изменений энергии Гиббса также снижается, и эта тенденция более заметна при увеличении давления в системе.

При температуре 650°С (рис. 9 и 10) для реакции $\text{AlB}_2 + \text{V} = \text{VB}_2 + \text{Al}$ разность изменений энергии Гиббса при повышении давления в системе с 102.39 кПа до 114.04 кПа составляет -91.726 кДж/моль, с 114.04 кПа до 125.69 кПа

–235.9 кДж/моль, с 125.69 кПа до 137.29 кПа –282.808 кДж/моль, а с 137.29 кПа до 148.99 кПа –285.246 кДж/моль. При температуре 950°C эти значения изменений энергии Гиббса составляют –94.487 кДж/моль, –262.68 кДж/моль, –315.232 кДж/моль и –313.078 кДж/моль соответственно.

Это наблюдение подчеркивает, что химические реакции взаимодействия первичного алюминия и примесей, в том числе ванадия с бором с образованием интерметаллидов, могут протекать в определенном направлении в рассмотренном диапазоне температур и давлений (рис. 11).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический анализ в HSC Chemistry 9.0. систем Al-V, Al-B, V-B в диапазоне температур 650–950°C и давлений с 102.39 кПа до 148.99 кПа показал, что значения энергии Гиббса (ΔGT) во всем диапазоне рабочих температур процесса электролиза и литья первичного алюминия для VB2 значительно ниже, чем AlB2, следовательно, они будут образовываться преимущественно в данном температурном диапазоне. Порядок стабильности также предполагает, что ванадий может быть легко удален из расплавов алюминия путем добавления бора.

Работа выполнена в рамках грантового финансирования Комитета науки Министерства науки и высшего образования РК в рамках конкурса «Жас Галым» по проекту ИРН AP19175493 «Разработка технологии рафинирования первичного алюминия фильтрами с активной поверхностью».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.И. Шпаков, В.С. Разумкин, В.Г. Кокоулин, Е.В. Низовцев, В.Г. Иванов, Л.П. Трифонов, В.М. Никитин. Способ очистки алюминия и его сплавов от примесей тяжелых металлов. Пат. RU 2084548 С1 РФ. № 94 94038553; заявл. 12.10.1994; опубл. 20.07.1997.
2. Горланов Е.С., Батраченко А.А., Смаилов Б.С.-А., Морозов А.Ю. Роль ванадия в расплавах алюминиевых электролизеров // *Металлург*. 2019. **62**. С. 1048–1052.
3. Горланов Е.С., Батраченко А.А., Смаилов Б.С.-А., Скворцов А.П. Испытания обожженных анодов с повышенным содержанием ванадия // *Металлург*. 2018. **62**. С. 62–69.
4. Горланов Е.С. Легирование катодов алюминиевых электролизеров методом низкотемпературного синтеза диборида титана. Дисс. на соис. уч. ст. д-р техн. наук. Санкт-Петербург: СПбГУ, 2020.
5. Ибрагимов А.Т., Пак Р.В. Электрометаллургия алюминия. Казахстанский электролизный завод. Павлодар: Дом печати, 2009.
6. Троицкий И.А., Железнов В.А. *Металлургия алюминия*. М.: *Металлургия*, 1984.
7. Банчила С.Н., Филиппов Л.П. Изучение электропроводности металлов // *Теплофизика высоких температур*. 1973. **11**. С. 668–671.
8. Фомин Н.Е., Ивлев В.И., Юдин В.А. Влияние примесей на электросопротивление меди и алюминия // *Вестник Мордовского университета*. 2014. **24**. С. 50–57.
9. Мирзоев Ф.М. Теплофизические свойства алюминия различной степени чистоты и сплавов системы А–Si. Дисс. на соис. уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Душанбе: Тадж. техн. ун-т им. академика М.С. Осими, 2019.

10. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник. Т. 1 / М.: Машиностроение, 1996.
11. ТУ на кокс ТОО «УПНК-ПВ» СТ-ТОО 131240008552-009-2015.
12. ТИ – КЭЗ–017–2009 «Производство мелкой чушки». Павлодар: АО «КЭЗ», 2009.
13. Khaliq A., Rhamdhani M.A., Brooks G.A., John F., Grandfield J.F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. I. Analysis of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 752–768.
14. Khaliq A., Brooks G., John F., Rhamdhani M.A. Removal of vanadium from molten aluminum. P. II. Kinetic analysis and mechanism of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2013. **45**. P. 769–783.
15. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G. A., Grandfield J. F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. III. Analysis of industrial boron treatment practice // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 784–794.
16. Червякова К. Ю. Исследование и разработка технологии получения слитков и листов боралюминия повышенной прочности : автореф. дисс. на соис. уч. ст. канд. техн. наук. М.: МИСиС, 2019.
17. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986.
18. Слетова Н.В., Чайкин В.А. Технология рафинирования и модифицирования алюминиевых сплавов с применением экологически чистых препаратов, обеспечивающих стабильные показатели качества отливок: монография. М.: МГОУ, 2013.
19. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database. Pori: Outokumpu research OY, 2002.

THERMODYNAMIC MODELING OF THE PROCESSES OF PURIFICATION OF PRIMARY ALUMINUM FROM VANADIUM IMPURITIES

**A. B. Kuandykov^a, P. O. Bykov^a, V. A. Chaikin^b, M. M. Suyundikov^a,
A. K. Zhunusov^a, V. A. Salina^{c, d}, N. K. Kulumbaev^a**

^a*Toraighyrov University, Pavlodar, Kazakhstan*

^b*Smolensk Regional Branch of the Russian Foundry Association, Safonovo, Russia*

^c*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

^d*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

*E-mail: azeka200892@mail.ru

This article discusses the interaction of chemical elements in the three-component Al-V-B system. Vanadium reduces electrical conductivity in primary aluminum, which requires its reduction during aluminum electrolysis to values less than 0.02%. In order to reduce the concentration of vanadium impurities, thermodynamic calculations were carried out for the reactions of separation of the metallic phase of aluminum and impurities of vanadium intermetallic compounds through the use of a boron-containing flux. The calculation of thermodynamic parameters was carried out in HSC Chemistry 9.0. for AlB_2 and VB_2 compounds, the chemical reaction $AlB_2 + V = VB_2 + Al$ within the operating temperatures of electrolysis and casting of primary aluminum of 650–950°C and the conditions of immersion of boron-containing flux into the melt to a ladle depth of 0.5, 1.0, 1.5 and 2 m, i.e. within the pressure range of 102.39–148.99 kPa. Thermodynamic analysis showed that the Gibbs energy (ΔG_p) values in the entire range of operating temperatures of the electrolysis and casting of primary aluminum for VB_2 are significantly lower than AlB_2 ,

therefore, they will be formed predominantly in this temperature range. The order of stability also suggests that vanadium can be easily removed from aluminum melts by adding boron. The results obtained allow us to conclude that chemical reactions of primary aluminum purification from vanadium impurities can occur due to boron additives.

Keywords: aluminum, vanadium, thermodynamic modeling, flux, boric acid, refining.

REFERENCES

1. V.I. Shpakov, V.S. Razumkin, V.G. Kokoulin, Ye.V. Nizovtsev, V.G. Ivanov, L.P. Trifonenkov, V.M. Nikitin. Sposob ochkistki alyuminiya i yego splavov ot primesey tyazhelykh metallov [Method for cleaning aluminum and its alloys from heavy metal impurities]. Patent. RU 2084548 C1 RF. No. 94 94038553; declared 12.10.1994; published 20.07.1997. [In Russian]
2. Gorlanov Ye.S., Batrachenko A.A., Smailov B.S.-A., Morozov A.YU. Rol' vanadiya v rasplavakh alyuminiyevykh elektrolizerov [The role of vanadium in melts of aluminum electrolyzers] // Metallurg. 2019. **62**. P. 1048–1052. [In Russian].
3. Gorlanov Ye.S., Batrachenko A.A., Smailov B.S.-A., Skvortsov A.P. Ispytaniya obozhzhennykh anodov s povyshennym soderzhaniyem vanadiya [Testing of baked anodes with increased vanadium content] // Metallurg. 2018. **62**. P. 62–69. [In Russian].
4. Gorlanov Ye.S. Legirovaniye katodov alyuminiyevykh elektrolizerov metodom nizkotemperaturnogo sinteza diborida titana [Alloying of aluminum electrolyzer cathodes by low-temperature synthesis of titanium diboride]. Dissertation for the degree of Doctor of Engineering Sciences. St. Petersburg: St. Petersburg State University, 2020. [In Russian].
5. Ibragimov A.T., Pak R.V. Elektrometallurgiya alyuminiya. Kazakhstanskiy elektroliznyy zavod [Electrometallurgy of aluminum. Kazakhstan Electrolysis Plant]. Pavlodar: Dom pechaty, 2009. [In Russian].
6. Troitskiy I.A., Zheleznov V.A. Metallurgiya alyuminiya [Metallurgy of aluminum]. M.: Metallurgiya, 1984. [In Russian].
7. Banchila S.N., Filippov L.P. Izucheniye elektroprovodnosti metallov [Study of electrical conductivity of metals] // Teplofizika vysokikh temperatur. 1973. **11**. P. 668–671. [In Russian].
8. Fomin N.Ye., Ivlev V.I., Yudin V.A. Vliyaniye primesey na elektrosoprotivleniye medi i alyuminiya [Effect of impurities on the electrical resistance of copper and aluminum] // Vestnik Mordovskogo universiteta. 2014. **24**. P. 50–57. [In Russian].
9. Mirzoyev F.M. Teplofizicheskiye svoystva alyuminiya razlichnoy stepeni chistoty i splavov sistemy A–Si [Thermophysical properties of aluminum of varying degrees of purity and alloys of the A–Si system]. Dissertation for the degree of Cand. Sci. (Phys. and Mathematics). Dushanbe: Taj. Tech. University named after Academician M.S. Osimi, 2019. [In Russian].
10. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem: spravochnik [State diagrams of double metal systems: reference book]. Vol. 3. M.: Mashinostroyeniye, 1996. [In Russian].
11. Specifications for coke LLP “UPNK-PV” ST-TOO 131240008552-009-2015. [In Russian].
12. TI – KEZ–017–2009 «Proizvodstvo melkoy chushki». Pavlodar: AO «KEZ», 2009. [In Russian].
13. Khaliq A., Rhamdhani M.A., Brooks G.A., John F., Grandfield J.F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. I. Analysis of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 752–768.
14. Khaliq A., Brooks G., John F., Rhamdhani M.A. Removal of vanadium from molten aluminum. P. II. Kinetic analysis and mechanism of VB_2 formation // Metallurgical and Materials Transactions B. 2013. **45**. 769–783.

15. Khaliq A., Rhamdhani M. A., Brooks G. A., Grandfield J. F. Removal of vanadium from molten aluminum. P. III. Analysis of industrial boron treatment practice // Metallurgical and Materials Transactions B. 2014. **45**. P. 784–794.
16. Chervyakova K. YU. Issledovaniye i razrabotka tekhnologii polucheniya slitkov i listov boralyuminiya povyshennoy prochnosti [Research and development of technology for producing ingots and sheets of high-strength boron-aluminum]. Abstract of a dissertation for the degree of candidate of technical sciences. M.: MISiS, 2019. [In Russian].
17. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. Borsoderzhashchiye stali i splavy [Boron-containing steels and alloys]. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
18. Sletova N.V., Chaykin V.A. Tekhnologiya rafinirovaniya i modifitsirovaniya alyuminiyevykh splavov s primeneniym ekologicheskikh chistykh preparatov, obespechivayushchikh stabil'nyye pokazateli kachestva otlivok [Technology of refining and modifying aluminum alloys using environmentally friendly pure preparations providing stable quality indicators of castings]: monograph. M.: MGOU, 2013. [In Russian].
19. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical reactions and Equilibrium software with extensive thermochemical database / A. Roine. — Pori: Outokumpu research OY, 2002.

УДК: 544.654; 546.831

ПОТЕНЦИОСТАТИЧЕСКИЙ ЭЛЕКТРОЛИЗ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

© 2024 А. А. Филатов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: Aleksander.F.A@yandex.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2024

После доработки 26.08.2024

Принята к публикации 01.09.2024

В настоящее время существенно возрастает спрос на сплавы и материалы на основе циркония, в связи с их высокой термической и коррозионной стойкостью в сочетании с механической прочностью. Существующие технологии получения циркония и его сплавов осложнены высокой температурой процесса, либо трудоемкостью и многостадийностью, что существенно повышает себестоимость целевого материала вплоть до потери рентабельности процесса. Более рентабельным представляется электрохимический синтез циркония и его сплавов в расплавах на основе фторидов, с использованием оксидов циркония в качестве основного металлсодержащего расходного компонента. В данной работе была проведена серия электролизных испытаний с целью осаждения сплава Al-Zr при потенциале 1.6 В, на графитовом и молибденовых катодах. Согласно ранее полученным результатам, при наличии ZrO_2 в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на катодной ветви вольтамперограмм появляются площадка и пик разряда электроактивных ионов при потенциалах –1.4 и –1.7 В, ZrI и $ZrII$, соответственно. Аналогичные отклики проявляются на вольфраме при потенциалах –1.3 и –1.6 В, соответственно, а в области потенциалов –1.9 В имеется четкий пик (Al) электровосстановления ионов алюминия. В результате потенциостатического электролиза было установлено, что графитовый анод расходовался, а на катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок. Часть катодного осадка была механически отделена от катода для анализа его химического и фазового состава. На основании результатов рентгенофазового анализа было установлено, что катодный осадок, состоит преимущественно из соединений Al_3Zr и алюминия с примесями молибдена, состава $Al_{12}Mo$, что согласуется с известными представлениями об образовании интерметаллидных соединений при взаимодействии алюминия с другими металлами. В аналогичных условиях был проведен электролиз расплава на графитовом катоде. На основании микрофотографии поперечного среза катода, было установлено, что в процессе электролиза на границе раздела фаз электрод-электролит, сформировался слой осадка, содержащего одновременно цирконий и алюминий.

Ключевые слова: цирконий, оксид, расплав, фториды, $KF-AlF_3$, электролиз, электрохимия

DOI: 10.31857/S0235010624050081

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существенно возрастает спрос на сплавы и материалы на основе циркония, в связи с их высокой термической и коррозионной стойкостью в сочетании с механической прочностью [1]. Существующие технологии получения циркония и его сплавов осложнены высокой температурой синтеза, либо трудоемкостью и многостадийностью, что существенно повышает себестоимость целевого материала вплоть до потери рентабельности процесса. Более перспективным, является синтез циркония и его сплавов в расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов, с добавками цирконий-содержащих соединений. Восстановление фторцирконатов натрия или калия, обладает высокой степенью извлечения, но не нашло широкого распространения в связи с высокой дефицитностью и стоимостью таких солей [2]. Более рентабельным представляется электрохимический синтез циркония и его сплавов в расплавах на основе фторидов, с использованием оксидов циркония в качестве основного металлсодержащего расходного компонента. Предлагаемый метод позволяет существенно снизить себестоимость целевого сплава за счет использования более дешевого и доступного сырья, а также обладает возможностью регулировки состава конечного продукта за счет варьирования параметров синтеза. Ранее в работах [3–5] было показано, что в процессе алюмотермического синтеза на жидкометаллическом алюминиевом катоде, повышению степени извлечения циркония будет способствовать электролиз расплава. Для осуществления подобных процессов на твердых катодах, требуется детальное изучение кинетики электровосстановления циркония в расплавленных средах, в связи с чем изучение процессов электроосаждения циркония и его соединений является актуальным.

В данной работе изучен процесс потенциостатического осаждения циркония в расплаве на основе $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$, на графитовом и молибденовом катодах.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Подготовка расплавов

С целью получения наиболее точных результатов физико-химических измерений, использовали реагенты, максимально очищенные от посторонних примесей и влаги по стандартизованным методикам [6]. Все расплавы готовили из следующих индивидуальных солей: $\text{KF}\cdot\text{HF}$ и AlF_3 марки «х.ч.», (производство ОАО «Вектон»). Фторид алюминия смешивали с NH_4F и нагревали до температуры 450°C , после чего смесь выдерживали при этой температуре в течение 4 часов до полного разложения NH_4F . При нагревании NH_4F разлагается с образованием аммиака и фтороводорода, который, в свою очередь, реагирует с оксидными примесями с образованием и фторидов соответствующих металлов. Состав полученной смеси корректировали до необходимого мольного соотношения $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3]$, добавляя KF , который получали путем термического разложения $\text{KF}\cdot\text{HF}$ с нагреванием соли в течение 12 часов до температуры 900°C (выше температуры плавления KF). Оксид ZrO_2 (марка «х.ч.», производства ОАО «Вектон») загружали в исследуемые расплавы непосредственно перед проведением измерений.

Элементный состав катодных продуктов определяли спектрально-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой и рентгенофазовым анализом с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония), соответственно.

Потенциостатический электролиз

Электролиз проводили в потенциостатическом режиме при потенциале -1.6 В, соответствующего катодному пику **ZrII** на вольтамперограммах. В случае электролиза расплава при потенциале -1.6 В, в качестве катода использовали молибденовую пластину (толщина 0.02 см, высотой 8 см и шириной 5 см), которую погружали в расплав на 7 см. Анодом служил графитовый цилиндр марки МПГ-8 (диаметр 1.5 см, высота 8 см), который погружали в расплав на аналогичную глубину (7 см). Токоподводы к обоим электродам были сделаны из нержавеющей стали. Площадь катода составляла 35 см^2 , учитывали только площадь той стороны пластины, которая обращена к аноду. Межэлектродное расстояние составляло 4 см. Температуру электролита периодически контролировали с помощью платина-платинородиевой термопары.

После плавления электролита и достижения рабочей температуры 800°C электроды погружали в расплав, вели электролиз расплава при потенциале молибденового катода -1.6 В относительно электрода сравнения. В качестве источника тока использовали потенциостат/гальваностат AutoLab 302N с ПО Nova 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). В ходе электролиза осуществляли дополнительную периодическую загрузку ZrO_2 в расплав. По окончании электролиза катод с осадком извлекали из расплава, а расплав сливали в графитовую изложницу.

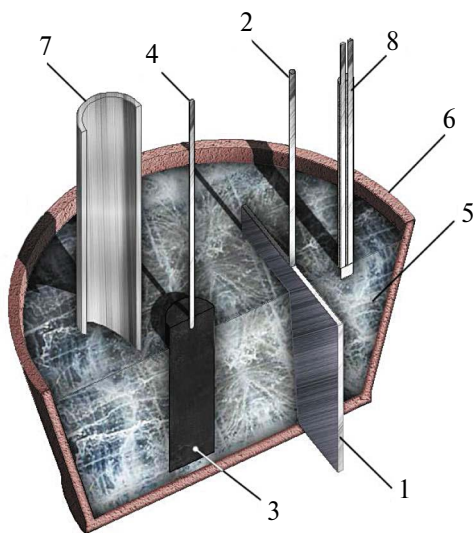


Рис. 1. Схема электролизера для электролизных испытаний: 1 — молибденовый катод; 2 — токоподвод к катоду; 3 — графитовый анод; 4 — токоподвод к аноду; 5 — расплав; 6 — алундовый тигель, 7 — кварцевая трубка; 8 — термопара.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущей серии исследований нами было изучено электрохимическое поведение ионов циркония на стеклогуглероде и вольфраме во фторидных расплавах. Согласно ранее полученным результатам (рис. 2) при наличии ZrO_2 в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3$ на катодной ветви вольтамперограмм появляются площадка и пик разряда электроактивных ионов при потенциалах -1.4 и -1.7 В, ZrI и $ZrII$, соответственно.

Аналогичные отклики проявляются на вольфраме при потенциалах -1.3 и -1.6 В, (рис. 3), а в области потенциалов -1.9 В имеется четкий пик (Al) электровосстановления ионов алюминия [7–10]. Для уточнения предположений о механизме исследуемого процесса в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ с мольным отношением $[KF]/[AlF_3] = 1.3$ при температуре $750^\circ C$ была проведена серия электролизных испытаний в алундовом реакторе с графитовыми цилиндрическими анодами (рис. 1).

На рисунке 4 приведены молибденовый катод и графитовый анод после окончания электролиза. Видно, что анод в ходе электролиза расходовался, а на катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок.

Часть катодного осадка была механически отделена от катода для анализа его химического и фазового состава. На рисунке 5 представлена дифрактограмма катодного осадка, состоящего преимущественно из соединений Al_3Zr и алюминия с примесями молибдена, $Al_{12}Mo$ и $KAlF_4$, что согласуется с известными представлениями об образовании интерметаллидных соединений при взаимодействии алюминия с другими металлами [11–15].

В аналогичных условиях был проведен электролиз расплава с использованием графитового катода при потенциале -1.6 В. На рисунке 6 приведена микрофотография

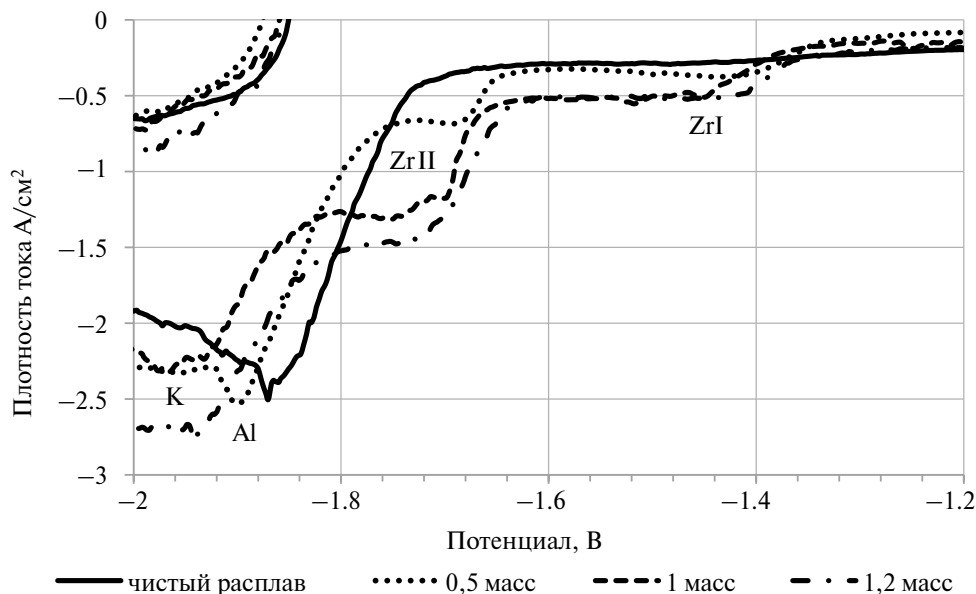


Рис. 2. Катодная область вольтамперограмм, полученных на стеклогуглероде в расплавах $KF-AlF_3-(0.5 \text{ мас. \%})Al_2O_3$ с разным содержанием ZrO_2 при температуре $750^\circ C$, и скорости развертки потенциала 0.3 В/с .

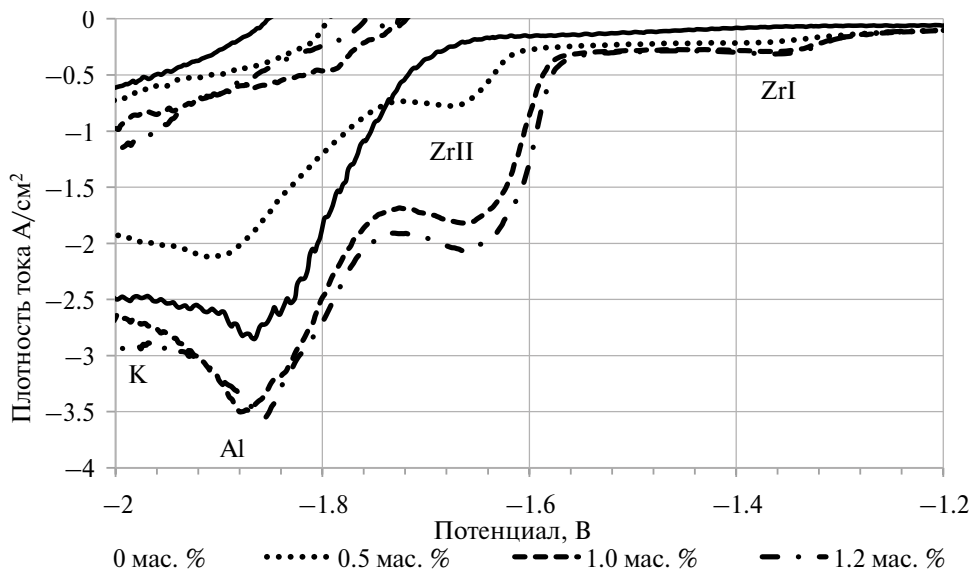


Рис. 3. Катодная область вольтамперограмм, полученных на вольфраме, в расплавах KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 , с разным содержанием ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 0.3 В/с .



Рис. 4. Молибденовый катод с осадком и графитовый анод после потенциостатического электролиза при потенциале катода 1.6 В .

поперечного среза катода, из которой видно, что в процессе электролиза на границе раздела фаз электрод-электролит, сформировался слой осадка, содержащего одновременно цирконий и алюминий.

На рисунке 7 приведена дифрактограмма катодного осадка с графитового катода, на которой, помимо компонентов расплава в полученном осадке присутствуют соединения Al_3Zr и AlZr_3 , свидетельствующие о совместном разряде ионов циркония и алюминия.

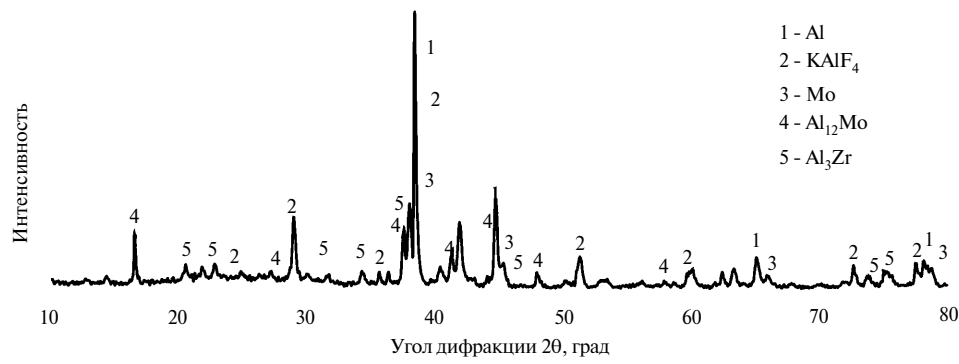


Рис. 5. Дифрактограмма катодного осадка с молибденового катода после электролиза расплава KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ при потенциале катода -1.6 В.

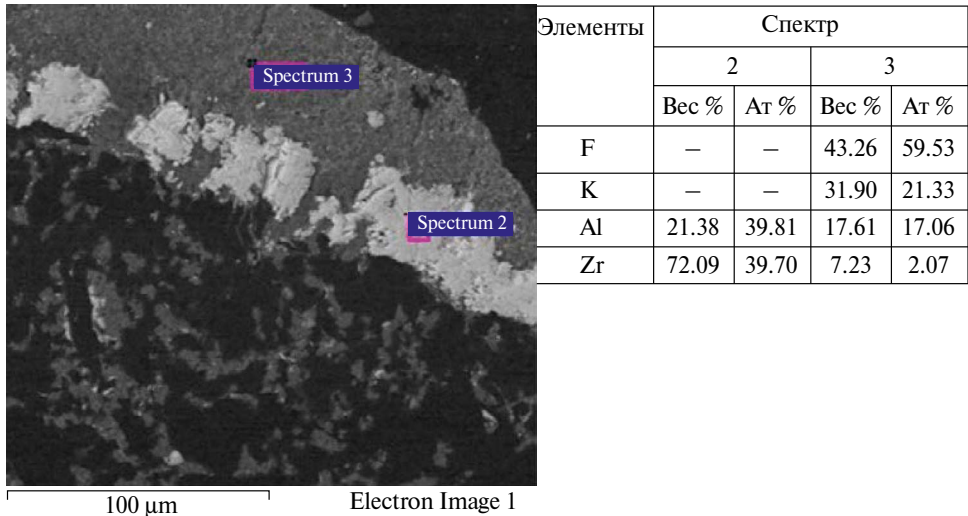


Рис. 6. Микрофотография поперечного среза графитового катода, после электролиза при потенциале -1.6 В.

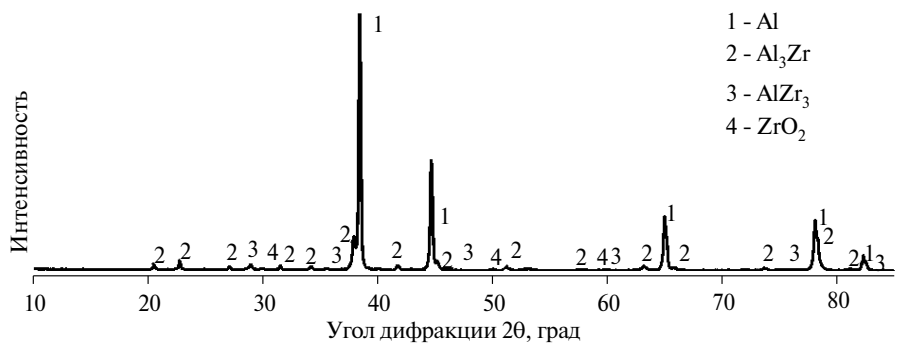


Рис. 7. Дифрактограмма катодного осадка на графитовом катоде после потенциостатического электролиза расплава KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ при потенциале катода 1.6 В.

Полученные результаты подтверждают предположения о природе процессов, происходящих при потенциалах, соответствующих перегибам $ZrII$ на вольтамперограммах при потенциалах — 1.6 В, при которых происходит совместный разряд ионов циркония и алюминия.

ВЫВОДЫ

В ходе электролизных испытаний на молибденовом катоде сформировался достаточно хорошо сцепленный осадок, содержащий алюминий с цирконием.

Согласно результатам рентгенофазового анализа, катодного осадок на молибдене, состоит преимущественно из соединений Al_3Zr и алюминия с примесями молибдена, $Al_{12}Mo$ и $KAlF_4$, что согласуется с известными представлениями об образовании интерметаллидных соединений при взаимодействии алюминия с другими металлами.

Согласно микрофотографиям в процессе электролиза на графитовом катоде границе раздела фаз сформировался слой осадка, содержащего одновременно цирконий и алюминий.

Полученные результаты подтверждают предположения о природе процессов, происходящих при потенциалах соответствующих перегибам $ZrII$ на вольтамперограммах при потенциалах — 1.6 В, при которых происходит совместный разряд ионов циркония и алюминия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А.А. Филатов, П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 27–31.
2. А.А. Филатов, О.Ю. Ткачева, П.С. Першин, А.С. Холкина, Ю.П. Зайков. Изучение электрохимических процессов в расплавленных солях. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та. 2020.
3. P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in $KF-AlF_3$ -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
4. Першин, П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве $KF-AlF_3$ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. 2016. № 5. С. 413–421.
5. A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Y. Zaikov. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $KF-NaF-AlF_3-ZrO_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
6. А.В. Суздальцев, А.А. Филатов, А.Ю. Николаев, А.А. Панкратов, Н.Г. Молчанова, Ю.П. Зайков. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // Расплавы. 2018. № 1. С. 5–13.
7. П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков, А.А. Филатов. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве $KF-AlF_3-Al_2O_3-ZrO_2$ // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. № 2.С. 110–116.
8. A.V. Suzdaltsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaikov. Extraction of Scandium and Zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 2. P. 133–138.

9. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Н.Г. Молчанова, А.А. Панкратов, Ю.П. Зайков, Т.Н. Останина. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al-Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. **55**. № 8. С. 109-115.
10. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, А.Ю. Николаев, Ю.П. Зайков. Кинетика электровыделения циркония и алюминия из расплавов $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$ // Расплавы. 2019. № 3. С. 287-304.
11. A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov. Review – Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review // Journal of the Electrochemical Society. 2020. **167**. № 10. P. 167.
12. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков. Сравнительный анализ современных способов производства лигатур Al-Zr // Цветные металлы. 2021. № 4. С. 78-86.
13. А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков. Модифицирующая способность лигатуры Al-Zr // Расплавы. 2021. № 3. С. 315-322.
14. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaikov. Modifying ability of an Al-Zr master alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2021. P. 1036-1039.
15. A.A. Filatov, A.V. Su-zdaltsev, Yu.P. Zaikov. Production of Al-Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. **52**. № 6. P. 4206-4214.

POTENTIOSTATIC ELECTROLYSIS OF FLUORIDE MELTS WITH ZIRCONIUM OXIDE ADDITIVES

A. A. Filatov

Institute of High Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia
**E-mail: Aleksander.FA@yandex.ru*

Currently, the demand for zirconium-based alloys and materials is growing significantly due to their high thermal and corrosion resistance combined with mechanical strength. Existing technologies for producing zirconium and its alloys are complicated by the high temperature of the process, or labor intensity and multi-stage nature, which significantly increases the cost of the target material up to the loss of profitability of the process. Electrochemical synthesis of zirconium and its alloys in fluoride-based melts, using zirconium oxides as the main metal-containing consumable component, seems more profitable. In this work, a series of electrolysis tests were carried out to deposit Al-Zr alloy at a potential of 1.6 V on graphite and molybdenum cathodes. According to the previously obtained results, in the presence of ZrO_2 in the $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melt, a plateau and a discharge peak of electroactive ions appear on the cathode branch of the voltammograms at potentials of -1.4 and -1.7 V, ZrI and ZrII, respectively. Similar responses appear on tungsten at potentials of -1.3 and -1.6 V, respectively, and in the potential region of -1.9 V there is a clear peak (Al) of electroreduction of aluminum ions. As a result of electrolysis, it was found that the graphite anode was consumed, and a fairly well-bonded deposit was formed on the cathode. Part of the cathode deposit was mechanically separated from the cathode for analysis of its chemical and phase composition. Based on the results of X-ray phase analysis, it was found that the cathode deposit mainly consists of Al_3Zr and aluminum compounds with molybdenum impurities, with the composition Al_{12}Mo , which is consistent with known ideas about the formation of intermetallic compounds during the interaction of aluminum with other metals. Electrolysis of the melt on the graphite cathode was carried out under similar conditions. Based on a microphotograph of the cathode cross section, it was found that during electrolysis, a layer of deposit containing both zirconium and aluminum was formed at the electrode-electrolyte phase boundary.

Keywords: zirconium, oxide, melt, fluorides, $\text{KF}-\text{AlF}_3$, electrolysis, electrochemistry.

REFERENCES

1. A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.Yu. Nikolayev, A.V. Suzdal'tsev. Polucheniye splavov i ligatur Al-Zr pri elektrolize rasplavov $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ [Production of Al-Zr alloys and ligatures by electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 27–31. [In Russian].
2. A.A. Filatov, O.Yu. Tkacheva, P.S. Pershin, A.S. Kholkina, Yu.P. Zaykov. Izucheniye elektrokhimicheskikh protsessov v rasplavlennykh solyakh [Study of electrochemical processes in molten salts]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta. 2020. [In Russian].
3. P.S. Pershin, A.A. Kataev, A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in KF-AlF_3 -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
4. P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov. Alyumotermicheskoye polucheniye splavov Al-Zr v rasplave KF-AlF_3 [Aluminothermic production of Al-Zr alloys in KF-AlF_3 melt] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 413–421. [In Russian].
5. A.A. Filatov, P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, A.Yu. Nikolaev, Y. Zaikov. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
6. A.V. Suzdal'tsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolayev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaykov. Izvlecheniye skandiya i tsirkoniya iz ikh oksidov pri elektrolize oksidno-floridnykh rasplavov [Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts] // Rasplavy. 2018. № 1. P. 5–13. [In Russian].
7. P.S. Pershin, A.Yu. Nikolayev, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov, A.A. Filatov. Katodnyye protsessy pri sinteze splavov Al-Zr v rasplave $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [Cathodic processes in the synthesis of Al-Zr alloys in the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ melt] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2017. **49**. № 2. P. 110–116. [In Russian].
8. A.V. Suzdaltsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, Yu.P. Zaikov. Extraction of Scandium and Zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian Metallurgy (Metally). 2018. № 2. P. 133–138.
9. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, N.G. Molchanova, A.A. Pankratov, Yu.P. Zaykov, T.N. Ostanina. Korroziyonnoye povedeniye splavov i ligatur Al-Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al-Zr alloys and ligatures in NaCl solution] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. 55. № 8. S. 109–115. [In Russian].
10. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, A. Yu. Nikolayev, Yu.P. Zaykov. Kinetika elektroydeleniya tsirkoniya i alyuminiya iz rasplavov $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ [Kinetics of electrolysis of zirconium and aluminum from $\text{KF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melts] // Rasplavy. 2019. № 3. P. 287–304. [In Russian].
11. A.V. Suzdaltsev, P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, Yu.P. Zaikov. Review – Synthesis of aluminum master alloys in oxide-fluoride melts: A review // Journal of the Electrochemical Society. 2020. **167**. № 10. P. 167.
12. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov. Sravnitel'nyy analiz sovremennykh sposobov proizvodstva ligatur Al-Zr [Comparative analysis of modern production method of Al-Zr ligature] // Tsvetnyye metally. 2021. № 4. P. 78–86. [In Russian].
13. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov. Modifitsiruyushchaya sposobnost' ligatury Al-Zr [Modifying ability of Al-Zr ligature] // Rasplavy. 2021. № 3. P. 315–322. [In Russian].
14. A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaikov. Modifying ability of an Al-Zr master alloy // Russian Metallurgy (Metally). 2021. P. 1036–1039.
15. A.A. Filatov, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov. Production of Al-Zr master alloy by electrolysis of the $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-ZrO}_2$ melt: modifying ability of the master alloy // Metallurgical and Materials Transactions B. 2021. **52**. № 6. P. 4206–4214.

УДК: 546.62:544.643

**ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ВОЛОКОН КРЕМНИЯ
ИЗ РАСПЛАВА $KI-KF-KCl-K_2SiF_6$
ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

© 2024 А. М. Леонова¹, Н. М. Леонова¹, Л. М. Минченко², А. В. Суздальцев^{1,2}

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

*E-mail: a.v.suzdaltsev@urfu.ru

Поступила в редакцию 14.08.2024 г.

После доработки 22.08.2024 г.

Принята к публикации 03.09.2024 г.

Возможность использования анодов на основе кремния в литий-ионных источниках тока активно исследуется благодаря повышенной емкости кремния по литию. В работе сообщается о получении субмикронных волокон кремния на стеклогуглероде в расплаве $KI-KF-KCl-K_2SiF_6$ при температуре 720°C. Для этого методом циклической вольтамперометрии определены параметры электроосаждения кремния в виде волокон, в условиях гальваностатического электролиза получены экспериментальные партии упорядоченных волокон кремния средним диаметром от 0.1 до 0.3 мкм и с использованием полученных волокон кремния изготовлены анодные полуэлементы литий-ионных источников тока и изучено их электрохимическое поведение при многократном литировании и делиитировании. При помощи вольтамперных исследований отмечено, что заряд и разряд анода на основе полученных волокон кремния происходит при потенциалах от 0.2 до 0.05 В и от 0.2 до 0.5 В, соответственно. Выполнено циклирование электроосажденных волокон кремния в составе анодных полуэлементов литий-ионных источников тока. В зависимости от тока заряда разрядная емкость составила от 200 до 500 мАч/г при Кулоновской эффективности 98–100%. Также выполнено многократное циклирование образца литий-ионного источника тока с литиевым противоэлектродом. В ходе 800 циклирований током 0.5С разрядная емкость образца снизилась с 165 до 65 мАч/г. При помощи сканирующей электронной микроскопии показано объемное расширение волокон кремния в ходе многократного циклирования.

Ключевые слова: кремний, расплавленные соли, электроосаждение, волокна, литирование, литий-ионный источник тока

DOI: 10.31857/S0235010624050098

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения доли использования возобновляемой энергии в мировой энергетике необходимо постоянно совершенствовать материалы и устройства для преобразования и накопления энергии [1]. Одним из направлений в рамках данной задачи является повышение плотности энергии в литий-ионных источниках тока. Это может

быть достигнуто при использовании анодных материалов с емкостью, превышающей емкость графита. Перспективными материалами с увеличенной емкостью выступают кремний [2, 3], германий [4], оксиды переходных металлов [5], а также различные композиции из вышеперечисленных материалов с графитом. Несмотря на высокую теоретическую емкость кремния, работоспособность его при литировании и делитировании может быть обеспечена лишь при использовании наноразмерных и субмикронных частиц или сплошных пленок [6].

Традиционно получение кремния указанных размеров предполагает ряд процессов — восстановление кварца до кремния металлургической чистоты, хлорирование и гидрохлорирование металлургического кремния, восстановление хлорсиланов до кристаллов кремния [7], зонную перекристаллизацию кремния и получение анодов на основе кремния методами плазменного или лазерного напыления [8]. Альтернативой выступают методы электроосаждения кремния из расплавленных солей [9–12], позволяющие при сокращении количества стадий и энергозатрат управляемо получать кремний необходимой морфологии и размеров.

Одними из наиболее перспективных и часто используемых электролитов для получения кремния являются расплавы на основе водорастворимой системы $\text{KF} - \text{KCl}$ с добавками K_2SiF_6 , SiO_2 и SiCl_4 [13–15] и расплавы на основе системы $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$ [16, 17]. Для расплавов $\text{KF} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SiF}_6$ к настоящему времени хорошо изучена кинетика катодного процесса в зависимости от материала подложки и условий поляризации, получены экспериментальные партии осадков кремния в зависимости от параметров электролиза и предложена диаграмма [12], характеризующая влияние этих параметров на морфологию осадков кремния. Кремний различной морфологии получен и при электролизе расплавов $\text{CaCl}_2 - \text{CaO}$, хотя кинетика и механизм синтеза кремния до конца не изучен.

Регулирование морфологией осадков кремния может осуществляться в том числе посредством введения в электролит примесей или модифицирующих добавок, оказывающих влияние на физико-химические свойства электролита и параметры электрохимического зарождения. В первую очередь это касается изменения электропроводности и поверхностного натяжения расплава. Ранее [18] для этого было предложено использовать галогенидные расплавы на основе иодидов. В результате исследований была показана возможность получения тонких пленок кремния и их микролегирования [19].

В настоящей работе показана возможность использования расплава $\text{KI} - \text{KF} - \text{KCl} - \text{K}_2\text{SiF}_6$ для субмикронных волокон кремния с целью их применения в аноде литий-ионного источника тока.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для электрохимических измерений и электроосаждения использовали соли квалификации ХЧ (ОАО «Вектон»), которые предварительно очищали от примесей путем гидрофторирования (KF , K_2SiF_6), йодирования (KI), а также предварительного потенциостатического очистного электролиза [18]. Электроосаждение кремния проводили в герметичной реторте из нержавеющей стали [9], заполненной электрохимически очищенным аргоном. Контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель, помещенный в графитовый стакан. В качестве рабочего электрода использовали

графитовый цилиндр, противоэлектродом и квазиэлектродом сравнения служил монокристаллический кремний. Реторту размещали в шахтной печи сопротивления и нагревали до рабочей температуры 720°C. Температуру расплава задавали при помощи термопары S-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, USA). По окончании электролиза осадки отмывали от остатков электролита в водном растворе HF и сушили в вакуумном шкафу при 200°C.

Морфологию и элементный состав электроосажденных образцов кремния до и после литирования исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 (Tescan, Чехия) с детектором Xplore 30 EDS (Oxford, Великобритания).

Электрохимические характеристики полученных кремниевых волокон исследовали в 3-электродном полуэлементе [20], где в качестве рабочего электрода выступала анодная масса с волокнами кремния на подложке из нержавеющей стали, а в качестве противоэлектрода и электрода сравнения — пластинки из литиевой фольги. Для изготовления анодной массы на основе волокон кремния использовали электропроводящую добавку 10 мас. % графита и 10 мас. % связующего (раствор карбоксиметилцеллюлозы в дистиллированной воде). После смешения компонентов анодную массу сушили в сушильном вакуумном шкафу. Изготовление анодных полуэлементов ЛИИТ осуществляли в герметичном перчаточном боксе с атмосферой высокочистого аргона (O_2 , $H_2O < 0.1$ ppm). Все электроды были разделены двумя слоями полипропиленового сепаратора и плотно помещены в ячейку. Ячейка была заполнена 1 мл электролита-1 М $LiPF_6$ в смеси карбонатов EC/DMC/DEC (1:1:1 по объему). Электрохимические измерения и циклические эксперименты проводились с использованием потенциостата Zive-SP2 (WonATech, Южная Корея) и потенциостата-гальваностата P-20X8 (Electrochemical Instruments, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вольтамперометрия в расплаве $KI-KF-KCl-K_2SiF_6$. Для определения параметров (потенциал, ток) электроосаждения кремния на стеклоуглероде в расплаве $KI-KF-KCl-K_2SiF_6$ методом циклической вольтамперометрии была получена вольтамперная зависимость, которая приведена на Рис. 1. Исследуемый процесс начинается при потенциалах отрицательнее 0 В относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения с формированием единственного катодного пика электровосстановления ионов кремния при потенциале около -0.17 В и катодной плотности тока 0.08 А/см². Дальнейшее смещение потенциала стеклоуглерода приводит к выделению калия и разрушению электрода. При развертке потенциала рабочего электрода в анодную область также формируется единственный пик растворения электроосажденного кремния при потенциале 0.08 В и анодной плотности тока 0.08 А/см². Форма вольтамперной зависимости указывает на протекание исследуемого процесса в одну 4-х электронную стадию в условиях эксперимента. Подобные зависимости были получены в галогенидных расплавах других составов [6, 9, 11, 18]. На основании электрохимических измерений для электроосаждения кремния в виде осадков с развитой поверхностью была выбрана катодная плотность тока 0.05 А/см².

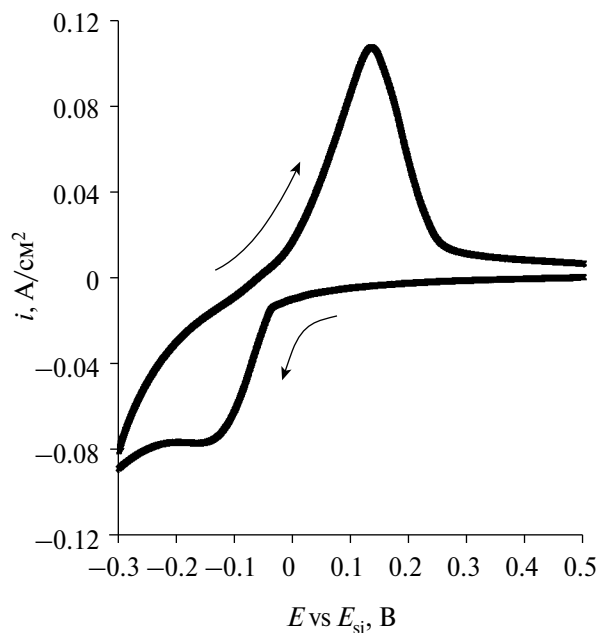


Рис. 1. Типичная вольтамперограмма, полученная на стеклоглере в расплаве (мол. %) 75KI–16KF–8KCl–1K₂SiF₆ при температуре 720°C и скорости развертки потенциала 0.02 В/с.

Морфология полученного кремния. Электроосаждение кремния из расплава KI–KF–KCl–K₂SiF₆ на стеклоглере вели при катодной плотности тока 0.05 А/см². Потенциал катода при этом составлял от –0.1 до –0.2 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. Микрофотографии полученного кремния после отмывки в растворе HF приведены на Рис. 2. Полученные осадки представлены волокнами упорядоченной формы со средним диаметром от 0.1 до 0.3 мкм

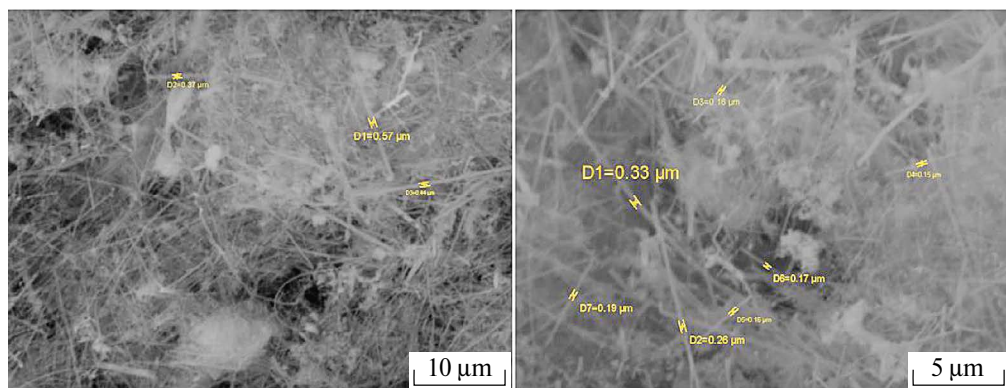


Рис. 2. Микрофотографии осадков кремния, полученных при электролизе расплава KI–KF–KCl–K₂SiF₆ на стеклоглере при катодной плотности тока 0.05 А/см² и температуре 720°C в течение 60 мин.

и длиной от 5 до 20 мкм. Такая морфология обеспечивает высокую удельную поверхность для интеркаляции лития.

Электрохимическое поведение волокон кремния. На Рис. 3а приведены циклические вольтамперные зависимости для первых шести циклов заряда-разряда. К третьему циклу наблюдается воспроизводимость получаемых зависимостей. На них в катодной области можно отметить пики в области потенциалов отрицательнее 0.2 В, связанные с разрядом ионов лития и образованием соединений типа Li_xSi_y переменного состава [6]. Для предотвращения выделения элементарного лития развертку осуществляли до потенциала 0.05 В относительно потенциала литиевого электрода. В анодной области формируется два четких пика при потенциалах около 0.3 и 0.48 В, связанные с окислением лития из полученных соединений Li_xSi_y . На Рис. 3б приведены соответствующие первым 6 циклам зарядно-разрядные зависимости в координатах потенциал-емкость. Согласно приведенным данным, заряд протекает в области потенциалов от 0.2 до 0.05 В, в то время как разряд — при потенциале от 0.2 до 0.5 В. Это указывает на емкостной характер реакции восстановления лития с его последующей интеркаляцией в объем кремния.

Зависимости на Рис. 4 характеризуют электрохимическое поведение анода на основе полученных волокон кремния при литировании током 0.1С и разными токами. В течение первых 50-и циклов разрядная емкость снизилась с 520 до 200 мАч/г, после чего стабилизировалась на значении 200–220 мАч/г. На Рис. 4б приведены значения разрядной емкости анода при его заряде токами от 0.1С до 2С, которые указывают на возможность заряда исследуемых образцов при высоком токе. Также несмотря на относительно низкие значения разрядной емкости отмечается работоспособность изготовленного анодного полуэлемента в ходе многократного циклирования.

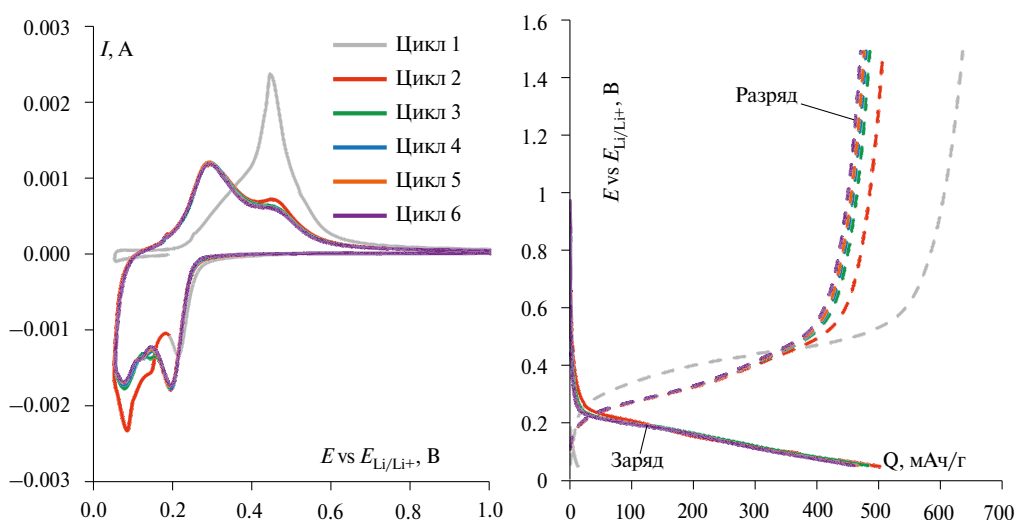


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы (а) и зарядно-разрядные зависимости (б), характеризующие поведение анода на основе кремниевых волокон в первые 6 циклов литирования/делитирования.

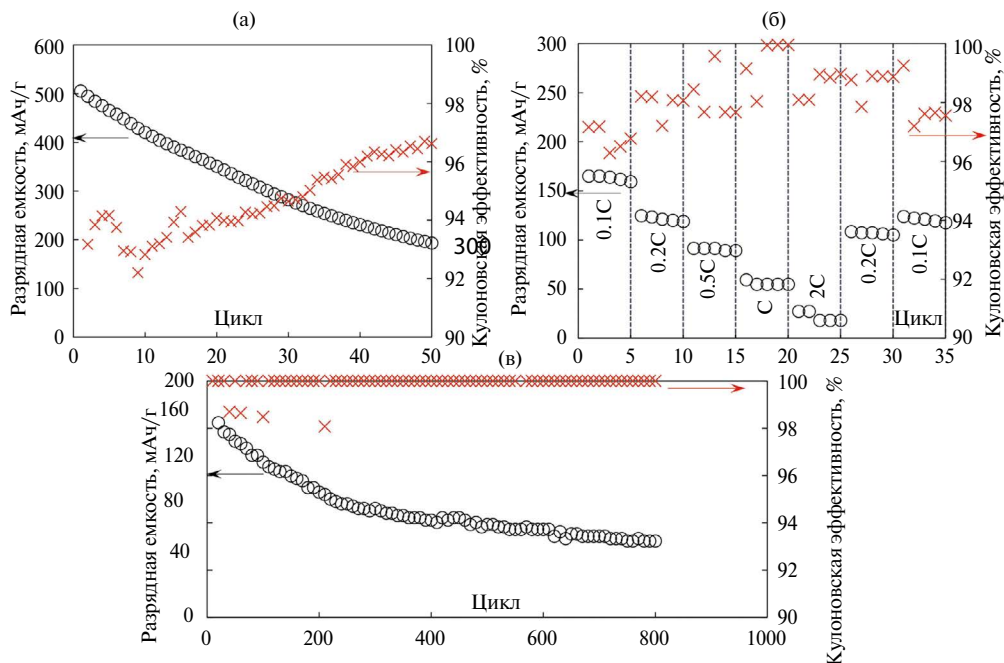


Рис. 4. Изменение разрядной емкости и Кулоновской эффективности работы анода на основе кремниевых волокон при литировании/делитировании током 0.1C (а); разными токами заряда (б); при многократном литировании током 0.5C (е).

Для определения воспроизводимости результатов была проведена серия повторных измерений разрядной емкости анодного полуэлемента ЛИИТ с новой партией электроосажденных волокон кремния при литировании одним током 0.5C. На Рис. 4е приведены зависимости изменения разрядной емкости и Кулоновской эффективности в ходе многократного циклирования. Всего было выполнено 800 циклов заряда/разряда, в ходе которых емкость снизилась с 165 до 65 мАч/г при Кулоновской эффективности 98–100%. Снижение емкости во время циклирования объясняется расширением объема кремния, образованием на поверхности электрода межфазного слоя и нарушением электрического контакта между соседними частицами кремния [21].

Морфология кремния после литирования. На Рис. 5 приведены микрофотографии кремниевого материала после многократного циклирования. Кремний на них представлен агломерированными дендритами со средним диаметром от 0.3 до 0.5 мкм, что подтверждает вышеприведенное предположение об объемном расширении волокон кремния.

Полученные результаты сравнимы с результатами исследований по исследованию электрохимического поведения электроосажденных кремниевых волокон из других расплавов [2, 6], при этом относительно низкая емкость и ее снижение в ходе циклирования могут указывать на деградацию жидкого электролита или границы токоподвод-анод. В связи с этим поведение полученных волокон кремния должно быть изучено с другими электролитами и конструкционными материалами.

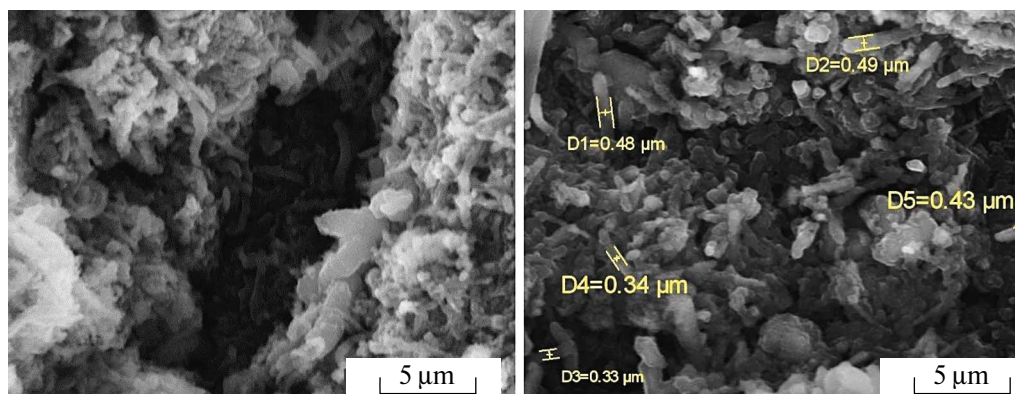


Рис. 5. Микрофотографии анодного материала кремния после литирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом циклической вольтамперометрии изучен катодный процесс на стеклоуглероде в расплаве (мол. %) $75\text{KI}-16\text{KF}-8\text{KCl}-1\text{K}_2\text{SiF}_6$ при температуре 720°C . Показано, что исследуемый процесс протекает в одну стадию: выделение кремния имеет место в области потенциалов от 0 до -0.3 В относительно потенциала кремниевого квазиэлектрода сравнения. На основании электрохимических измерений выбраны параметры электроосаждения кремния в виде осадков с развитой поверхностью: катодная плотность тока 0.05 А/см^2 с контролем потенциала катода.

В ходе гальваностатического электролиза расплава $\text{KI}-\text{KF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{SiF}_6$ были получены осадки кремния в виде волокон упорядоченной формы со средним диаметром от 0.1 до 0.3 мкм и длиной от 5 до 20 мкм.

Из полученных волокон кремния были изготовлен образец анодного полуэлемента литий-ионного источника с целью изучения электрохимического поведения полученного кремния при литировании/делитировании. Показано, что заряд анода на основе полученных волокон кремния имеет место при потенциалах от 0.2 до 0.05 В относительно потенциала лития, что обусловлено образованием соединений лития с кремнием. Соответственно, разряд анода происходит при потенциалах от 0.2 до 0.5 В. Показано изменение разрядной емкости с 520 до 200 мАч/г в течение первых 50 циклов заряда/разряда при токе заряда 0.1С и кулоновской эффективности 98–100%. Также отмечена возможность заряда образцов анодов на основе кремния при токах заряда до 2С; разрядная емкость при этом составила от 25 до 250 мАч/г.

Сделан вывод о необходимости проведения дальнейших исследований при использовании альтернативных материалов электролита и токоподвода к аноду.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2024-009/1 от 15.02.2024 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли С.А., Рыжикова Е.В., Скундин А.М. Проблемы оптимизации соотношения активных масс в электродах литийионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2020. **20**. № 2. С. 68–72.
2. Суздальцев А.В., Гевел Т.А., Парасотченко Ю.А., Павленко О.Б. Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии // Расплавы. 2023. № 1. С. 99–108.
3. Чemezov О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. **13**. № 4. С. 201–204.
4. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013. **49**. № 1. С. 1–25.
5. Журавлев В.Д., Шеколин С.И., Андришин С.Е., Шерстобитова Е.А., Нефедова К.В., Бушкова О.В. Электрохимические характеристики и фазовый состав литиймарганцевой шпинели с избытком лития $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ // Электрохимическая энергетика. 2020. **20**. № 3. С. 157–170.
6. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts for powerful lithium-ion batteries // Applied Sciences. 2021. **11**. 10927.
7. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Особенности очистки технического кремния при плавке в гелии с воздействием на расплав электрического поля на молибденовом и графитовом электроде // Расплавы. 2019. № 3. С. 258–264.
8. Dian J., Macek A., Nižňanský D., Němec I., Vrkoslav V., Chvojka T., Jelínek I. SEM and HRTEM study of porous silicon – relationship between fabrication, morphology and optical properties // Applied Surface Science. 2004. **238**. P.169–174.
9. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.
10. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // Электрохимия. 2009. **45**. С. 797–803.
11. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ // Расплавы 2021. № 2. С.187–198.
12. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // J. Electrochem. Soc. **2021**. 168. 112502.
13. Zaykov Y.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Electrochemical nucleation and growth of silicon in the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // J. Solid State Electrochem. 2015. **19**. P. 1341–1345.
14. Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // Ionics. 2022. **28**. P. 3537–3545.
15. Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO_3 // Angew. Chem. 2017. **129**. P. 14645–14649.
16. Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts. Chemical Reviews. 2020. **120**. P. 1690–1709.

17. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // J. Electrochem. Soc. 2020. **167**. 042506,
18. Laptev M.V., Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zhuk S.I., Zaikov Y.P. Electrodeposition of aluminum-doped thin silicon films from a $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-AlF}_3$ melt // J. Serb. Chem. Soc. 2021. **86**. P. 1075–1087.
19. Леонова Н.М., Леонова А.М., Баширов О.А., Лебедев А.С., Трофимов А.А., Суздальцев А.В. Аноды на основе C/SiC для литий-ионных источников тока // Электрохимическая энергетика. 2023. **23**. № 1. P. 41–50.
20. Casimir A., Zhang H., Ogoke O., Amine J., C., Lu J., Wu G. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation // Nano Energy. 2016. **21**. P. 359–376.

ELECTRODEPOSITION OF ORDERED SILICON FIBERS FROM THE $\text{KI-KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ MELT FOR LITHIUM-ION POWER SOURCES

A. M. Leonova¹, N. M. Leonova¹, L. M. Minchenko¹, A. V. Suzdaltsev^{1, 2}

¹Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

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

*E-mail: a.v.suzdaltsev@urfu.ru

The possibility of using silicon-based anodes in lithium-ion power sources is actively investigated due to the increased lithium capacitance of silicon. This work reports the preparation of submicron silicon fibers on glassy carbon in $\text{KI-KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt at 720°C. For this purpose, the parameters of silicon electrodeposition in the form of fibers were determined by cyclic voltammetry, experimental batches of ordered silicon fibers with an average diameter from 0.1 to 0.3 μm were obtained under galvanostatic electrolysis conditions, and using the obtained silicon fibers, anode half-cells of lithium-ion current sources were fabricated and their electrochemical behavior and behavior under multiple lithiation and delithiation were studied. By means of voltammetric studies, it is observed that charging and discharging of the anode based on the obtained silicon fibers occurs at potentials from 0.2 to 0.05 V and from 0.2 to 0.5 V, respectively. Cycling of electrodeposited silicon fibers in anode half-cells of lithium-ion power source was carried out. Depending on the charge current, the discharge capacity ranged from 200 to 500 mAh/g at Coulomb efficiency of 98–100 %. Also, multiple cycling of the sample of lithium-ion power source with a lithium counter electrode was performed. In the course of 800 cycling with current 0.5C, the discharge capacity of the sample decreased from 165 to 65 mAh/g. Scanning electron microscopy shows the volumetric expansion of the of silicon fibers during cycling.

Keywords: silicon, molten salts, electrodeposition, fibers, lithiation, lithium-ion power supply

REFERENCES

1. Li S.A., Ryzhikova Ye.V., Skundin A.M. Problemy optimizatsii sootnosheniya aktivnykh mass v elektrodakh litiyionnykh akkumulyatorov [Problems of optimizing the ratio of active masses in the electrodes of lithium-ion batteries] // Elektrokhimicheskaya energetika 2020. **20**. № 2. P. 68–72. [In Russian].

2. Suzdal'tsev A.V., Gevel T.A., Parasotchenko Yu.A., Pavlenko O.B. Kratkiy obzor rezul'tatov ispol'zovaniya elektroosazhdennogo kremniya dlya ustroystv preobrazovaniya i nakopleniya energii [Brief review of the results of using electrodeposited silicon for energy conversion and storage devices] // *Rasplavy*. 2023. № 1. P. 99–108. [In Russian].
3. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovskiy M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaykov Yu.P., Shashkin A.P. Elektroliticheskoye polucheniye nanovolon kremniya iz rasplava $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov [Electrolytic production of silicon nanofibers from $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ melt for composite anodes of lithium-ion batteries] // *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
4. Kulova T.L. Novyye elektrodnyye materialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov (Obzor) [New electrode materials for lithium-ion batteries (Review)] // *Elektrokhimiya*. 2013. **49**. № 1. P. 1–25. [In Russian].
5. Zhuravlev V.D., Shchekoldin S.I., Andryushin S.Ye., Sherstobitova Ye.A., Nefedova K.V., Bushkova O.V. Elektrokhimicheskiye kharakteristiki i fazovyy sostav lityumargantsevoy shpineli s izbytkom litiya $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ [Electrochemical characteristics and phase composition of lithium-manganese spinel with excess lithium $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$] // *Elektrokhimicheskaya energetika*. 2020. **20**. № 3. P. 157–170. [In Russian].
6. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences*. 2021. **11**. 10927.
7. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A. Osobennosti ochistki tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya na molibdenovom i grafitovom elektrode [Peculiarities of Purification of Technical Silicon during Melting in Helium with the Effect of an Electric Field on the Melt on a Molybdenum and Graphite Electrode] // *Rasplavy*. 2019. № 3. P. 258–264. [In Russian].
8. Dian J., Macek A., Nižňanský D., Němec I., Vrkoš V., Chvojka T., Jelínek I. SEM and HRTEM study of porous silicon – relationship between fabrication, morphology and optical properties // *Applied Surface Science* 2004. **238**. P.169–174.
9. Zaykov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isayev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ [Electrodeposition of silicon from $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
10. Kuznetsova S.V., Dolmatov B.C., Kuznetsov S.A. Vol'tamperometricheskoye issledovaniye elektrovosstanovleniya kompleksov kremniya v khloridno-floridnom rasplave [Voltammetric study of the electroreduction of silicon complexes in a chloride-fluoride melt] // *Elektrokhimiya* 2009. **45**. P. 797–803. [In Russian].
11. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdal'tsev A.V., Zaykov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ [Electrolysis of silicon from $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt] // *Rasplavy*. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].
12. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* **2021**. **168**. 112502.
13. Zaykov Y.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Electrochemical nucleation and growth of silicon in the $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Solid State Electrochem.* 2015. **19**. P. 1341–1345.
14. Gevel T., Zhuk S., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Study into the possibility of silicon electrodeposition from a low-fluoride $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *Ionics* 2022. **28**. P. 3537–3545.
15. Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO_3 // *Angew. Chem.* 2017. **129**. P. 14645–14649.

16. Juzeliunas E., Fray D.J. Silicon electrochemistry in molten salts. *Chemical Reviews* 2020. **120**. P. 1690–1709.
17. Laptev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506,
18. Laptev M.V., Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zhuk S.I., Zaikov Y.P. Electrodeposition of aluminum-doped thin silicon films from a $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6\text{-AlF}_3$ melt // *J. Serb. Chem. Soc.* 2021. **86**. P. 1075–1087.
19. Leonova N.M., Leonova A.M., Bashirov O.A., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdal'tsev A.V. Anody na osnove S/SiC dlya lityi-ionnykh istochnikov toka [Anodes based on C/SiC for lithium-ion power sources] // *Elektrokhimicheskaya energetika* 2023. **23**. № 1. P. 41–50. [In Russian].
20. Casimir A., Zhang H., Ogoke O., Amine J., C., Lu J., Wu G. Silicon-based anodes for lithium-ion batteries: Effectiveness of materials synthesis and electrode preparation // *Nano Energy*. 2016. **21**. P. 359–376.

УДК 544;971,544.2,544.3

ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ СМЕШЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Sn-Ag-Cu ПРИ 1423 К ПО ДАННЫМ О СВОЙСТВАХ БИНАРНЫХ ПОДСИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ РАСТВОРОВ

© 2024 А. С. Быков, К. И. Олейник*

Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: 1007o1007@gmail.com*

Поступила в редакцию 19.08.2024 г.

После доработки 28.08.2024 г.

Принята к публикации 02.09.2024 г.

В статье рассматривается оценка энтальпии смешения ΔH_{mix} расплавов тройной системы Sn-Ag-Cu при температуре 1423 К по полученным нами ранее калориметрическим данным о тепловых эффектах смешения бинарных подсистем Ag-Cu, Ag-Sn и Cu-Sn. Для выполнения оценки ΔH_{mix} были привлечены геометрические модели Тоор'а, Kohler'а и Muggianu, в каждой из которых бинарные данные совместно обрабатываются по определенной математической процедуре. Результаты расчетов по указанным моделям представлены концентрационными зависимостями ΔH_{mix} тройной системы в форме 3D поверхностей, проекций этих поверхностей на плоскость концентрационного треугольника, а также изотерм, построенных для отдельных квазибинарных сечений. Обнаружено, что моделирование по Kohler'у и Muggianu дает незначительно различающиеся результаты, тогда как в модели Тоор'а величины теплоты смешения тройных составов заметно сдвинуты в отрицательную (экзотермическую) область. Из научной литературы известно, что правильный выбор геометрической модели зависит от принадлежности изучаемой тройной системы к «симметричному» или «асимметричному» типу. Форма имеющихся изотерм ΔH_{mix} бинарных подсистем указывает на то, что система Sn-Ag-Cu является «асимметричной». Результаты, полученные с помощью модели Тоор'а, признаны наиболее корректными, как как именно эта модель рекомендуется в литературе для описания «асимметричных» систем. Отмечены общая ограниченность всех геометрических моделей, учитывающих только двойные межчастичные взаимодействия, и целесообразность дополнительных экспериментальных исследований образования трехкомпонентных расплавов для выявления возможного вклада тройных взаимодействий в энтальпию смешения.

Ключевые слова: термодинамические свойства, энтальпия смешения, расплавы Ag-Cu-Sn, субрегулярный раствор, модель Тоор'а, модель Kohler'а, модель Muggianu

DOI: 10.31857/S0235010624050101

ВВЕДЕНИЕ

Большое значение в процессе создания новых перспективных сплавов имеет надежная справочная информация о возможности смешения выбранных компонентов [1]. Калориметрия смешения бинарных металлических систем уже является

непростой трудоемкой работой. Однако, по оценке [2], необходимый объем работы еще экспоненциально возрастает с увеличением количества компонентов, что делает экспериментальные исследования многокомпонентных сплавов трудноосуществимыми. Возникает необходимость использования комплексных расчетных методик для предсказания термодинамических свойств систем сложного состава. В свое время разными авторами было предложено несколько «геометрических» моделей для оценки термодинамических свойств, в частности энтальпии смешения ΔH_{mix} , тройных систем посредством оптимизации экспериментальных данных об образующих эти системы бинарных сплавах. Самыми распространенными из «геометрических» являются модели Тоор'а [3], Kohler'а [4] и Muggianu [5].

Ранее нами была проведена калориметрия смешения бинарных сплавов Cu-Ag, Cu-Sn, Ag-Sn при 1423 К и найденные величины ΔH_{mix} были выражены аналитическими функциями от состава в рамках квазихимического приближения модели субрегулярных растворов [6,7]. Эти результаты приведены на рис. 1 (а–в).

В указанной модели концентрационная зависимость энтальпии смешения имеет вид [8, 9]:

$$\Delta H_{\text{mix } ij} = N_i N_j (\alpha_1 N_i + \alpha_2 N_j - \alpha_3 N_i N_j), \quad (1)$$

где N_i , N_j – мольные доли компонентов i и j ; α_1 , α_2 и α_3 – параметры взаимодействия.

Значения α для рассмотренных систем были найдены методом наименьших квадратов из экспериментальных данных. Они представлены в таблице 1.

Изложенная информация открывает возможность для прогнозирования энтальпии смешения тройной системы Sn-Ag-Cu по данным о свойствах бинарных подсистем. Задача представляется актуальной. Сплавы указанной системы применяются в качестве экологически безопасных бессвинцовых припоев в изделиях радиоэлектроники и электротехнических устройствах [10–13]. Активно проводится поиск новых композиций для пайки с механическими, электрическими, термическими и технологическими свойствам, улучшенными путем добавления четвертого компонента; изучается влияние новых добавок на качество припоев [14–17]. В то же время, экспериментальные исследования тепловых эффектов смешения жидких сплавов

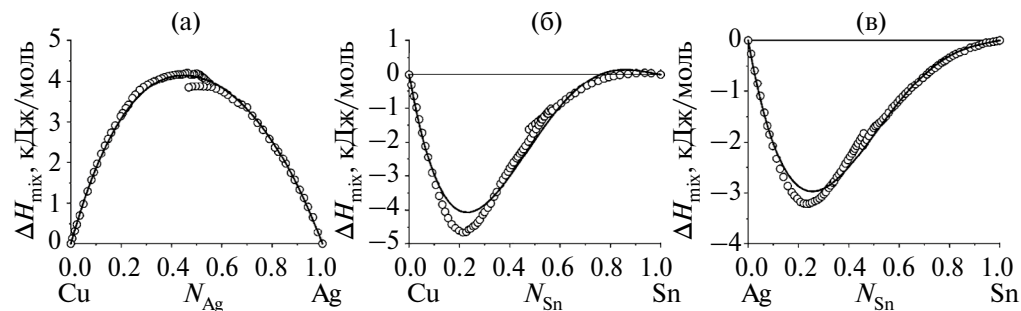


Рис. 1. Экспериментальные величины ΔH_{mix} при 1423 К (точки) и их описания квазихимическим приближением модели субрегулярных растворов (сплошные линии) для двойных систем Cu-Ag (а), Cu-Sn (б) и Ag-Sn (в) [6, 7].

Таблица 1. Параметры взаимодействия α уравнения (1), найденные для растворов Cu-Ag, Cu-Sn и Ag-Sn при 1423 К [6, 7]

Система	Параметры взаимодействия α , кДж/моль		
	α_1	α_2	α_3
Cu-Ag	22.2886	16.5122	11.8152
Cu-Sn	-41.7086	1.1556	-50.1287
Ag-Sn	-27.7075	-0.9977	-27.7079

Sn-Ag-Cu, имеющие значение для конструирования новых припоев, весьма ограничены. Известна одна публикация по калориметрии смешения тройной системы [10], но рассматриваемые в ней величины ΔH_{mix} получены при недостаточно высоких температурах и не охватывают весь концентрационный диапазон жидких сплавов.

МЕТОДИКА

Для оценки энтальпии смешения расплавов тройной системы Sn-Ag-Cu использованы три геометрические модели (Тоор, Kohler и Muggianu), различающиеся трактовкой составов бинарных подсистем, образующих трехкомпонентную композицию заданного состава. Разница в подходах изложена в [2].

Согласно [18] уравнения для расчета ΔH_{mix} расплавов тройной системы Sn-Ag-Cu в рассматриваемых моделях имеют вид:

модель Тоор'a

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix SnAgCu}} = & \frac{N_{\text{Ag}}}{(1 - N_{\text{Sn}})} \Delta H_{\text{mix SnAg}} (N_{\text{Sn}}, 1 - N_{\text{Sn}}) \\ & + \frac{N_{\text{Cu}}}{1 - N_{\text{Sn}}} \Delta H_{\text{mix SnCu}} (N_{\text{Sn}}, 1 - N_{\text{Sn}}) \\ & + (N_{\text{Ag}} + N_{\text{Cu}})^2 \Delta H_{\text{mix AgCu}} \left(\frac{N_{\text{Ag}}}{N_{\text{Ag}} + N_{\text{Cu}}}, \frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\text{Ag}} + N_{\text{Cu}}} \right); \end{aligned} \quad (2a)$$

модель Kohler'a

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix SnAgCu}} = & (N_{\text{Sn}} + N_{\text{Ag}})^2 \Delta H_{\text{mix SnAg}} \left(\frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Sn}} + N_{\text{Ag}}}, \frac{N_{\text{Ag}}}{N_{\text{Sn}} + N_{\text{Ag}}} \right) \\ & + (N_{\text{Ag}} + N_{\text{Cu}})^2 \Delta H_{\text{mix AgCu}} \left(\frac{N_{\text{Ag}}}{N_{\text{Ag}} + N_{\text{Cu}}}, \frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\text{Ag}} + N_{\text{Cu}}} \right) \end{aligned}$$

$$+(N_{\text{Cu}} + N_{\text{Sn}})^2 \Delta H_{\text{mix CuSn}} \left(\frac{N_{\text{Cu}}}{N_{\text{Cu}} + N_{\text{Sn}}}, \frac{N_{\text{Sn}}}{N_{\text{Cu}} + N_{\text{Sn}}} \right); \quad (26)$$

модель Muggianu

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{mix SnAgCu}} = & \frac{N_{\text{Sn}} N_{\text{Ag}}}{X_{\text{SnAg}} X_{\text{AgSn}}} \Delta H_{\text{mix SnAg}} (X_{\text{SnAg}}, X_{\text{AgSn}}) \\ & + \frac{N_{\text{Ag}} N_{\text{Cu}}}{X_{\text{AgCu}} X_{\text{SnAg}}} \Delta H_{\text{mix AgCu}} (X_{\text{SnAg}}, X_{\text{AgSn}}) \\ & + \frac{N_{\text{Cu}} N_{\text{Sn}}}{X_{\text{CuSn}} X_{\text{SnCu}}} \Delta H_{\text{mix CuSn}} (X_{\text{CuSn}}, X_{\text{SnCu}}), \\ X_{ij} = & (1 + N_i - N_j) / 2; \end{aligned} \quad (2b)$$

где N – мольные доли компонентов. Концентрационные зависимости энтальпии смешения двойных подсистем выражали в модельных расчетах уравнениями (1) с заменой аргументов функции $\Delta H_{\text{mix } ij} = f(N_i, N_j)$ на переменные, указанные в уравнениях (2(a–в)) для соответствующих моделей.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты определения энтальпии смешения расплавов тройной системы Sn-Ag-Cu при 1423 К, полученные с помощью моделей Тоор’а, Kohler’а и Muggianu, представлены в виде 3D поверхностей на рис. 2–4 соответственно.

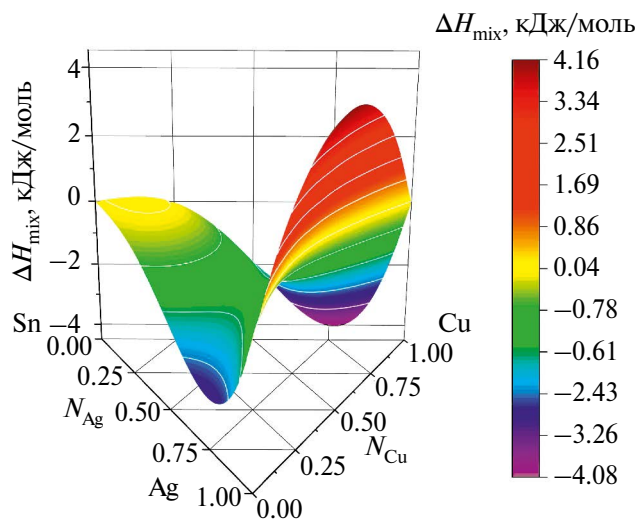


Рис. 2. Поверхность энтальпии смешения тройных расплавов Sn-Ag-Cu при 1423 К, построенная на основании экспериментальных данных о бинарных подсистемах [6, 7] при помощи модели Тоор’а.

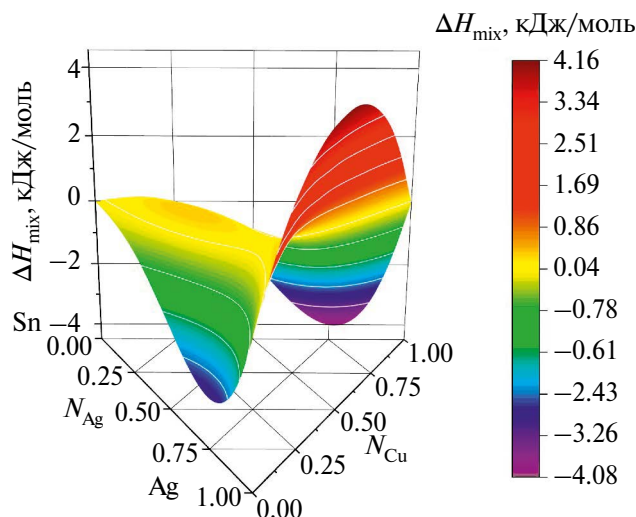


Рис. 3. Поверхность энтальпии смешения тройных расплавов Sn-Ag-Cu при 1423 К, построенная на основании экспериментальных данных о бинарных подсистемах [6, 7] при помощи модели Kohler'a.

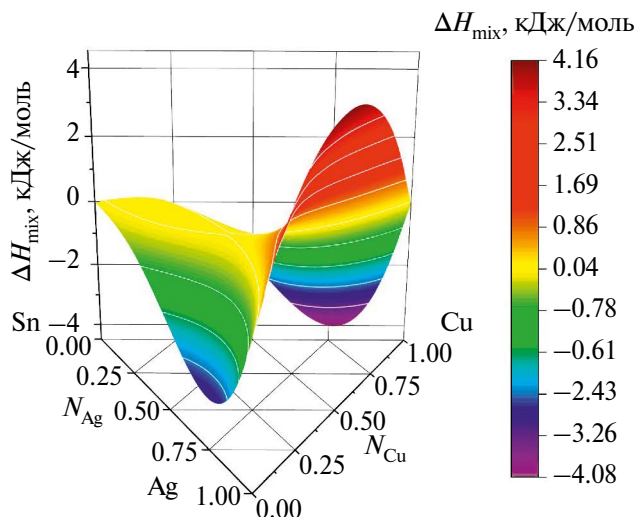


Рис. 4. Поверхность энтальпии смешения тройных расплавов Sn-Ag-Cu при 1423 К, построенная на основании экспериментальных данных о бинарных подсистемах [6, 7] при помощи модели Muggianu.

На рис. 5(а-в) показаны проекции полученных поверхностей ΔH_{mix} системы Sn-Ag-Cu на плоскость концентрационного треугольника. При анализе изображений на данном рисунке необходимо иметь в виду, что примененная здесь цветовая шкала энтальпии смешения несколько отличается от шкал, использованных на рис. 2–4.

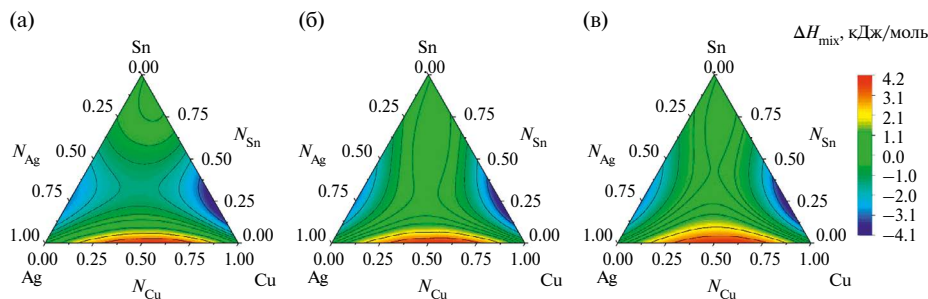


Рис. 5. Распределение величин ΔH_{mix} расплавов Sn-Ag-Cu при 1423 К по концентрационному полю тройной системы, оцененное при помощи моделей Тоор'а (а), Кохлер'а (б) и Муггиану (в).

Для еще более наглядного сравнения результатов моделирования ΔH_{mix} на рис. 5(а–в) построены разными методами изотермы энтальпии смешения тройных расплавов при 1423 К для нескольких квазибинарных сечений системы.

Из рис. 2–6 следует, что модели Кохлер'а и Муггиану дают близкие друг к другу результаты. В отличие от них, в модели Тоор'а расчетные концентрационные зависимости теплоты смешения глубже проникают в область экзотермического смешения с $\Delta H_{\text{mix}} < 0$, что может быть признаком более развитого притягивающего межчастичного взаимодействия.

Сходство результатов в моделях Кохлер'а и Муггиану еще не означает, что именно они дают верные прогнозы. Правильный выбор геометрической модели зависит от того, к какому типу – «симметричному» или «асимметричному» – относится рассматриваемая тройная система. Модель Тоор'а рекомендована для «асимметричного» типа, тогда как две остальные модели – для «симметричного» [2, 18]. Согласно [19], если в «асимметричной» тройной системе 1-2-3 компоненты 2 и 3 подобны друг другу и заметно отличаются от компонента 1, то должно проявляться сходство двойных подсистем 1-2 и 1-3. Именно эта картина наблюдается на рис. 1 с изотермами энтальпии смешения двойных сплавов, если принять, что компонентами 1, 2 и 3 являются Sn, Ag и Cu, соответственно. Таким образом, для описания ΔH_{mix} расплавов Sn-Ag-Cu лучше всего подходит модель Тоор'а.

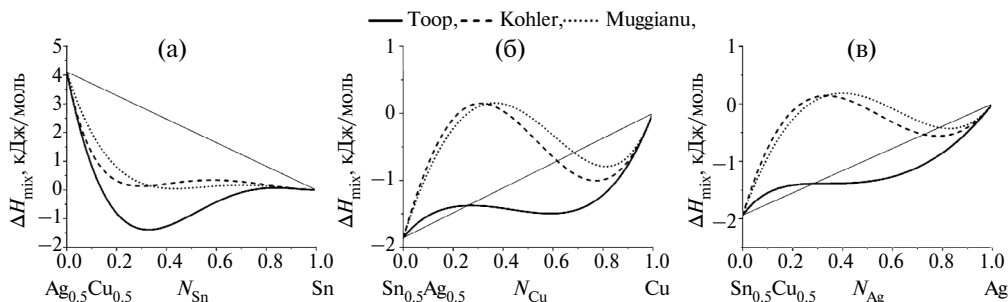


Рис. 6. Изотермы теплоты смешения тройных расплавов с $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Cu}} = 1$ (а), $N_{\text{Sn}}/N_{\text{Ag}} = 1$ (б) и $N_{\text{Sn}}/N_{\text{Cu}} = 1$ (в) при 1423 К, построенные с помощью разных моделей.

Следует также отметить один общий недостаток всех геометрических моделей — они принимают во внимание только двойные межчастичные взаимодействия и поэтому пригодны для быстрой предварительной оценки термодинамического свойства тройной системы, особенно тогда, когда тройные взаимодействия выражены слабо или отсутствуют. Сохраняется необходимость дополнительного экспериментального исследования смешения хотя бы отдельных тройных составов для выяснения возможного вклада тройных взаимодействий в ΔH_{mix} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании собственных экспериментальных данных о смешении двойных сплавов Ag-Cu, Ag-Sn и Cu-Sn выполнен расчет энтальпии смешения системы Sn-Ag-Cu в зависимости от состава при температуре 1423 К при помощи геометрических моделей Тоор'а, Kohler'а и Muggianu.

Для удобства сравнения концентрационные зависимости ΔH_{mix} тройных сплавов, рассчитанные тремя методами, оформлены в виде 3D поверхностей, проекций этих поверхностей на плоскость концентрационного треугольника, а также изотерм, построенных для отдельных квазибинарных сечений.

Сравнение результатов показало, что модели Kohler'а и Muggianu дают близкие друг к другу тепловые эффекты образования сплавов. В случае моделирования по Тоор'у расчетные величины ΔH_{mix} тройных сплавов указывают на более выраженное экзотермическое смешение.

Проведена классификация расплавов олово-серебро-медь по признаку симметрии, исходя из особенностей имеющих изотерм теплоты смешения бинарных подсистем. Показано, что изучаемая тройная система принадлежит к «асимметричному» типу, в котором для описания энтальпии смешения наилучшим образом подходит модель Тоор'а.

В связи с тем, что в геометрических моделях рассматриваются только двойные взаимодействия, признано целесообразным провести дополнительные экспериментальные исследования смешения хотя бы некоторых трехкомпонентных составов для установления возможного вклада тройных взаимодействий в энтальпию смешения.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогачев А.С. Структура, стабильность и свойства высокоэнтропийных сплавов // Физика металлов и металловедение. 2020. 121. № 8. С. 807–841.
2. Decterov S.A. Thermodynamic database for multicomponent oxide systems // Chim. Techno Acta. 2018. 5. P. 16–48.
3. Toop G.W. Predicting ternary activities using binary data // Trans. Metall. Soc. AIME. 1965. 233. P. 850–855.
4. Kohler F. Zur berechnung der thermodynamischen daten eines ternären systems aus den zugehörigen binären systemin // Monatsh. Chem. Verw. Anderer Wiss. 1960. 91. P. 738–740.

5. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J. Enthalpies de formation des alliages liquides bismuth-étain-gallium à 723 K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1975. 72. P. 83–88.
6. Олейник К.И., Быков А.С. Калориметрическое исследование образования жидких сплавов Ag–Cu–Sn. Энтальпия смешения в граничных бинарных системах Cu–Ag, Cu–Sn и Ag–Sn при 1150°C // Расплавы. 2019. № 5. С. 12–17.
7. Oleinik K.I., Bykov A.S. Calorimetric study of the formation of liquid Ag–Cu–Sn alloys. Enthalpy of mixing for the boundary binary Cu–Ag, Cu–Sn, and Ag–Sn systems at 1150° C // Russian Metallurgy (Metally). 2019. 2019. P. 131–134.
8. Sharkey R.L., Pool M.J., Hoch M. Thermodynamic modeling of binary and ternary metallic solutions // Metall. Trans. 1971. 2. P. 3039–3046.
9. Pool M.J., Predel B., Schultheiss E. Application of the Setaram high temperature calorimeter for the determination of mixing enthalpies of liquid alloys // Thermochim. Acta. 1979. 28. P. 349–358.
10. Luef C., Flandorfer H., Ipser H. Lead-free solder materials: experimental enthalpies of mixing in the Ag–Cu–Sn and Cu–Ni–Sn ternary systems // Z. Metallkd. 2004. 95. P. 151–163.
11. Nazeri M.F.M., Ismail A.B., Mohamad A.A. Effect of polarizations on Sn–Zn solders alloys in alkaline electrolyte // J. Alloys Compd. 2014. 606. P. 278–287.
12. Ho C.-Y., Tsai M.-T., Duh J.-G., Lee J.-W. Bump height confinement governed solder alloy hardening in Cu/SnAg/Ni and Cu/SnAgCu/Ni joint assemblies // J. Alloys Compd. 2014. 600. P. 199–203.
13. Huang M., Zhao N., Liu S., He Y. Drop failure modes of Sn–3.0Ag–0.5Cu solder joints in wafer level chip scale package // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2016. 26. P. 1663–1669.
14. Shnawah. D.A., Said S.B.M., Sabri M.F.M., Badruddin I.A., Che F.X. High-reliability low-Ag-content Sn–Ag–Cu solder joints for electronics applications // J. Electron. Mater. 2012. 41. P. 2631–2658.
15. Amin N.A.A.M., Shnawah D.A., Said S.M., Sabri M.F.M., Arof H. Effect of Ag content and the minor alloying element Fe on the electrical resistivity of Sn–Ag–Cu solder alloy // J. Alloys Compd. 2014. 599. P. 114–120.
16. Elhosiny Ali H., El-Taher A.M., Algarni H. Influence of bismuth addition on the physical and mechanical properties of low silver/lead-free Sn–Ag–Cu solder // Mater. Today Commun. 2024. 39. 109113.
17. Zhao X., Zhao M., Cui X., Xu T., Tong M. Effect of cerium on microstructure and mechanical properties of Sn–Ag–Cu system lead-free solder alloys // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2007. 17. P. 805–810.
18. Zhang R.F., Zhang S.H., He Z.J., Jing J., Sheng S.H. Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory // Comput. Phys. Commun. 2016. 209. P. 58–69.
19. Hillert M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases // Calphad. 1980. 4. P. 1–12.

ESTIMATION OF MIXING ENTHALPY OF THE LIQUID Sn-Ag-Cu SYSTEM AT 1423 K FROM DATA ON THE PROPERTIES OF BINARY SUBSYSTEMS USING GEOMETRIC MODELS OF SOLUTIONS

A. S. Bykov, K. I. Oleinik*

Institute of Metallurgy, Ural Branch, RAS, Yekaterinburg, Russia.

**E-mail: 1007o1007@gmail.com*

The article considers the estimation of mixing enthalpy ΔH_{mix} of the Sn-Ag-Cu ternary system melts at a temperature of 1423 K from the calorimetric data on the mixing enthalpy of binary subsystems Ag-Cu, Ag-Sn and Cu-Sn measured earlier. The geometric models by Toop, Kohler and Muggianu, where binary data is jointly processed in each case according to a specific mathematical procedure, were applied to the ΔH_{mix} assessment. The results of calculations by these models are presented by the compositional dependences of ΔH_{mix} of the ternary system in the form of 3D surfaces, projections of these surfaces onto the plane of the compositional triangle, as well as isotherms plotted for individual quasi-binary sections. It was found that modeling using the Kohler's and Muggianu's methods gives insignificantly different results, whereas the values of the mixing enthalpy of ternary compositions in the Toop's model are noticeably more immersed into the negative (exothermic) region. As it is known from the scientific literature, the right choice of a geometric model depends on whether the ternary system under study belongs to a "symmetric" or "asymmetric" type. The shape of the available ΔH_{mix} isotherms of binary subsystems indicates that the Sn-Ag-Cu system is "asymmetric". The results calculated using the Toop's model are recognized as the most correct ones, since that model is recommended in the literature for describing "asymmetric" systems. The common limitation of all geometric models, considering only binary interparticle interactions, and the advisability of extra experimental study of three-component melts formation to reveal the possible contribution of ternary interactions to the mixing enthalpy are noted.

Keywords: thermodynamic properties, mixing enthalpy, Sn-Ag-Cu melts, subregular solution, Toop's model, Kohler's model, Muggianu's model

REFERENCES

1. Rogachev A.S. Struktura, stabil'nost' i svoystva vysokoentropiynykh splavov // Fizika metallov i metallovedeniye. 2020. 121. № 8. P. 807–841.
2. Decterov S.A. Thermodynamic database for multicomponent oxide systems // Chim. Techno Acta. 2018. 5. P. 16–48.
3. Toop G.W. Predicting ternary activities using binary data // Trans. Metall. Soc. AIME. 1965. 233. P. 850–855.
4. Kohler F. Zur berechnung der thermodynamischen daten eines ternären systems aus den zugehörigen binären systemen // Monatsh. Chem. Verw. Anderer Wiss. 1960. 91. P. 738–740.
5. Muggianu Y.M., Gambino M., Bros J. Enthalpies de formation des alliages liquides bismuth-étain-gallium à 723 K. Choix d'une représentation analytique des grandeurs d'excès intégrales et partielles de mélange // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol. 1975. 72. P. 83–88.
6. Oleinik K.I., Bykov A.S. Kalorimetricheskoe issledovanie obrazovaniya zhidkih splavov Ag–Cu–Sn. Ental'piya smesheniya v granichnykh binarnykh sistemah Cu–Ag, Cu–Sn i Ag–Sn pri 1150°C // Rasplavy. 2019. 5. C. 12–17.

7. Oleinik K.I., Bykov A.S. Calorimetric study of the formation of liquid Ag–Cu–Sn alloys. Enthalpy of mixing for the boundary binary Cu–Ag, Cu–Sn, and Ag–Sn systems at 1150° C // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2019. 2019. P. 131–134.
8. Sharkey R.L., Pool M.J., Hoch M. Thermodynamic modeling of binary and ternary metallic solutions // *Metall. Trans.* 1971. 2. P. 3039–3046.
9. Pool M.J., Predel B., Schultheiss E. Application of the Setaram high temperature calorimeter for the determination of mixing enthalpies of liquid alloys // *Thermochim. Acta*. 1979. 28. P. 349–358.
10. Luef C., Flandorfer H., Ipser H. Lead-free solder materials: experimental enthalpies of mixing in the Ag–Cu–Sn and Cu–Ni–Sn ternary systems // *Z. Metallkd.* 2004. 95. P. 151–163.
11. Nazeri M.F.M., Ismail A.B., Mohamad A.A. Effect of polarizations on Sn–Zn solders alloys in alkaline electrolyte // *J. Alloys Compd.* 2014. 606. P. 278–287.
12. Ho C.-Y., Tsai M.-T., Duh J.-G., Lee J.-W. Bump height confinement governed solder alloy hardening in Cu/SnAg/Ni and Cu/SnAgCu/Ni joint assemblies // *J. Alloys Compd.* 2014. 600. P. 199–203.
13. Huang M., Zhao N., Liu S., He Y. Drop failure modes of Sn–3.0Ag–0.5Cu solder joints in wafer level chip scale package // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2016. 26. P. 1663–1669.
14. Shnawah. D.A., Said S.B.M., Sabri M.F.M., Badruddin I.A., Che F.X. High-reliability low-Ag-content Sn–Ag–Cu solder joints for electronics applications // *J. Electron. Mater.* 2012. 41. P. 2631–2658.
15. Amin N.A.A.M., Shnawah D.A., Said S.M., Sabri M.F.M., Arof H. Effect of Ag content and the minor alloying element Fe on the electrical resistivity of Sn–Ag–Cu solder alloy // *J. Alloys Compd.* 2014. 599. P. 114–120.
16. Elhosiny Ali H., El-Taher A.M., Algarni H. Influence of bismuth addition on the physical and mechanical properties of low silver/lead-free Sn–Ag–Cu solder // *Mater. Today Commun.* 2024. 39. 109113.
17. Zhao X., Zhao M., Cui X., Xu T., Tong M. Effect of cerium on microstructure and mechanical properties of Sn–Ag–Cu system lead-free solder alloys // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2007. 17. P. 805–810.
18. Zhang R.F., Zhang S.H., He Z.J., Jing J., Sheng S.H. Miedema Calculator: A thermodynamic platform for predicting formation enthalpies of alloys within framework of Miedema's Theory // *Comput. Phys. Commun.* 2016. 209. P. 58–69.
19. Hillert M. Empirical methods of predicting and representing thermodynamic properties of ternary solution phases // *Calphad*. 1980. 4. P. 1–12.

ЗАЙКОВУ ЮРИЮ ПАВЛОВИЧУ 75 ЛЕТ



Поздравляем с Юбилеем! 10 октября исполняется 75 лет профессору, доктору химических наук, Заслуженному деятелю науки Российской Федерации Юрию Павловичу Зайкову — учёному, педагогу, руководителю, выдающемуся специалисту в области электрохимии и физической химии расплавленных солей, разработчику уникальных электрохимических технологий, научному руководителю Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН (ИВТЭ УрО РАН), который искренне и самоотверженно служит своему делу уже более полувека.

Юрий Павлович родился в г. Первоуральске Свердловской области. В 1973 г. окончил физико-технический факультет Уральского ордена Трудового Красного Знамени политехнического института им. С.М. Кирова (ныне — УрФУ) и начал свою научную карьеру в Институте электрохимии Уральского научного центра АН СССР (ныне — ИВТЭ УрО РАН), где параллельно проходил обучение в аспирантуре. В 1977 г. защитил кандидатскую диссертацию, посвященную исследованию взаимодействия галогенов с расплавленными галогенидами щелочных металлов, а в 1993 г. ему была присуждена степень доктора химических наук. Начиная с 1994 г. в течение полутора десятилетий Юрий Павлович успешно возглавлял лабораторию электролиза расплавленных солей, в период 2006–2016 гг. занимал пост директора ИВТЭ УрО РАН, а в настоящее время является научным руководителем Института.

Вся трудовая научная деятельность Юрия Павловича связана с исследованием электродных процессов в различных масштабах и направлениях. Как говорит он сам, область электрохимических исследований безгранична, необходимо только правильно выстроить стратегию, организовать процесс, строго и четко следовать намеченному плану исследований как фундаментальных, так и прикладных, конечной целью которых должен стать существенный вклад в развитие народного хозяйства страны через взаимодействие науки с предприятиями реального сектора экономики.

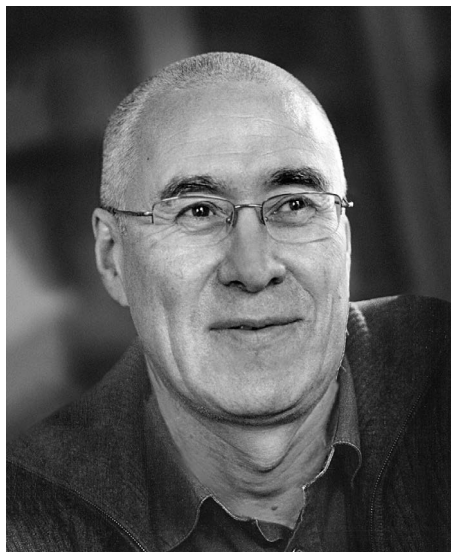
Одной из основополагающих разработок Юрия Павловича является технология электролитического получения кальция, реализованная на производстве в г. Электро-сталь в 90-х годах прошлого века. Разработанные им основы нового низкотемпературного процесса получения алюминия и его сплавов, а также электрохимической технологии переработки свинецсодержащего вторичного сырья стали фундаментом для технологий, которые проходят промышленные испытания на предприятиях многочисленных индустриальных партнеров ИВТЭ УрО РАН, таких как, например, Уральская горно-металлургическая компания, ОК РУСАЛ. В настоящее время под руководством Юрия Павловича разрабатывается пирохимическая технология переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), которая позволит в будущем существенно сократить радиоактивные отходы, предназначенные для захоронения. К текущему моменту уже завершено создание уникальной схемы пирохимической переработки ОЯТ, на базе ИВТЭ УрО РАН проведена пооперационная сквозная проверка технологии с использованием модельного ядерного топлива, когда конечный продукт одной операции становится исходным компонентом для следующей. В разработке такого крупномасштабного проекта Юрий Павлович выступает не только как талантливый ученый и исследователь, определяющий пути совершенствования технологии переработки ОЯТ, но и как мудрый и дальновидный руководитель и организатор, привлекающий партнеров из промышленного, образовательного и академического секторов.

Профессор Ю.П. Зайков — основатель и руководитель ведущей в стране научной школы «Электрохимическое материаловедение», в рамках которой под его руководством подготовлено более 230 специалистов-электрохимиков, 30 кандидатов и докторов наук. С 2001 г. по настоящее время Юрий Павлович возглавляет кафедру Технологии электрохимических производств Химико-технологического института УрФУ, является председателем Государственной аттестационной комиссии Кабардино-Балкарского Государственного Университета им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик) и диссертационного совета ИВТЭ УрО РАН. Юрий Павлович — автор более 1000 научных публикаций в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях, в том числе 5 монографий, 5 учебных пособий, 110 патентов и авторских свидетельств. Он входит в состав редколлегий отечественных журналов: «Известия ВУЗов. Цветная металлургия», «Расплавы», «Электрохимия», «Электрохимическая энергетика», «Международный научный журнал альтернативная энергетика и экология».

Юрий Павлович Зайков — лауреат многочисленных премий для выдающихся ученых, обладатель медали ордена «За заслуги перед Отечеством» II степени за вклад в развитие науки, знака отличия Министерства промышленности и науки Свердловской области «Почетный наставник». Многогранный ученый и педагог, организатор и популяризатор науки Юрий Павлович прививает своим ученикам трудолюбие, умение проявлять инициативу, брать на себя ответственность и принимать сложные решения. Его неиссякаемая энергия — это источник вдохновения для коллег и подчиненных, его сила и мудрость — это образец руководителя нового времени, его работоспособность и оптимизм — это заразительный пример для всех друзей, партнеров и сподвижников.

Коллектив ИВТЭ УрО РАН и редакция журнала «Расплавы» искренне поздравляют Юрия Павловича с юбилеем, и желают благополучия, крепкого здоровья, новых идей и реализации всего задуманного!

*Коллектив ИВТЭ УрО РАН
Редколлегия журнала «Расплавы»*

СМОЛЕНСКОМУ ВАЛЕРИЮ ВЛАДИМИРОВИЧУ – 75 ЛЕТ

10 октября 2024 года исполняется 75 лет доктору химических наук, главному научному сотруднику лаборатории радиохимии Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) Смоленскому Валерию Владимировичу. Он родился 10.10.1949 г. в г. Свердловске. В 1972 г. окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова по специальности «Технология электрохимических производств». В том же году поступил на работу в Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР (ныне ИВТЭ УрО РАН). В 1978 г. защитил диссертацию и получил ученую степень кандидата химических наук, в 1994 г. защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора химических наук. Его научные интересы связаны с исследованием физико-химических и электрохимических свойств продуктов деления и актинидов в расплавленных солевых средах. Им выполнены пионерские работы в области высокотемпературной радиохимии соединений урана, плутония, америция, кюрия и компьютерного моделирования построения диаграмм Пурбе. Найдены условия пирохимического получения оксидов урана заданного состава с контролируемой величиной кислородного коэффициента, которые используются в настоящее время в качестве ядерного топлива на атомных электростанциях. Получены уникальные данные о поведении америция и кюрия в расплавленных хлоридах щелочных металлов, определены основные закономерности получения твердых растворов $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ — ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах. Исследованы условия переработки высокоактивных радиохимических отходов в системе «жидкий металл — солевой расплав». Руководит и лично участвует в научных исследованиях по грантам Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ), а также — в выполнении научных проектов в рамках федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-техно-

гического комплекса России» и по международным программам. На протяжении многих лет плодотворно сотрудничает с научно-исследовательским институтом атомных реакторов (г. Димитровград), работал по контрактам во французском ядерном центре Marcoule (Маркуль) и испанском ядерном центре CIEMAT (СИЕМАТ). С 2017 г. — профессор Харбинского инженерного университета (Китай). Член ученого совета и специализированного диссертационного совета ИВТЭ УрО РАН по защите кандидатских и докторских диссертаций. Награжден грамотами Президиума РАН и УрО РАН. По результатам исследований опубликовано более 300 печатных работ, в том числе 4 монографии, получено 13 авторских свидетельств и патентов.

Мы желаем юбиляру крепкого здоровья на долгие годы, не останавливаться на достигнутом, новых творческих свершений и успехов. С юбилеем, уважаемый Валерий Владимирович!