

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

РАСПЛАВЫ

1

Январь – Февраль



2025



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Квазиравновесная и неравновесно-взрывная кристаллизация соединений InBi и In ₂ Bi <i>Фролова С.А.</i>	3
Случайные ансамбли частиц с пентагональной симметрией: уплотнение и свойства <i>Шубин А.Б.</i>	10
Удельная электропроводность расплавленных смесей (LiCl-KCl) _{эвт} – HfCl ₄ <i>Салюлев А.Б., Потапов А.М.</i>	24
Излучательная способность элементов подгруппы скандия <i>Косенков Д.В., Сагадеев В.В.</i>	35
Несмешиваемость ионных расплавов: простая модель с зарядовыми отличиями <i>Ткачев Н.К.</i>	46
Электровосстановление смесей хлорида никеля (II), фторида никеля (II) и оксида вольфрама (VI) в термоактивируемом химическом источнике тока <i>Волкова О.В., Захаров В.В., Першина С.В., Антонов Б.Д., Панкратов А.А.</i>	62
Модернизация конструкции измерительной ячейки для определения температуропроводности расплавов солей методом лазерной вспышки <i>Чернышев С.В., Хрустов А.В., Руденко А.В., Власов М.И.</i>	73
К юбилею Захарова В.В.	85

CONTENTS

Quasi-equilibrium and nonequilibrium explosive crystallization of InBi and In ₂ Bi compounds <i>Frolova S.A.</i>	3
Random ensembles of particles with pentagonal symmetry: densification and properties <i>Shubin A.B.</i>	10
Specific electrical conductivity of molten (LiCl–KCl) _{eut} – HfCl ₄ mixtures <i>Salyulev A.B., Potapov A.M.</i>	24
Emissivity of elements of the scandium subgroup <i>Kosenkov D.V., Sagadeev V.V.</i>	35
Immiscibility of ionic melts: a simple model with charge differences <i>Tkachev N.K.</i>	46
Electroreduction of nickel (II) chloride, nickel (II) fluoride and tungsten (VI) oxide mixtures in a heat activated battery <i>Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Pankratov A.A.</i>	62
Modernization of the design of a measuring cell for determining the thermal diffusivity of salt melts using the laser flash method <i>Chernyshev S.V., Khrustov A.V., Rudenko A.V., Vlasov M.I.</i>	73
On the anniversary of Zakharov V.V.	85

УДК 620.22

**КВАЗИРАВНОВЕСНАЯ И НЕРАВНОВЕСНО-ВЗРЫВНАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ
СОЕДИНЕНИЙ InBi И In_2Bi**

© 2025 С. А. Фролова

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ДНР, Россия

E-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2024

После доработки 14.01.2025

Принята к публикации 19.01.2025

Методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциально-термического анализа (ДТА) исследован процесс квазиравновесной (КРК) и неравновесно-взрывной кристаллизаций (НВК) химических соединений InBi и In_2Bi , а также их компонентов висмута и индия. Эксперименты проводили в одинаковых условиях. Установлено, что химическое соединение In_2Bi при кристаллизации ведет себя как индий, т.е. независимо от предварительного перегрева и времени изотермической выдержки расплава до четырех часов кристаллизуется квазиравновесно с незначительным предкристаллизационным переохлаждением $\approx 1,5\text{--}2,0$ К. А химическое соединение InBi при кристаллизации ведет себя как висмут. Обнаружена температура критического перегрева ΔT_K^+ расплава, при охлаждении от которой кристаллизация носит квазиравновесный характер (РК), а при охлаждении от температур выше ΔT_K^+ кристаллизация носит взрывной характер из области переохлажденного состояния. То есть зависимость перегрева расплава ΔT_L^+ от переохлаждения ΔT_L^- является скачкообразной. Результаты экспериментов трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации расплава.

Ключевые слова: циклический термический анализ, дифференциальный термический анализ, равновесная и неравновесная кристаллизация, висмут, индий, химические соединения

DOI: 10.31857/S0235010625010012

ВВЕДЕНИЕ

Легкоплавкие металлы висмут и индий находят широкое применение в различных областях науки и техники. Чистый висмут применяется в измерителях магнитных полей; для производства баббитов (подшипниковых сплавов); колпаков бронебойных снарядов; жидкостей для термометров; теплоносителей атомных реакторов; плавких предохранителей; вместе с индием для производства безсвинцовых припоев и т.п. Чистый индий применяется при производстве фотоэлементов; в микроэлектронике как «акцепторная примесь»; напыление индием применяется в отражающих частях фар машин; в космонавтике и авиапромышленности используют в производстве герметизирующих прокладок иллюминаторов и т.п. Применение химических соединений InBi и In_2Bi в автомобилестроении способствует снижению веса автомобиля и, следовательно, улучшению его экономичности. Благодаря использованию InBi и In_2Bi , можно добиться оптимального соотношения прочности и легкости материалов,

что ведет к снижению топливного расхода и выбросов вредных веществ в атмосферу. Одним из преимуществ этих химических соединений является их высокая термическая стабильность, что позволяет использовать их в условиях повышенных температур и экстремальных нагрузок, что особенно важно для автомобилей, работающих в тяжелых условиях или на длительных дистанциях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследовано влияние перегрева жидкой фазы ΔT_L^+ ($\Delta T_L^+ = \Delta T^+ - \Delta T_L$, где T^+ — температура прогрева расплава выше температуры плавления T_L) относительно температуры плавления на степень предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- ($\Delta T_L^- = \Delta T_{\min} - \Delta T_L$, где ΔT_{\min} — минимальная температура в области переохлаждения) при кристаллизации расплавов исследуемых веществ [1].

Химические элементы индий и висмут образуют диаграмму состояния с двумя устойчивыми химическими соединениями In_2Bi и InBi . В одних и тех же условиях эксперимента были изучены чистые компоненты диаграммы состояния In и Bi , а также их химические соединения In_2Bi и InBi .

Нагревание и охлаждение образцов проводилось в т.н. безградиентной печи сопротивления в интервалах температур от 303 до 700 К. Нижнюю границу (303 К) не изменяли, а верхнюю от цикла к циклу повышали на $1 \div 2$ К. Скорости нагревания и охлаждения для всех образцов были в пределах 0,05—0,06 К/с. При исследовании влияния скорости охлаждения на кинетику кристаллизации скорость увеличивали до 8 К/с. Температуру определяли ХА-термопарой цифровым термометром UT325 с записью результатов в программе Excel. Обработка результатов и построение графиков проводились с помощью программы Origin. Погрешность измерения температуры составляла $\sim 0,1$ К. Достоверность результатов подтверждалась их повторяемостью на основании многократного термоциклирования. Всего испытано по 6 образцов каждого соединения. Образцы нагревали и охлаждали в указанных пределах по 30—40 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для элементарного Bi было установлено, что зависимость предкристаллизационного переохлаждения ΔT_L^- от предварительного перегрева расплава ΔT_L^+ имеет скачкообразный характер (рис. 1). Существует такая температура (для висмута 554 К) ΔT_K^+ , названная критическим перегревом, при которой меняется характер кристаллизации. Если охлаждать от температур ниже 554 К, то кристаллизация носит квазиравновесный характер, т.е. почти без переохлаждения; если охлаждать от температур 554 К и выше, то кристаллизация носит взрывной характер с достаточным предкристаллизационным переохлаждением $\Delta T_L^- \approx 30$ К. И дальнейший перегрев ΔT_L^+ до 150 К и термовременная выдержка расплава до 4 часов практически не меняли величину ΔT_L^- . Для In установлено, что независимо от перегрева ΔT_L^+ до 150 К и термовременной выдержки расплава наблюдается незначительное предкри-

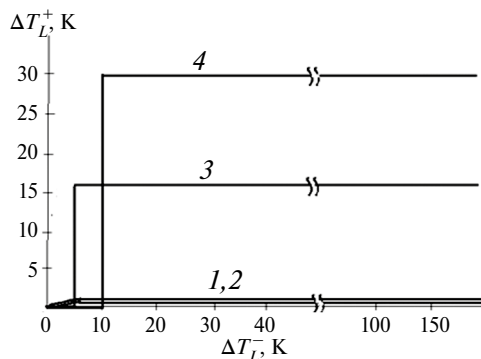


Рис. 1. График зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ для: 1, 2 — In, In_2Bi ; 3 — InBi; 4 — Bi.

сталлизационное переохлаждение $\Delta T_L^- \approx 1\text{—}1,5$ К, т.е. кристаллизация проходила квазиравновесно.

На рис. 1 приведен график зависимости переохлаждения ΔT_L^- от перегрева ΔT_L^+ расплава.

Соединения In_2Bi и InBi получали путем сплавления индия и висмута со стехиометрическим весовым соотношением: In_2Bi (In+47,7 вес.%Bi) и InBi (In+64,6 вес.%Bi) общей массой 4 г путем перемешивания при температуре 700 К. Поскольку эти соединения получают в основном путем сплавления компонентов в жидком состоянии, то можно ожидать, что термическая предыстория этих расплавов будет влиять на характер их кристаллизации.

Исследования соединения In_2Bi показали, что независимо от величины предварительного перегрева ΔT_L^+ до 150 К без изотермической выдержки расплава и с изотермической выдержкой от 5 минут до 4 часов и последующем охлаждении, кристаллизация происходила квазиравновесно при температуре 362 К, что соответствует справочной температуре плавления $T_L = 362$ К [2], а на начальной стадии фиксировалось переохлаждение ΔT_L^- относительно T_L порядка 1,5—2,0 К. Это переохлаждение не изменялось независимо от величины перегрева и увеличения скорости охлаждения расплава на несколько порядков (от 0,002 до 8 К/с). Подобная кристаллизация наблюдалась нами и на чистом индии в тех же условиях эксперимента. Тепловой эффект плавления (и кристаллизации) соединения In_2Bi составил 14,0 кДж/моль, что близко к справочным данным (14,4 кДж/моль) [3].

Химическое соединение InBi в этих же условиях кристаллизуется иначе. При относительно малых перегревах расплава до $\Delta T_L^+ \sim 4\div 5$ К и последующем охлаждении кристаллизация InBi, так же как и In_2Bi , происходила квазиравновесно (КРК) без заметного переохлаждения. Достаточно было прогреть расплав до температуры 387—388 К (при $T_L + 383$ К), как кристаллизация сразу меняла свой характер (рис. 1, кривая 3) от квазиравновесной к неравновесно-взрывной (НВК) с предварительным переохлаждением, среднее значение которого составило $\Delta T_L^- \approx 16$ К с разбросом ± 1 К по результатам многочисленных циклов. Таким образом, переход РК«НВК носил как бы скачкообразный характер зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ (рис. 1). Величина переохлаждения для InBi не зависела от времени изотермической выдержки расплава до нескольких часов и при изменении скорости охлаждения от 0,002 до 8 К/с. Зависимость ΔT_L^- от ΔT_L^+ для InBi

похожа на такую же зависимость для элементарного висмута. По ДТА-грамме посчитан тепловой эффект плавления (и кристаллизации) InBi , который составил $9,8 \text{ кДж/моль}$.

На рис. 2 представлены экспериментальные термограммы охлаждения соединения InBi со скоростями $v_{\text{нагр}} \approx 0,025 \text{ К/с}$, $v_{\text{охл}} \approx 0,015 \text{ К/с}$, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию с переохлаждением порядка 16 К . На рис. 3 приведены кривые нагрева-охлаждения соединения In_2Bi , полученные в тех же условиях эксперимента, но показывающие процесс равновесной кристаллизации. Оба эксперимента проведены совмещенным методом ЦТА и ДТА.

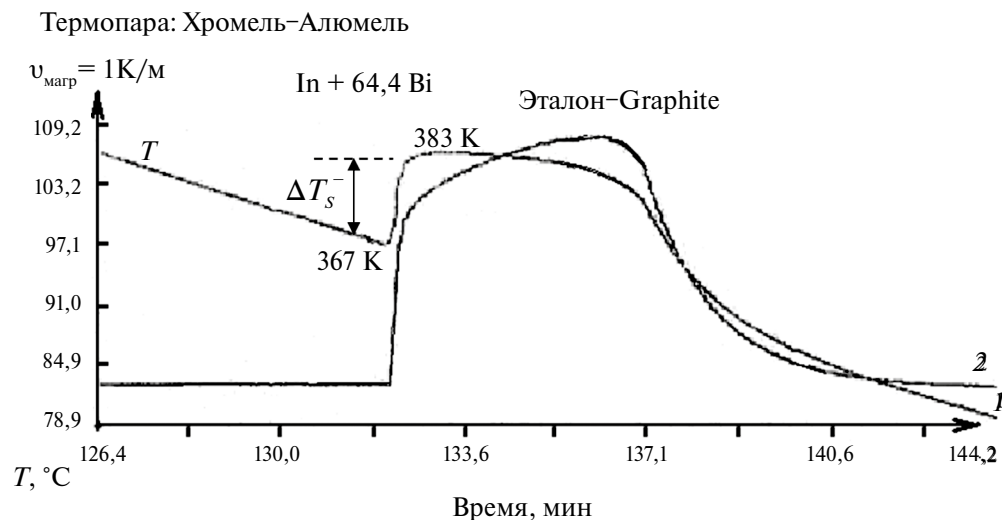


Рис. 2. Термограммы охлаждения соединения InBi .

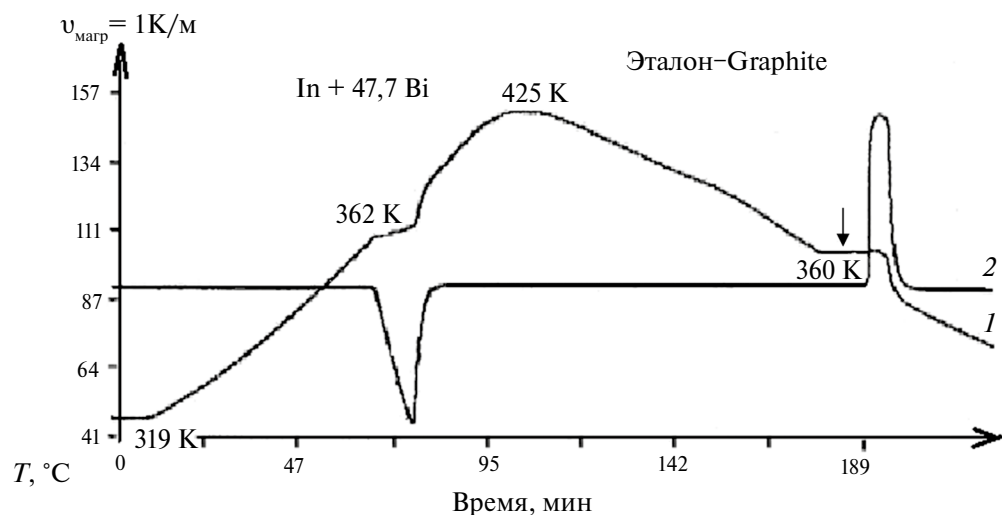


Рис. 3. Термограммы охлаждения соединения In_2Bi .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для трактовки результатов экспериментов применим кластерно-коагуляционную модель кристаллизации расплава [4]. В жидком состоянии In и In_2Bi при относительно больших перегревах выше T_L в расплаве сохраняют ближний порядок, соответствующий кристаллической фазе. Согласно данным работ [5–9], атомы In и Bi в жидком In_2Bi размещены так же, как и в твердой фазе. До перегрева на 150 К выше T_L в расплаве In_2Bi часть атомов (30÷40%) образуют группировки с расположением атомов как в кристалле, а другая часть образует микрообласти преимущественно из чистых компонентов, т.е. «квазиэвтектическую» структуру. При дальнейшем повышении температуры микрообласти разрушаются, «квазиэвтектика» размывается и образуется статистическое распределение атомов с плотной упаковкой. In_2Bi в жидком и кристаллическом состояниях имеет почти одинаковый ближний порядок. Таким образом, при охлаждении расплавленного In_2Bi от любой температуры в интервале $512 \text{ К} \div T_L$ в жидкой фазе либо имеются кристаллоподобные кластеры, либо они успевают образовываться до температуры плавления, поэтому кристаллизация этого химического соединения носит почти равновесный характер.

А вот висмут и соединение InBi , возможно, сохраняют кристаллоподобные кластеры до температур ΔT_K^+ , и тогда кристаллизация как бы «на собственных затравках» носит квазиравновесный характер. А при охлаждении от температур выше ΔT_K^+ расплаву требуется дополнительное время для образования зародышей кристаллов (инкубационный период), и он переходит в переохлажденное состояние.

Наличие критического перегрева ΔT_K^+ авторы работы [10] объясняют температурой распада кластеров. Если температура нагрева расплава ниже температуры распада кластеров, то при кристаллизации на этих кластерах зарождаются кристаллы и кристаллизация носит квазиравновесный характер. Если температура нагрева расплава выше температуры распада кластеров, то расплав превращается в разупорядоченную зону, состоящую из атомов, и при охлаждении исходная структура не восстанавливается при температуре плавления T_L и сплав остается в жидком переохлажденном состоянии ниже T_L .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. Донецк: Донбасс. 2011.
2. Свойства элементов. Справочник / Под ред. М.Е. Дрица. М.: Мет.1985.
3. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. М.: Металлургия. 1988. Т.1–2.
4. Perepechko J.Y. Nucleation in undercooled liquids // Mater Sci. and Eng. 1984. **65**. № 1. P. 125–135.
5. Abyzov A.S., Schmelzer J.W., Fokin V.M., Zanolto E.D. Crystallization of supercooled liquids: Self-consistency correction of the steady-state nucleation rate // Entropy. 2020. **22**. № 5. P. 558.
6. Норман Г.Э., Флейта Д.Ю. Коллективные движения атомов в перегретом кристалле и переохлажденном расплаве простого металла // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2020. **111**. №. 4. С. 251–256.

7. Fleita D.Y., Norman G.E., Pisarev V.V. Study of phase transition in the pure metal melt during ultrafast cooling by method of higher-order correlation functions // Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing. 2018. **946**. №. 1. C. 012102.
8. Tourret D., Gandin Ch.-A., Volkmann T., Herlach D.M. Multiple non-equilibrium phase transformations: Modeling versus electro-magnetic levitation experiment. // Acta Materialia. 2011. № 59. P. 4665–4677.
9. Herlach D.M., Lengsdorf R., Reutzel S., Galenko P., Hartmann H., Gandin C.A., Mosbah S., Garcia-Escorial A., Henein H. Non-Equilibrium Solidification, Modeling for Microstructure Engineering of Industrial Alloys (NEQUISOL). // Journal of the Japan Society of Microgravity Application. 2008. № 25(3). P. 437–442.
10. Ладьянов В.И., Стяжкина И.В., Камаева Л.В. Влияние температуры расплава на кристаллизацию и свойства сплава Fe+10ат.% Si // Перспективные материалы. 2010. С. 251–254.

QUASI-EQUILIBRIUM AND NONEQUILIBRIUM EXPLOSIVE CRYSTALLIZATION OF INBI AND In_2Bi COMPOUNDS

S. A. Frolova*

Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, DPR, Russia

*E-mail: primew65@mail.ru

The process of quasi-equilibrium and nonequilibrium explosive crystallizations of chemical compounds InBi and In_2Bi , as well as their components bismuth and indium, has been studied using cyclic thermal analysis (CTA) and differential thermal analysis (DTA). The experiments were carried out under the same conditions. It has been established that the chemical compound In_2Bi behaves like indium during crystallization, i.e., regardless of the preliminary overheating and the time of isothermal exposure of the melt to four hours, it crystallizes quasi-equilibriously with a slight pre-crystallization supercooling of 1.5–2 K. And the chemical compound InBi behaves like bismuth during crystallization. The temperature of critical overheating of the melt has been found, upon cooling from which crystallization has a quasi-equilibrium character (PK), and upon cooling from temperatures above, crystallization has an explosive character from the supercooled state, i.e., the dependence of melt overheating on supercooling is abrupt. The experimental results are interpreted from the point of view of the cluster-coagulation model of melt crystallization.

Keywords: cyclic thermal analysis, differential thermal analysis, equilibrium and non-equilibrium crystallization, bismuth, indium, chemical compounds

REFERENCES

1. Aleksandrov V.D. Kinetika zarodysheobrazovaniya i massovoj kristallizacii pereohlazhdennykh rasplavov i amorfnykh sred (Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled melts and amorphous media). Doneck: Donbass. 2011. [In Russian]
2. Svoystva elementov (Properties of elements). Spravochnik. Pod red. M.E. Drica (Handbook. Edited by M.E. Drita.). M.: Met. 1985. [In Russian]
3. Tonkov E.Yu. Fazovye prevrashcheniya soedinenij pri vysokom davlenii (Phase transformations of compounds at high pressure). Spravochnik (Handbook). M.: Metallurgiya. 1988. V. 1–2

4. Perepechko J.Y. Nucleation in undercooled liquids // *Mater Sci. and Eng.* 1984. **65**. № 1. P. 125–135.
5. Abyzov A.S., Schmelzer J.W., Fokin V.M., Zanutto E.D. Crystallization of supercooled liquids: Self-consistency correction of the steady-state nucleation rate // *Entropy*. 2020. **22**. № 5. P. 558.
6. Norman G.E., Flejta D.YU. Kollektivnye dvizheniya atomov v peregretom kristalle I pereohlazhdennom rasplave prostogo metalla (Collective motions of atoms in a superheated crystal and supercooled melt of a simple metal) // *Pis'ma v Zhurnal eksperimental'noj i teoreticheskoy fiziki* (Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics). 2020. **111**. №. 4. P. 251–256. [In Russian]
7. Fleita D.Y., Norman G.E., Pisarev V.V. Study of phase transition in the pure metal melt during ultrafast cooling by method of higher-order correlation functions // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing, 2018. **946**. №. 1. P. 012102.
8. Tourret D., Gandin Ch.-A., Volkmann T., Herlach D.M. Multiple non-equilibrium phase transformations: Modeling versus electro-magnetic levitation experiment // *ActaMaterialia*. 2011. № 59. P. 4665–4677.
9. Herlach D.M., Lengsdorf R., Reutzel S., Galenko P., Hartmann H., Gandin C.A., Mosbah S., Garcia-Escorial A., Henein H. Non-Equilibrium Solidification, Modeling for Microstructure Engineering of Industrial Alloys (NEQUISOL). // *Journal of the Japan Society of Microgravity Application*. 2008. № 25(3). P. 437–442.
10. Lad'yanov V.I., Styazhkina I.V., Kamaeva L.V. Vliyanie temperatury rasplava na kristallizatsiyu i svoystva splava Fe+10at.% Si (The influence of melt temperature on crystallization and properties of Fe+10at.% Si alloy) // *Perspektivnye materialy* (Advanced Materials). 2010. P. 251–254. [In Russian]

УДК 532.74

СЛУЧАЙНЫЕ АНСАМБЛИ ЧАСТИЦ С ПЕНТАГОНАЛЬНОЙ СИММЕТРИЕЙ: УПЛОТНЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2025 А. Б. Шубин*

*Институт металлургии Уральского отделения РАН,
ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016***E-mail: fortran@list.ru*

Поступила в редакцию 08.11.2024

После доработки 09.12.2024

Принята к публикации 10.12.2024

В работе исследованы плотности и статистико-геометрические характеристики случайных упаковок правильных пятиугольников на плоскости. Начальный ансамбль генерировали методом случайной последовательной адсорбции (random sequential adsorption, RSA). Предложен алгоритм уплотнения упаковки, который является модификацией способа Любашевского—Стиллингера (Lubachevsky–Stillinger, LS). Конечный ансамбль получали путем поэтапного увеличения линейных размеров двумерных частиц при фиксированной плотности квадратного «бокса». Показано, что плотность упаковки конечного ансамбля для данного алгоритма практически не зависит от плотности начального ансамбля (при общем числе частиц порядка 10^4 и более). Максимальная плотность упаковки стартового ансамбля правильных пентагонов, полученная методом RSA, составила 0.54306 ± 0.00220 , что хорошо согласуется с литературным значением 0.54132. Наибольшая (финальная) плотность, достигнутая после уплотнения стартового ансамбля, составила для пентагонов 0.8381 ± 0.0020 . Это значение близко к величине, найденной по аналогичному алгоритму для упаковки жестких дисков (0.84–0.86). Корреляционные функции жестких дисков и пентагонов демонстрируют ряд общих закономерностей. В то же время «кристаллизация» ансамбля жестких дисков при относительно высоких плотностях, близких к максимально достигнутым, выражена более резко. При этом «пики» корреляционной функции для пентагонов (по сравнению с дисками) ожидаемо имеют меньшую высоту и большую ширину, более сложное строение. Ансамбли невыпуклых (non-convex) частиц с пентагональной симметрией (таких, как пятиконечные звезды) демонстрируют существенно меньшие плотности упаковки и не уплотняются до частичной «кристаллизации». Относительно простой алгоритм уплотнения «стартовых» случайных упаковок многоугольников, примененный в работе, позволяет «уплотнять» двумерные ансамбли любых многоугольников (без самопересечений). Однако частичное упорядочение и достаточно высокие плотности (отвечающие началу «кристаллизации» ансамбля) достигаются при его использовании только для выпуклых (convex) полигональных частиц.

Ключевые слова: случайная упаковка, уплотнение, статистико-геометрические свойства, ансамбль пентагонов, жесткий диск, звездообразная частица, максимальная плотность, корреляционная функция

DOI: 10.31857/S0235010625010025

ВВЕДЕНИЕ

Случайные двухмерные и трехмерные упаковки одинаковых частиц представляют интерес как упрощенные модели дисперсных сред, коллоидов, жидких кристаллов, расплавов, металлических стекол, порошковых смесей и композитов [1–7]. Многие закономерности, характерные для трехмерных ансамблей, присутствуют и в двухмерных — сжатие последних используется как физико-химическая модель уплотнения и фазовых переходов в системах жидкость (расплав)-аморфная среда-кристаллическая фаза. Исследованию уплотнения и статистико-геометрических свойств ансамблей жестких дисков (hard disks, HD) посвящены многие работы [8–10]. Детально исследованы предельные плотности упаковки, корреляционные функции, координационные числа и их распределения [8], а также физико-химические свойства таких систем (при молекулярно-динамическом моделировании). Двухмерные ансамбли одинаковых частиц (фигур) несферической формы также были предметом многих исследований, начиная, видимо, с работы Онзагера [11]. В последние годы интерес к таким системам не уменьшается [12].

Свойства случайных ансамблей дисков и правильных многоугольников, полученных методом случайной последовательной адсорбции (RSA), были достаточно подробно изучены — например, в работах [13–20]. Алгоритм RSA включает размещение неперекрывающихся частиц со случайными координатами до «насыщения» поверхности. Этот алгоритм интуитивно понятен, хорошо запротоколирован и дает воспроизводимые результаты. Максимальные плотности упаковки для правильных пентагонов, полученные таким образом, составляют приблизительно 0.5413 [15] и практически не зависят от соотношения линейных размеров частиц и квадратного «боска», в котором они размещаются, если это соотношение составляет менее 0.01 (что соответствует количеству частиц $> 10^4$).

Дальнейшее уплотнение «начальных» ансамблей частиц, полученных методом RSA, требует использования других алгоритмов. Наиболее распространенными являются модификации способа Любашевского—Стиллингера [17], включающие пошаговое увеличение линейных размеров всех частиц упаковки с «релаксацией» на каждом шаге. Используется также моделирование «осаждения» частиц под действием направленной силы [18]. Вместе с тем до настоящего времени применяются и «натурные» эксперименты, при которых исследуются статистико-геометрические свойства случайных ансамблей реальных частиц, размещенных на плоском пластиковом столе и уплотняемых путем смещения границ упаковки [19, 20].

Автором [21–23] были определены предельные плотности случайных ансамблей жестких дисков и 3D-сфер, найдены координационные распределения для упаковок частиц произвольной формы (в частности, дисков) [24]. В работе [25] проведено сравнение функций радиального распределения и координационных чисел для всего ансамбля частиц и малой группы фиксированных (pinned) 2D- и 3D-сфер внутри него, найдены закономерности изменения среднего исключенного объема и уточнены предельные плотности случайных упаковок сфер.

Пентагон, возможно, является одним из наиболее интересных правильных многоугольников. Это связано с «золотым сечением» и другими его замечательными особенностями. Пентагональная симметрия в материалах, как правило, связана со структурой квазикристаллов [26] и металлических стекол [27, 28]. Частицы-кристаллы с пентагональной симметрией могут быть получены путем электрохимического осаждения ряда

металлов на плоской поверхности [29, 30]. В данной работе изучены статистико-геометрические свойства (предельные плотности, корреляционные функции) случайных ансамблей жестких правильных пентагонов при различных плотностях упаковки на плоскости. При этом начальные ансамбли получали методом RSA, а более плотные — с использованием модификации алгоритма Любашевского—Стиллингера (LS). Свойства упаковок пентагонов сравнивались с таковыми для ансамблей жестких дисков, полученных аналогичным способом.

АЛГОРИТМЫ И КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Размещение частиц (с радиусом описанной окружности R , радиусом вписанной окружности r и площадью s) производили в квадратном боксе, при соотношении диаметра D и стороны бокса (L), равном 0.01 (общее число частиц N порядка 10^4). Статистико-геометрические свойства исследовали во «внутренней» области, достаточно удаленной от границ бокса, чтобы избежать «граничных эффектов». Практически такая реализация отвечает периодическим граничным условиям для «внутреннего» бокса. При таком (или большем) общем количестве частиц N (вплоть до 10^5 – 10^6) статистико-геометрические свойства (в пределах статистического разброса) практически не изменяются для различных соотношений D/L . Так, предельные плотности упаковки $\eta = Ns/L^2$ для случайной последовательной адсорбции (осаждения) правильных пентагонов на плоскости составляют [15], соответственно, при $D/L = 0.01$; 0.003; 0.001 — 0.541319; 0.541241; 0.541344. Похожие закономерности были выявлены и в настоящей работе. Поэтому в данном исследовании использовали фиксированное соотношение D/L для частиц, равное 0.01.

Алгоритм RSA был реализован следующим образом. Частицы размещали последовательно, со случайными координатами, при этом количество «неудачных» попыток (итераций) для последней размещенной частицы было ограничено величиной K , которую изменяли в пределах $1 \cdot 10^2$ — $15 \cdot 10^7$. Зависимость достигнутого значения плотности упаковки от максимального числа итераций (на одну частицу) $\eta(K)$ хорошо описывается степенным законом, аналогичным описанному в [14] для общего числа итераций (с несколько другими значениями параметров):

$$\eta(K) = A - B \cdot K^{(-1/C)}, \quad (1)$$

где величина A определяет максимально достижимую плотность упаковки при RSA, величины B и C — коэффициенты. Кривая зависимости (1) для ансамбля пентагонов показана на рис. 1. Она описывается уравнением (1) с высоким коэффициентом детерминации ($r^2 = 0.9989$). Величина наибольшей плотности для RSA, полученная нами, оказалась равной 0.54306 ± 0.00220 . Значения коэффициентов: $B = 0.64136 \pm 0.05760$; $C = 3.85916 \pm 0.21890$. Можно видеть, что данная плотность упаковки (в пределах статистического разброса) совпадает с литературным значением [15] — 0.541319.

«Стартовые» упаковки пентагональных частиц для дальнейшего уплотнения генерировали, не достигая предельных плотностей для алгоритма RSA. Как правило, ограничивались максимально заданным числом итераций (для последней размещенной частицы) от 1000 до 100000. При соотношении $D/L = 0.01$ это отве-

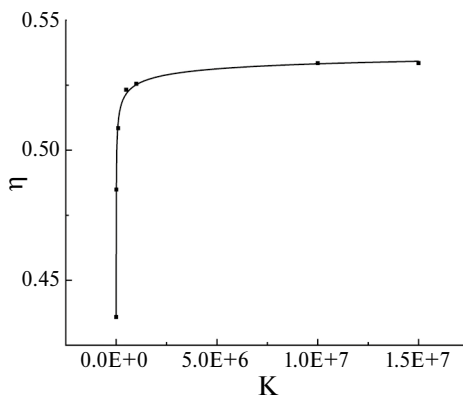


Рис. 1. Зависимость плотности упаковки η от максимального заданного числа итераций (K) на последнюю размещенную частицу.

чало количеству пентагонов приблизительно 7000–8000. Как отмечено выше, дальнейшее уменьшение D/L (и увеличение количества частиц до 10^5 и более) практически не сказывалось на результатах исследования статистико-геометрических свойств во «внутренней» области ансамбля. Последнюю выбирали обычно, отступая по 10% от длины L с каждой стороны бокса.

«Стартовую» упаковку со случайным расположением частиц уплотняли с помощью алгоритма, аналогичного способу LS [17]. Радиусы вписанной окружности r (и линейные размеры частиц) увеличивали пошагово, на каждом шаге умножая их на 1.001. После этого частицам задавали потенциальное перемещение в случайном направлении на малое случайное расстояние (с одновременным поворотом на малый случайный угол). Эти действия повторяли для всех частиц упаковки до достижения максимально заданного количества попыток M (обычно — не более 1000). Если при этом удавалось получить конфигурацию, при которой ни один из многоугольников не перекрывался с другим, а также не выходил за границу упаковки — эта новая конфигурация сохранялась в виде списка координат центров и ориентационных углов. После этого линейный размер частиц вновь увеличивался и все операции повторялись.

Подобный (в геометрическом отношении) способ уплотнения эффективен для случайных упаковок частиц различной формы в двухмерном и трехмерном пространстве (в частности, жестких дисков, жестких сфер, платоновых многогранников и др. [23, 25, 31, 32]). В случае правильных пентагонов такой алгоритм позволяет «уплотнить» исходный RSA-ансамбль от начальных плотностей упаковки $\eta \approx 0.45$ – 0.50 до конечных значений $\eta \approx 0.80$ – 0.84 . В результате расчетов получали до нескольких сотен файлов-списков координат (для каждой промежуточной плотности упаковки), которые в дальнейшем использовали для визуализации, генерации кинематограмм уплотнения, исследования корреляционных функций и других свойств упаковок. На рис. 2 в качестве примера показана исходная (а) и конечная (б) упаковки пентагонов для относительно большого (в целях визуализации) размера частиц ($D/L = 0.1$). На рис. 3 дана зависимость величины количества попыток смещения M от достигнутой плотности упаковки.

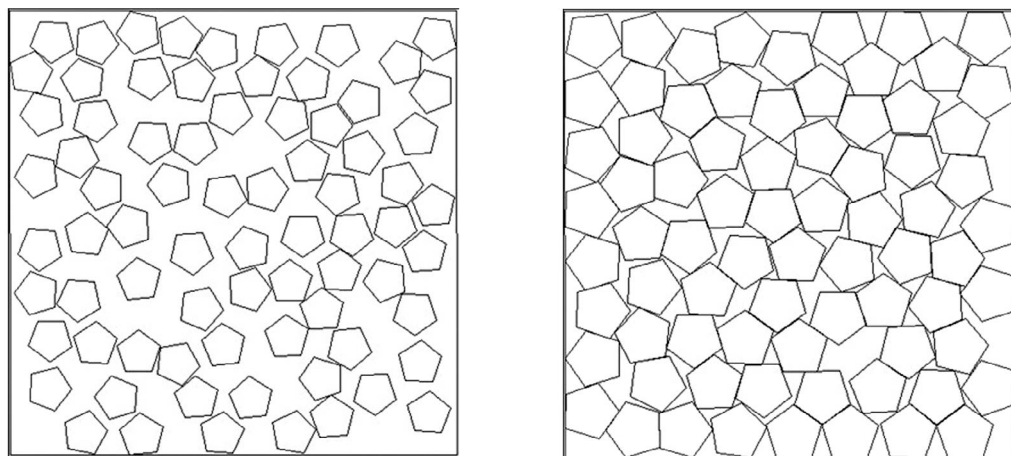


Рис. 2. Исходный (а) и финальный (б) ансамбли одинаковых правильных пентагонов в квадратном боксе при начальном соотношении $D/L \approx 0.1$

Это количество попыток практически не изменяется и составляет в среднем 2–5 на интервале плотностей от стартовой вплоть до ≈ 0.75 – 0.77 . После этого величина M резко возрастает и увеличивается асимптотически с приближением к максимально достигнутой. Дальнейшее увеличение количества попыток практически не дает роста плотности упаковки. Иногда вблизи максимальной плотности встречаются локальные «выбросы» числа M с приближением к асимптоте (см. рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Применение описанного выше алгоритма уплотнения позволяет получить случайные ансамбли жестких одинаковых пентагонов в квадратном боксе при плотности упаковки от стартовой (RSA) до максимально сжатой (близкой к так называемому

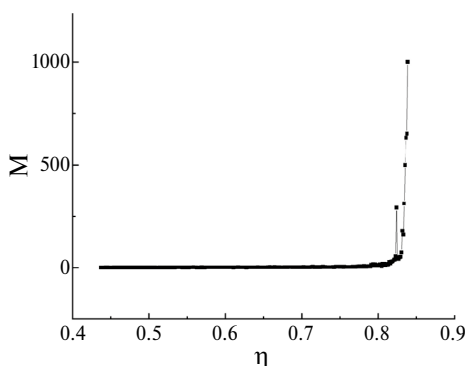


Рис. 3. Зависимость числа попыток смещения M от достигнутой плотности упаковки η .

maximally random jammed state, MRJ [2]). При заданном соотношении начального диаметра описанной вокруг частицы окружности и линейного размера ящика ($D/L = 0.01$) нами при каждом «запуске» программы были получены последовательности файлов-списков координат и углов ориентации частиц для различных плотностей упаковки с относительно малым «шагом».

На рис. 4 приведены результаты применения описанного выше алгоритма уплотнения при разных «стартовых» плотностях RSA-упаковки. Можно видеть, что при соотношении $D/L = 0.01$ финальная плотность (η_{\max}) практически не зависит от «стартовой». В линейной аппроксимации она составляет 0.8381 ± 0.0020 . Данное значение соответствует плотности упаковки для второго «фазового перехода» в системе жестких пентагонов, изученной методом Монте-Карло [33].

Для каждой из упаковок находили парную корреляционную функцию $G(x/d) = \rho/\rho_0$, где x – расстояние между центрами соседних частиц; $d = 2r$ – диаметр вписанной в пентагон окружности; ρ – числовая плотность, равная количеству центров соседних частиц на единицу площади в слое $[x; x + \Delta x]$ вокруг заданной частицы; ρ_0 – средняя числовая плотность (число частиц на единицу площади). Интервал Δx для расчетов выбирали равным $0.01d$. Статистико-геометрические свойства определяли методом Монте-Карло во «внутренней» области бокса со стороной $(L - 10D)$ и центром, совпадающим с центром бокса. На рис. 5 показаны функции $G(x/d)$ для исходной, двух промежуточных и близкой к финальной плотностей упаковки.

На рис. 6 для сравнения представлены радиальные функции распределения для ансамбля жестких дисков с размерными характеристиками ($D/L = 0.002$, $N \sim 10^5$), полученными в настоящей работе по аналогичному алгоритму уплотнения. Отметим, что финальная плотность упаковки для ансамбля жестких частиц зависит от параметров алгоритма уплотнения. Так, для дисков достигнутая финальная плотность упаковки [34] варьировалась в пределах $0.852\text{--}0.895$. При этом в ансамбле возрастает доля «кристаллической» фазы, что можно наблюдать как на его 2D-изображениях [34], так и по росту соответствующих пиков корреляционной функции.

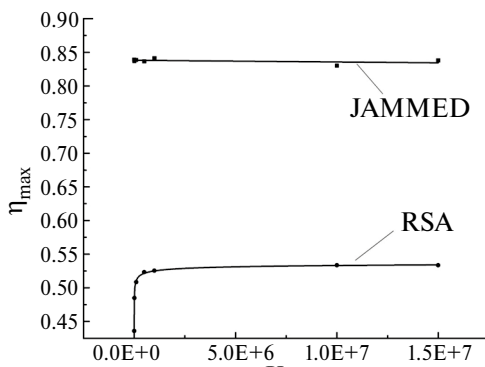


Рис. 4. Зависимость максимальной достигнутой плотности упаковки η_{\max} в стартовой и финальной (jammed) упаковке от заданного наибольшего числа итераций (K_{RSA}) на размещенную частицу в стартовом RSA-ансамбле.

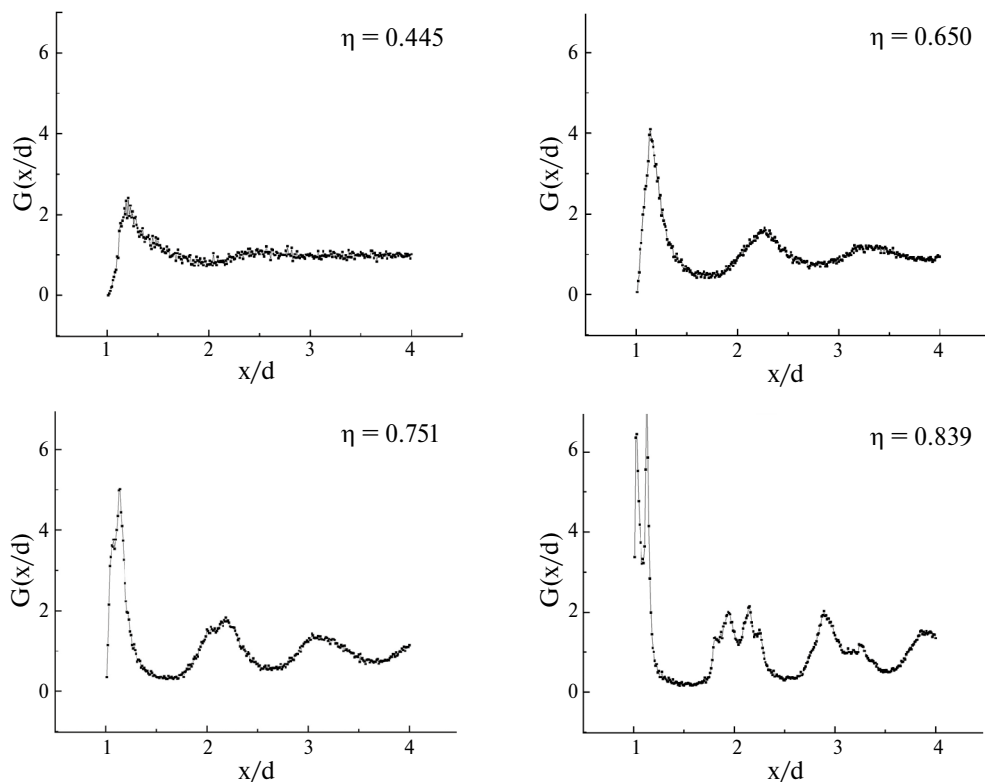


Рис. 5. Парные корреляционные функции ансамбля пентагонов для плотностей упаковки $\eta = 0.445$ (а), 0.650 (б), 0.751 (в) и 0.839 (г).

На рис. 7 приведены визуализированные массивы корреляционной функции $G(x/d)$ для уплотняемого ансамбля правильных пентагонов (в виде трехмерного графика для различных плотностей упаковки).

Для других частиц с пентагональной симметрией (пятиконечные звезды) нам не удалось с помощью описанного алгоритма получить финальные упаковки с плотностью η_{\max} , близкой к таковой для дисков и правильных пентагонов. В табл. 1 приведены максимальные плотности ансамблей пятиконечных звездообразных частиц, полученные в рамках описанного выше алгоритма уплотнения, в зависимости от радиуса вписанной окружности. При радиусе описанной окружности $R=1$ и радиусе вписанной окружности $r \approx 0.809017$ звезда «вырождается» в правильный пятиугольник. При $R = r = 1$ многоугольник «вырождается» в диск.

Можно наблюдать, что использованный в работе алгоритм уплотнения «стартовой» RSA упаковки частиц позволяет получить достаточно высокие плотности для пентагонов. Звездообразные частицы с пентагональной симметрией (в зависимости от радиуса вписанной окружности) демонстрируют существенно меньшие плотности упаковки.

На графиках корреляционных функций (рис. 5, 6) можно видеть сравнительно близкое поведение ансамблей пентагонов и жестких дисков. В том и другом случае

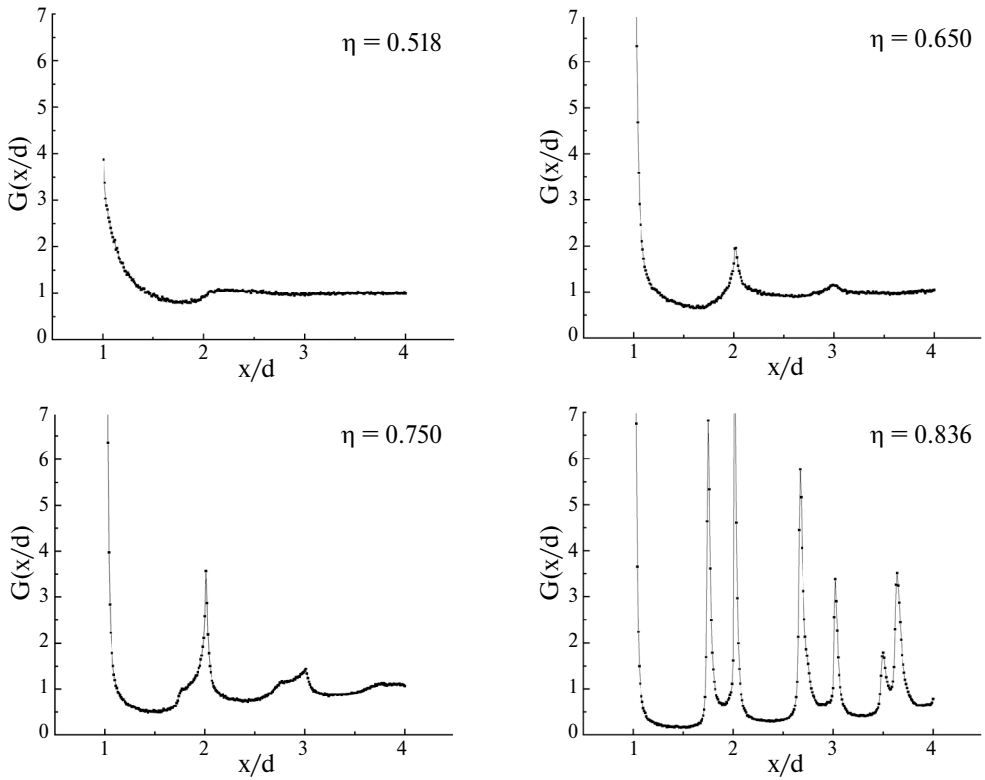


Рис. 6. Радиальные функции распределения для ансамбля жестких дисков при плотности упаковки $\eta = 0.518$ (а), 0.650 (б), 0.750 (в) и 0.836 (г).

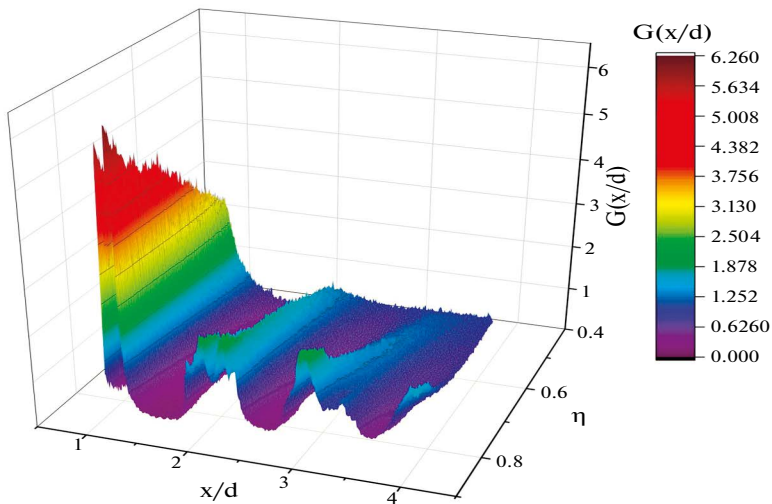


Рис. 7. Корреляционная функция $G(x/d)$ для случайного ансамбля правильных пентагонов при различных плотностях упаковки η .

Таблица 1. Максимальные плотности упаковки, достигнутые для ансамблей частиц с пентагональной симметрией

r/R	η_{\max}
0.161804	0.310
0.323608	0.480
0.381966 (пентаграмма)	0.544
0.485410	0.638
0.647214	0.736
0.809017 (пентагон)	0.838
1.0 (диск)	0.856

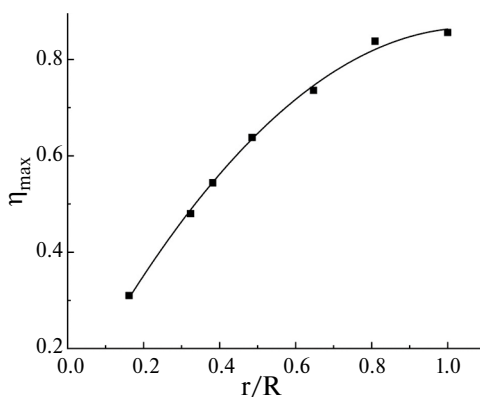


Рис. 8. Зависимость максимальной достигнутой плотности упаковки от соотношения радиусов вписанной и описанной окружности для звездообразных фигур с пентагональной симметрией.

наблюдается появление выраженных множественных пиков $G(x/d)$ уже после достижения плотности упаковки $\eta \approx 0.7$ и более. В то же время высота пиков в процессе частичной «кристаллизации» ансамбля существенно больше в случае жестких дисков. При этом первый пик $G(x/d)$ для пентагонов разделяется на два «подпика», а второй — на два «подпика», каждый из которых имеет боковое «плечо» (при достаточно высокой плотности упаковки). Для дисков пики, связанные с наличием «упорядоченной» фазы, выражены более четко.

В целом если рассматривать совокупность частиц с пентагональной симметрией, достаточно высоких плотностей удастся достигнуть только для выпуклых частиц (правильных пятиугольников). Относительно простой механизм уплотнения, принятый в данной работе, для невыпуклых частиц (таких, как пентаграмма) работает менее эффективно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы плотности и статистико-геометрические характеристики случайных упаковок правильных пятиугольников на плоскости. Начальный ансамбль генерировали методом случайной последовательной адсорбции (RSA). Конечный ансамбль получали путем поэтапного увеличения линейных размеров двумерных частиц при фиксированной плотности квадратного «бокса». Такой способ уплотнения упаковки является модификацией известного алгоритма Любашевского—Стиллингера (Lubachevsky–Stillinger, LS). Показано, что плотность упаковки финального ансамбля для данного алгоритма практически не зависит от начальной плотности (при общем числе частиц порядка 10^4 и более). При этом плотности упаковки $\eta > 0.75$ – 0.80 , при которых наблюдается частичная «кристаллизация» ансамбля, достигаются только для выпуклых (convex) многоугольников. Случайные ансамбли других частиц с пентагональной симметрией (звезд) с различным соотношением радиусов вписанной и описанной окружностей не уплотняются до состояния, при котором могло бы начаться частичное упорядочение упаковки.

Максимальная плотность упаковки стартового ансамбля правильных пентагонов, полученная методом RSA, составила 0.54306 ± 0.00220 , что хорошо согласуется с литературным значением [15]. Наибольшая (финальная) плотность, достигнутая после уплотнения стартового ансамбля, составила для пентагонов 0.8381 ± 0.0020 . Это значение близко к величине, найденной по аналогичному алгоритму для упаковки жестких дисков (0.84 – 0.86).

Корреляционные функции жестких дисков и пентагонов демонстрируют ряд общих закономерностей. В то же время «кристаллизация» ансамбля жестких дисков при относительно высоких плотностях, близких к максимально достигнутым, выражена более резко. При этом «пики» $G(x/d)$ для пентагонов ожидаемо имеют меньшую высоту и большую ширину, более сложное строение, связанное с различием радиусов вписанной и описанной окружностей.

Отметим, что относительно несложный алгоритм уплотнения «стартовых» случайных упаковок многоугольников, примененный в работе, позволяет «уплотнять» двумерные ансамбли любых выпуклых и невыпуклых многоугольников (без самопересечений). Однако частичное упорядочение и достаточно высокие плотности (отвечающие началу «кристаллизации» ансамбля) достигаются при его использовании только для выпуклых частиц.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brouwers H.J.H. A geometric probabilistic approach to random packing of hard disks in a plane // *Soft Matter*. 2023. **19**. P. 8465–8471.
2. Atkinson S., Stillinger F.H., Torquato S. Existence of isostatic, maximally random jammed monodisperse hard-disk packings // *PNAS*. 2014. **111**. № 52. P. 18436–18441.
3. Tian J., Xu Y., Jiao Y., Torquato S. A Geometric-Structure Theory for Maximally Random Jammed Packings // *Scientific Reports*. 2015. **5**. P.16722 (1–9).
4. Jin Y., Makse H.A. A first-order phase transition defines the random close packing of hard spheres // *Physica A*. 2010. **389**. P. 5362–5379.

5. Bideau D., Gervois A., Oger L., Troadec J.P. Geometrical properties of disordered packings of hard disks // *J. Phys. France*. 1986. **47**. P.1697–1707.
6. Buryachenko V.A., Pagano N.J., Kim R.Y., Spowart J.E. Quantitative description and numerical simulation of random microstructures of composites and their effective elastic moduli // *International Journal of Solids and Structures*. 2003. **40**. № 1. P. 47–72.
7. Buryachenko V.A. *Micromechanics of Heterogeneous Materials*. Springer. 2007.
8. Iwata H., Homma T. Distribution of Coordination Numbers in Random Packing of Homogeneous Spheres // *Powder Technology*. 1974. **10**. № 1–2. P.79–83.
9. Speedy R.J. On the reproducibility of glasses // *J. Chem. Phys.* 1994. **100**. P. 6684–6691.
10. Donev A., Torquato S., Stillinger F.H., Connelly R. Jamming in hard sphere and disk packings // *J. of Applied Physics*. 2004. **95**. № 3. P. 989–999.
11. Onsager L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles // *Annals New-York Academy of Sciences*. 1949. **51**. P. 627–659.
12. Browsers H.J.H. Random packing fraction of binary similar particles: Onsager’s excluded volume model revisited // *Physics – Uspekhi*. 2024. **67**. № 5. P.510–529.
13. Ciesla M., Barbasz J. Random packing of regular polygons and star polygons on a flat two-dimensional surface//*Physical Review E*. 2014. **90**. P. 022402.
14. Ciesla M., Kubala P., Zhang G. Saturated random packing built of arbitrary polygons under random sequential adsorption protocol // *Physical Review E*. 2019. **100**. P. 062901-1-062901-7.
15. Zhang G. Precise algorithm to generate random sequential adsorption of hard polygons at saturation // *Physical Review E*. 2018. **97**. P. 043311(1–5).
16. Ciesla M., Kubala P., Moud A.A. Random sequential adsorption of aligned regular polygons and rounded squares: Transition in the kinetics of packing growth // *Physical Review E*. 2023. **107**. P. 054904(1–7).
17. Lubachevsky B.D., Stillinger F.H. Geometric properties of random disk packings// *Journal of Statistical Physics*. 1990. **60**. № 5/6. P.561–583.
18. Wang C., Dong K., Yu A. Structural characterization of the packings of granular regular polygons // *Physical Review E*. 2015. **92**. P. 062203(1–12).
19. Xu Y., Bares J., Zhao Y., Behringer R.P. Jamming Transition: Heptagons, Pentagons, and Discs // *EJP Web of Conferences*. 2017. **140**. P. 06010(1–4).
20. Zhao Y., Bares J., Zheng H., Bester C.S., Xu Y., Socolar J.E.S. Behringer R.P. Jamming transition in non-spherical particle systems: pentagons versus disks // *Granular Matter*. 2019. **21**:90. P. 1–8.
21. Shubin A.B. Concerning the geometric limit of the density of a loose medium modeled by identical spherical particles // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. 1995. **68**. № 4. P. 460–463.
22. Shubin A.B. The geometric condition for density limits in idealized models of liquids // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1996. **70**. № 4. P. 711–712.
23. Shubin A.B., Yatsenko S.P. Geometric constraints for the density limit in the two-dimensional model of liquid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1999. **73**. № 1. P. 140–141.
24. Шубин А.Б., Шуняев К.Ю. Случайный ансамбль жестких дисков — предельная плотность и статистико-геометрические свойства // *Расплавы*. 2006. № 5. С. 70–76.
25. Shubin A.B. Structural Characteristics of a Small Group of Fixed Particles and the Maximum Density of a Random Packing of Hard Spheres // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. № 2. P. 181–186.
26. Steurer W. Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2004. **219**. P. 391–446.

27. Li M.Z. Correlation Between Local Atomic Symmetry and Mechanical Properties in Metallic Glasses // Journal of Materials Science & Technology. 2014. **30**. № 6. P. 551–559.
28. Fukunaga T., Itoh K., Otomo N., Mori K., Sugiyama M., Kato H., Hasegawa M., Hirata A., Hirotsu Y., Hannon A.C. Voronoi analysis of the structure of Cu–Zr and Ni–Zr metallic glasses // Intermetallics. 2006. **14**. P. 893–897.
29. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Denisova D.A., Gryzunova N.N., Tsybuskina I.I. Electrodeposition of Nanostructure Objects with Pentagonal Symmetry // Technical Physics. 2007. **52**. № 10. P. 1328–1331.
30. Yasnikov I.S. On the Problem of the Formation of an Open Sector instead of a Twin Boundary in Electrolytic Pentagonal Small Particles // JETP Letters. 2013. **97**. № 9. P. 513–516.
31. Jiao Y., Torquato S. Maximally random jammed packings of Platonic solids: Hyperuniform long-range correlations and isostaticity // Physical Review E. 2011. **84**. P.041309 (1–7).
32. Baranau V., Tallarek U. Relaxation times, jamming densities, and ideal glass transition densities for hard spheres in a wide range of polydispersities // AIP Advances. 2020. **10**. P. 035212 (1–12).
33. Schilling T., Pronk S., Mulder B., Frenkel D. Monte Carlo study of hard pentagons // Physical Review E. 2005. **71**. P.036138(1–6).
34. Lubachevsky B.D., Stillinger F.H., Pinson E.N. Disks vs. Spheres: Contrasting Properties of Random Packings // Journal of Statistical Physics. 1991. **64**, № 3/4.

RANDOM ENSEMBLES OF PARTICLES WITH PENTAGONAL SYMMETRY: DENSIFICATION AND PROPERTIES

A. B. Shubin*

*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
101 Amundsena St., Ekaterinburg, 620016, Russian Federation*

**E-mail: fortran@list.ru*

The paper studies the densities and statistical-geometric characteristics of random packings of regular pentagons on a plane. The initial ensemble was generated by random sequential adsorption (RSA). A packing densification algorithm is proposed, which is a modification of the Lubachevsky-Stillinger (LS) method. The final ensemble was obtained by stepwise increasing the linear dimensions of 2-D particles at a fixed density of the square “box”. It is shown that the packing density of the final ensemble for this algorithm is practically independent of the density of the initial ensemble (with a total number of particles of about 10^4 or more). The maximum packing density of the starting ensemble of regular pentagons obtained by the RSA method was 0.54306 ± 0.00220 , which is in good agreement with the literature value of 0.54132. The highest (final) density achieved after compaction of the starting ensemble was 0.8381 ± 0.0020 for pentagons. This value is close to the value found by a similar algorithm for packing hard disks (0.84–0.86). The correlation functions of hard disks and pentagons demonstrate a number of common patterns. At the same time, the “crystallization” of the ensemble of hard disks at relatively high densities close to the maximum achieved is expressed more sharply. At the same time, the “peaks” of the correlation function for pentagons (compared to disks) are expected to have a smaller height and a larger width, a more complex structure. Ensembles of non-convex particles with pentagonal symmetry (such as five-pointed stars) demonstrate significantly lower packing densities and do not compact to partial “crystallization”. A relatively simple algorithm for compacting “starting” random packings of polygons, applied in the work, allows “compacting” two-dimen-

sional ensembles of any polygons (without self-intersections). However, partial ordering and sufficiently high densities (corresponding to the beginning of “crystallization” of the ensemble) are achieved when using it only for convex polygonal particles.

Keywords: random packing, densification, statistical-geometric properties, pentagon ensemble, hard disk, star-shaped particle, maximum density, correlation function

REFERENCES

1. Brouwers H.J.H. A geometric probabilistic approach to random packing of hard disks in a plane // *Soft Matter*. 2023. **19**. P. 8465–8471.
2. Atkinson S., Stillinger F.H., Torquato S. Existence of isostatic, maximally random jammed monodisperse hard-disk packings // *PNAS*. 2014. **111**. № 52. P. 18436–18441.
3. Tian J., Xu Y., Jiao Y., Torquato S. A Geometric-Structure Theory for Maximally Random Jammed Packings // *Scientific Reports*. 2015. **5**. P.16722 (1–9).
4. Jin Y., Makse H.A. A first-order phase transition defines the random close packing of hard spheres // *Physica A*. 2010. **389**. P. 5362–5379.
5. Bideau D., Gervois A., Oger L., Troadec J.P. Geometrical properties of disordered packings of hard disks // *J. Phys. France*. 1986. **47**. P. 1697–1707.
6. Buryachenko V.A., Pagano N.J., Kim R.Y., Spowart J.E. Quantitative description and numerical simulation of random microstructures of composites and their effective elastic moduli // *International Journal of Solids and Structures*. 2003. **40**. № 1. P. 47–72.
7. Buryachenko V.A. *Micromechanics of Heterogeneous Materials*. Springer. 2007.
8. Iwata H., Homma T. Distribution of Coordination Numbers in Random Packing of Homogeneous Spheres // *Powder Technology*. 1974. **10**. № 1–2. P.79–83.
9. Speedy R.J. On the reproducibility of glasses // *J. Chem. Phys.* 1994. **100**. P. 6684–6691.
10. Donev A., Torquato S., Stillinger F.H., Connelly R. Jamming in hard sphere and disk packings // *J. of Applied Physics*. 2004. **95**. № 3. P. 989–999.
11. Onsager L. The Effects of Shape on the Interaction of Colloidal Particles // *Annals New-York Academy of Sciences*. 1949. **51**. P. 627–659.
12. Brouwers H.J.H. Random packing fraction of binary similar particles: Onsager’s excluded volume model revisited // *Physics – Uspekhi*. 2024. **67**. № 5. P.510–529.
13. Ciesla M., Barbasz J. Random packing of regular polygons and star polygons on a flat two-dimensional surface//*Physical Review E*. 2014. **90**. P. 022402.
14. Ciesla M., Kubala P., Zhang G. Saturated random packing built of arbitrary polygons under random sequential adsorption protocol // *Physical Review E*. 2019. **100**. P. 062901-1-062901-7.
15. Zhang G. Precise algorithm to generate random sequential adsorption of hard polygons at saturation // *Physical Review E*. 2018. **97**. P. 043311(1–5).
16. Ciesla M., Kubala P., Moud A.A. Random sequential adsorption of aligned regular polygons and rounded squares: Transition in the kinetics of packing growth // *Physical Review E*. 2023. **107**. P. 054904(1–7).
17. Lubachevsky B.D., Stillinger F.H. Geometric properties of random disk packings// *Journal of Statistical Physics*. 1990. **60**. № 5/6. P.561–583.
18. Wang C., Dong K., Yu A. Structural characterization of the packings of granular regular polygons // *Physical Review E*. 2015. **92**. P. 062203(1–12).
19. Xu Y., Bares J., Zhao Y., Behringer R.P. Jamming Transition: Heptagons, Pentagons, and Discs // *EPJ Web of Conferences*. 2017. **140**. P. 06010(1–4).

20. Zhao Y., Bares J., Zheng H., Bester C.S., Xu Y., Socolar J.E.S. Behringer R.P. Jamming transition in non-spherical particle systems: pentagons versus disks // *Granular Matter*. 2019. **21**:90. P. 1–8.
21. Shubin A.B. Concerning the geometric limit of the density of a loose medium modeled by identical spherical particles // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. 1995. **68**. № 4. P. 460–463.
22. Shubin A.B. The geometric condition for density limits in idealized models of liquids // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1996. **70**. № 4. P. 711–712.
23. Shubin A.B., Yatsenko S.P. Geometric constraints for the density limit in the two-dimensional model of liquid // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 1999. **73**. № 1. P. 140–141.
24. Shubin A.B., Shunyaev K.Yu. Sluchaynyy ansambl' zhestkikh diskov — predel'naya plotnost' i statistiko-geometricheskiye svoystva (Random Ensemble of Hard Disks — Limit Density and Statistical-Geometric Properties) // *Rasplavy (Melts)*. 2006. № 5. P. 70–76.
25. Shubin A.B. Structural Characteristics of a Small Group of Fixed Particles and the Maximum Density of a Random Packing of Hard Spheres // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2021. № 2. P. 181–186.
26. Steurer W. Twenty years of structure research on quasicrystals. Part I. Pentagonal, octagonal, decagonal and dodecagonal quasicrystals // *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*. 2004. **219**. P. 391–446.
27. Li M.Z. Correlation Between Local Atomic Symmetry and Mechanical Properties in Metallic Glasses // *Journal of Materials Science & Technology*. 2014. **30**. № 6. P. 551–559.
28. Fukunaga T., Itoh K., Otomo N., Mori K., Sugiyama M., Kato H., Hasegawa M., Hirata A., Hirotsu Y., Hannon A.C. Voronoi analysis of the structure of Cu–Zr and Ni–Zr metallic glasses // *Intermetallics*. 2006. **14**. P. 893–897.
29. Yasnikov I.S., Vikarchuk A.A., Denisova D.A., Gryzunova N.N., Tsybuskina I.I. Electrodeposition of Nanostructure Objects with Pentagonal Symmetry // *Technical Physics*. 2007. **52**. № 10. P. 1328–1331.
30. Yasnikov I.S. On the Problem of the Formation of an Open Sector instead of a Twin Boundary in Electrolytic Pentagonal Small Particles // *JETP Letters*. 2013. **97**. № 9. P. 513–516.
31. Jiao Y., Torquato S. Maximally random jammed packings of Platonic solids: Hyperuniform long-range correlations and isostaticity // *Physical Review E*. 2011. **84**. P. 041309 (1–7).
32. Baranau V., Tallarek U. Relaxation times, jamming densities, and ideal glass transition densities for hard spheres in a wide range of polydispersities // *AIP Advances*. 2020. **10**. P. 035212 (1–12).
33. Schilling T., Pronk S., Mulder B., Frenkel D. Monte Carlo study of hard pentagons // *Physical Review E*. 2005. **71**. P. 036138(1–6).
34. Lubachevsky B.D., Stillinger F.H., Pinson E.N. Disks vs. Spheres: Contrasting Properties of Random Packings // *Journal of Statistical Physics*. 1991. **64**, № 3/4.

УДК [546.311'131:546.832'131]:544.623

УДЕЛЬНАЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ (LiCl-KCl)_{эвт}-HfCl₄

© 2025 А. Б. Салюлев*, А. М. Потапов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*** E-mail: salyulev@ihte.ru*

Поступила в редакцию 11.11.2024

После доработки 06.12.2024

Принята к публикации 16.12.2024

Электропроводность является одним из наиболее важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, при получении и рафинировании металлического гафния и его отделения от циркония. В настоящей работе нами впервые измерена электропроводность расплавленных смесей HfCl₄ с легкоплавким растворителем (LiCl-KCl)_{эвт}, который дает возможность значительно (на сотни градусов) понизить температуру проведения технологических процессов. Также впервые построена линия ликвидуса данной псевдобинарной системы при концентрациях HfCl₄ до 30 мол. %. Для измерения электропроводности использовали кварцевую ячейку капиллярного типа специальной конструкции с постоянной в пределах 95.2–91.9 см⁻¹ и высокочистые хлориды. Сопротивление расплавленных смесей в интервалах концентраций 0–30 мол. % HfCl₄ и температур 780–1063 К фиксировали с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, температуру расплава – Pt/Pt-Rh термопарой. Найдено, что электропроводность расплавленных смесей (LiCl-KCl)_{эвт}-HfCl₄ возрастает при увеличении температуры в пределах от 0.86 до 2.08 См/см. Это происходит в результате повышения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижения вязкости расплава. При увеличении концентрации HfCl₄ электропроводность уменьшается. В том же направлении в расплавах возрастает концентрация относительно мало подвижных комплексных группировок HfCl₆²⁻, содержащих 6 анионов хлора, прочно связанных с четырехзарядным металлом. Концентрация основных носителей тока: Li⁺, K⁺ и особенно подвижных анионов Cl⁻ при этом все более понижается, что и приводит к уменьшению электропроводности расплава. В исследованных нами ранее расплавленных смесях (LiCl-KCl)_{эвт}-ZrCl₄ при повышении концентрации тетрахлорида электропроводность снижается меньше, что свидетельствует о меньшей прочности комплексов ZrCl₆²⁻ по сравнению с HfCl₆²⁻.

Ключевые слова: электропроводность, расплавленные смеси, эвтектика LiCl-KCl, HfCl₄

DOI: 10.31857/S0235010625010037

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводность является одним из наиболее важных свойств, которые нужно знать для грамотной организации электролитических процессов, протекающих в солевых расплавах, в частности, при получении и рафинировании металлического гафния

и его отделения от циркония. Разделение циркония и гафния особенно важно, поскольку они имеют очень разные сечения захвата тепловых нейтронов: Zr — ~ 0.18 барн, Hf — 115 барн и оба используются в атомной технике: первый — как конструкционный материал, второй — для изготовления регулирующих стержней ядерных реакторов [1–9]. В то же время в природе (в циркониевых рудах) гафний всегда сопутствует цирконию [1–4].

Тетрахлориды циркония и гафния являются высоко реакционноспособными легколетучими веществами, а их растворы в расплавленных хлоридах щелочных металлов в широких интервалах температур и концентраций имеют повышенные (иногда значительно превышающие атмосферное) давления насыщенных паров, что осложняет их исследование и технологическое применение [1–16]. Использование в качестве растворителя легкоплавкой расплавленной эвтектики LiCl–KCl имеет определенные преимущества, поскольку дает возможность значительно (на сотни градусов) понизить температуру проведения технологических процессов и уменьшить давление паров указанных тетрахлоридов над расплавами.

Ранее в серии экспериментальных работ нами была измерена электропроводность растворов $ZrCl_4$ в расплавах различных щелочных хлоридов LiCl, NaCl, (Na–K)Cl, KCl, CsCl, а $HfCl_4$ в KCl [10–13]. Последней нами была измерена электропроводность растворов $ZrCl_4$ в расплаве эвтектической смеси LiCl–KCl [16]. В настоящей работе впервые измерена электропроводность $HfCl_4$ в этом легкоплавком растворителе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали кварцевую ячейку капиллярного типа специальной конструкции [10, 17] с постоянной в пределах от 95.2 до 91.9 см^{–1} и высокочистые хлориды. Сопротивление расплавленных смесей в интервалах концентраций 0–30 мол. % $HfCl_4$ и температур от 780 до 1063 К фиксировали с помощью моста переменного тока Р-5058 на частоте 10 кГц, температуру расплава — Pt/Pt–Rh термопарой. Подробное описание конструкции кондуктометрической ячейки, методик проведения измерений и подготовки солей даны в работах [10, 11, 16–19], поэтому ниже приводится только их краткое описание.

Безводные хлориды лития ($\geq 99.2\%$) и калия (99.8%) компании Вектон (Россия), дополнительно осушенные нами, подвергали двойной зонной перекристаллизации [18]. Затем очищенные препараты солей совместно сплавляли в соотношении 58.8 мол. % LiCl – 41.2 мол. % KCl в атмосфере сухого аргона (99.999% Ar, $H_2O \leq 1$ ppm, $O_2 \leq 2$ ppm).

Коммерческий $HfCl_4$ (98%) компании «РедкийМеталлРФ» (Россия) три раза сублимировали: сначала два раза в вакууме, а затем в атмосфере чистого гелия.

Свежеприготовленные соли LiCl–KCl и $HfCl_4$, взятые в необходимых пропорциях, сплавляли в вакуумированных и запаянных кварцевых ампулах [10, 11, 16]. Все операции с солями и плавами (взвешивание, загрузка в ампулы и кондуктометрические ячейки) проводили в перчаточном боксе в атмосфере аргона с содержанием воды ≤ 1 ppm.

Электропроводность расплавленных смесей с заданными концентрациями $HfCl_4$ определяли с использованием кварцевой кондуктометрической ячейки капилляр-

ного типа (внутренний диаметр капилляра примерно 1.5 мм, длина ~ 20 мм) с платиновыми электродами в атмосфере сухого аргона [10, 17]. Конструкция экспериментальной ячейки, имеющая специальное уплотнение вокруг электродов [17], позволяла свести к минимуму (не более 1–2%) изменение состава расплавленной смеси при селективном испарении легколетучего тетрахлорида [10], что было подтверждено данными химического анализа плавок солей до и после окончания экспериментов. Согласно нашим оценкам и с учетом данных работы [15], давление насыщенных паров над расплавленными смесями $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$ в условиях проведения наших опытов не превышало 1 атм. Прямых экспериментальных сведений по давлению насыщенных паров расплавов $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$ в литературе нет.

Ячейки с загруженными солевыми плавами нагревали в электропечи, снабженной массивным электрическим блоком, с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. Температуру расплава изменяли со скоростью ~1 К/мин. Ее измеряли Pt–PtRh (10% Rh) термопарой с точностью ± 1 К. Калибровку измерительных ячеек проводили по расплаву эвтектики LiCl–KCl с использованием данных по ее электропроводности [19–22]. Погрешность измерения температуры в ходе проведения наших опытов была менее 0.3%, а полная погрешность определения электропроводности не превышала 2% [16, 17, 19].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе измерена электропроводность расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$ четырех различных составов, выбранных приблизительно такими же, как у расплавов $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$ [16]. Последняя система была исследована нами ранее [16] с более частыми (примерно в 2 раза) шагами изменения концентраций. Политермы электропроводности смесей с одинаковыми содержаниями тетрахлоридов гафния и циркония в эвтектике LiCl–KCl, полученные в широких интервалах температур, сопоставлены на рис. 1.

Высокотемпературные гладкие участки политерм на этом рисунке соответствуют электропроводности гомогенных расплавленных смесей. У гафнийсодержащих расплавов в условиях наших измерений она изменяется в пределах от 0.86 до 2.08 См/см. Скорость прироста удельной электропроводности всех расплавленных смесей при повышении температуры постепенно незначительно замедляется. Изменение электропроводности с температурой с хорошей точностью (с коэффициентом детерминации $R^2 \geq 0.998$) было аппроксимировано уравнениями вида:

$$\kappa = A + B \cdot T + C \cdot T^2, \quad (1)$$

в которых κ — удельная электропроводность, См/см; T — абсолютная температура, К; A , B , C — эмпирические коэффициенты.

Значения коэффициентов A , B , C приведены в табл. 1.

Величины электропроводности гомогенных расплавов, содержащих ZrCl_4 и HfCl_4 с одинаковой концентрацией, очень близки (рис. 1). Однако величины электропроводности у гафнийсодержащих расплавов во всех случаях немного ниже.

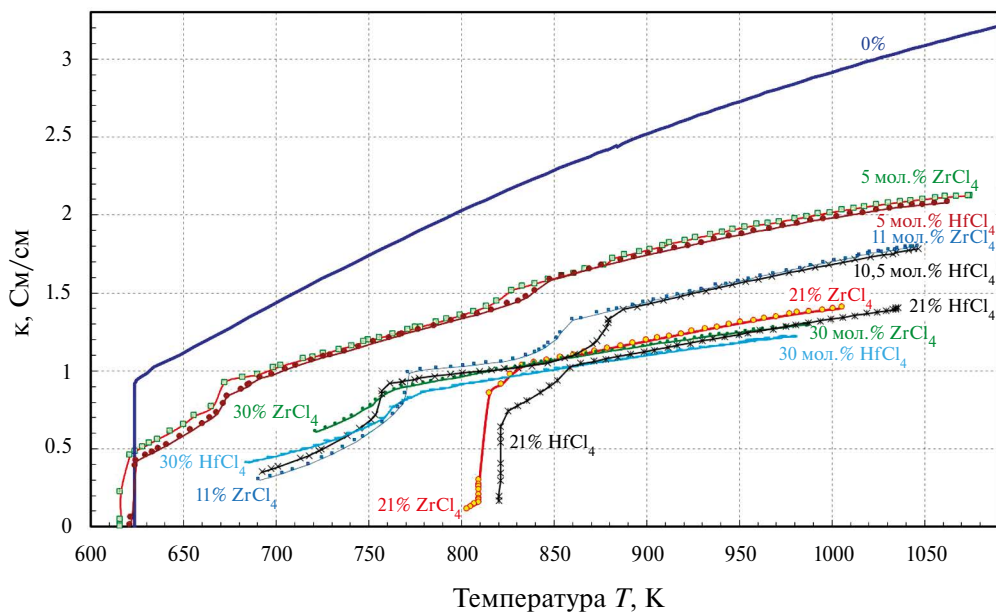


Рис. 1. Электропроводность расплавленных и гетерогенных (расплав + твердая фаза) смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ и $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$ [16].

Изломы или перегибы, наблюдаемые на политермах (рис. 1) для расплавленных смесей при их охлаждении, после которых наблюдается более быстрое снижение электропроводности, соответствуют температурам начала выделения твердых фаз. Первые (самые высокотемпературные из них) соответствуют температурам ликвидуса.

Построенные нами линии ликвидуса псевдобинарных систем $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ и, для сопоставления, $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{ZrCl}_4$ [16], при концентрациях тетрахлоридов вплоть до 30 мол. %, показаны на рис. 2. Линии ликвидуса в рассматриваемых родственных солевых системах очень похожи, однако, в системе $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$ темпе-

Таблица 1. Коэффициенты уравнений температурной зависимости удельной электропроводности гомогенных расплавленных смесей $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}}-\text{HfCl}_4$

[HfCl ₄], мол. %	T, K	$\kappa = A + BT + CT^2$, См/см		
		-A	$B \cdot 10^3$	$-C \cdot 10^6$
5.0	848–1063	4.442	10.900	4.482
10.5	887–1046	3.461	8.024	2.880
21.0	858–1036	2.476	5.741	1.932
30.0	779–980	2.050	5.295	1.996

T – абсолютная температура, K; A, B, C – эмпирические коэффициенты.

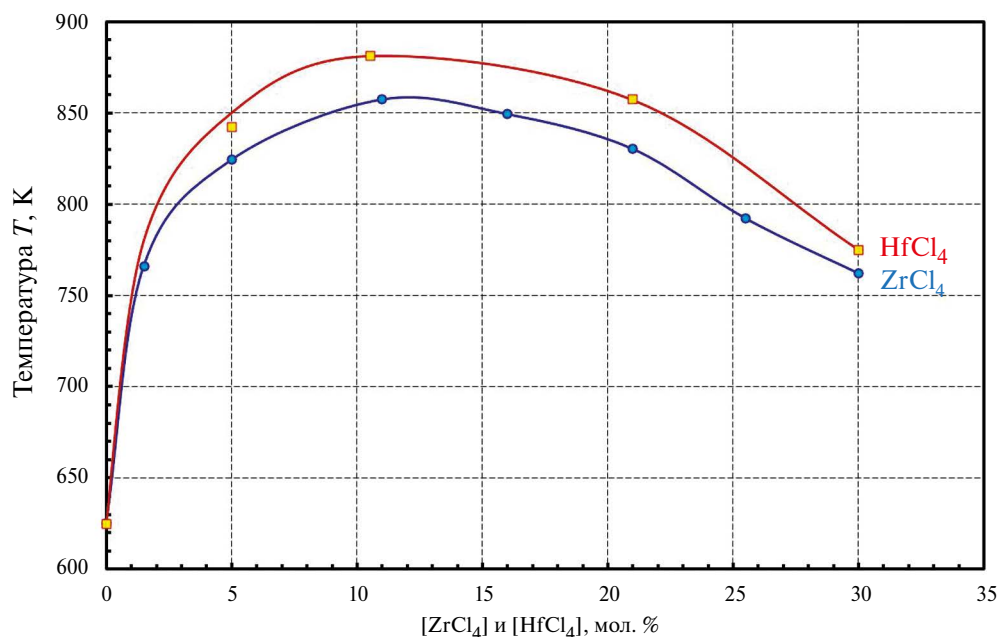


Рис. 2. Линии ликвидуса квазибинарных систем $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$ и $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$ [16].

ратуры ликвидуса выше на 15–25 K, как это можно видеть на рисунке. Численные величины температур ликвидуса приведены в табл. 2.

Ранее в работе [16] нам удалось, как это уже отмечалось, существенно расширить имеющиеся сведения [23] о пределах растворимости ZrCl_4 в эвтектической смеси хлоридов лития и калия в сторону более высоких концентраций тетрахлорида. Сведений же по растворимости HfCl_4 в расплавленной эвтектике LiCl-KCl или по диаграмме плавкости данной системы в литературе не обнаружено.

На рис. 3 сопоставлены изотермы электропроводности расплавов двух родственных солевых систем: $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{ZrCl}_4$ [16] и $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$ при 1023, 973, 923, 873 и 823 K. В обеих расплавленных системах удельная электропроводность при повышении концентрации тетрахлорида уменьшается, а скорость ее снижения постепенно замедляется.

Известно, что индивидуальные тетрахлориды гафния и циркония образуют молекулярные расплавы [24,25] с высоким давлением паров (десятки атмосфер)

Таблица 2. Температуры ликвидуса квазибинарной системы $(\text{LiCl-KCl})_{\text{эвт.}} - \text{HfCl}_4$

$[\text{HfCl}_4]$, мол. %	T , K	$[\text{HfCl}_4]$, мол. %	T , K	$[\text{HfCl}_4]$, мол. %	T , K
0	624.5 [22]	10.5	881	30	775
5	842.0	21.0	857	—	—

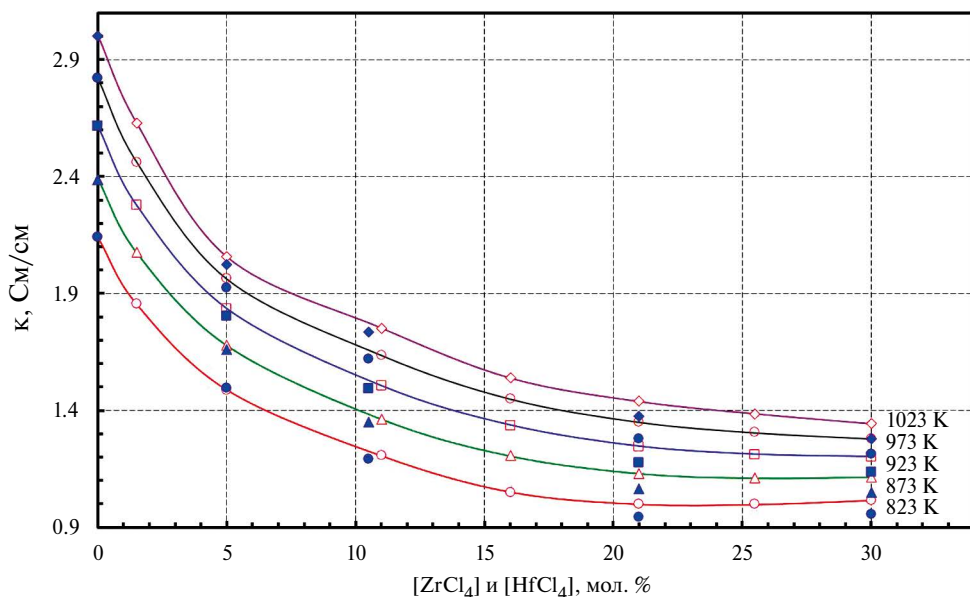


Рис. 3. Изотермы удельной электропроводности расплавленных смесей $(LiCl-KCl)_{эвт.}-HfCl_4$ (темные точки) и $(LiCl-KCl)_{эвт.}-ZrCl_4$ (светлые точки) [16].

и очень низкой электропроводностью ($1 \cdot 10^{-4} - 6 \cdot 10^{-6}$ См/см) [26]. Однако в среде расплавленной эвтектики $LiCl-KCl$ [27,28] они ионизируются, образуя прочные комплексные анионы $ZrCl_6^{2-}$ и $HfCl_6^{2-}$ [5–7,29–31] и расплавленные смеси с высокой электропроводностью (0.86–2.80 См/см в изученных диапазонах температур и концентраций, по нашим данным). По мере повышения концентрации соответствующего тетрахлорида в расплаве пропорционально увеличивается и концентрация относительно малоподвижных комплексных анионных группировок $ZrCl_6^{2-}$ и $HfCl_6^{2-}$, содержащих по 6 ионов хлора, сильно связанных с катионом четырехвалентного металла. Это приводит к уменьшению концентрации основных носителей тока — Li^+ , K^+ и подвижных ионов Cl^- . В результате электропроводность расплавленных смесей должна снижаться, что и наблюдается экспериментально (рис. 3).

При повышении температуры электропроводность расплавленных смесей $(LiCl-KCl)_{эвт.}-HfCl_4$ и $(LiCl-KCl)_{эвт.}-ZrCl_4$ возрастает в результате увеличения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижении вязкости расплава.

При сопоставлении политерм и изотерм электропроводности гомогенных расплавленных смесей $(LiCl-KCl)_{эвт.}-ZrCl_4$ и $(LiCl-KCl)_{эвт.}-HfCl_4$ видно (рис. 1, 3), что величины электропроводности и характер ее изменения с температурой или концентрацией в обеих системах очень близки. Однако относительное уменьшение электропроводности при повышении концентрации тетрахлорида в расплавленных смесях проявляется несколько больше в случае $HfCl_4$, что указывает на более сильное комплексообразование в данной расплавленной системе. Отметим, что качественно аналогичную картину мы уже наблюдали ранее [10] при сопоставлении электропроводности расплавленных смесей $KCl-ZrCl_4$ и $KCl-HfCl_4$. В системе с $HfCl_4$ величины электропроводности расплава ниже. Эти экспериментальные

результаты вполне объяснимы сравнением ионных радиусов этих элементов. Принимая $KЧ = 6$, ионный радиус Zr^{4+} равен 0.072 нм и 0.071 нм у Hf^{4+} [32]. Это дает различие ионных потенциалов на 1.4 % и обуславливает хоть немного, но бо́льшую прочность гафниевого комплексов и немного меньшую электропроводность содержащих его расплавов. Это также согласуется с известной общей тенденцией образования тетрахлоридом гафния немного более прочных хлоросоединений в безводных системах по сравнению с $ZrCl_4$ [33].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием ячейки капиллярного типа специальной конструкции впервые измерена электропроводность расплавленных смесей $HfCl_4$ с легкоплавким растворителем $(LiCl-KCl)_{эвт.}$ в интервалах концентраций 0–30 мол. % $HfCl_4$ и температур 780–1063 К. Также впервые построена линия ликвидуса данной псевдобинарной системы при концентрациях $HfCl_4$ до 30 мол. %.

Найдено, что электропроводность расплавленных смесей $(LiCl-KCl)_{эвт.}-HfCl_4$ возрастает при увеличении температуры в пределах от 0.86 до 2.08 См/см в результате повышения подвижности ионов (простых и комплексных) и снижения вязкости расплава. При увеличении концентрации $HfCl_4$ электропроводность уменьшается в результате снижения концентрации основных носителей тока: Li^+ , K^+ и особенно подвижных анионов Cl^- , так же как это наблюдалось нами ранее для расплавов $(LiCl-KCl)_{эвт.}-ZrCl_4$ [16]. Численные данные по электропроводности этих двух родственных расплавленных солевых систем сопоставлены между собой и обсуждены с учетом имеющихся данных по структуре расплавов. Полученные данные можно рекомендовать как исходные данные в способе оценки электропроводности сложных многокомпонентных смесей, описанном в патенте [34].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов. М.: Наука, 1966.
2. Металлургия циркония и гафния / Под ред. Л.Г. Нехамкина. М.: Металлургия, 1979.
3. Дробот Д.В., Лысакова Е.И., Резник А.М. Избранные главы химии и технологии редких и рассеянных элементов. Химия и технология циркония и гафния. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013.
4. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев: Наукова думка, 1972.
5. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // *Canad. Metallurg. Quart.* 1969. **8**. № 2. P. 151–166.
6. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: *Advances in molten salt chemistry*. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds., New York: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
7. Wei R., Huang Z., Wei T., Wang Z., Jiao S. Review – Preparation of hafnium metal by electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 2024. **171**. № 2. P. 022501.
8. Li S., Che Y., Song J., Li C., Shu Y., He J., Yang B. Electrochemical studies on the redox behavior of Zr(IV) in the LiCl–KCl eutectic molten salt and separation of Zr and Hf // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. № 2. P. 023502.

9. Панфилов А.В., Коробков А.В., Бузмаков В.В., Терешин В.В., Ившина А.А., Абрамов А.В., Данилов Д.А., Чукин А.В., Половов И.Б. Изучение состава расплава $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4-\text{HfCl}_4$ применительно к экстрактивной ректификации хлоридов циркония и гафния // *Расплавы*. 2024. № 2. С. 211–222.
10. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl_4 solutions in molten LiCl , $\text{NaCl}-\text{KCl}$ (1:1) and HfCl_4 solutions in molten KCl // *Z. Naturforsch.* 2022. **77a**. № 10. P. 941–948.
11. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of zirconium tetrachloride solutions in molten sodium, potassium and cesium chlorides // *Z. Naturforsch.* 2019. **74a**. № 10. P. 925–930.
12. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. Electrical conductivity of low-temperature $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ melts // *Russ. Metallurgy (Metally)* 2014. **2014**. № 8. P. 659–663.
13. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivities of low-temperature $\text{KCl}-\text{ZrCl}_4$ and $\text{CsCl}-\text{ZrCl}_4$ molten mixtures // *Z. Naturforsch.* 2018. **73a**. № 3. P. 259–263.
14. Zou W., Wu Y., Wang L., Yan G., Ma Z., Zhang J. Preparation and application of a $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{ZrCl}_6$ composite electrolyte // *Materials*. 2023. **16**. № 6. P. 2270.
15. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl_4 solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
16. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl_4 solutions in the molten $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic mixture // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2024. **2024**. № 8. P. 204–210.
17. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Electrical conductivity of $\text{KAlCl}_4-\text{ZrCl}_4$ molten mixtures // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2017. **2017**. № 2. P. 95–99.
18. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // *Atomic Energy*. 2022. **131**. № 8. P. 195–201.
19. Salyulev A.B., Potapov A.M., Shishkin V.Yu., Khokhlov V.A. Electrical conductivity of quasi-binary $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{CdCl}_2$ melts // *Electrochim. Acta*. 2015. **182**. № 10. P. 821–826.
20. Van Artsdalen E.R., Yaffe I.S. Electrical conductance and density of molten salt systems: $\text{KCl}-\text{LiCl}$, $\text{KCl}-\text{NaCl}$ and $\text{KCl}-\text{KI}$ // *J. Phys. Chem.* 1955. **59**. № 2. P. 118–127.
21. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B., Downey J.R., Jr., Gardner G.L., Krebs U., Singer S.K. Molten salts. Chlorides and mixtures – electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1975. **4**. № 4. P. 871–1178.
22. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{SrCl}_2$ molten mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
23. Sakamura Y., Inoue T., Iwai T., Moriyama H. Chlorination of UO_2 , PuO_2 and rare earth oxides using ZrCl_4 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt // *J. Nucl. Mater.* 2005. **340**. № 1. P. 39–51.
24. Салюлев А.Б., Корнякова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния расплавленного и парообразного тетрахлорида циркония // *Расплавы*. 1994. № 2. С. 60–64.
25. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д. Спектры комбинационного рассеяния твердого, расплавленного и газообразного тетрахлорида гафния // *Расплавы*. 1995. № 3. С. 58–61.
26. Salyulev A.B., Potapov A.M. Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures II. Electrical conductivity of molten chlorides (InCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) with negative temperature coefficients // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 1. P. 322–329.
27. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionic structure and physicochemical properties of molten halides // *Rasplavy*. 1988. № 1. P. 51–59.
28. Kirillov S.A., Pavlatou E.A., Papatheodorou G.N. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data // *J. Chem. Phys.* 2002. **116**. № 21. P. 9341–9351.

29. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
30. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия $ZrCl_4$ и $HfCl_4$ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // *Расплавы*. 2012. № 5. С. 53–61.
31. Yao B.-L., Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., He H., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Raman and electrochemical study of zirconium in $LiCl-KCl-LiF-ZrCl_4$ // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. № 2. P. D6–D12.
32. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A 32**. P. 751–767.
33. Чекмарев А.М. Особенности комплексохимического поведения ионов циркония и гафния // *Координац. химия*. 1981. **7**. № 4. С. 819–852.
34. Потапов А.М., Салюлев А.Б. Способ определения электропроводности сложных многокомпонентных смесей расплавленных солей. Патент RU № 2788597. Опубликовано 23.01.2023.

SPECIFIC ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN $(LiCl-KCl)_{eut} - HfCl_4$ MIXTURES

A. B. Salyulev*, A. M. Potapov

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

*E-mail: salyulev@ihte.ru

Electrical conductivity is one of the most important properties that are required for the proper organization of electrolytic processes occurring in molten salts, in particular, during the production and refining of metallic hafnium and its separation from zirconium. In this work, we have measured for the first time the electrical conductivity of molten $HfCl_4$ mixtures with a low-melting solvent $(LiCl-KCl)_{eut}$, which makes it possible to lower significantly (by hundreds of degrees) the temperature of technological processes. The liquidus line of this pseudobinary system has been also constructed for the first time at the $HfCl_4$ concentrations up to 30 mol. %. A specially designed capillary quartz cell with a constant in the range of $95.2-91.9\text{ cm}^{-1}$ and high-purity chlorides were used to measure the electrical conductivity. The resistances of the molten mixtures in the $HfCl_4$ concentration ranges of 0–30 mol.% and temperatures of 780–1063 K were recorded using an AC bridge P-5058 at a frequency of 10 kHz, and the melt temperature was measured with a Pt/Pt–Rh thermocouple. It was found that the values of electrical conductivity of the molten $(LiCl-KCl)_{eut} - HfCl_4$ mixtures increase as the temperature increases from 0.86 to 2.08 S/cm. This occurs as a result of the increased ion mobility (simple and complex) and decreased melt viscosity. With an increase in the $HfCl_4$ concentration, the electrical conductivity decreases. In the same direction, the concentration of relatively low-mobility complex groups $HfCl_6^{2-}$ containing 6 chlorine anions tightly bound to the tetra-charged metal, increases in the melts. The concentration of the main current carriers, Li^+ , K^+ and especially the mobile Cl^- anions, decreases more and more, which leads to a decrease in the electrical conductivity of the melt. In the molten $(LiCl-KCl)_{eut} - ZrCl_4$ mixtures that we studied earlier, the electrical conductivity decreases less as the tetrachloride concentration increases, which indicates a lower strength of the $ZrCl_6^{2-}$ complexes compared to $HfCl_6^{2-}$.

Keywords: electrical conductivity, molten mixtures, $LiCl-KCl$ eutectic, $HfCl_4$

REFERENCES

1. Morozov I.S. *Primeneniye khloro v metallurgii redkikh i tsvetnykh metallov* [Application of chlorine in metallurgy of rare and non-ferrous metals]. M.: Nauka. 1966. [In Russian]
2. Nekhamkin L.G., Ed. *Metallurgiya tsirkoniya i gafniya* [Metallurgy of zirconium and hafnium]. M.: Metallurgiya. 1979. [In Russian]
3. Drobot D.V., Lysakova E.I., Reznik A.M. *Izbrannyye glavy khimii i tekhnologii redkikh i rasseyannykh elementov. Khimiya i tekhnologiya tsirkoniya i gafniya* [Selected chapters of chemistry and technology of rare and trace elements. Chemistry and technology of zirconium and hafnium]. M.: MITHT im. M.V. Lomonosov. 2013. [In Russian]
4. Sheka I.A., Karlysheva K.F. *Khimiya gafniya* [Chemistry of hafnium]. Kiev: Naukova dumka. 1972. [In Russian]
5. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // *Canad. Metallurg. Quart.* 1969. **8**. № 2. P. 151–166.
6. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: *Advances in molten salt chemistry*. Braunstein, G. Mamantov, and G. P. Smith, Eds., New York: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
7. Wei R., Huang Z., Wei T., Wang Z., Jiao S. Review – Preparation of hafnium metal by electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 2024. **171**. № 2. P. 022501.
8. Li S., Che Y., Song J., Li C., Shu Y., He J., Yang B. Electrochemical studies on the redox behavior of Zr(IV) in the LiCl–KCl eutectic molten salt and separation of Zr and Hf // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. № 2. P. 023502.
9. Panfilov A.V., Korobkov A.V., Buzmakov V.V., Tereshin V.V., Ivshina A.A., Abramov A.V., Danilov D.A., Chukin A.V., Polovov I.B. *Izucheniye sostava raspava KCl–AlCl₃–ZrCl₄–HfCl₄ primenitel'no k ekstraktivnoy rektifikatsii khloridov tsirkoniya i gafniya* [Study of the composition of the KCl–AlCl₃–ZrCl₄–HfCl₄ melt in relation to extractive rectification of zirconium and hafnium chlorides] // *Raspavy.* 2024. № 2. P. 211–222. [In Russian]
10. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl₄ solutions in molten LiCl, NaCl–KCl (1:1) and HfCl₄ solutions in molten KCl // *Z. Naturforsch.* 2022. **77a**. № 10. P. 941–948.
11. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of zirconium tetrachloride solutions in molten sodium, potassium and cesium chlorides // *Z. Naturforsch.* 2019. **74a**. № 10. P. 925–930.
12. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Redkin A.A. Electrical conductivity of low-temperature NaCl–KCl–ZrCl₄ melts // *Russ. Metallurgy (Metally)* 2014. **2014**. № 8. P. 659–663.
13. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivities of low-temperature KCl–ZrCl₄ and CsCl–ZrCl₄ molten mixtures // *Z. Naturforsch.* 2018. **73a**. № 3. P. 259–263.
14. Zou W., Wu Y., Wang L., Yan G., Ma Z., Zhang J. Preparation and application of a NaCl–KCl–CsCl–Cs₂ZrCl₆ composite electrolyte // *Materials*. 2023. **16**. № 6. P. 2270.
15. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl₄ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
16. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of ZrCl₄ solutions in the molten LiCl–KCl eutectic mixture // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2024. **2024**. № 8. P. 204–210.
17. Salyulev A.B., Khokhlov V.A., Moskalenko N.I. Electrical conductivity of KAlCl₄–ZrCl₄ molten mixtures // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2017. **2017**. № 2. P. 95–99.
18. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // *Atomic Energy*. 2022. **131**. № 8. P. 195–201.

19. Salyulev A.B., Potapov A.M., Shishkin V.Yu., Khokhlov V.A. Electrical conductivity of quasi-binary $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{CdCl}_2$ melts // *Electrochim. Acta*. 2015. **182**. № 10. P. 821–826.
20. Van Artsdalen E.R., Yaffe I.S. Electrical conductance and density of molten salt systems: $\text{KCl}-\text{LiCl}$, $\text{KCl}-\text{NaCl}$ and $\text{KCl}-\text{KI}$ // *J. Phys. Chem.* 1955. **59**. № 2. P. 118–127.
21. Janz G.J., Tomkins R.P.T., Allen C.B., Downey J.R., Jr., Gardner G.L., Krebs U., Singer S.K. Molten salts. Chlorides and mixtures – electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1975. **4**. № 4. P. 871–1178.
22. Salyulev A.B., Potapov A.M. Electrical conductivity of $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{eut.}}-\text{SrCl}_2$ molten mixtures // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
23. Sakamura Y., Inoue T., Iwai T., Moriyama H. Chlorination of UO_2 , PuO_2 and rare earth oxides using ZrCl_4 in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic melt // *J. Nucl. Mater.* 2005. **340**. № 1. P. 39–51.
24. Salyulev A.B., Korniyakova I.D. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya rasplavlennogo i paroobraznogo tetrakhlorida tsirkoniya [Raman spectra of molten and vaporous zirconium tetrachloride] // *Rasplavy*. 1994. № 2. P. 60–64. [In Russian]
25. A.B. Salyulev, Zakiryanova I.D. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya tverdogo, rasplavlennogo i gazoobraznogo tetrakhlorida gafniya [Raman spectra of solid, molten and gaseous hafnium tetrachloride] // *Rasplavy*. 1995. № 3. P. 58–61. [In Russian]
26. Salyulev A.B., Potapov A.M. Conductivity of some molten chlorides at elevated temperatures II. Electrical conductivity of molten chlorides (InCl_3 , ZrCl_4 , HfCl_4) with negative temperature coefficients // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 1. P. 322–329.
27. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Khokhlov V.A. Ionic structure and physicochemical properties of molten halides // *Rasplavy*. 1988. № 1. P. 51–59.
28. Kirillov S.A., Pavlatou E.A., Papatheodorou G.N. Instantaneous collision complexes in molten alkali halides: Picosecond dynamics from low-frequency Raman data // *J. Chem. Phys.* 2002. **116**. № 21. P. 9341–9351.
29. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
30. Salyulev A.B., Zakir'yanova I.D., Vovkotrub E.G. Issledovaniye produktov vzaimodeystviya ZrCl_4 i HfCl_4 s khloridami shchelochnykh metallov i s pentakhloridom fosfora metodom spektroskopii KR [Investigation of reaction products of ZrCl_4 and HfCl_4 with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy] // *Rasplavy*. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian]
31. Yao B.-L., Liu K., Liu Y.-L., Yuan L.-Y., He H., Chai Z.-F., Shi W.-Q. Raman and electrochemical study of zirconium in $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{LiF}-\text{ZrCl}_4$ // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. № 2. P. D6–D12.
32. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A 32**. P. 751–767.
33. Chekmarev A.M. Osobennosti kompleksokhimicheskogo povedeniya ionov tsirkoniya i gafniya [Features of the complex-chemical behavior of zirconium and hafnium ions] // *Koordinats. khimiya*. 1981. **7**. № 24. P. 819–852. [In Russian]
34. Potapov A.M., Salyulev A.B. Sposob opredeleniya elektroprovodnosti slozhnykh mnogokomponentnykh smesey rasplavlennykh soley [Method for determining the electrical conductivity of complex multicomponent mixtures of molten salts]. Patent RU № 278859. Published 23.01.2023. [In Russian]

УДК 538.953

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕМЕНТОВ ПОДГРУППЫ СКАНДИЯ

© 2025 Д. В. Косенков*, В. В. Сагадеев

*ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
Казань, Россия***E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru*

Дата поступления 02.12.2024

После доработки 23.01.2025

Принята к публикации 24.01.2025

Представлены результаты экспериментального исследования нормальной интегральной излучательной способности металлов подгруппы скандия: скандий, иттрий и лантан в широком интервале температур твердое тело—жидкость, включая фазовый переход. Исследование обусловлено отсутствием данных по нормальной интегральной излучательной способности металлов в периодических и справочных изданиях. Интерес к исследуемым металлам также связан с уникальными физико-химическими свойствами, которые делают их перспективными для применения в высокотемпературных системах. Авторы статьи интерпретируют представленные данные как полученные впервые, и они носят предварительный характер, требующий уточнения. Метод измерения — радиационный, способ нагрева образцов — резистивный. Погрешность эксперимента $\pm 3\text{--}5\%$. Измерения твердой фазы металлов проводились в вакууме, жидкая фаза исследовалась в атмосфере специально подготовленного газа — аргона. Представлены графические иллюстрации и численные значения результатов по каждому из исследованных металлов. Полученные комплексные данные по нормальной интегральной излучательной способности в пределах каждой из фаз состояния металлов монотонно возрастают. Такое поведение нормальной интегральной излучательной способности связывается со структурными изменениями в кристаллических решетках вследствие роста температуры. В области фазового перехода твердое тело—жидкость обнаружен скачок нормальной интегральной излучательной способности по каждому из исследованных металлов. В этом случае скачок связан с резким ростом свободных электронов при перестройке структуры металла вследствие плавления, а величина скачка в процентном отношении к твердой фазе у каждого металла индивидуальна. Все результаты исследования проанализированы и обсуждены. Проведено численное моделирование по классической электромагнитной теории с использованием приближения Фута, результаты которого сопоставлены с экспериментальными значениями. Сделан вывод о том, что теоретический расчет излучательной способности качественно, но не количественно, позволяет описать поведение излучательной способности металлов при условии, что известны значения удельного электрического сопротивления металлов в заданном температурном диапазоне.

Ключевые слова: излучательная способность, скандий, иттрий, лантан, твердая фаза, жидкая фаза, область фазового перехода

DOI: 10.31857/S0235010625010043

ВВЕДЕНИЕ

Излучательная способность (ИС) вещества играет важнейшую роль в определении характера лучистого теплообмена. Точное знание величин ИС становится необходимым условием для надежного расчета теплообмена в промышленных и энергетических установках, где интенсивность тепловых потоков существенно влияет на эксплуатационные характеристики оборудования [1–3]. С развитием технологий и повышением эксплуатационных температур энергетических систем, таких как турбины, реакторы и тепловые установки, требования к точности данных о теплофизических свойствах материалов становятся все более строгими. Это связано с необходимостью учета растущей тепловой нагрузки, вызванной интенсификацией процессов, а также стремлением к повышению энергоэффективности. В этих условиях создание систематизированной базы данных по ИС конструкционных материалов, особенно металлов, в широком диапазоне температур становится не просто актуальной, но и стратегически важной задачей.

За последнее десятилетие ведущие научные коллективы мира провели ряд исследований, направленных на изучение фундаментальных аспектов ИС металлов и сплавов на их основе и разработку точных методов ее измерения [4–9]. Эти данные имеют широкое прикладное значение для разработки более надежных и долговечных материалов, а также для понимания закономерностей теплового излучения. Таким образом, систематизация и расширение базы данных по ИС металлов позволит не только повысить точность расчетов лучистого теплообмена, но и создать более устойчивые к тепловым нагрузкам материалы. Такие исследования имеют перспективу дальнейшего развития в области высокотемпературной термодинамики и энергосбережения.

В настоящей работе представлены и обсуждены экспериментальные результаты исследования ИС элементов подгруппы скандия: скандий (Sc), иттрий (Y) и лантан (La). Эти металлы объединяет их принадлежность к группе редкоземельных элементов, а также схожесть в структурных и теплофизических характеристиках. Все три металла кристаллизуются в плотноупакованной структуре гексагональной кубической кристаллической решетки. Такая структура обеспечивает высокую плотность упаковки атомов, что напрямую влияет на их физико-химические свойства [10]. В табл. 1 приведены ключевые физико-химические характеристики исследованных металлов. Металлы подгруппы скандия характеризуются уникальными свойствами, включая высокую устойчивость к окислению при уме-

Таблица 1. Физико-химические характеристики образцов

Металл	$T_{пл.}, K [11]$	Массовая доля основного элемента, %	Марка	Вид образца	Класс чистоты поверхности
Sc	1814	99.9	СкМ-2	слиток	14
Y	1795	99.9	ИтМ-1		
La	1194	99.8	ЛаМ-1		

ренных температурах и высокую удельную прочность. Эти характеристики делают их перспективными материалами для использования в высокотемпературных установках и системах лучистого теплообмена. Например, скандий используется в составе легких сплавов для авиации и космонавтики, где его способность сохранять стабильные свойства при нагреве имеет решающее значение. Иттрий, благодаря своей излучательной способности в инфракрасном диапазоне, находит применение в лазерах и высокотемпературных покрытиях, а лантан используется в катализаторах и специальных сплавах с улучшенными тепловыми характеристиками [12–14].

Используемая в исследованиях экспериментальная установка подробно описана в [15], методика проведения эксперимента представлена в [16, 17]. Оценка погрешности эксперимента составила $\pm 3\text{--}5\%$ по методике [18]. В экспериментах фиксируется ТЭДС, развиваемая чувствительным элементом приемника излучения. Приемник расположен перпендикулярно плоскости излучения образца, т.е. производятся замеры нормальной интегральной излучательной способности $-\epsilon_{\text{тн}}$, что и подразумевает собой излучательную способность (ИС). Изучение $\epsilon_{\text{тн}}$ металлов проводилось в двух различных условиях: твердое полированное состояние исследовалось в динамическом вакууме 10^{-5} Па, а жидкая фаза, включая переход твердое тело — жидкость, изучалась в атмосфере специально подготовленного аргона для исключения окислительных процессов на поверхности металлов. Для точного описания экспериментальных данных необходимо учитывать влияние чистоты образца. Химические примеси могут создавать дополнительные дефекты в структуре, влияя на плотность состояний и электрон-фононное взаимодействие. Это особенно критично вблизи точки плавления, где термическая нестабильность усиливает влияние таких факторов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тепловое излучение металлов формируется и испускается приповерхностным слоем материала, толщина которого составляет всего несколько сотен ангстрем. Процесс формирования теплового потока излучения начинается в объеме металла, где атомы и электроны взаимодействуют, перераспределяя энергию, переданную тепловым возбуждением. В результате излучаемый тепловой поток несет в себе уникальные характеристики, зависящие от физико-химических свойств металла [19].

Полученные данные по Sc приведены на рис. 1. Излучательная способность Sc в твердом состоянии демонстрирует устойчивый рост при повышении температуры. Это объясняется увеличением амплитуды тепловых колебаний атомов, что усиливает процессы излучения энергии. Подобное температурное поведение характерно и для удельного электрического сопротивления — ρ , что связано с особенностями электронного строения Sc. В частности, высокая плотность состояний электронов вблизи уровня Ферми способствует росту сопротивления за счет усиленного рассеяния электронов на фононах и дефектах [20]. Полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$ Sc, который известен при температуре ~ 1610 К [10, 21], не был зарегистрирован, вероятно, из-за температурного шага технических возможностей установки. Фазовый переход «твердое тело — жидкость» фиксируется в области температуры 1814 К. При этом значение $\epsilon_{\text{тн}}$ увеличивается на $\sim 16\%$ относительно твердой фазы. Рост может быть объяснен изменением плотности электронных состояний и увеличе-

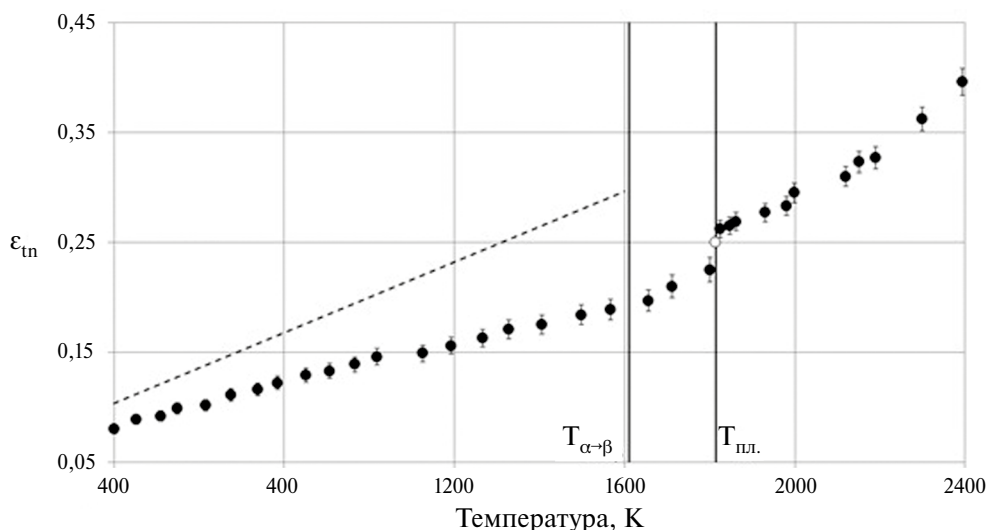


Рис. 1. Зависимость $\epsilon_{\text{тн}}$ скандия от температуры: • — измерения авторов; штриховая линия и о — результат вычислительного эксперимента.

нием эффективности теплового излучения в жидкой фазе. В жидком состоянии $\epsilon_{\text{тн}}$ продолжает расти с увеличением температуры. Эксперимент был остановлен при достижении температуры 2394 К. Поведение $\epsilon_{\text{тн}}$ в жидкой фазе объясняется наличием двух конкурирующих механизма рассеивания электронов. Первый механизм зонного типа, связанный с переходом s-электронов в d-зону, Ps — d и второй — обусловлен рассеиванием электронов на магнитных неоднородностях, в частности парамагнетизме Fe — pm [22]. Литературный поиск экспериментальных данных по $\epsilon_{\text{тн}}$ Sc, проведенный авторами, не дал результата.

Результаты вычислительного эксперимента, проведенного с использованием приближения Фута [23], также представлены на рис. 1. Это приближение связывает $\epsilon_{\text{тн}}$ с удельным электрическим сопротивлением — ρ при фиксированной температуре. Однако расчеты, выполненные на основе значений ρ из [10], дали завышенные результаты в области твердой фазы. В области фазового перехода, используя единичное значение ρ из [24], полученная $\epsilon_{\text{тн}}$ не позволяет сделать вывод о характере поведения ИС в точке плавления. Расчет по жидкой фазе металла не проводился в связи с отсутствием данных по ρ .

Полученные данные по Y приведены на рис. 2. Эксперимент показал, что $\epsilon_{\text{тн}}$ Y возрастает с увеличением температуры, достигая скачка при фазовом переходе в области температуры 1795 К. Здесь $\epsilon_{\text{тн}}$ увеличивается на ~ 21% по сравнению с твердой фазой. Полиморфный переход $\alpha \rightarrow \beta$ Y, известный при температуре ~ 1750 К [10, 25], не был зарегистрирован. После плавления рост $\epsilon_{\text{тн}}$ продолжался вплоть до температуры 2359 К. Температурное поведение $\epsilon_{\text{тн}}$ в значительной мере определяется изменениями длины свободного пробега электронов, что отражается в росте эффективности излучения металла. Это согласуется с аналогичным поведением $\epsilon_{\text{тн}}$ скандия. В области точки плавления показан результат единичного измерения $\epsilon_{\text{тн}}$ [26]. Отсутствие полного совпадения данных объясняется разницей

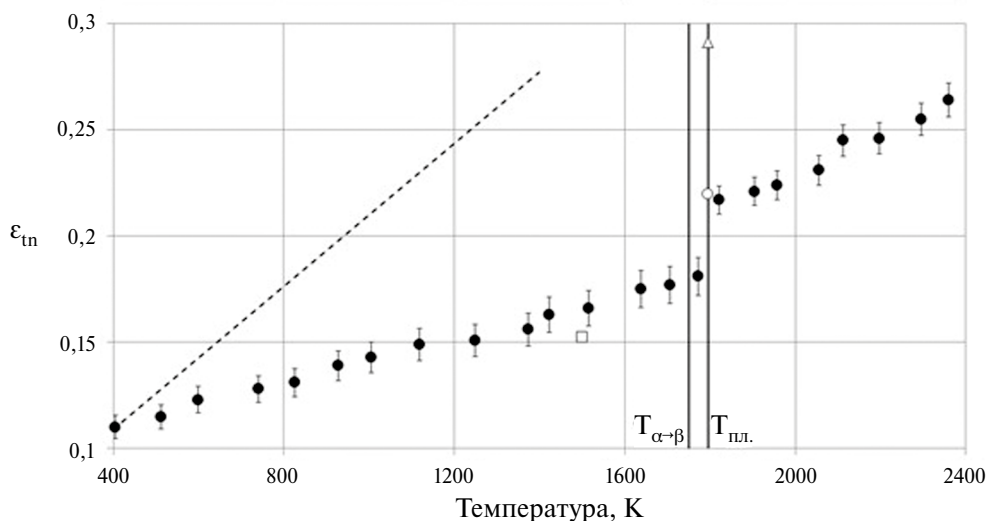


Рис. 2. Зависимость ϵ_{tn} иттрия от температуры: • — измерения авторов; Δ — измерения [25] штриховая линия, \square и \circ — результат вычислительного эксперимента.

в химической чистоте образцов, а также различиями в методиках и технических характеристиках используемых установок.

На основе данных по ρ [10], вычислительный эксперимент показал завышенные значения ϵ_{tn} для твердой фазы. Это, по мнению авторов, связано с упрощениями используемого приближения, игнорирующего особенности межатомных взаимо-

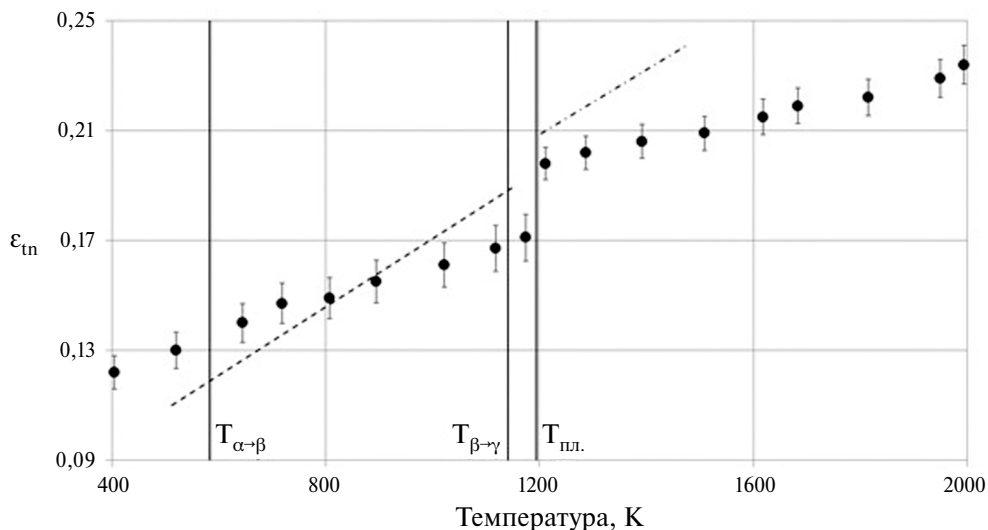


Рис. 3. Зависимость ϵ_{tn} лантана от температуры: • — измерения авторов; штриховая и штрихпунктирная линии — результат вычислительного эксперимента.

действий и поверхностных эффектов. Однако в точке фазового перехода значение, рассчитанное по данным ρ из [24], демонстрирует сходимость с экспериментальными данными в пределах погрешности измерений. Также единичное значение $\epsilon_{\text{тн}}$ в твердой фазе при температуре 1500 К, рассчитанное по ρ из [27], хорошо согласуется с экспериментом.

Исследование La выявило характерные для металлов особенности изменения $\epsilon_{\text{тн}}$ с температурой (рис. 3). ИС демонстрирует устойчивый рост. В твердой фазе плотность электронных состояний на уровне Ферми ограничивается влиянием регулярной кристаллической структуры. При плавлении происходит резкий рост плотности доступных состояний за счет увеличения подвижности электронов, что приводит к более эффективному поглощению и излучению электромагнитной энергии. Наличие в области температуры 1194 К скачка $\epsilon_{\text{тн}}$, который составляет $\sim 27\%$ относительно значений твердой фазы связано с достижением максимума плотности состояний на уровне Ферми. Это явление обусловлено перераспределением электронных состояний при фазовом переходе, когда разрушение кристаллической решетки вносит значительные изменения в электронную структуру материала. Полиморфные переходы $\alpha \rightarrow \beta$, $\beta \rightarrow \gamma$ La, известные при температурах соответственно ~ 583 К и ~ 1140 К [10, 25], не были зарегистрированы по причине, указанной в обсуждении Sc. Устойчивый рост $\epsilon_{\text{тн}}$ в жидкой фазе объясняется снижением рассеяния электронов, вызванного неупорядоченной структурой, и увеличением вклада термически возбуждаемых состояний. Это согласуется с общей тенденцией для жидкометаллических систем [11, 28]. Рост $\epsilon_{\text{тн}}$ продолжается вплоть до температуры 1994 К.

Результаты вычислительного эксперимента, в данном случае адекватно описывают температурное поведение $\epsilon_{\text{тн}}$. Значения ρ для твердой фазы взяты из [29], для жидкого состояния из [24].

В табл. 2, 3 и 4 сведены численные экспериментальные значения $\epsilon_{\text{тн}}$ исследованных металлов в зависимости от температуры.

Представленные выше экспериментальные данные по химически чистым металлам имеют первостепенное значение для изучения их ИС в условиях высоких температур и фазовых переходов. Хотя эти результаты преподносятся авторами статьи как предварительные, они дают важное представление о фундаментальных процессах,

Таблица 2. Значения $\epsilon_{\text{тн}}$ скандия

T, K	$\epsilon_{\text{тн}}$	T, K	$\epsilon_{\text{тн}}$	T, K	$\epsilon_{\text{тн}}$	T, K	$\epsilon_{\text{тн}}$	T, K	$\epsilon_{\text{тн}}$
400	0.080	784	0.122	1267	0.163	1801	0.225	2120	0.310
452	0.089	851	0.129	1327	0.171	1825	0.262	2150	0.323
510	0.092	906	0.133	1405	0.175	1846	0.265	2190	0.327
549	0.099	966	0.139	1499	0.184	1862	0.269	2300	0.362
615	0.102	1018	0.146	1567	0.189	1930	0.277	2394	0.396
675	0.111	1125	0.149	1655	0.197	1980	0.283		
738	0.116	1193	0.156	1711	0.210	1999	0.295		

Таблица 3. Значения ϵ_{in} иттрия

T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}
405	0.110	928	0.139	1423	0.163	1822	0.217	2198	0.246
512	0.115	1006	0.143	1516	0.166	1905	0.221	2296	0.255
598	0.123	1118	0.149	1638	0.175	1957	0.224	2359	0.264
741	0.128	1248	0.151	1707	0.177	2056	0.231		

Таблица 4. Значения ϵ_{in} лантана

T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}	T, K	ϵ_{in}
405	0.122	808	0.149	1174	0.171	1508	0.209	1949	0.229
521	0.130	895	0.155	1211	0.198	1618	0.215	1994	0.234
645	0.140	1022	0.161	1286	0.202	1683	0.219		
718	0.147	1118	0.167	1391	0.206	1814	0.222		

происходящих в металлах. Исследованные металлы подгруппы скандия имеют одну общую тенденцию по росту ИС как в твердой фазе, так и в жидком состоянии металлов. Величина скачкообразного изменения ИС при фазовом переходе у каждого металла индивидуальна [11, 28] и, по мнению авторов статьи, зависит от положения элемента в Периодической системе. Скачкообразные изменения ИС при температуре плавления могут быть интерпретированы как следствие значительных энергетических преобразований, включая высвобождение скрытой теплоты и перестройку электронной структуры металла. Проведенный теоретический подход к расчету ИС металлов показал, что единственный способ получения данных по тепловому излучению остается только эксперимент. Результаты исследования позволяют сделать вывод о необходимости дальнейшего изучения тепловых свойств переходных металлов. Таким образом, тепловое излучение металлов — это сложный процесс, отражающий их внутреннюю структуру и взаимодействие с внешней средой.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные данные авторов по исследованным металлам могут быть интерпретированы как полученные впервые и носят предварительный характер, требующий уточнения. Заложена основа для дальнейшего углубленного анализа тепловых свойств металлов. В рамках фундаментальной металлофизики открывает перспективы уточнения моделей теплового излучения, изучения роли фазовых переходов. Дальнейшие исследования должны сосредоточиться на улучшении экспериментальных методик и уточнении теоретических подходов для обеспечения более точного описания наблюдаемых явлений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Siegel R., Howell J.R. Thermal Radiation Heat Transfer. NY.: Taylor & Francis. 2010.
2. Блох А.Г., Журавлев Ю.А., Рыжков Л.Н. Теплообмен излучением. М.: Энергоатомиздат. 1991.
3. Michael F. Modest. Radiative heat transfer. NY.: McGraw-Hill. 1993.
4. Anhalt K., Mariacarla A., Jochen M. and etc. Measuring spectral emissivity up to 4000 K // High temperatures-high pressures. 2024. **53**. № 3. P. 255–270. <https://doi.org/10.32908/hthp.v53.1619>
5. Eber A., Pichler P., Pottlacher G. Re-investigation of the normal spectral emissivity at 684,5 nm of solid and liquid molybdenum // Int. J. Thermophys. 2021. **42**. № 17. P. 7.
6. Fukuyama H., Higashi H., Yamano H. Normal spectral emissivity, specific heat capacity, and thermal conductivity of type 316 austenitic stainless steel containing up to 10 mass % B4C in a liquid state // Journal of Nuclear Materials. 2022. **568**. № 5. P. 12.
7. Adachi M., Yamagata Y., Watanabe M. and etc. Composition dependence of normal spectral emissivity of liquid Ni – Al alloys // ISIJ International. 2021. **61**. № 3. P. 684–689.
8. Ishikawa T., Koyama C., Nakata Y. and etc. Spectral emissivity, hemispherical total emissivity and constant pressure heat capacity of liquid vanadium measured by an electrostatic levitator // J. Chem. Thermodynamics. 2021. **163**. 106598. P. 7.
9. Ishikawa T., Koyama C., Nakata Y. and etc. Spectral emissivity and constant pressure heat capacity of liquid titanium measured by an electrostatic levitator // J. Chem. Thermodynamics. 2019. **131**. P. 557–562.
10. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989.
11. Регель А.Р., Глазов В.М. Периодический закон и физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1978.
12. Зеликман А.Н., Коршунов Б.Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991.
13. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патрикеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. М.: Металлургия, 1987.
14. Yellapu V. Murty, Mary Anne Alvin, Jack P. Lifton. Rare earth metals and minerals industries: status and prospects. Cham: Springer, 2024.
15. 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.
16. Косенков Д.В., Сагадеев В.В. Исследование излучательной способности циркония и гафния в широком диапазоне температур // Журнал технической физики. 2024. **24**. № 8. С. 1356–1361.
17. Косенков Д.В., Сагадеев В.В. Зависимость нормальной интегральной излучательной способности группы щелочных металлов от температуры // Теплофизика и аэромеханика. 2024. **31**. № 4. С. 817–825.
18. Новицкий П.В., Зограф И.А. Оценка погрешностей результатов измерений. Л.: Энергоатомиздат. 1991.
19. Физическое металловедение. Том 1: Атомное строение металлов и сплавов / Под ред. Кана Р.У., Хаазена П. М.: Металлургия, 1987.
20. Mardon P.G., Nichols J.L., Pearce J.H. and etc. Some Properties of Scandium Metal // Nature. 1961. **189**. P. 566 – 568.
21. Kammler D.R., Rodriguez M.A., Tissot R.G. and etc. In situ time of flight neutron diffraction study of high-temperature α -to- β phase transition in elemental scandium // Metallurgical and materials transactions A. 2008. **39**. № 12. P. 2815 – 2819.

22. Зиновьев В.Е. Кинетические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия. 1984.
23. Излучательные свойства твердых материалов / Под ред. А.Е. Шейндлина. М.: Энергия. 1974.
24. Takamichi I., Roderick I.L. Guthrie. The thermophysical properties of metallic liquids. Vol. 2: Predictive models. Oxford: Oxford University Press. 2015.
25. Савицкий Е.М., Терехова В.Ф., Наумкин О.П. Физико-химические свойства редкоземельных металлов, скандия и иттрия // Успехи физических наук. 1963. **79**. № 2. С. 263–293.
26. Ishikawa T., Watanabe Y., Koyama C. and etc. Constant pressure heat capacity of molten yttrium measured by an electrostatic levitator // In. Journal of Microgravity Science and Application. 2023. **40**. № 2. P.11.
27. Ивлиев А.Д. Электрическое сопротивление редкоземельных металлов и их сплавов при высоких температурах: роль магнитного рассеяния // Физика твердого тела. 2020. **62**. № 10. С. 1587–1593.
28. Григорович В.К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1988.
29. Spedding F.H., Daane A.H., Herrmann K.W Electrical resistivities and phase transformations of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium // JOM. 1957. **9**. P. 895 – 897.

EMISSION OF ELEMENTS OF THE SCANDIUM SUBGROUP

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

*Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education
“Kazan National Research Technological University”, Kazan, Russia*

**E-mail: dmi-kosenkov@yandex.ru*

The results of an experimental study of the normal integral emissivity of metals of the scandium subgroup: scandium, yttrium and lanthanum in a wide range of solid–liquid temperatures, including the phase transition, are presented. The study is due to the lack of data on the normal integral emissivity of metals in periodicals and reference publications. The interest in the metals under study is also related to their unique physico-chemical properties, which make them promising for use in high-temperature systems. The authors of the article interpret the presented data as obtained for the first time, and they are preliminary in nature, requiring clarification. The measurement method is radiation, the method of heating samples is resistive. The experimental error is $\pm 3\text{--}5\%$. Measurements of the solid phase of metals were carried out in a vacuum, the liquid phase was studied in an atmosphere of specially prepared gas – argon. Graphical illustrations and numerical values of the results are presented. The obtained complex data on the normal integral emissivity within each of the phases of the metal state are monotonously increasing. This behavior of the normal integral emissivity is associated with structural changes in crystal lattices due to an increase in temperature. In the region of the solid–liquid phase transition, a jump in the normal integral emissivity was detected for each of the metals studied. In this case, the jump is associated with a sharp increase in free electrons during the restructuring of the metal structure due to melting, and the magnitude of the jump as a percentage of the solid phase is individual for each metal. All the results of the study have been analyzed and discussed. Numerical simulation based on classical electromagnetic theory using the Foot approximation is carried out, the results of which are compared with experimental values. It is concluded that the theoretical calculation of the emissivity qualitatively, but not quantitatively, makes it possible to describe the behavior of the emissivity of metals,

provided that the values of the specific electrical resistance of metals in a given temperature range are known.

Keywords: emissivity, scandium, yttrium, lanthanum, solid phase, liquid phase, phase transition region

REFERENCES

1. Siegel R., Howell J.R. Thermal Radiation Heat Transfer. NY.: Taylor & Francis. 2010.
2. Bloh A.G., Zhuravlev Yu.A., Ryzhkov L.N. Teploobmen izlucheniem (Heat exchange by radiation). M.: Energoatomizdat. 1991. [In Russian]
3. Michael F. Modest. Radiative heat transfer. NY.: McGraw-Hill, 1993.
4. Anhalt K., Mariacarla A., Jochen M. and etc. Measuring spectral emissivity up to 4000 K // High temperatures-high pressures. 2024. **53**. № 3. P. 255–270.
5. Eber A., Pichler P., Pottlacher G. Re-investigation of the normal spectral emissivity at 684,5 nm of solid and liquid molybdenum // Int. J. Thermophys. 2021. **42**. № 17. P. 7.
6. Fukuyama H., Higashi H., Yamano H. Normal spectral emissivity, specific heat capacity, and thermal conductivity of type 316 austenitic stainless steel containing up to 10 mass % B4C in a liquid state // Journal of Nuclear Materials. 2022. **568**. № 5. P.12.
7. Adachi M., Yamagata Y., Watanabe M. and etc. Composition dependence of normal spectral emissivity of liquid Ni – Al alloys // ISIJ International. 2021. **61**. № 3. P. 684–689.
8. Ishikawa T., Koyama C., Nakata Y. and etc. Spectral emissivity, hemispherical total emissivity and constant pressure heat capacity of liquid vanadium measured by an electrostatic levitator // J. Chem. Thermodynamics. 2021. **163**. 106598. P. 7.
9. Ishikawa T., Koyama C., Nakata Y. and etc. Spectral emissivity and constant pressure heat capacity of liquid titanium measured by an electrostatic levitator // J. Chem. Thermodynamics. 2019. **131**. P. 557–562.
10. Zinov'ev V.E. Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokih temperaturah (Thermophysical properties of metals at high temperatures). M.: Metallurgiya, 1989. [In Russian]
11. Regel' A.R., Glazov V.M. Periodicheskij zakon i fizicheskie svoystva elek-tronnyh rasplavov (Periodic law and physical properties of electron melts). M.: Nauka, 1978. [In Russian]
12. Zelikman A.N., Korshunov B.G. Metallurgiya redkih metallov (Metallurgy of rare metals). M.: Metallurgiya, 1991. [In Russian]
13. Mhajlichenko A.I., Mihlin E.B., Patrikeev YU.B. Redkozemel'nye metally (Rare earth metals) M.: Metallurgiya. 1987. [In Russian]
14. Yellapu V. Murty, Mary Anne Alvin, Jack P. Lifton. Rare earth metals and miner-als industries: status and prospects. Cham: Springer, 2024.
15. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V., Alyaev V.A. The degree of blackness of a number of metals of group VIII of the periodic system. // *Thermophys. Aeromech.* 2021. **28**. P. 907–912.
16. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V. Investigation of the emissivity of zirconium and hafnium in a wide temperature range // Technical Physics. 2024. **69**. № 8. C. 1255–1260.
17. Kosenkov D.V., Sagadeev V.V. Zavisimost' normal'noj integral'noj izluchatel'noj sposobnosti gruppy shchelochnyh metallov ot temperatury (Dependence of the normal integral emissivity of the alkali metal group on temperature) // Teplofizika i aeromekhanika (Thermal physics and aeromechanics). 2024. **31**. № 4. P. 817–825. [In Russian]
18. Novickij P.V., Zograf I.A. Ocenka pogreshnostej rezul'tatov izmerenij (Estimation of measurement results errors). L.: Energoatomizdat, 1991. [In Russian]

19. Fizicheskoe metallovedenie. Tom 1: Atomnoe stroenie metallov i splavov (Physical metallurgy. Volume 1: Atomic structure of metals and alloys) / ed. by Kan R.U., Haazen P. M.: Metallurgiya, 1987. [In Russian]
20. Mardon P.G., Nichols J.L., Pearce J.H. and etc. Some Properties of Scandium Metal // Nature. 1961. **189**. P. 566–568.
21. Kammler D.R., Rodriguez M.A., Tissot R.G. and etc. In situ time of flight neutron diffraction study of high-temperature α -to- β phase transition in elemental scandium // Metallurgical and materials transactions A. 2008. **39**. № 12. P. 2815–2819.
22. Zinov'ev V.E. Kineticheskie svojstva metallov pri vysokih temperaturah (Kinetic properties of metals at high temperatures). M.: Metallurgiya, 1984. [In Russian]
23. Izluchatel'nye svojstva tverdyh materialov (Radiative properties of solid materials) / Ed. by A.E. Shejndlin. M.: Energiya, 1974. [In Russian]
24. Takamichi I., Roderick I.L. Guthrie. The thermophysical properties of metallic liquids. Vol. 2: Predictive models. Oxford: Oxford University Press, 2015. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780198729846.001.0001>
25. Savitskii E.M., Terekhova V.F., Naumkin O.P. Physico-chemical properties of the rare-earth metals, scandium, and yttrium // Physics–Uspekhi. 1963. **6**. № 1. P. 123–142.
26. Ishikawa T., Watanabe Y., Koyama C. and etc. Constant pressure heat capacity of molten yttrium measured by an electrostatic levitator // In. Journal of Microgravity Science and Application. 2023. 40. № 2. P. 11. <https://doi.org/10.15011/jasma.40.400201>
27. Ivliev A.D. Electric resistance of rare-earth metals and their alloys at high temperatures: the role of magnetic scattering. Phys. Solid State. 2020. **62**. № 10. P. 1755–1761.
28. Grigorovich V.K. Metallichesкая svyaz' i struktura metallov (Metallic bond and structure of metals). M.: Nauka, 1988. [In Russian]
29. Spedding F.H., Daane A.H., Herrmann K.W. Electrical resistivities and phase transformations of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium // JOM. 1957. 9. P. 895–897.

УДК 541.8; 544.35.03 544.27

НЕСМЕШИВАЕМОСТЬ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ: ПРОСТАЯ МОДЕЛЬ С ЗАРЯДОВЫМИ ОТЛИЧИЯМИ

© 2025 Н. К. Ткачев

Институт металлургии УрО РАН им. академика Н.А. Ватолина, Екатеринбург, Россия

E-mail: N.K.Tkachev@gmail.com

Дата поступления 20.12.2024

После доработки 25.12.2024

Принята к публикации 10.01.2025

Работа посвящена анализу механизма несмешиваемости и особенностей его проявления в случае смесей классических электролитов. Данный механизм следует выводить из различий в потенциальной энергии ионов, составляющих компоненты смеси, по отношению к их окружению. Так как электростатические взаимодействия экранируются на большом удалении от центрального иона в любых электролитах, то для рассматриваемого механизма имеет значение, какой вклад в концентрационную зависимость химического потенциала компонента дает тот или иной сорт ионов. В работе рассматривается упрощенная модель бинарного раствора, в которой взаимодействие катионов и анионов в каждом из ионных компонентов аппроксимируется моделью заряженных твердых сфер, то есть они рассматриваются как примитивные электролиты (restricted primitive model — RPM). Поскольку задачу о жидкофазной несмешиваемости невозможно рассмотреть без учета конечных размеров ионов, необходимо, во-первых, выбрать как минимум полную версию дебай-хюккелевской модели, и, во-вторых, учесть прямой вклад сил исключенного объема или твердосферного отталкивания, для которого может быть использована модель ван-дер-ваальсового типа. В результате рассуждение о концентрационной зависимости плотности в жидкофазной системе и уравнение состояния, которое позволяет ее найти, становятся ключевыми для описания особенностей купола несмешиваемости. Теоретический анализ задачи о несмешиваемости можно осуществить, считая, что катион и анион, принадлежащий одному из компонентов бинарной смеси, обладают одним и тем же значением ионного радиуса и равным, но противоположным зарядом, отличаясь при этом от их величины для другого компонента раствора. Таким образом, формулируются бинарная примитивная модель, позволяющая рассмотреть эффекты зарядовых отличий на купол несмешиваемости. В настоящей работе подробно выводятся аналитические выражения, описывающие положение критической точки смешивания в асимптотическом пределе малых зарядовых отличий. Показано, что критическая температура пропорциональна четвертой степени, а смещение критического состава от эквимольного происходит в сторону компонента с меньшими значениями зарядов. Последний результат, по всей видимости, является достаточно общим, описывая предпочтение в растворимости солей, которые имеют большие значения зарядов, в ионных расплавах с меньшими зарядами на катионах и анионах.

Ключевые слова: купол несмешиваемости, критическая точка, модель заряженных твердых сфер, теория Дебая-Хюккеля, исключенный объем

DOI: 10.31857/S0235010625010052

ВВЕДЕНИЕ

Особенности формирования двухфазных областей жидкость-жидкость в ионных системах изучены явно недостаточно. Если взять, например, жидкофазную несмешиваемость солевых расплавов, то она является редким явлением, если рассматривать смеси с общим анионом или катионом. Однако уже во взаимных тройных системах разнообразные смеси галогенидов щелочных металлов демонстрируют купол несмешиваемости на фазовой диаграмме (ФД) весьма часто [1–4]. В последние два десятилетия таким примерам было уделено много внимания при экспериментальном изучении вопросов измерения и описания плотности, поверхностного натяжения, скорости звука [5–13].

С другой стороны, достигнут значительный прогресс в понимании вопросов фазовых переходов и критических явлений для упрощенных моделей, в первую очередь так называемой ограниченной примитивной модели — *restricted primitive model (RPM)* и ее разнообразных модификаций, включая образование нейтральных бьеррумовских пар [14–16]. Поясним, что синонимом «примитивной» модели является модель заряженных твердых сфер с равными диаметрами катиона и аниона, несущими равные, но противоположные заряды. Здесь следует заметить, что английский термин «*primitive*» правильнее переводить не как «примитивный», а скорее как первоначальный (*primitivus* — лат.), простой, несложный по устройству. Уместно также сослаться на мнение Блюма, который справедливо называет примитивными электролитами все, которые описываются моделью заряженных твердых сфер с произвольными значениями диаметров и зарядов [17]. Для теории ионных систем и электролитов эта модель является стартовой в описании разнообразных свойств и явлений. По сути, еще в 1923 году Дебай и Хюккель [18, 19] продемонстрировали средне-полевой путь учета конечных размеров ионов в избыточную часть свободной энергии. Совершенно ясно, что для теории электролитов и ионных жидкостей в целом эти классические идеи являются отправной точкой при обсуждении более сложных эффектов, проявлений поляризуемости ионов, диэлектрических свойств и т.д. Именно поэтому при анализе вопросов несмешиваемости полезно проанализировать следствия обобщенной примитивной модели для бинарного раствора в качестве основы.

Рассмотрим коротко основные результаты, полученные в основном в работах Фишера и соавторов применительно к фазовым переходам жидкость-пар [14] для RPM. Во-первых, достаточно неожиданным результатом явилось описание критической точки жидкость-пар с позиций модели Дебая—Хюккеля для RPM только через 70 (!) лет после ее появления. Во-вторых, оказалось, что ее предсказания для критической температуры не сильно отличаются от наилучших на тот момент результатов по компьютерному моделированию методами Монте-Карло и молекулярной динамики. Дополнительный учет образования бьеррумовских нейтральных пар позволил устранить нефизичные предсказания (бананообразная форма двухфазной области жидкость-пар) модели Дебая—Хюккеля в чистом виде. Дальнейшие теоретические исследования критических явления группы Фишера касались обобщений на случай несимметричных по размерам и зарядам моделей классических ионных флюидов [20–22]. Можно отметить, что были значительно усовершенствованы методики МД для описания критических явлений методом МД именно в окрестности критической точки [23]. Однако возможная жидкофазная несмешиваемость примитивных электролитов ими не рассматривалась. В работах немецкой группы Шроера [24–25]

задача о расслоении в сложных органических ионных системах анализировалась, в том числе, с фокусом на замкнутые области сосуществования фаз, когда в растворе есть и верхняя, и нижняя критические точки. Авторы также предложили описание и интерпретацию прецизионных экспериментальных данных с позиций теории соответственных состояний и скэйлинговых соотношений. Расслаивающиеся смеси ионных жидкостей в неполярных растворителях также находились в фокусе исследований [26].

Тем не менее можно указать несколько работ для смесей заряженных твердых сфер с тремя видами ионов, например, имеющих разные катионы и одинаковые анионы одинакового размера, в расчетном исследовании с помощью средне-сферического приближения (ССП) [27–29], которые демонстрируют фазовое поведение типа III, согласно классификационной схеме ван Кониненбурга и Скотта [30]. Однако расчеты характеристик несмешивающихся были проведены для смесей заряженных твердых сфер, *имеющих общий ион*, что вызывает вопросы применительно к неорганическим солям галогенидов щелочных металлов.

Высоко оценивая данные расчетные работы в целом, надо тем не менее указать на главный недостаток, с нашей точки зрения, а именно: отсутствие анализа физических причин несмешиваемости. В этих публикациях содержится лишь расчетное описание примеров расслаивающихся модельных систем, то есть констатация фактов о реализации расслаивания в случае конкретных значений ионных параметров без анализа термодинамики смешения и оценок зависимости критической точки от размерных различий ионов. Было показано, что СПП может быть использовано для базовых расчетов жидкофазных равновесий, однако, чему обязано само существование таких равновесий и каковы предсказания теории при сопоставлении с реальными системами, осталось за пределами внимания этих авторов. В наших работах [31–33] по расчету ФД в смесях заряженных твердых сфер была сформулирована более подходящая для задачи о несмешиваемости ГЦМ солей модель — бинарная примитивная модель, которая лучше подходит для теоретического анализа и для описания механизма рассматриваемого явления. Каждый из компонентов смеси является примитивным электролитом со своим значением ионных радиусов или зарядов. Использование СПП приближения позволило в области малых различий получить аналитические результаты и провести расчеты купола несмешиваемости для конкретных значений ионных радиусов. Отметим, что более подробно эволюция ФД с ростом зарядовых или размерных отличий ионов, принадлежащих разным компонентам смеси, не рассматривалась.

Целью настоящей работы является теоретическое описание жидкофазной несмешиваемости смеси ионных жидкостей, описываемых как примитивные электролиты, ионы компонентов которых различаются по величине заряда с помощью теории Дебая—Хюккеля (полной версии) с дополнением за счет сил исключенного объема в духе теории Ван-дер-Ваальса. Основное внимание уделено выводу наглядных формул и выражений на положение критической точки смешивания или вершины купола несмешиваемости. Отсутствие самого простого дебай-хюккелевского описания ионной системы применительно к задаче о расслоении двух электролитов является существенным пробелом, который необходимо заполнить. Основными вопросами, которые адресуются к самой простой формулировке модели раствора с расслоением ниже некоторой температуры, являются следующие:

1. Как зависит критическая температура от разности зарядов?
2. К какому из компонентов раствора смещается критическая точка?

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В упомянутых работах Синистри и соавторов отмечалось, что описание экспериментальных результатов с позиций квазихимической модели Гугенгейма [2] встречает принципиальные трудности, если дальнедействующее кулоновское взаимодействие не берется во внимание. Однако как ввести в теорию кулоновское слагаемое химического потенциала и с его помощью вычислить характеристики несмешиваемости, в этих работах не было осуществлено. Тем не менее отдадим должное Синистри и соавторам, которые правильно проанализировали возможные вклады в химический потенциал и нашли с помощью экспериментальных данных об измеренных ими фазовых диаграммах, что взаимодействия первых и вторых соседей при квазихимическом подходе недостаточно, и необходимо рассматривать и дальнедействующую составляющую, которую они оценить не смогли.

В наших работах [31–32] проблема несмешивающихся ионных расплавов переформулирована посредством статистико-механических моделей, в которых основное внимание уделяется обсуждению особенностей экранирования электростатических взаимодействий между ионами. Несколько позже этой нашей работы [31], асимметричная по размерам модель была использована Стеллом и соавторами [34]. Она предлагалась в качестве более удобной основы для численных расчетов жидкофазной несмешиваемости, когда важно учесть ассоциацию в нейтральные ионные пары Бьеррума по схеме Эбелинга и Григо [35].

В предлагаемой работе рассматривается модель, в которой жидкофазная несмешиваемость может возникать за счет зарядовых отличий, важным удобством которой является равенство всех радиусов ионов в смеси, будь то катионы или анионы.

Бинарная примитивная модель с различиями в зарядах

Рассмотрим смесь ионных жидкостей $A_c B_{1-c}$, где $A \equiv M_{1/2}^{+Z(1+\delta)} X_{1/2}^{-Z(1+\delta)}$ и $B \equiv N_{1/2}^{+Z} Y_{1/2}^{-Z}$, при этом радиусы всех ионов равны между собой ($r_i = a$). Полное число ионов в смеси есть N , которые занимают объем V . Числа ионов в смеси будут равны, соответственно: $N_M = \frac{N}{2}c$, $N_X = \frac{N}{2}c$, $N_N = \frac{N}{2}(1-c)$, $N_Y = \frac{N}{2}(1-c)$.

Запишем свободную энергию смеси в виде суммы идеального, твердосферного и кулоновского вкладов:

$$F = F_{id} + F_{hc} + F_q, \quad (1)$$

Идеальную часть представим как обычно [35]:

$$F_{id} = -kT \sum_{i=1}^4 N_i \left[\ln \left(\frac{N_i}{V} \lambda_i^{3/2} \right) - 1 \right], \quad (2.1)$$

где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, $\lambda_i = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)$ – тепловая длина волны, m_i – массы частиц, h – постоянная Планка [36]. Упростим сразу

данное выражение, оставив только наиболее важную для задачи о несмешиваемости — зависимость от концентрации; имеем:

$$f_{id} \equiv \frac{F_{id}}{NkT} = c \ln c + (1-c) \ln(1-c) + \text{Const}(V, T). \quad (2.2)$$

Вклад в свободную энергию Гельмгольца за счет исключенного объема запишем в приближении ван-дер-ваальсовского типа (см., например, [14]):

$$f_{hc} \equiv \frac{F_{hc}}{NkT} = -\ln \Delta, \quad (3)$$

где $\Delta = 1 - V_{hc}/V$ описывает долю свободного объема, а $V_{hc} = \frac{4}{3}\pi a^3 N$, соответственно,

исключенный объем, рассчитанный как суммарный объем N сферических ионов радиуса a .

Дебай-хюккелевской формуле для кулоновского слагаемого свободной энергии Гельмгольца можно придать следующий вид:

$$f_q \equiv \frac{F_q}{NkT} = -\frac{1}{4\pi\rho^*} \left[\ln(1+x) - x + \frac{x^2}{2} \right], \quad x \equiv a\kappa_D = \sqrt{4\pi \frac{\rho^*}{T^*} (1 + 2c\delta + c\delta^2)}. \quad (4)$$

Здесь $\rho = N/V$ — численная плотность, $\rho^* = \rho a^3$ — безразмерная плотность, $T^* = \varepsilon a k T / (Ze)^2$ — безразмерная температура. Таким способом температура выражается через характерную величину кулоновской энергии — $(Ze)^2/\varepsilon a$, — на минимальном расстоянии до центра иона, где находится точечный заряд. κ_D — обратная длина Дебая, ε — относительная диэлектрическая проницаемость.

Наиболее прямой способ анализа основных характеристик несмешиваемости — исследование поведения различных слагаемых обменного химического потенциала в зависимости от концентрации [36]:

$$\mu = \left(\frac{dF}{dc} \right)_{V, T} \equiv \mu_A - \mu_B = \mu_q + \mu_{hc} + \mu_{id}. \quad (5)$$

Удобство этой термодинамической величины, очевидно, связано с тем, что обменный потенциал является, с одной стороны, производной свободной энергии, которая сопряжена с концентрацией, а с другой — является разностью химических потенциалов компонентов смеси. Рассматриваемый потенциал аналогичен давлению для задачи о ФП типа жидкость-пар, однако описывает изменения свободной энергии не вдоль плотности или объема, а вдоль концентрации бинарного раствора. В результате для заданных температуры и давления, а именно такие внешние условиями будут дальше и рассматриваться, обменный потенциал описывает различие в поведении веществ-компонентов смеси. Производная обменного потенциала по концентрации, в свою очередь, определяет границы области абсолютной термодинамической неустойчивости истинного раствора — спинодали.

Для смешанного дебай-хюккелевского электролита с зарядовыми отличиями кулоновское слагаемое обменного потенциала нетрудно выразить в следующем виде:

$$\beta\mu_q = -\frac{1}{2T^*}\delta(2+\delta)\frac{x}{1+x}, \beta \equiv kT. \quad (6)$$

Так как твердосферный вклад в химические потенциалы ионов зависит от концентрации и радиусов ионов абсолютно одинаково, то очевидно, что $\mu_{hc} = 0$.

Здесь в полной мере просматривается как удобство обменного потенциала для теоретического анализа, так и сформулированного варианта модели смешанного электролита. А именно, в случае смеси с зарядовыми отличиями эффекты исключенного объема не дают прямого вклада в такие характеристики несмешиваемости как граница спинодального распада и, соответственно, положение критической точки смешивания. В то же время эти эффекты являются существенными при определении кривой сосуществования — бинодали. Однако при отсутствии такого учета в свободную энергию предсказания модели в области низких температур будут нефизичными.

Спинодаль

Далее воспользуемся концепцией спинодали для нахождения границы абсолютной термодинамической нестабильности и найдем ее вершину, соответствующую критической точке смешивания. Хорошо известно [36], что границы абсолютной неустойчивости бинарного раствора определяются обращением в нуль производной химического потенциала.

$$\left(\frac{\partial\beta\mu}{\partial c}\right)_{P,T} = 0. \quad (7)$$

Отметим, что при определении обменного химического потенциала можно было стартовать со свободной энергии Гельмгольца, производная которой по концентрации вычислялась при фиксированном объеме и температуре (одно из стандартных определений химического потенциала в термодинамике) [37]. Тем самым химические потенциалы были определены как функции температуры, концентрации и плотности. Теперь мы интересуемся состояниями системы при фиксированных давлении и температуре. Поэтому необходимо учитывать, что плотность сама является функцией заданных внешних параметров (P , T), которая должна быть найдена посредством уравнения состояния.

В рассматриваемом случае условие (7) приводит к следующему уравнению для вычисления границы области спинодального распада:

$$\frac{4T^*}{c(1-c)} = \delta(2+\delta)\frac{x}{(1+x)^2} \left[\frac{\delta(2+\delta)}{1+2c\delta+c\delta^2} + \left(\frac{\partial \ln p^*}{\partial c}\right)_{P,T} \right]. \quad (8)$$

Даже при таком упрощенном описании, к сожалению, нельзя найти аналитически формулы для критической температуры и концентрации как функции отношения зарядов ионов в различных компонентах (δ). Чтобы продвинуться дальше в аналитическом описании, рассмотрим случай малых различий ($\delta \ll 1$).

Рассмотрение разности зарядов ионов как непрерывного параметра необходимо трактовать лишь в качестве одного из теоретических приемов для более наглядного

выявления кулоновского механизма в поведении характеристик несмешиваемости. Например, в теории критических явлений рассмотрение размерности пространства как непрерывного параметра позволило установить ряд общих закономерностей для огромного класса систем, испытывающих фазовые переходы [39]. Естественно, что для дискретных значений валентностей надо просто подставлять конкретные значения параметра, задающего различия (например: $Z=1$, $d=1$).

Уравнение состояния и концентрационная зависимость плотности

Итак, в пределе $\delta \ll 1$ спинодаль вместе с ее вершиной, отвечающая критической температуре смешивания — T_c , должна лежать в области низких температур $T^* \ll 1$, а критическая концентрация (X_c) должна быть близка к эквимолярному составу $\ll 1/2$. Для оценки вклада концентрационной зависимости плотности (второе слагаемое в правой части выражения 8) используем формулу для вклада в давление в приближение ван-дер-ваальсовского (VdW) типа [36, 14]:

$$\beta P_{hc} a^3 = \frac{\rho^*}{1 - v_{\max} \rho \sum_i x_i d_i^3} = \frac{\rho^*}{1 - v_{\max} \rho^*}, \quad (9)$$

где $x_i + N_i/N$ ($S_i x_i = 1$), для ионов электролита А: $x_1 = x_2 = 1/2 c$; для ионов электролита В: $x_3 + x_4 + 1/2 (1-c)$; $d_i + 2a_i$ — диаметры ионов. Наиболее существенное требование к этому слагаемому давления состоит в том, что оно должно доминировать при низких температурах, обеспечивая правильный асимптотический предел сжатия системы $n_{\max}^* \rightarrow 1$. Так как в теории Дебая—Хюккеля рассуждения строятся вокруг центрального иона, размерной характеристикой которого является радиус, а не диаметр (!), то выбираем, например, значение $n_{\max} = 8$, отвечающее шаровой упаковке в простой кубической решетке (SC). Отметим, что этот геометрический коэффициент не является сколько-нибудь принципиальным при качественном анализе характеристик несмешиваемости.

Вычисляя кулоновский вклад в давление, получим:

$$p_q \equiv \frac{a^3 P_q}{NkT} = \frac{1}{4\pi} \left[\ln(1+x) - \frac{1}{2} \frac{x(2+x)}{1+x} \right] \approx -\frac{x}{8\pi} + \dots, \quad (10)$$

где была использована низкотемпературная асимптотика обратной длины Дебая ($x \sim 1/T^{1/2} \gg 1$). Окончательно уравнение состояния модели DH—VdW в этом пределе принимает вид:

$$\beta P_0 a^3 = \frac{\rho^*}{1 - 8\rho^*} - \frac{x}{8\pi}, \quad p_0 \equiv \frac{a^3 P_0}{NkT} = \frac{1}{\Delta} - \frac{x}{8\pi}, \quad (11)$$

где P_0 — внешнее давление.

При низких температурах баланс внешнего давления и, соответственно, вклад в температурную зависимость плотности обусловлен силами исключенного объема. Видно, что при $P_0 = \text{Const}$ расходимость левой части пропорциональная T^{-1} компенсируется аналогичной расходимостью фактора $(1 - 8\rho^*)^{-1}$. Это существенное отличие от случая более высоких температур. Здесь смесь электролитов близка к пре-

делу упаковки шаров. В то же время обратная дебаевская длина пропорциональна $T^{-1/2}$ и поэтому кулоновский вклад оказывает намного меньший эффект на плотность в этой области температур. При обычных лабораторных значениях давления ($P_0 \approx 1-10$ атм.), то есть малых по сравнению со средней плотностью кулоновской энергии, порядок которой обычно лежит в интервале ($1-10$ eV/Å³ $\approx 10^5-10^6$ атм.), и температуры ($\approx 10^2-10^3$ K) обычно можно пренебречь, наоборот, именно внешним давлением в данном уравнении.

Рассмотрим решение (11) относительно плотности. Опустим слишком громоздкое решение этого кубического уравнения в радикалах, а поступим следующим образом. Видно, что фактор $1-8\rho^*$ имеет величину пропорциональную температуре, то есть мал.

С точностью до квадратичных слагаемых по температуре легко найти решение (11) именно для этой малой разности, разлагая в ряд Тэйлора выражение для давления. Тогда для плотности получим:

$$\rho^* \approx \frac{1}{8} \left[1 - \frac{k_B T}{8P_0 a^3} + \frac{\sqrt{2}}{128} \frac{\sqrt{1+2c\delta+c\delta^2}}{(P_0 a^3)^2} (k_B T)^{3/2} + O(T^2) \right],$$

при $\delta < 1$:

$$\approx \frac{1}{8} \left[1 - \frac{k_B T}{8P_0 a^3} + \frac{\sqrt{2}}{128} \frac{(k_B T)^{3/2}}{(P_0 a^3)^2} (1+c\delta) + O(T^2, \delta^2) \right]. \quad (12)$$

Виден линейный закон убывания плотности с ростом температуры и ее линейное возрастание с увеличением концентрации, однако производная плотности по концентрации будет пропорциональна $T^{3/2}$. При этом обсуждение возрастания плотности с ростом концентрации, очевидно, имеет смысл только при $T \neq 0$.

Это представляется вполне понятным с физической точки зрения. Действительно, при низких температурах, в асимптотическом пределе максимального заполнения объема ионами, которые имеют одинаковые размеры, кулоновские силы все менее способны уплотнить смесь *при любой концентрации*. Доля свободного объема становится пропорциональной отношению температуры к внешнему давлению в соответствии с доминированием сил исключенного объема.

Таким образом, в асимптотическом случае модели с малыми зарядовой разностью ($\Delta \ll 1$) область абсолютной термодинамической неустойчивости определяется явной концентрационной зависимостью обратной дебаевской длины.

С учетом этого уравнение для определения границы спинодального распада приобретает более простой вид:

$$\frac{1}{c_s(1-c_s)} \approx \frac{1}{4T_s^*} \frac{x}{(1+x)^2} \frac{\delta^2(2+\delta)^2}{(1+2c_s\delta+c_s\delta^2)}. \quad (13)$$

Так как $x \gg 1$, имеем для спинодали еще более простое уравнение:

$$T_s^* \approx \frac{1}{4\pi\rho^*} \delta^4 \frac{[c_s(1-c_s)]^2}{(1+2c_s\delta+c_s\delta^2)^{3/2}}. \quad (14)$$

Критическая точка

Асимптотическая формула для критической температуры теперь легко находится с помощью (14) при $c_s \gg \frac{1}{2}$ и $r^* \gg 1/8$:

$$T_c^* \approx \frac{\delta^4}{8\pi}. \quad (15)$$

Положение максимума спинодали (14) по оси состава или критическая концентрация определяется следующей асимптотикой:

$$X_c \approx \frac{\frac{1}{2}\sqrt{\delta^4 + 4\delta^3 + 20\delta^2 + 32\delta + 16} - 2 - \delta - \frac{1}{2}\delta^2}{2\delta + \delta^2} = \frac{1}{2} - \frac{3}{8}\delta + \frac{3}{16}\delta^2 + \dots \quad (16)$$

Отметим нетривиальный характер предсказаний простой и общеизвестной модели. Здесь на последнем этапе вычислений пришлось применить правило Лопиталья, так как числитель и знаменатель (16) обращаются в нуль при $\Delta=0$. Видно, что тенденция к несмешиваемости при малых отклонениях весьма мала и возрастает по закону четвертой степени. Что же касается положения критической точки по оси состава, то ее смещение происходит в сторону компонента с *меньшими* значениями валентности ионов. Это проще всего интерпретировать в терминах сравнения растворимостей компонентов друг в друге. Более крутая ветвь купола несмешиваемости, прилегающая к компоненту с меньшими значениями зарядов катиона и аниона (А), отражает факт меньшей растворимости соли с большими зарядами (В). И наоборот, более пологая ветвь со стороны компонента В демонстрирует лучшую растворимость жидкой соли А.

На рис. 1f представлены также равновесные флуктуации концентрации непосредственно связанные с малоугловым пределом структурного фактора типа кон-

центрация-концентрация $\langle \Delta c^2(0) \rangle = S_{cc}(0) = 1 / \left(\frac{\partial \beta \mu}{\partial c} \right)_{P,T}$ при температуре ниже

критической. Хорошо видна характерная расходимость этих флуктуаций вблизи кривой спинодального распада. Формирование такой особенности можно проследить из отрицательного наклона кулоновского слагаемого обменного потенциала (рис. 1e). Именно отрицательные значения производной этой величины приводят к значениям производной обменного химического потенциала внутри спинодальной области или, эквивалентно, второй производной свободной энергии. Это и обуславливает абсолютную термодинамическую неустойчивость. Эквивалентно, вогнутый участок интегральной свободной энергии при смещении в зависимости от концентрации можно видеть и на рис. 1d, где также нанесена общая касательная к ее кривой в сосуществующих точках на бинодали.

Бинодаль

На рис. 2. показаны рассчитанные кривые сосуществования — бинодали и спинодали для случая $\delta=0.1$. В расчете использовалось построение Максвелла или правило равных площадей на графике обменного химического потенциала в сосуществующих фазах.

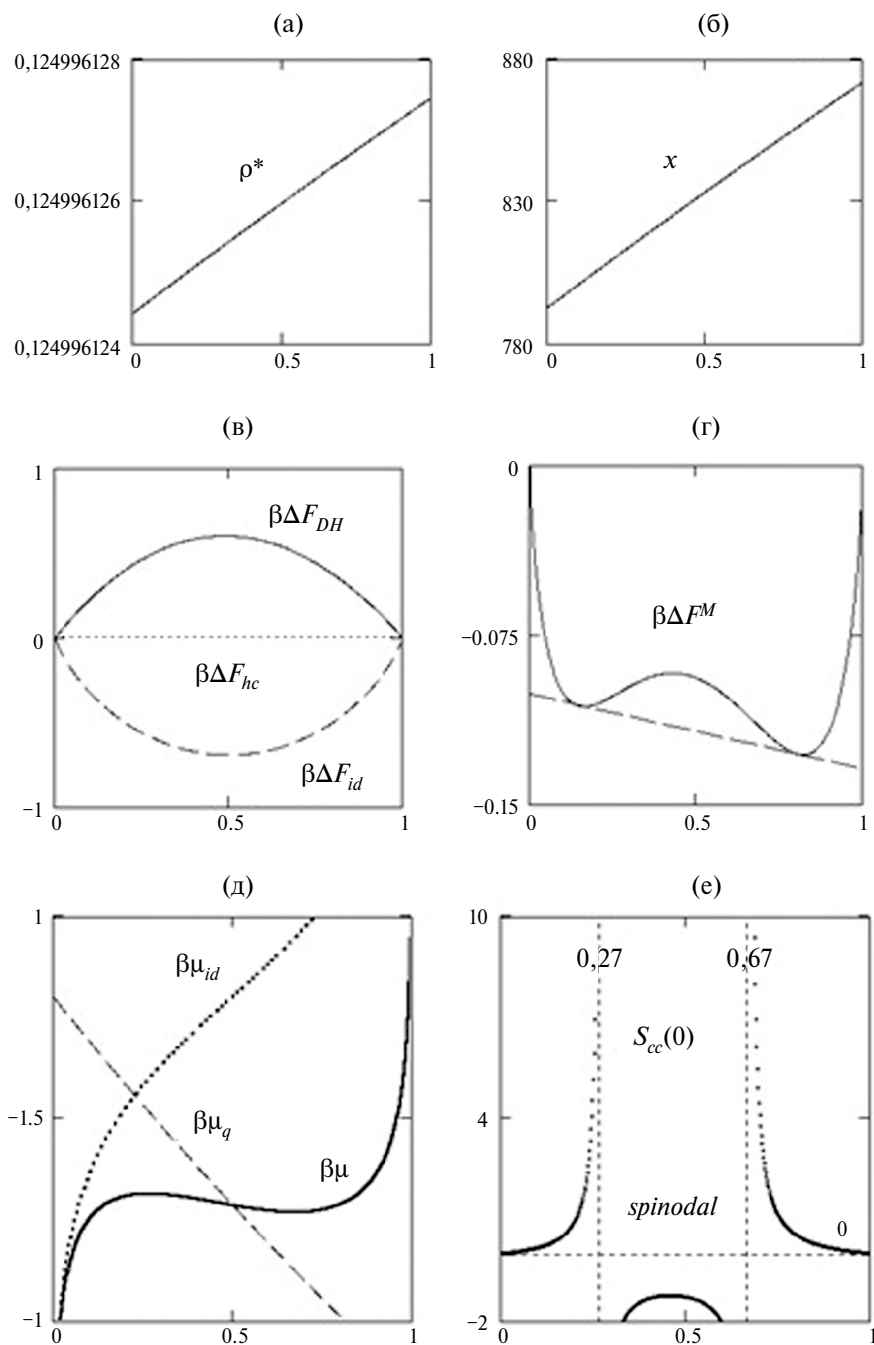


Рис. 1. (а–ф). Концентрационные зависимости различных характеристик ДН смеси электролитов с зарядовыми отличиями при $d = 0.1$ и $T^* = 0.3 \times 10^{-6}$: а) приведенная плотность; б) параметр экранирования; в) вклады в интегральную свободную энергию смешения; д) свободная энергия смешения; е) обменный потенциал и его составляющие; ф) равновесные флуктуации концентрации.

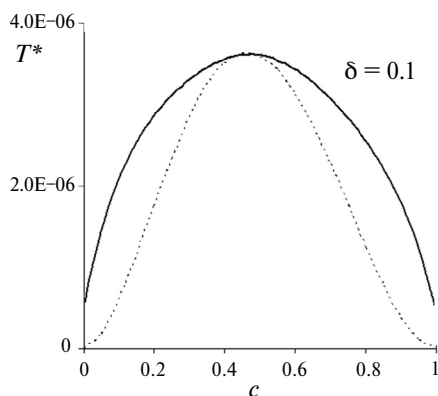


Рис. 2. Бинодаль и спинодаль модифицированной модели Дебая—Хюккеля для $\delta = 0.1$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завершая анализ проблемы расслаивания бинарной примитивной модели электролита с помощью модели Дебая—Хюккеля, отметим несколько важных моментов.

Во-первых, проведено аналитическое рассмотрение, которое привело к наглядным формулам, описывающим термодинамику и критическую точку и отражающим кулоновскую природу ионных жидкостей.

Во-вторых, уже дебай-хюккелевская модель примитивных электролитов позволяет понять основную причину несмешиваемости, которая заключается в различной экранирующей способности ионов разной валентности и размера. А именно, обратный дебаевский радиус, а вместе с ним и понижение свободной энергии ионной системы будет тем больше, чем больше их валентности. За счет этого в бинарном электролите всегда проявляется тенденция к сегрегации катионов и анионов «своего» компонента. В результате при достаточно низких температурах смешанному раствору электролитов выгодней расслоиться на две фазы разной концентрации, чем оставаться в менее упорядоченном состоянии истинного раствора.

В-третьих, для описания несмешиваемости с помощью модели ионной системы понадобилась модификация дебай-хюккелевской модели посредством дополнительного слагаемого в свободную энергию, описывающего явный вклад сил исключенного объема для обеспечения правильного низкотемпературного предела плотности и ее концентрационной зависимости.

В-четвертых, найден закон четвертой степени для критической температуры смешивания в зависимости от разности зарядовых отличий ионов в различных компонентах бинарного электролита. Так как критическая температура характеризует степень несовместимости двух ионных жидкостей, то ее зависимость от параметров, описывающих микроскопические различия частиц — компонентов смеси, — является важной величиной, заслуживающей всестороннего изучения.

В-пятых, важной особенностью проявления кулоновского взаимодействия в таких смесях ионных жидкостей является смещение купола несмешиваемости в сторону компонента с меньшими значениями зарядов ионов. Подобное сме-

шение купола следует прямо связывать с проявлением кулоновского механизма, управляющего фазовыми переходами. Отметим, что смещение по концентрации может анализироваться только для задачи о расслаивании, так как для фазовых переходов жидкость-пар подобные эффекты просто отсутствуют.

Таким образом, были выявлены ранее не описанные особенности эффектами исключенного объема модифицированной дебай-хюккелевской модели.

В дальнейшем мы отдельно проведем рассмотрение случаев немалых зарядовых и размерных различий. В области Δ порядка единицы купол несмешиваемости должен становиться настолько высоким, что обязан перекрываться с областью сосуществования жидкость-пар. Интересно проследить эволюцию фазовой диаграммы дебай-хюккелевских смешанных флюидов. К этому следует добавить и вопросы, связанные с трехфазными равновесиями, в которых вершина купола несмешиваемости может одновременно быть точкой испарения. Существование бикритической точки, где касаются линии фазовых переходов 2-го рода жидкость-пар и жидкость-жидкость, представляется дополнительным уместным и существенным вопросом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шолохович М.Л., Лесных Д.С., Бухалова Г.А., Бергман А.Д. О расслоении в расплавах систем с участием солей I и II групп // ДАН СССР. 1955. **103**. № 2. с. 261–263.
2. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gap in Fused Salts. VII. Systems of LiF with Alkali Halides // Z. Naturforsch. 1973. **28a**. P. 1329–1334.
3. Flor G., Margheritis C., Sinistri C., Solid-liquid and liquid-liquid equilibria in the reciprocal ternary-system LI, RB-BR, F // J. Chem. & Engineering Data. 1979. **24**. № 4, P. 361–363.
4. Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // Z. Naturforsch. 1982. **37a**. P. 1068–1072.
5. Stepanov V.P. Adiabatic Compressibility along the Two-Phase Saturation Line for the Molten (LiF + CsCl) System // J. Chem. Thermodyn. 2019. **138**. P. 345–349.
6. Stepanov V.P. Electrical Conductivity of Biphasic Mixtures of Molten Silver Iodide and Lithium Fluoride, Chloride, and Bromide // Ionics. 2017. **23**. P. 2055–2060.
7. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial Tension in Immiscible Mixtures of Alkali Halides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. **12**. P. 1139–1144.
8. Stepanov V.P. Density of separating salt melts in the two-phase region // Russian Metallurgy. 2022. **8**. P. 830–836.
9. Stepanov V.P. Adiabatic compressibility of biphasic salt melts // Z. Naturforschung A. 2021. **76**. P. 723–730.
10. Stepanov V.P. Electrical conductivity of biphasic mixtures of molten silver iodide and lithium fluoride, chloride, and bromide // Ionics. 2017. **23**. P. 2055–2060.
11. Stepanov V.P. Electric conductivity of delaminated AgI + NaCl mixture // Russian J. Electrochem. 2018. **54**. P. 101–105.
12. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + liquid equilibrium in mixtures of lithium fluoride with potassium and rubidium halides // J. Chem. Thermodyn. 2012. **51**. P. 12–16.
13. Stepanov V.P. Ultrasound velocity in stratified salt melts on the saturation curve // High Temperature. 2020. **58**. P. 324–332.
14. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // J. Stat. Phys. 1994. **75**. P. 1–36.

15. Stell S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
16. Weingartner H., Kleemeier M., Wiegand S., Schroer W. Coulombic and non-coulombic contributions to the criticality of ionic fluids – an experimental approach // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. № 1–2. P.169–196.
17. Blum L. Primitive electrolytes in mean spherical approximation // In “Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives”, eds. Eyring H., Henderson D., N.Y.: Academic Press. 1980. **5**. P. 1–69.
18. Debye P., Hückel E., Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktserniedrigung und verwandte Erscheinungen // *Phys. Ztschr.* 1923. № 24. P. 185–206.
19. Дебай П. Избранные труды. Статьи 1909–1965. Л., Наука. 1987. С. 163–202.
20. Luijten E., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z., The heat capacity of the restricted primitive model electrolyte // *J. Chem. Phys.* 2001. **114**. 1. P. 5468–5471.
21. Romero-Enrique J.-M., Orculas G., Panagiotopoulos A.Z., Fisher M.E. Coexistence and Criticality in Size-Asymmetric Hard-Core Electrolytes // *Phys. Rev. Lett.* 2000. **85**. 21. p. 4558–4561.
22. Zuckerman D.M., Fisher M.E., Bekiranov S. Asymmetric primitive-model electrolytes: Debye-Hückel theory, criticality, and energy bounds // *Phys. Rev. E*. 2001. **64**. P. 011206-1–011206-13.
23. Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A. Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids // *Phys. Rev. E*. 2001. **63**. P. 051507-1–051507-14.
24. Schröer W. A Short History of Phase Transitions in Ionic Fluids // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. **52**. № 1. P. 78–88.
25. Schröer W. Criticality of ionic liquids in solution // In: D. Henderson (Ed.), *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Berlin: Springer-Verlag. 2005. P. 143–180.
26. Schröer W., Vale V.R. Liquid–liquid phase separation in solutions of ionic liquids: phase diagrams, corresponding state analysis and comparison with simulations of the primitive model // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. **21**. 424119 (21p).
27. Caccamo C., Malescio G. Phase stability of dense charged hard sphere fluid mixtures // *J. Chem. Phys.* 1989. **90**. № 2. P. 1091–1098.
28. Kenkare P.U., Hall C.K., Caccamo C. Phase instabilities in charged hard-sphere mixtures. 2. Binary mixtures of salts // *J. Chem. Phys.* 1995. **103**. № 18. P. 8111–8123.
29. Caccamo C. Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids // *Phys. Rept.* 1996. № 1–2. P. 1–105.
30. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures // *Phil. Trans. A*. 1980. **298**. P. 495–540. http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Binary_phase_diagrams
31. Ткачев Н.К. Фазовая диаграмма примитивной модели бинарной смеси ионных жидкостей // *ДАН*. 1998. **362**. № 1. С. 75–78.
32. Ткачев Н.К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // *Расплавы*. 1999. № 4. С. 90–94.
33. Raineri F.O., Routh J.P., Stell G. Phase separation in the size-asymmetric primitive model // *J. de Physique IV*. 2000. **10**. № P5. P. 99–104.
34. Ebeling W., Grigo M. Radial Distribution Function in a Modified Bjerrum Model of Associating Electrolytes // *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*. 1984. **265**. № 6. P. 1072–1078.
35. Ландау Л.Д. Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. Часть 1. Изд. 3-е, дополненное Е. М. Лифшицем и Л. П. Питаевским. Москва: Наука. 1976.
36. Де Жен П.-Ж. Идеи скэйлинга в физике полимеров. М.: Мир. 1982.
37. Пригожин И.Р., Дэфей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
38. Вильсон К., Когут Дж. Ренормализационная группа и ϵ -разложение. М.: Мир. 1975.

IMMISCIBILITY OF IONIC MELTS: A SIMPLE MODEL WITH CHARGE DIFFERENCES

N. K. Tkachev

*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy
of Sciences named after Academician N.A. Vatolin, Ekaterinburg, Russia
E-mail: N.K.Tkachev@gmail.com*

This work is devoted to the analysis of the immiscibility mechanism and the peculiarities of its manifestation in the case of mixtures of classical electrolytes. This mechanism should be deduced from the differences in the potential energy of the ions constituting the components of the mixture with respect to their surroundings. Since electrostatic interactions are shielded at a large distance from the central ion in any electrolytes, it is important for the considered mechanism what contribution to the concentration dependence of the chemical potential of a component is given by one or another sort of ions. In this paper we consider a simplified model of a binary solution in which the interaction of cations and anions in each of the ionic liquids is approximated by the model of charged hard spheres, i.e., they are considered as primitive electrolytes. Since the problem of liquid-phase immiscibility cannot be considered without taking into account the finite sizes of ions, it is necessary, firstly, to choose at least the full version of the Debye-Hückel model, and, secondly, to take into account the direct contribution of excluded volume effects or hard-sphere repulsion, for which a van der Waals-type model can be used. As a result, the reasoning about the concentration dependence of the density in a liquid-phase system and the equation of state that allows us to find it become key for describing the features of the miscibility gap. The theoretical analysis of the immiscibility problem can be carried out by considering that a cation and an anion belonging to one of the components of a binary mixture possess the same value of ionic radius and equal but opposite charge, while differing in their values for the other component of the solution. Thus, a binary restricted primitive model (RPM) is formulated to consider the effects of charge differences on the miscibility gap. In the present work, analytical expressions describing the position of the critical point in the asymptotic limit of small charge differences are derived in detail. It is shown that the critical temperature is proportional to the fourth degree of the charge mismatch, and the shift of the critical composition from equimolar occurs towards the component with smaller charge values. The latter result seems to be quite general, describing the preference in solubility of salts, which have larger charge values, in ionic melts with smaller charges on cations and anions.

Keywords: miscibility gap, critical point, charged hard sphere model, Debye-Hückel theory, excluded volume

REFERENCES

1. Sholokhov M.L., Lesnykh D.S., Bukhalova G.A., Bergman A.D. O rassloenii v rasplavakh sistem s uchastiyem soley I i II grupp (On separation in melts of systems involving salts of groups I and II) // DAN USSR. 1955. **103**. № 2. c. 261–263. [In Russian]
2. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility Gap in Fused Salts. VII. Systems of LiF with Alkali Halides // Z. Naturforsch. 1973. **28a**. P. 1329–1334.
3. Flor G., Margheritis C., Sinistri C., Solid-liquid and liquid-liquid equilibria in the reciprocal ternary-system LI,RB-BR,F // J. Chem. & Engineering Data. 1979. **24**. № 4, P. 361–363.

4. Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // *Z. Naturforsch.* 1982. **37a**. P. 1068–1072.
5. Stepanov V.P. Adiabatic Compressibility along the Two-Phase Saturation Line for the Molten (LiF + CsCl) System // *J. Chem. Thermodyn.* 2019. **138**. P. 345–349.
6. Stepanov V.P. Electrical Conductivity of Biphasic Mixtures of Molten Silver Iodide and Lithium Fluoride, Chloride, and Bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.
7. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial Tension in Immiscible Mixtures of Alkali Halides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 1139–1144.
8. Stepanov V.P. Density of separating salt melts in the two-phase region // *Russian Metallurgy*. 2022. **8**. P. 830–836.
9. Stepanov V.P. Adiabatic compressibility of biphasic salt melts // *Z. Naturforschung A*. 2021. **76**. P. 723–730.
10. Stepanov V.P. Electrical conductivity of biphasic mixtures of molten silver iodide and lithium fluoride, chloride, and bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.
11. Stepanov V.P. Electric conductivity of delaminated AgI + NaCl mixture // *Russian J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 101–105.
12. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + liquid equilibrium in mixtures of lithium fluoride with potassium and rubidium halides // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. **51**. P. 12–16.
13. Stepanov V.P. Ultrasound velocity in stratified salt melts on the saturation curve // *High Temperature*. 2020. **58**. P. 324–332.
14. Fisher M.E. The Story of Coulombic Criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
15. Stell S. Criticality and Phase Transitions in Ionic Fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
16. Weingartner H., Kleemeier M., Wiegand S., Schroer W. Coulombic and non-coulombic contributions to the criticality of ionic fluids – an experimental approach // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. № 1–2. p.169–196.
17. Blum L. Primitive electrolytes in mean spherical approximation // In “Theoretical Chemistry: Advances and Perspectives”, eds. Eyring H., Henderson D., N.Y.: Academic Press. 1980. **5**. P. 1–69.
18. Debye P., Hückel E., Zur Theorie der Elektrolyte. I. Gefrierpunktsniedrigung und verwandte Erscheinungen // *Phys. Ztschr.* 1923. № 24. P. 185–206.
19. Debye P. Izbrannyye trudy. Stat'i 1909–1965 (Selected Works. Articles 1909–1965) L: Nauka. 1987. P. 163–202. [In Russian]
20. Luijten E., Fisher M.E., Panagiotopoulos A.Z., The heat capacity of the restricted primitive model electrolyte // *J. Chem. Phys.* 2001. **114**. 1. P. 5468–5471.
21. Romero-Enrique J.-M., Orculas G., Panagiotopoulos A.Z., Fisher M.E. Coexistence and Criticality in Size-Asymmetric Hard-Core Electrolytes // *Phys. Rev. Lett.* 2000. **85**. 21. P. 4558–4561.
22. Zuckerman D.M., Fisher M.E., Bekiranov S. Asymmetric primitive-model electrolytes: Debye-Hückel theory, criticality, and energy bounds // *Phys. Rev. E*. 2001. **64**. P. 011206-1–011206-13.
23. Orkoulas G., Fisher M.E., Panagiotopoulos A. Z. Precise simulation of criticality in asymmetric fluids // *Phys. Rev. E*. 2001. **63**. P. 051507-1–051507-14.
24. Schröer W. A Short History of Phase Transitions in Ionic Fluids // *Contrib. Plasma Phys.* 2012. **52**. № 1. P. 78–88.
25. Schröer W. Criticality of ionic liquids in solution // In: D. Henderson (Ed.), *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Berlin: Springer-Verlag. 2005. P. 143–180.
26. Schröer W., Vale V.R. Liquid–liquid phase separation in solutions of ionic liquids: phase diagrams, corresponding state analysis and comparison with simulations of the primitive model // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2009. **21**. 424119 (21p).

27. Caccamo C., Malescio G. Phase stability of dense charged hard sphere fluid mixtures // J. Chem. Phys. 1989. **90**. № 2. P. 1091–1098.
28. Kenkare P.U, Hall C.K., Caccamo C. Phase instabilities in charged hard-sphere mixtures. 2. Binary mixtures of salts // J. Chem. Phys. 1995. **103**. № 18. P. 8111–8123.
29. Caccamo C. Integral equation theory description of phase equilibria in classical fluids // Phys. Rept. 1996. № 1–2. P. 1–105.
30. Van Konynenburg P.H., Scott R.L. Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures // Phil. Trans. A. 1980. **298**. P. 495–540. http://www.sklogwiki.org/SklogWiki/index.php/Binary_phase_diagrams
31. Tkachev N.K. Fazovaya diagramma primitivnoy modeli binarnoy smesi ionnykh zhidkostey (Phase diagram of a primitive model of a binary mixture of ionic liquids) // Doklady RAN (RAS Reports). 1998. **362**. № 1. P. 75–78. [In Russian]
32. Tkachev N.K. Ogranichennaya rastvorimost' solevykh rasplavov i razlichiya v razmerakh ionov (Limited solubility of salt melts and differences in ion sizes) // Rasplavy (Melts). 1999. № 4. P. 90–94. [In Russian]
33. Raineri F.O., Routh J.P., Stell G. Phase separation in the size-asymmetric primitive model // J. de Physique IV. 2000. **10**. № P5. P. 99–104.
34. Ebeling W., Grigo M. Radial Distribution Function in a Modified Bjerrum Model of Associating Electrolytes // Z. Phys. Chem. (Leipzig). 1984. **265**. № 6. P. 1072–1078.
35. Landau L.D. Lifshitz E.M. Teoreticheskaya fizika. Statisticheskaya fizika. Chast' 1. (Theoretical Physics. Statistical Physics. Part 1). 3rd ed., supplemented by E.M. Lifshitz and L.P. Pitaevsky. Moscow: Nauka. 1976. [In Russian]
36. De Gennes P.-J. Idei skaylinga v fizike polimerov (Scaling ideas in polymer physics). Moscow: Mir. 1982. [In Russian]
37. Prigogine I.R., Defey R. Khimicheskaya termodinamika (Chemical Thermodynamics). Novosibirsk: Nauka. 1966. [In Russian]
38. Wilson K., Kogut J. Renormalizatsionnaya gruppa i e-razlozheniye (Renormalization Group and e-Expansion). Moscow: Mir. 1975. [In Russian]

УДК 544.651.23

**ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ХЛОРИДА НИКЕЛЯ (II),
ФТОРИДА НИКЕЛЯ (II) И ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI)
В ТЕРМОАКТИВИРУЕМОМ ХИМИЧЕСКОМ ИСТОЧНИКЕ ТОКА**

© 2025 О. В. Волкова*, В. В. Захаров, С. В. Першина, Б. Д. Антонов, А. А. Панкратов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: volkova@ihte.ru

Поступила в редакцию 25.11.2024 г.

После доработки 24.12.2024 г.

Принята к публикации 10.01.2025 г.

В работе представлены результаты исследований разрядных характеристик элементов термоактивируемого химического источника тока (ТХИТ), содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$. Показано, что добавка оксида вольфрама к смеси галогенидов лития позволяет повысить снимаемую плотность тока и напряжение разряда. Установлено, что причиной повышения данных электрических характеристик является наличие в продуктах восстановления вольфраматных соединений (вольфрамат никеля, вольфрамат лития), которые образуются при работе исследуемых элементов ТХИТ в стационарном режиме. Данные соединения обладают достаточно высокой проводимостью, что позволяет снизить пассивацию положительного электрода и уменьшить внутреннее сопротивление элемента ТХИТ. Определен оптимальный состав катодной смеси для исследуемых условий разряда элементов ТХИТ. Максимальная емкость разрядного плато $0.4 \text{ A} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, напряжение разрядного плато варьируется от 2.40 до 1.65 В, в зависимости от плотности тока разряда. Методами РФА, РЭМ и СТА исследованы продукты восстановления катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$. Установлено, что галогениды никеля, входящие в состав исследуемых катодных смесей, восстанавливаются до металла и галогенидов лития по двухэлектронному механизму, согласно электрохимической реакции: $\text{NiX}_2 + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{LiX}$, где X — Cl, F. Восстановленный никель образует металлическую дендритную губку, плотность которой при равных условиях разряда элементов ТХИТ, определяется соотношением компонентов в исходной катодной смеси. Поры дендритной губки частично заполнены солевой фракцией на основе галогенидов лития. Восстановление оксида вольфрама до металла имеет промежуточную стадию образования в вольфраматных соединений протекающую при стационарном режиме работы элемента ТХИТ. В продуктах восстановления катодных смесей с содержанием до 5 масс. % оксида вольфрама, наблюдается образование твердых растворов $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$. При более высоких концентрациях оксидного компонента в составе катодных смесей в солевой фракции продуктов восстановления формируются зоны, содержащие чистый оксид лития. Вольфрам высаживается на поверхность никелевых дендритов, образуя участки в виде точечных вкраплений. Кривые ДСК солевой фракции, образующейся в процессе электрохимических реакций, имеют один термоэффект, соответствующий температурам совместного плавления твердого раствора $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$ и тройной смеси галогенидов лития LiF--LiCl--LiBr .

Ключевые слова: термоактивируемые химические источники тока; катод; хлорид никеля; фторид никеля; оксид вольфрама

DOI: 10.31857/S0235010625010069

ВВЕДЕНИЕ

Исторически термоактивируемые химические источники тока (ТХИТ) позиционировались как генераторы электрической энергии, обладающие высокой удельной мощностью, длительным сроком хранения и способностью функционировать в широком диапазоне температур окружающей среды [1–10]. В последнее время в требованиях, предъявляемым к ТХИТ, наблюдается тенденция увеличения токовых показателей разрабатываемых устройств. Это заставляет разработчиков ТХИТ искать материалы, способные обеспечивать высокие плотности тока при минимальном снижении напряжения разряда. Одним из способов минимизировать падение напряжения при больших плотностях токов разряда является снижение внутреннего сопротивления элемента ТХИТ. Как правило, основные активные потери при работе элемента ТХИТ приходится на доставку носителей заряда в зону электрохимической реакции и включают в себя сопротивление электролита и продуктов восстановления катода.

Ранее нами был исследован ряд катодных материалов на основе смесей хлорида никеля и других галогенидов переходных металлов [11–16]. В результате было установлено, что при восстановлении этих смесей могут образовываться расплавы галогенидов лития, имеющие температуру плавления ниже рабочих температур хлорида никеля (600–550 °C). В частности, в состав продуктов восстановления двойных катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$ входит солевая фракция на основе эвтектики LiCl--LiF (30 мол. %), характеризующаяся пиком плавления в области температур 470–490 °C. Температура плавления солевой фракции определяет нижнюю границу интервала рабочих температур исследуемого элемента ТХИТ. Наличие в катодном пространстве расплава, обладающего высокой ионной проводимостью, существенно снижает сопротивление продуктов восстановления катода. Однако было отмечено, что при плотностях тока менее $0.3 \text{ A} \times \text{cm}^{-2}$, емкость разрядного плата элементов ТХИТ на основе двойной смеси $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$ с ростом температуры существенно снижается. Очевидно, при малых плотностях тока скорость растворения галогенидов никеля в расплаве существенно превышает скорость их восстановления. Это ведет к пересыщению расплава галогенидами никеля и, как следствие, их осаждению на никелевую дендритную матрицу, которая служит катодным токоотводом. В результате происходит частичная блокировка поверхности катодного токоотвода и рост сопротивления элемента ТХИТ. Одним из возможных решений данной проблемы может являться введение в катодную смесь добавки, способствующей формированию никелевой дендритной матрицы с более развитой поверхностью. Это позволит увеличить количество активных центров в зоне катодной реакции и тем самым снизить влияние пассивационных процессов. Из предыдущих исследований, проведенных нами, известно, что подобным образом морфологию продуктов восстановления смесей галогенидов переходных металлов модифицируют оксиды молибдена и вольфрама.

В данной статье мы представляем исследование катодного материала $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$. Выбор оксида вольфрама в качестве добавки к двойной катодной смеси $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$ обусловлен способностью данного оксида образовывать вольфраматы переходных и щелочных металлов. Последние из них принято относить к вольфрамовым бронзам, которые представляют собой нестехиометрические соединения

с общей формулой M_xWO_3 (M — щелочной металл, $0 < x \leq 1$). Вольфрамовые бронзы лития обладают наиболее высокими электрическими характеристиками по сравнению с другими бронзами. Их свойства зависят от содержания щелочного металла. Монокристаллы M_xWO_3 с $x > 0.25$ обладают электронной проводимостью, их удельное сопротивление очень низкое ($\rho_0 \sim 10^{-4} - 10^{-5}$ Ом \times см при 298 К) и линейно увеличивается с ростом температуры T [17–19]. При $x > 0.57$ удельное сопротивление вольфрамовых бронз лития при нагревании повышается, что указывает на преобладание ионной проводимости. Таким образом, вводя в смесь галогенидов никеля оксид вольфрама можно ожидать повышения электрических характеристик ТХИТ.

Целью работы является исследование влияния добавки оксида вольфрама (VI) на электрические характеристики двойной смеси $NiCl_2-NiF_2$, используемой в качестве катодного материала ТХИТ, определение оптимальных условий разряда и механизма восстановления твердофазного катода.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

При изготовлении элементов ТХИТ были использованы реактивы марки «ч.д.а.». Исходные навески хлорида никеля (II), фторида никеля (II) и оксида вольфрама (VI) гомогенизировали в агатовой ступке и спрессовывали в таблетки. При формировании элемента ТХИТ использовали токоотводы чашечной конструкции, в которые помещались активные электродные компоненты. В качестве отрицательного электрода использовали литий–борный композит с содержанием бора 24 масс. % [20]. Анодный материал брали в избыточном количестве, что гарантировало лимитирующую роль катода в разрядных характеристиках элемента ТХИТ. В качестве сепаратора применяли низкоплавкую смесь галогенидов лития $22LiF-31LiCl-47LiBr$ (мол. %) с температурой плавления 430 °С, загущенную $\gamma-LiAlO_2$. Все операции по изготовлению элемента ТХИТ проводили в сухом аргоновом боксе.

Разряд электрохимических ячеек проводили в гальваностатическом режиме с помощью электрохимической рабочей станции «Zahner IM6». Схема конструкции элемента ТХИТ представлена на рис. 1 (врезка).

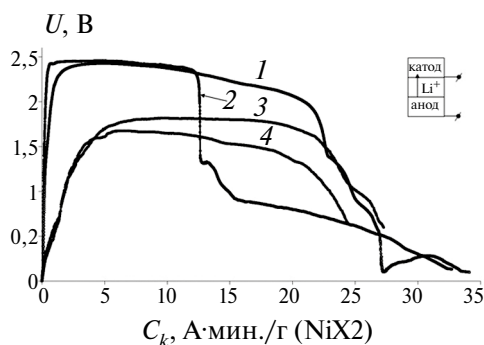


Рис. 1. Разрядные кривые элементов ТХИТ, снятые при 600 °С. Катодная смесь NiX_2-WO_3 (20 масс. %), плотность тока разряда: 1 — 0,25; 2 — $2 \text{ А}\times\text{см}^{-2}$. Катодная смесь $NiX_2: NiCl_2-NiF_2$ (30 масс. %), плотность тока разряда: 2 — 0,25; 4 — $2 \text{ А}\times\text{см}^{-2}$.

Морфологию продуктов восстановления катода исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) с беззотным энергодисперсионным детектором X-Act ADD + JSM-5900LV (Jeol, Япония), пространственное разрешение 3 нм (2.5 нм с катодом LaB6).

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили при комнатной температуре на дифрактометре «Rigaku D/MAX-2200VL/PC» (Rigaku, Япония) с использованием $\text{Cu K}\alpha$ излучения в диапазоне брегговских углов 2θ от 10° до 85° с шагом 0.02° .

Для синхронного термического анализа (СТА) использовали термический анализатор «STA 449 F1 Jupiter» (NETZSCH). Измерения проводили в графитовых тиглях в интервале температур $35\text{--}650^\circ\text{C}$, скорость нагрева/охлаждения — $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Измерительную ячейку с образцом продували аргоном со скоростью 50 мл/мин. Полученные данные были обработаны с помощью программного обеспечения «NETZSCH Proteus».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе представлены результаты исследований разрядных характеристик элементов ТХИТ, содержащих в качестве катодов твердофазные смеси $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$. Съемку разрядных кривых проводили в температурном диапазоне $480\text{--}600^\circ\text{C}$, варьируя плотность тока от 0.25 до $2.00\text{ A}/\text{cm}^2$. В ходе проведенных исследований установлено, что при температурах, близких к верхней границе исследуемого температурного диапазона, введение оксидной добавки позволяет снизить пассивацию положительного электрода при плотностях тока менее $0.3\text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ (рис. 1). Мы полагаем, что данный эффект обусловлен образованием вольфраматных соединений, обладающих достаточно высокой смешанной проводимостью. Проводящая фаза стимулирует формирование дополнительных активных центров и способствует поддержанию концентрации восстанавливающихся компонентов в расплаве ниже предела насыщения. Это позволяет сохранить величину емкости разрядного плато при низких токах во всем диапазоне рассматриваемых температур. При более высоких плотностях тока добавка оксида вольфрама в катодную смесь галогенидов никеля позволяет повысить напряжение разряда элементов ТХИТ (рис. 1, кривые 2, 3; рис. 2; рис. 3). Выигрыш величины напряжения разрядных кривых увеличивается с ростом плотности тока разряда элемента ТХИТ. Из полученных данных следует, что для исследуемых условий разряда элементов ТХИТ, добавка 15–20 масс. % оксида вольфрама в смесь галогенидов никеля, позволяет получать более стабильное разрядное плато (рис. 3). Максимальная длительность разрядного плато составляет $0.4\text{ A}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (в расчете на вес галогенидов никеля). Напряжение разрядного плато в зависимости от выбранных условий разряда варьируется от 2.4 до 1.65 В.

Состав продуктов восстановления тройных катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2\text{--WO}_3$ определяли методом РФА. На дифрактограммах образцов с максимальным отбором электрической емкости (C_{max}), присутствуют линии, относящиеся к галогенидам лития, оксиду лития и металлам: никелю и вольфраму (рис. 4, кривая 1). Это свидетельствует о том, что в заданных условиях разряда, при максимально возможном отборе емкости, происходит полное восстановление компонентов катодной смеси в соответствии с реакциями: $\text{NiX}_2 + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{LiX}$; $\text{WO}_3 + 3\text{Li}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3\text{Li}_2\text{O}$, где X — Cl, F. При отборе емкости $0.5 C_{\text{max}}$ на дифрактограммах продуктов восста-

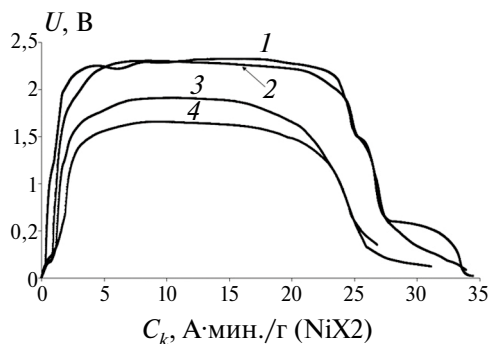


Рис. 2. Разрядные кривые элементов ТХИТ Li-B/ NiX₂-WO₃ (20 масс. %), где NiX₂: NiCl₂-NiF₂ (30 масс. %), снятые при различных плотностях тока: 1 – 0.25; 2 – 0.5; 3 – 1.0; 4 – 2 А×см⁻². T_{разряда} = 480 °С.

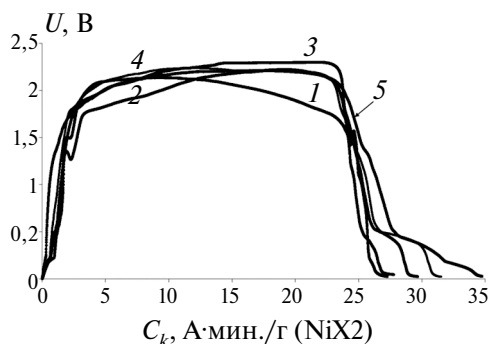


Рис. 3. Разрядные кривые элементов ТХИТ с различным составом катодной смеси NiX₂-WO₃ (x масс. %), x: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20 масс. %. Плотность тока разряда 0.5 А×см⁻², T_{разряда} = 480 °С.

новления присутствует ряд линий, которые мы относим к вольфраматам никеля и лития (рис. 4, кривая 2). Также следует отметить, что данные образцы не содержат линии металлического вольфрама. Очевидно, при работе элемента ТХИТ в стационарном режиме, когда содержание активных компонентов в расплаве солевой фракции остается постоянным, оксид вольфрама выполняет каталитическую функцию.

В проведенных нами ранее работах [16] было показано, что в процессе восстановления двойных катодных смесей NiCl₂-NiF₂ образуется рыхлая губка из дендритов металлического никеля, частично заполненная солевой фракцией на основе галогенидов лития. Увеличение концентрации фторидного компонента в составе исходной катодной смеси ведет к образованию металлической губки с порами большего объема. Образование рыхлых осадков ведет к существенному изменению геометрии и объемных параметров электрода, что в ряде случаев приводит к сбоям в работе элемента ТХИТ. Мы провели исследование влияния оксидной добавки на морфологию продуктов восстановления трой-

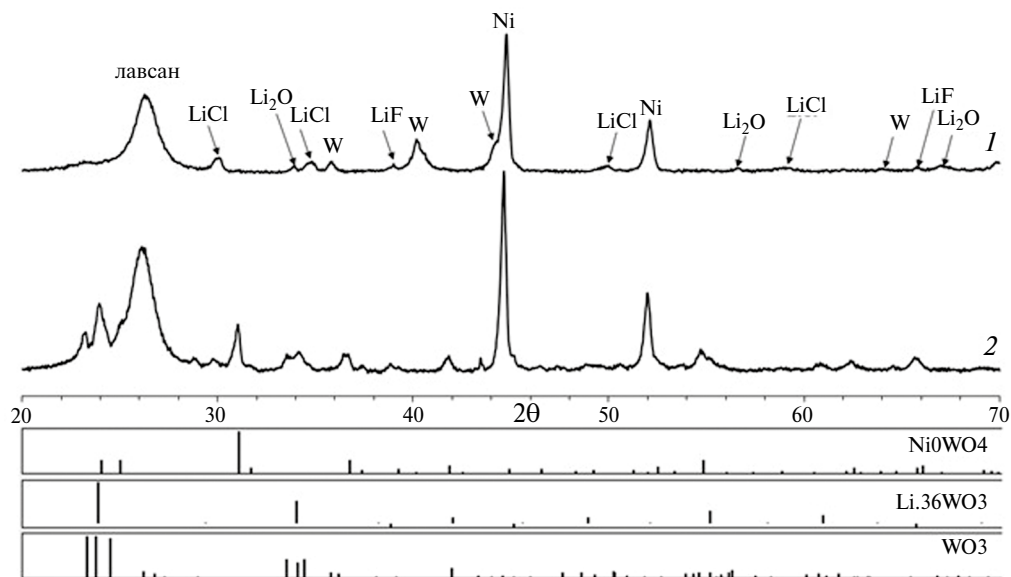


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов восстановления катодной смеси $\text{NiX}_2\text{--WO}_3$ (20 масс. %), где NiX_2 : $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$ (30 масс. %), при различном отборе емкости: 1 – максимальный отбор емкости (C_{max}); 2 – 0.5 C_{max} . Плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ \text{C}$.

ных катодных смесей с помощью растрового электронного микроскопа. Съемка образцов с различной концентрацией оксида вольфрама в исходной катодной смеси показала, что добавка оксидного компонента в катодную смесь обеспечивает формирование в течение разряда элемента ТХИТ плотного дендритного осадка из металлического никеля (рис. 5а). Распределение кислорода в образцах с небольшой оксидной добавкой (до 5 масс. %) соответствует топографии атомов хлора. Это позволяет предположить образование твердых растворов $\text{LiCl--Li}_2\text{O}$. Солевая фракция, состоящая преимущественно из фторида лития, практически не содержит кислород (рис. 5а, маркер 3). По мере увеличения концентрации оксидной добавки в катодной смеси, наблюдается укрупнение металлических дендритов (рис. 5б). При этом в солевой фракции появляются зоны, содержащие более 90 ат. % кислорода, что соответствует образованию оксида лития. Вольфрам высаживается на поверхность никелевых дендритов, образуя участки в виде точечных вкраплений.

Для проведения СТА использовали образцы тройных катодных смесей, полученные при двух режимах разряда элементов ТХИТ. В первом случае отбор емкости составлял 0.5 C_{max} , что соответствовало стационарному режиму работы элемента ТХИТ. Во втором случае отбор емкости был максимально возможным при заданном режиме разряда. Для сравнения на рисунке также приведены кривые ДСК образцов двойных смесей $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$, полученные при тех же условиях разряда (рис. 6, кривые 1а, 1б), кривые ДСК тройных катодных смесей с отбором емкости 0.5 C_{max} в исследуемом температурном диапазоне не имеют термоэффектов (рис. 6, кривые 2б, 3б). Это свидетельствует о том, что в присутствии оксида вольфрама восстано-

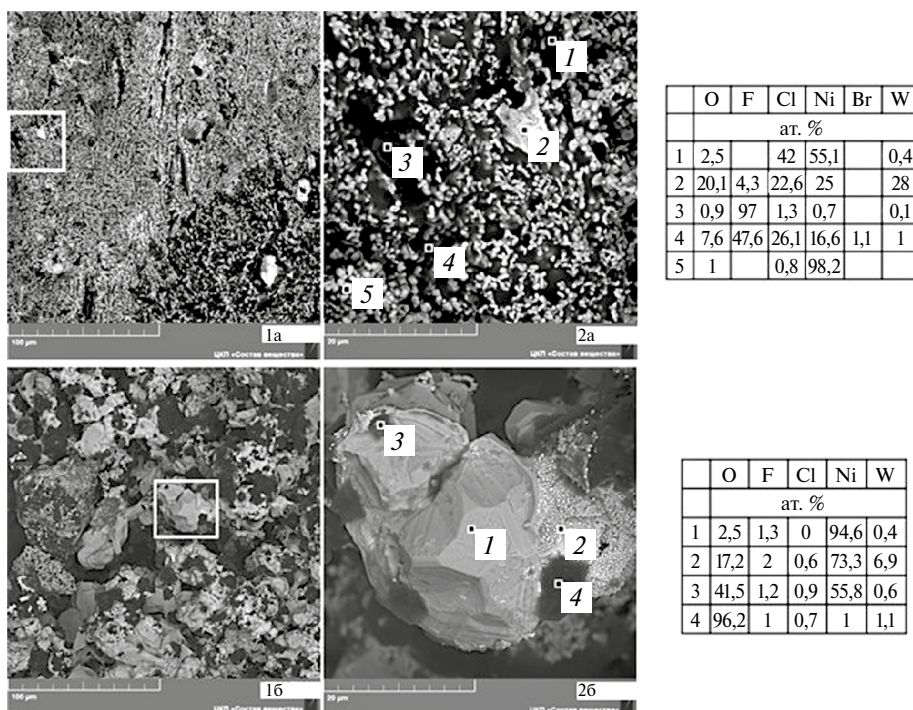


Рис. 5. СЭМ поперечного скола продуктов катодной реакции элементов ТХИТ, полученных при разряде плотностью тока $0.5 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ \text{C}$: а – $\text{NiX}_2\text{--WO}_3$ (5 масс. %); б – $\text{NiX}_2\text{--WO}_3$ (20 масс. %), где NiX_2 : $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$ (30 масс. %).

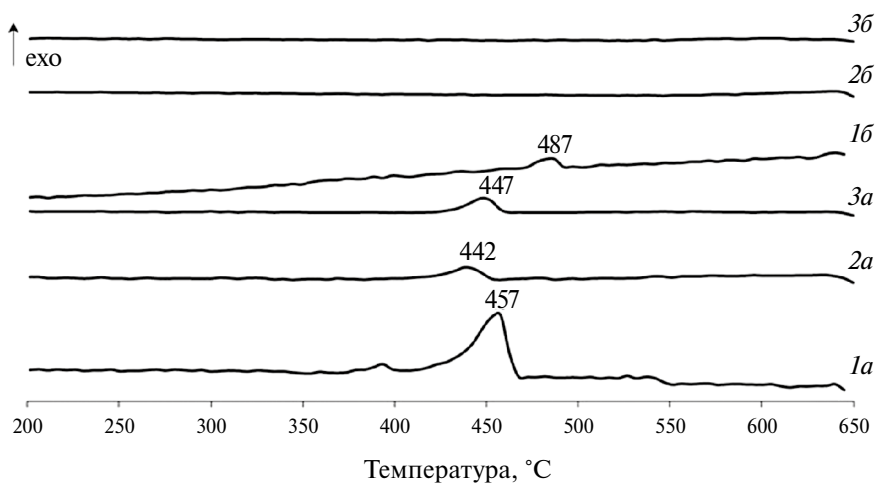


Рис. 6. Кривые ДСК продуктов восстановления различных катодов элементов ТХИТ: 1 – NiX_2 ; 2 – $\text{NiX}_2\text{--WO}_3$ (5 масс. %); 3 – $\text{NiX}_2\text{--WO}_3$ (20 масс. %), где NiX_2 : $\text{NiCl}_2\text{--NiF}_2$ (30 масс. %). Условия разряда элементов ТХИТ: плотность тока разряда $0.5 \text{ A} \times \text{см}^{-2}$, $T_{\text{разряда}} = 480^\circ \text{C}$; а – максимальный отбор емкости (C_{max}); б – отбор емкости $0,5 C_{\text{max}}$.

ление галогенидов лития протекает без образования расплава эвтектики LiCl-LiF (температура плавления 488°C), характерной для восстановления двойных смесей $\text{NiCl}_2\text{-NiF}_2$. При максимальном отборе емкости на кривых ДСК продуктов восстановления тройных катодных смесей наблюдается один пик с максимумом в области $442\text{--}447^\circ\text{C}$ (рис. 6, кривые 2а, 3а). Небольшое смещение пика в более низкотемпературную область относительно соответствующего пика двойной системы (457°C) обусловлено присутствием оксида лития. Мы предполагаем, что оксид лития и хлорид лития образуют твердые растворы, и в присутствии электролита LiF-LiCl-LiBr дают пик совместного плавления.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование разрядных характеристик элементов ТХИТ, содержащих в качестве положительного электрода смеси $\text{NiCl}_2\text{-NiF}_2\text{-WO}_3$. Установлено, что добавка оксида вольфрама позволяет снизить пассивацию положительного электрода и повысить напряжения разряда элемента ТХИТ. Оптимальная концентрация оксида вольфрама в катодной смеси, для температурного интервала $480\text{--}600^\circ\text{C}$ и плотностей тока $0.25\text{--}2.00\text{ А/см}^2$, варьируется от 15 до 20 масс. %. Максимальная емкость разрядного плато $0.4\text{ А}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$, напряжение разрядного плато $2.40\text{--}1.65\text{ В}$, в зависимости от плотности тока разряда.

Методом СТА установлено, что кривые ДСК продуктов восстановления катодных смесей $\text{NiCl}_2\text{-NiF}_2\text{-WO}_3$ с отбором емкости $0.5\text{ С}_{\text{max}}$ в исследуемом температурном диапазоне не имеют термоэффектов. Данный факт свидетельствует о том, что введение в катодную смесь галогенидов никеля оксида вольфрама препятствует образованию эвтектики двойной системы LiF-LiCl при стационарном режиме работы элемента ТХИТ.

Методом РФА установлено, что в процессе разряда элемента ТХИТ исходные компоненты катодных смесей восстанавливаются до металлов. Восстановление оксида вольфрама сопровождается образованием вольфраматов никеля и лития. Образующаяся в процессе протекания электрохимической реакции солевая фракция содержит твердые растворы на основе хлорида лития.

Методом РЭМ установлено, что продукты восстановления всех исследуемых катодных смесей включают в себя дендритный металлический каркас и солевую фракцию. Добавка оксида вольфрама в катодную смесь обеспечивает формирование более плотного металлического дендритного осадка. По мере увеличения концентрации оксидной добавки в катодной смеси наблюдается укрупнение металлических дендритов. При этом в солевой фракции появляются зоны, содержащие чистый оксид лития.

Полученные данные свидетельствуют о том, что катодные смеси $\text{NiCl}_2\text{-NiF}_2\text{-WO}_3$ восстанавливаются через промежуточную стадию образования вольфраматов никеля и лития. Несмотря на отсутствие солевого расплава в продуктах восстановления катода, высокая проводимость вольфраматных соединений позволяет снизить внутреннее сопротивление источника тока.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» ИВТЭ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIa: FeS_2 cathode material // *Journal of Power Sources*. 2008. **177**. P.595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *Journal of Power Sources*. 2004. **136**. P.240–245.
3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // *Journal of Power Sources*. 1990. **29**. P.565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *Journal of Power Sources*. 2003. **115**. P.360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *Journal of Power Sources*. 2006. **160**. P.1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *Journal of Power Sources*. 2008. **178**. P.456–466.
7. Masset P.J. Thermal stability of FeS_2 cathode material in «thermal» batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P.596 – 602.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium (III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. №8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium (III) chloride and molybdenum (VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Cobalt(II) Chloride and Cobalt(II) Fluoride Mixtures in a Thermally Activated Chemical Current Source // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel(II) Chloride and Cobalt(II) Chloride Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 118–128.
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Cobalt (II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2023. № 2. P. 106–113.
13. Волкова О.В., Захаров В.В., Вовкотруб Э.Г., Плаксин С.В., Першина С.В. Электровосстановление смесей хлорида никеля (II) и оксида молибдена (VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2019. № 5. С. 411–422.
14. Волкова О.В., Захаров В.В., Першина С.В., Антонов Б.Д., Вахромеева А.Е. Электровосстановление смесей хлорида никеля (II) и оксида вольфрама (VI) в термоактивируемом химическом источнике тока // *Расплавы*. 2021. № 6. С. 647–655.
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel(II) Chloride, Cobalt(II) Fluoride, and Molybdenum(VI) Oxide Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2023. № 8. P. 1122–1128.
16. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel(II) Chloride and Nickel(II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery// *Russian Metallurgy*. 2024. № 8. P. 42–48.
17. Brown B.W., Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. **76(4)**. P. 963–966.
18. Dickens P.G., Whittingham M.S. The Tungsten Bronzes and Related Compounds // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1968. № 22. P. 30–44.
19. Goodenough, J.B. Metallic oxides // *Progress in Solid State Chemistry*. 1971. № 5. P. 145–399.
20. Захаров В.В. и др. Способ изготовления литий-борного композита и реактор. Патент РФ № 2395603. Опубликовано 27.07.2010

ELECTROREDUCTION OF NICKEL (II) CHLORIDE, NICKEL (II) FLUORIDE AND TUNGSTEN (VI) OXIDE MIXTURES IN A HEAT ACTIVATED BATTERY

O. V. Volkova*, V. V. Zakharov, S. V. Pershina, B. D. Antonov, A. A. Pankratov

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

**E-mail: volkova@ihite.ru*

The paper presents the results of studies of the discharge characteristics of elements of a heat activated battery (HAB) containing mixtures of $\text{NiCl}_2\text{-NiF}_2\text{-WO}_3$ as a positive electrode. It is shown that the addition of tungsten oxide to a mixture of lithium halides makes it possible to increase the removable current density and discharge voltage. It has been established that the reason for the increase in these electrical characteristics is the presence of tungstate compounds (nickel tungstate, lithium tungstate) in the reduction products, which are formed during the operation of the studied HAB elements in a stationary mode. These compounds have a sufficiently high conductivity, which makes it possible to reduce the passivation of the positive electrode and reduce the internal resistance of the HAB element. The optimal composition of the cathode mixture for the studied discharge conditions of HAB elements has been determined. The maximum capacity of the discharge plateau is $0.4 \text{ A}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, the voltage of the discharge plateau varies from 2.40 to 1.65 V, depending on the density of the discharge current. The reduction products of $\text{NiCl}_2\text{-NiF}_2\text{-WO}_3$ cathode mixtures were studied using XRD, SEM and STA methods. It has been established that nickel halides, which are part of the studied cathode mixtures, are reduced to metal and lithium halides by a two-electron mechanism, according to the electrochemical reaction: $\text{NiX}_2 + \text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni} + 2\text{LiX}$, where X is Cl, F. The reduced nickel forms a metallic dendritic sponge, the density of which, under equal discharge conditions, is determined by the ratio of the components in the initial cathode mixture. The pores of the dendritic sponge are partially filled with a salt fraction based on lithium halides. The reduction of tungsten oxide to metal has an intermediate stage of formation in tungstate compounds occurring during the stationary operation of the HAB element. In the reduction products of cathode mixtures with a content of up to 5 wt.% of tungsten oxides, the formation of $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ solid solutions is observed. At higher concentrations of the oxide component in the cathode mixtures, zones containing pure lithium oxide are formed in the salt fraction of the reduction products. Tungsten is deposited on the surface of nickel dendrites, forming areas in the form of dotted inclusions. The STA curves of the salt fraction formed during electrochemical reactions have a single thermal effect corresponding to the temperatures of co-melting of a solid solution of $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ and a triple mixture of lithium halides LiF-LiCl-LiBr .

Keywords: heat activated battery, cathode, nickel chloride, nickel fluoride, tungsten oxide

REFERENCES

1. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIa: FeS_2 cathode material // *Journal of Power Sources*. 2008. **177**. P. 595–609.
2. Butler P., Wagner C., Guidotti R., Francis I. Long-life, multi-tap thermal battery development // *Journal of Power Sources*. 2004. **136**. P. 240–245.

3. Nelson P.A. Advanced high-temperature batteries // *Journal of Power Sources*. 1990. **29**. P. 565–577.
4. Au M. Nanostructured thermal batteries with high power density // *Journal of Power Sources*. 2003. **115**. P. 360–366.
5. Guidotti R., Reinhardt F.W., Dai J., Reisner D.E. Performance of thermal cells and batteries made with plasma-sprayed cathodes and anodes // *Journal of Power Sources*. 2006. **160**. P. 1456–1464.
6. Masset P.J., Guidotti R.A. Thermal activated («thermal») battery technology Part IIIb. Sulfur and oxide-based cathode materials // *Journal of Power Sources*. 2008. **178**. P. 456–466.
7. Masset P.J. Thermal stability of FeS₂ cathode material in «thermal» batteries: effect of dissolved oxides in molten salt electrolytes // *Z. Naturforsch.* 2008. **63a**. P. 596–602.
8. Volkova O.V., Zakharov V.V., Reznitskikh O.G. Electroreduction of chromium (III) chloride in a thermal battery // *Russian Metallurgy*. 2017. № 8. P. 655–659.
9. Volkova O.V., Zakharov V.V. Electroreduction of chromium (III) chloride and molybdenum (VI) oxide mixtures in a thermally activated battery // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 201–204.
10. Volkova O.V., Zakharov V.V., Plaksin S.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Cobalt (II) Chloride and Cobalt (II) Fluoride Mixtures in a Thermally Activated Chemical Current Source // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 159–164.
11. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Cobalt (II) Chloride Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2021. № 2. P. 118–128.
12. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Cobalt (II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2023. № 2. P. 106–113.
13. Volkova O.V., Zakharov V.V., Vovkotrub E.G., Plaksin S.V., Pershina S.V. Elektrovsstanovleniye smesey khlorida nikelya (II) i oksida molibdena (VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of mixtures of nickel (II) chloride and molybdenum (VI) oxide in a thermoactivated chemical current source] // *Rasplavy (Melts)*. 2019. № 5. P. 411–422. [In Russian]
14. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Vakhromeeva A.E. Elektrovsstanovleniye smesey khlorida nikelya (II) i oksida volframa (VI) v termoaktiviruyemom khimicheskom istochnike toka [Electroreduction of nickel (II) chloride and tungsten (VI) oxide mixtures in a heat activated battery] // *Rasplavy (Melts)*. 2021. № 6. P. 647–655. [In Russian]
15. Volkova O.V., Zakharov V.V., Pershina S.V., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride, Cobalt (II) Fluoride, and Molybdenum (VI) Oxide Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2023. № 8. P. 1122–1128.
16. Volkova O.V., Zakharov V.V., Il'ina E. A., Antonov B.D., Pankratov A.A. Electroreduction of Nickel (II) Chloride and Nickel (II) Fluoride Mixtures in a Heat Activated Battery // *Russian Metallurgy*. 2024. № 8. P. 42–48.
17. Brown B.W., Banks E. The Sodium Tungsten Bronzes // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. **76**(4). P. 963–966.
18. Dickens P.G., Whittingham M.S. The Tungsten Bronzes and Related Compounds // *Q. Rev. Chem. Soc.* 1968. № 22. P. 30–44.
19. Goodenough, J.B. Metallic oxides // *Progress in Solid State Chemistry*. 1971. № 5. P. 145–399.
20. Zakharov V.V. Sposob izgotovleniya lityi-bornogo kompozita i reaktor [Method of manufacturing lithium-boron composite and reactor]. Patent RU № 2395603. Published 27.07.2010. [In Russian]

УДК 536.2

МОДЕРНИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТИ РАСПЛАВОВ СОЛЕЙ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ВСПЫШКИ

© 2025 С. В. Чернышев*, А. В. Хрустов, А. В. Руденко, М. И. Власов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: chernishov@ihte.ru*

Дата поступления 27.11.2024 г.

После доработки 17.01.2025 г.

Принята к публикации 23.01.2025 г.

В данной работе выполнена модернизация известной ячейки для измерения температуропроводности расплавов фторидных солей методом лазерной вспышки. Расплавы галогенидов щелочных металлов, в том числе эвтектическая смесь FLiNaK (46.5 мол. % LiF – 11.5 мол. % NaF – 42 мол. % KF), рассматриваются как перспективные материалы для использования в ядерной энергетике, в частности в жидкосолевых реакторах (ЖСР), где они выступают в роли теплоносителей и среды для деления актинидов. Это делает исследование их теплофизических свойств крайне важным для проектирования активных зон реакторов и систем теплопередачи. Однако, как показывают данные из литературы, измерения температуропроводности расплава FLiNaK сопровождаются значительными расхождениями, связанными с влиянием неучтенных факторов теплопереноса и погрешностями экспериментальных методик. Метод лазерной вспышки, благодаря возможности учитывать конвективный и радиационный теплопереносы, является одним из наиболее предпочтительных для исследования температуропроводности расплавов солей при высоких температурах. Однако данный метод с использованием известной ячейки приводит к завышенным значениям температуропроводности вследствие рассеянного теплового потока. С целью модернизации данной ячейки в расчетной среде COMSOL Multiphysics была построена численная модель, позволившая изучить влияние материалов (Ni, BN, Au) и геометрии ячейки на процессы теплопереноса. Анализ данных позволил получить оптимизированную конструкцию ячейки, что минимизировало долю рассеянного теплового потока, сократило время достижения температурного пика, исключило необходимость калибровочных измерений и расширило температурный диапазон измерений. Экспериментальная проверка модернизированной ячейки проводилась с использованием оборудования Netzsch LFA 467 HT HyperFlash. Полученные данные подтвердили возможность более точного измерения температуропроводности FLiNaK в диапазоне температур 550–800 °C. В частности, использование модернизированной ячейки улучшает воспроизводимость результатов и снижает разброс данных, уменьшая погрешность измерения с 33,8 до 2,6%. Это значительно расширяет перспективы дальнейших исследований высокотемпературных расплавов, что способствует разработке технологий ЖСР нового поколения.

Ключевые слова: FLiNaK, температуропроводность, теплопроводность, метод лазерной вспышки, численное моделирование

DOI: 10.31857/S0235010625010077

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время наблюдается возобновление интереса к жидкосолевым реакторам (ЖСР) [1, 2] как к реакторам-дожигателям минорных актинидов, образующихся при переработке ядерного топлива, так и к энергетическим реакторам нового поколения. В качестве теплоносителя и среды для деления актинидов в ЖСР предложено использовать расплавы фторидных солей [3, 4], и одной из наиболее перспективных с этой точки зрения является эвтектическая солевая смесь 46.5 мол. % LiF – 11.5 мол. % NaF – 42 мол. % KF (FLiNaK) [5]. Для безопасного проектирования конструкции активной зоны реактора и систем теплопередачи и хранения необходимы данные о теплофизических свойствах используемых расплавов, в частности, коэффициент температуропроводности, необходимый для описания процессов теплообмена в нестационарных условиях. Однако до сих пор в литературе данные о тепло- и температуропроводности расплава соли FLiNaK приводятся со значительным расхождением [6–9].

Любое экспериментальное высокотемпературное измерение теплофизических параметров расплавов солей подвержено различным источникам погрешности в силу тех или иных не учитываемых в модели способов теплопередачи или несовершенства методики измерения [9–11]. Так, методы линейного и плоского источника тепла обладают существенной погрешностью при измерении температуропроводности расплавов солей при высоких температурах ввиду значительной доли шунтирования электрического тока образцом вследствие ионизации расплавов солей [12]. Метод плоского слоя подвержен значительному влиянию естественной конвекции, излучения и рассеяния теплового потока при высоких температурах, поэтому данные, полученные этим методом, также имеют высокую погрешность [13]. Методы переменного зазора и коаксиальных цилиндров значительно продвинулись в решении проблем конвективного и радиационного теплопереносов [14–16], однако ввиду своей стационарности не позволяют измерять температуропроводность напрямую. Метод лазерной вспышки пригоден для измерения температуропроводности расплавов солей напрямую при высоких температурах благодаря разработанной комбинированной трехслойной модели [25, 26], способной учитывать конвективный и радиационный теплопереносы, а также конечность и форму тепловой вспышки.

Метод лазерной вспышки был успешно использован в работе Руденко и др. [17] для измерения температуропроводности расплавов солей нитратов и фторидов в диапазоне температур 240–320 и 550–850 °C соответственно. С этой целью использовалась специально изготовленная измерительная ячейка, в которую помещалась соль. Однако исходные измеренные значения температуропроводности оказывались завышенными, в связи с чем вводился постоянный калибровочный коэффициент, который определялся путем измерения температуропроводности воды как эталонного вещества в диапазоне температур 30–65 °C. Такой подход позволил получить адекватные и воспроизводимые результаты измерений температуропроводности расплавов солей, но тем не менее можно отметить ряд его недостатков. В частности, увеличивается общая длительность эксперимента; отсутствует возможность получения калибровочного коэффициента при высоких температурах, соответствующих температурам измерения расплавов солей; имеется нестабильность сигнала детектора при измерении тем-

пературопроводности воды. Это в совокупности усложняет эксперимент и снижает точность результатов измерений, и, следовательно, предложенная в [17] методика требует дальнейшей оптимизации. В ходе предварительного анализа причин завышения измеряемых по данной методике значений температуропроводности было установлено, что теплопередача энергии тепловой вспышки осуществляется не только по расплаву, но и по боковым стенкам ячейки в обход расплава, что не соответствует граничным условиям трехслойной модели. Решение этой проблемы возможно двумя путями: подбором материала ячейки таким образом, чтобы теплопередача через стенки ячейки была незначительна в сравнении с теплопередачей через образец, либо подбором такой конструкции ячейки, чтобы тепло, переносимое через ее стенки, не вносило вклад в измеряемый сигнал. В этой связи было предложено провести численное моделирование процессов теплопереноса в измерительной ячейке [17] в ходе эксперимента, и на основании созданной модели оценить влияние материала и геометрии конструкции ячейки на получаемые результаты.

Таким образом, целью настоящей работы является модернизация измерительной ячейки путем минимизации влияния неучтенных процессов теплопереноса в ходе измерения за счет подбора оптимальных материала и геометрии ячейки. В работе также для подтверждения результатов моделирования проведено экспериментальное измерение температуропроводности расплава FLiNaK с использованием ячеек начальной [17] (ячейка А) и модернизированной (ячейка Б) конструкций. Все измерения выполнены на оборудовании Netzsch LFA 467 HT HyperFlash, а методика эксперимента и пробоподготовка описаны ранее [17].

ЧИСЛЕННАЯ МОДЕЛЬ ЭКСПЕРИМЕНТА

Численное моделирование проводилось в расчетной среде COMSOL Multiphysics методом конечных элементов. Постановка задачи полностью соответствует условиям эксперимента по измерению температуропроводности расплавов солей фторидов и нитратов методом лазерной вспышки в работе Руденко и др. [17] с использованием трехслойной модели теплопередачи. В частности, в моделировании учитывались такие параметры эксперимента, как мощность и продолжительность тепловой вспышки, температура и окружающая газовая среда образца и ячейки, покрытие ячейки графитом, площади возбуждения и регистрации сигнала и другие факторы.

Эскиз ячейки начальной конструкции (ячейки А), для которой проводилось моделирование и которая, соответственно, была использована в экспериментах в работе [17], представлен на рис. 1. Материал ячейки – никелевый сплав НП-2.

Ячейка представляет собой тигель 1 с крышкой 2 сложной формы, плотно соединенные между собой так, что образуют замкнутый герметичный объем. Внутри ячейки располагается образец 3, а пространство над ним 4 заполнено газообразным аргонном. Подведение тепловой вспышки осуществляется к покрытой графитом нижней грани 5 ячейки, регистрация сигнала – с покрытой графитом области детектирования 6 на крышке 2 ячейки. Соответственно, при моделировании подведение тепловой вспышки осуществлялось облучением нижней грани 5 тепловой вспышкой лучистой энергии, а конечным результатом модели-

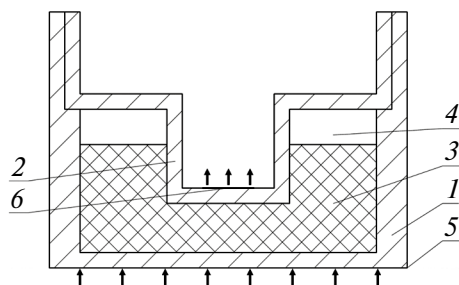


Рис. 1. Изображение измерительной ячейки: 1 – тигель, 2 – крышка, 3 – образец, 4 – пространство над образцом, заполненное аргоном, 5 – нижняя грань, 6 – область детектирования сигнала.

рования были данные об изменении температуры с течением времени в области детектирования 6.

Распространение энергии тепловой вспышки в объеме ячейки описывали законом Фурье. Распределение и изменение температурного поля во времени описывали уравнением теплопроводности с граничными условиями, соответствующими радиационному и конвекционному теплообменам согласно законам Стефана—Больцмана и Ньютона—Рихмана соответственно с осевой симметрией геометрии задачи.

Двухмерная расчетная сетка с треугольными элементами была выполнена по принципу триангуляции Делоне. Для анализа сеточной сходимости в качестве локальной метрики задачи было взято время достижения максимальной усредненной температуры в области детектирования 3 при временном интервале 12 с. Сходимость наблюдалась при суммарном числе степеней свободы свыше двадцати тысяч. В такой постановке время расчета занимало не более десяти минут. Плотность и удельная теплоемкость расплава FLiNaK взяты из работ [18] и [19] соответственно, а коэффициент теплопроводности принят постоянным в исследуемом интервале температур (порядка одного градуса) и оценен как 0.8 Вт/(м·К) при 550 °С на основании доступных литературных данных [15–17, 19].

Верификация модели на примере воды

Проверка соответствия получаемых модельных результатов экспериментальным была осуществлена на примере воды ввиду меньшего количества неучтенных факторов при задании граничных условий в модели, таких как, например, тепловое расширение при высоких температурах, конвекция и излучение в расплавах солей.

Экспериментальные данные представляли собой показания разности потенциалов ИК-датчика, пропорциональные температуре. Данные модельной зависимости усредненной температуры от времени в области детектирования 3, а также экспериментальные данные при температуре 44 °С, приведены на рис. 2. Видно, что между расчетными и экспериментальными данными наблюдается хорошая сходимость. Высокий уровень шума в экспериментальной кривой обусловлен плохой способностью к термостатированию печи в установке при сравнительно малых температурах.

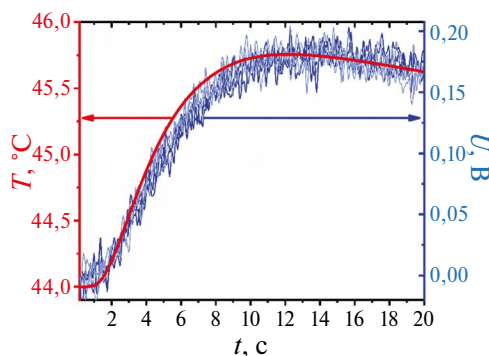


Рис. 2. Сравнение модельных $T=T(t)$ и экспериментальных $U=U(t)$ данных температурной кривой времени в области детектирования в случае, когда образец — вода.

МОДЕРНИЗАЦИЯ КОНСТРУКЦИИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ЯЧЕЙКИ

Анализ влияния материала ячейки

С целью минимизации рассеянного теплового потока в измерительной ячейке [17] был проведен анализ влияния материала измерительной ячейки на время достижения максимальной температуры и доли рассеянной теплоты на примере ячеек из никеля, нитрида бора и золота. Выбор материалов обусловлен их существенно различающейся теплопроводностью ($\text{Au} - 282.27$, $\text{Ni} - 63.44$, $\text{BN} - 1.97$ Вт/(м·К)). Теплофизические параметры материалов взяты из базы данных COMSOL Multiphysics. Доли теплоты, приходящиеся на образец δQ_1 и боковые стенки ячейки δQ_{12} за время достижения максимальной температуры t_m , рассчитывались по формуле (1):

$$\delta Q_i = \sqrt{\sum_{k=x,y,z} \left(\frac{\Delta T_i}{\Delta k} \right)^2} / \sum_{j=1,2} \sqrt{\sum_{k=x,y,z} \left(\frac{\Delta T_j}{\Delta k} \right)^2}, \quad i=1,2, \quad (1)$$

где ΔT_1 и ΔT_2 — изменения температур на площадках, через которые проходит тепловой поток по образцу и боковым стенкам соответственно, S_1 и S_1 — площади соответствующих площадок. Величины δQ_i вычислялись в расчетной среде COMSOL Multiphysics с шагом по времени $5 \cdot 10^{-2}$ с.

Результаты моделирования опыта по измерению температуропроводности расплава эвтектической соли FLiNaK при 550°C (рис. 3а) в ячейках из различного материала показали, что использование золота как материала с высокой теплопроводностью приводит к значительному снижению времени достижения максимальной температуры t_m , однако при этом увеличивается доля теплового потока, приходящаяся на боковые стенки ячейки δQ_2 . Измерительная ячейка из нитрида бора как из материала с низкой теплопроводностью позволила бы более чем в 6 раз уменьшить теплоперенос через боковые стенки по сравнению с расплавом, однако изготовление такой ячейки является непростой технической задачей.

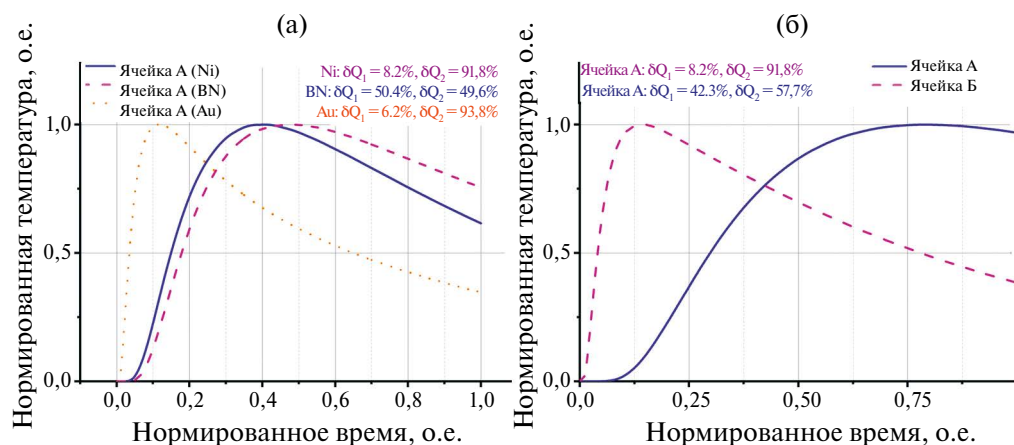


Рис. 3. Нормированные температурные кривые в области детектирования для ячейки А [17], выполненной из Ni, BN и Au (а) и для ячеек А и Б, выполненных из Ni (б). В обоих случаях образцом служит расплав FLiNaK при 550 °С.

Таким образом, в экспериментах целесообразно использовать ячейки из никеля, так как в случае с ячейками из золота уменьшается доля теплоты, приходящаяся на расплав δQ_1 , по сравнению с ячейкой из никеля, а в случае ячеек из нитрида бора затруднительно изготовление.

Анализ влияния геометрии ячейки

Моделировались процессы теплопереноса в зависимости от геометрических параметров (например, высота ячейки, толщина стенок и т.д.) на примере ячейки А [17]

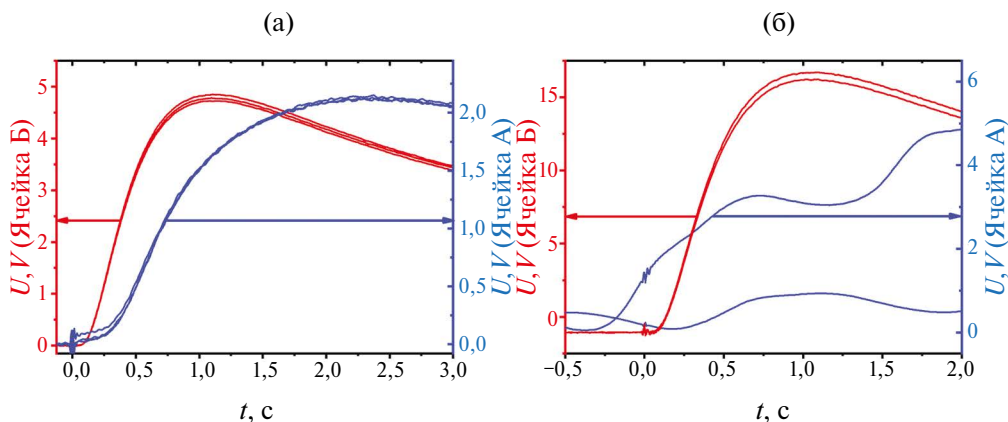


Рис. 4. Сравнение показаний ИК-датчика от времени $U=U(t)$ при измерении теплопроводности расплава соли FLiNaK при 550 °С (а) и 800 °С (б) для ячеек А и Б.

с расплавом соли FLiNaK при температуре 550 °С. Различие в конструкциях ячеек по результатам моделирования сказывается главным образом на максимальной температуре в области детектирования, времени ее достижения t_m и количестве теплоты, приходящемся на образец δQ_1 и боковые стенки ячейки δQ_2 . Анализ данных моделирования показал, что минимизация неучтенных в модели способов теплопереноса коррелирует с уменьшением времени достижения температурного пика и вместе с тем с уменьшением доли количества теплоты, приходящейся на боковые стенки ячейки за время t_m .

Данный подход и выявленные закономерности позволили подобрать оптимальную геометрию измерительной ячейки (ячейка Б), увеличив долю теплоты, приходящейся на образец, более чем в 5 раз по сравнению с ячейкой А [17], а также существенно уменьшив время достижения максимальной температуры (рис. 36).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерение температуропроводности расплава соли FLiNaK

Измерение температуропроводности выполнялось в измерительной ячейке модернизированной конструкции (ячейке Б), изготовленной по результатам моделирования. В экспериментах при использовании измерительной ячейки Б наблюдается увеличение амплитуды сигнала и уменьшение времени достижения максимальной температуры более чем в 2 раза по сравнению с ячейкой А, а также снижение уровня шума сигнала (рис. 4а). При температурах свыше 700 °С при измерениях в ячейке А наблюдаются осцилляции сигнала (рис. 4б), приводящие к невозможности вычисления температуропроводности с использованием трехслойной модели, в то время как в ячейке Б регистрируется корректный сигнал.

Значения температуропроводности расплава FLiNaK, измеренные в ячейке Б, имеют существенно меньший разброс при данной температуре по сравнению со значениями, полученными в ячейке А (рис. 5). Наибольшая суммарная погрешность измерения в ячейке А, рассчитанная согласно ГОСТ Р 8.736–2011, составила 33,8%, в то время как для ячейки Б погрешность измерения ниже более чем на порядок и составляет 2,6%. Значительное различие в величинах разброса данных обусловлено, вероятно, степенью удовлетворения граничным условиям трехслойной модели, по которой выполняется расчет. Поскольку модернизация измерительной ячейки методами моделирования позволила снизить теплоперенос через боковые стенки ячейки, это повысило воспроизводимость получаемых результатов. С ростом температуры наблюдается медленный рост температуропроводности, что соответствует литературным данным [15, 16, 19, 22–24] (рис. 5). Данные измерений теплопроводности из работ [15, 16, 24] были пересчитаны на температуропроводность с использованием значений удельной теплоемкости и плотности, взятых из работ [17] и [18] соответственно.

Несмотря на то, что по данным моделирования полностью избежать теплопереноса через боковые стенки ячейки Б не удалось, экспериментальные значения температуропроводности не нуждаются в нормировке с использованием коэффициента, определяемого при измерении температуропроводности воды. Это подтверждается совпадением экспериментальных данных с литературными при измерении температуропроводности воды в ячейке Б.

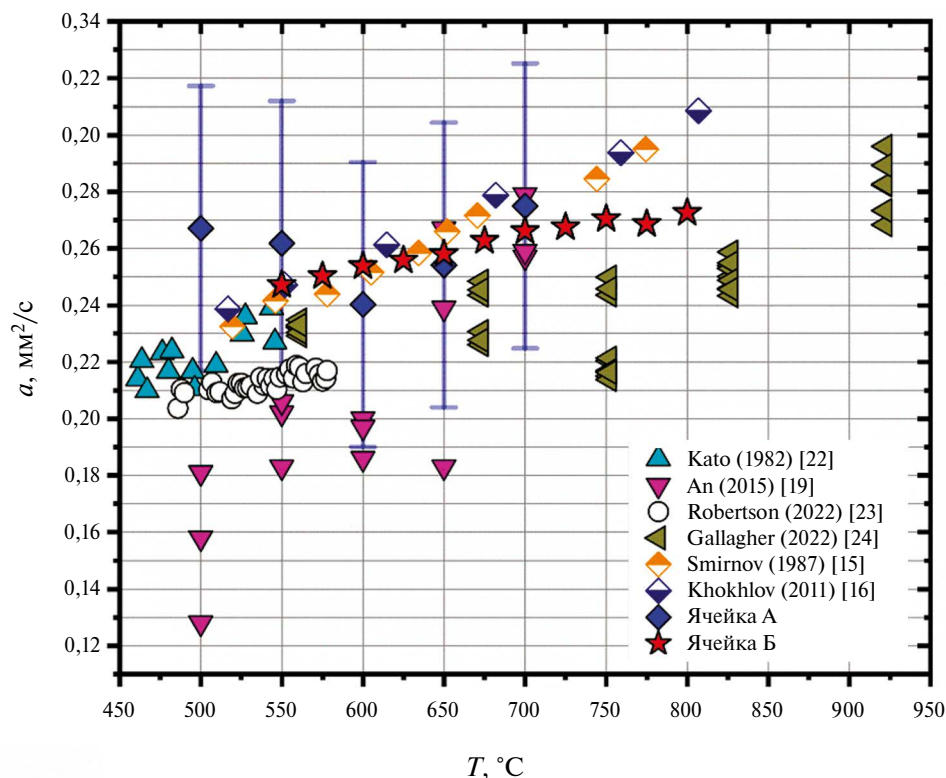


Рис. 5. Сравнение данных измерений температуропроводности расплава соли FLiNaK методом лазерной вспышки, полученных с использованием ячеек А и Б, а также литературных данных. Для ячейки А учтен калибровочный коэффициент 1,8.

ВЫВОДЫ

В работе построена численная модель эксперимента по определению температуропроводности расплава соли FLiNaK методом лазерной вспышки для измерительной ячейки из работы [17] и проведена верификация модели на примере воды. Для данной измерительной ячейки проведен анализ вклада материала и конструкции в процессы теплопереноса. Результаты моделирования позволили подобрать оптимальную конструкцию измерительной ячейки, что привело к уменьшению доли количества теплоты, приходящейся на боковую стенку ячейки более чем в 6 раз. Это позволило снизить разброс экспериментальных данных, уменьшив погрешность измерения с 33,8 до 2,6%, и исключить необходимость выполнения калибровочных измерений с использованием воды как эталона. Более того, проведенная модернизация конструкции измерительной ячейки благодаря повышению доли теплоты, передаваемой на образец относительно передаваемой на конструкцию ячейки, обеспечила возможность корректного измерения температуропроводности расплавов при температурах свыше 700 °С, что ранее было невозможно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ignatiev V.V. Molten Salt Reactors // Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 2020. P. 2–16.
2. Dr. Charles, W. Forsberg. Molten Salt Reactors (MSRs) // The Americas Nuclear Energy Symposium (ANES 2002), American Nuclear Society. 2002. P. 16–18.
3. Mignacca B., Locatelli G. Economics and finance of Molten Salt Reactors // Progress in Nuclear Energy. 2020. № 129.
4. J. Serp. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Progress in Nuclear Energy. 2014. № 77. P. 308–319.
5. Holcomb D.E., Cetiner S.M. An overview of liquid-fluoride-salt heat transport systems // U.S. Department of energy. 2010. P. 156.
6. Ambrosek J., Anderson M., Sridharan K., Current status of knowledge of the fluoride salt (FLiNaK) heat transfer // Nucl. Technol. 2009. **165**. № 2. P. 166–173.
7. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. № 130. P. 30–37.
8. McMurray J.W., et al. Roadmap For Thermal Property Measurements of Molten Salt Reactor systems // Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). 2021. № 1865. P. 4–22.
9. Williams D.F., Toth L. M., Clarno K. T. Assessment of Candidate Molten Salt Coolants For the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR) // Oak Ridge National Laboratory. 2006. № 12.
10. Magnusson J.M., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. № 146.
11. Chliatzou C.D., Assael M.J., Antoniadis K.D., Huber M.L., Wakeham W.A. Reference Correlations for the Thermal Conductivity of 13 Inorganic Molten Salts. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2018. **47**. № 3.
12. Santini R., Tadrast L., Pantaloni J., Cerisier P. Measurement of thermal conductivity of molten salts in the range 100–500 C, Int. J. // Heat Mass Transfer. 1984. **27**. № 4. P. 623–626.
13. Cooke J.W. Development of the variable-gap technique for measuring the thermal conductivity of fluoride salt mixtures // U.S. Atomic energy commission. 1973. № W-7405-eng 26.
14. Ryan C. Gallagher, Anthony Birri, Nick Russell, N. Dianne B. Ezell. Design and performance of a variable gap system for thermal conductivity measurements of high temperature, corrosive, and reactive fluids // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2022. № 192.
15. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // Electrochimica Acta. 1987. **32**. P. 1019–1026.
16. Khokhlov V., Korzun I., Dokutovich V., Filatov E. Heat capacity and thermal conductivity of molten ternary lithium, sodium, potassium, and zirconium fluorides mixtures. // Journal of Nuclear Materials. 2011. **1–3**. № 410. P. 32–38.
17. Rudenko A., Redkin A., Il'ina E., Pershina S., Mushnikov P., Zaikov Y., Kumkov S., Liu Y., Shi W. Thermal Conductivity of FLiNaK in a Molten State. // Materials. 2022. **15**. № 5603. P. 2–14.
18. Cheng J.-H., Zhang P., An X.-H., Wang K., Zuo Y., Yan H.-W., Li, Z. A Device for Measuring the Density and Liquidus Temperature of Molten Fluorides for Heat Transfer and Storage // Chinese Physics Letters. 2013. **30**. № 12. P. 126–501.
19. An X.-H., Cheng J.-H., Yin H.-Q., Xie L.-D., Zhang P. Thermal conductivity of high temperature fluoride molten salt determined by laser flash technique. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. № 90. P. 872–877.
20. Coulson J.M., Richardson J.F. Chemical Engineering // Pergamon Press. 1990. **1**.
21. Bejan A. Heat Transfer, Wiley // Evolution, Design and Performance. 1993. P. 611.

22. Kato Y., Furukawa K., Araki N., Kobayasi K. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell. // In Proceedings of the 8th European Thermophysical Properties Conference. 1982. **15**.
23. Robertson S., Wiser R., Yang W., Kang D., Choi S., Baglietto E., Short, M. The curious temperature dependence of fluoride molten salt thermal conductivity. // J. Appl. Phys. 2022. № 131.
24. Ryan C. Gallagher, Anthony Birri, Nick G. Russell, Anh-Thu Phan, Aïmen E. Gheribi. Investigation of the thermal conductivity of molten LiF-NaF-KF with experiments, theory, and equilibrium molecular dynamics // Journal of Molecular Liquids. 2022. № 361.
25. A. Cape, G.W. Lehman. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // J. Appl. Phys. 1963. **34 (7)**. 1909–1914.
26. L. Dusza. Combined solution of the simultaneous heat loss and finite pulse corrections with the laser flash method // High Temp.-High Press. 1995–1996. **27/28**. 467–473.

MODERNIZATION OF THE MEASURING CELL DESIGN FOR DETERMINING THE THERMAL DIFFUSIVITY OF SALT MELTS BY LASER FLASH METHOD

S. V. Chernyshev*, A. V. Khrustov, A. V. Rudenko, M. I. Vlasov

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of RAS, Ekaterinburg, Russia

**E-mail: chernishov@ihte.ru*

In this work, a well-known cell for measuring the diffusivity of fluoride salt melts by the laser flash method has been modernized. Alkali metal halide melts, such as the eutectic mixture FLiNaK (46.5 mol% LiF – 11.5 mol% NaF – 42 mol% KF), are considered promising materials for use in nuclear power engineering, particularly in molten salt reactors (MSRs), where they act as coolants and actinide fission media. This makes the study of their thermophysical properties extremely important for the design of reactor cores and heat transfer systems. However, as data from the literature show, measurements of the thermal diffusivity of FLiNaK melts are accompanied by significant discrepancies associated with the influence of unaccounted for heat transfer factors and errors in experimental techniques. The laser flash method is one of the preferred methods for studying the thermal diffusivity of salt melts at high temperatures due to its ability to account for convective and radiative heat transfer. However, this method using a known cell leads to overestimated values of thermal diffusivity due to dissipated heat flow. In order to modernize this cell, a numerical model was built in COMSOL Multiphysics, which allowed us to study the influence of materials (Ni, BN, Au) and cell geometry on the heat transfer processes. Data analysis allowed to obtain an optimized cell design that minimized the fraction of heat flow lost, reduced the time to reach the temperature peak, eliminated the need for calibration measurements and extended the temperature range of measurements. Experimental validation of the improved cell was carried out using Netzsch LFA 467 HT HyperFlash equipment. The data obtained confirmed the possibility of more accurate measurement of FLiNaK diffusivity in the temperature range of 550–800°C. Particularly, using of the modernized measuring cell improves the reproducibility of the results and reduces the data scatter, reducing measurement error from 33,8 to 2,6%. These widens the prospects for further studies of high temperature melts, contributing to the development of new generation MSR technologies.

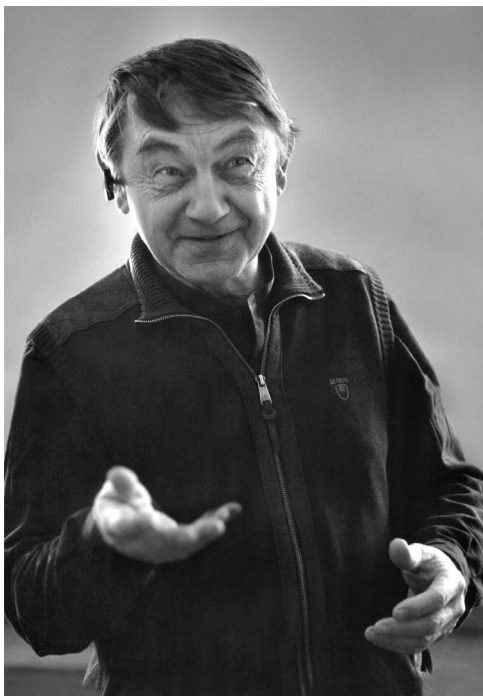
Keywords: FLiNaK, thermal diffusivity, thermal conductivity, laser flash method, numerical simulation

REFERENCES

1. Ignatiev V.V. Molten Salt Reactors // Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences. 2020. P. 2–16.
2. Dr. Charles, W. Forsberg. Molten Salt Reactors (MSRs) // The Americas Nuclear Energy Symposium (ANES 2002), American Nuclear Society. 2002. P. 16–18.
3. Mignacca B., Locatelli G. Economics and finance of Molten Salt Reactors // Progress in Nuclear Energy. 2020. № 129.
4. J. Serp. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Progress in Nuclear Energy. 2014. № 77. P. 308–319.
5. Holcomb D.E., Cetiner S.M. An overview of liquid-fluoride-salt heat transport systems // U.S. Department of energy. 2010. P. 156.
6. Ambrosek J., Anderson M., Sridharan K., Current status of knowledge of the fluoride salt (FLiNaK) heat transfer // Nucl. Technol. 2009. **165**. № 2. P. 166–173.
7. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. № 130. P. 30–37.
8. McMurray J.W., et al. Roadmap For Thermal Property Measurements of Molten Salt Reactor systems // Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States). 2021. № 1865. P. 4–22.
9. Williams D.F., Toth L.M., Clarno K.T. Assessment of Candidate Molten Salt Coolants For the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR) // Oak Ridge National Laboratory. 2006. № 12.
10. Magnusson J.M., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. № 146.
11. Chliatzou C.D., Assael M.J., Antoniadis K.D., Huber M.L., Wakeham W.A. Reference Correlations for the Thermal Conductivity of 13 Inorganic Molten Salts. // Journal of Physical and Chemical Reference Data. 2018. **47**. № 3.
12. Santini R., Tadrast L., Pantaloni J., Cerisier P. Measurement of thermal conductivity of molten salts in the range 100–500 C, Int. J. // Heat Mass Transfer. 1984. **27**. № 4. P. 623–626.
13. Cooke J.W. Development of the variable-gap technique for measuring the thermal conductivity of fluoride salt mixtures // U.S. Atomic energy commission. 1973. № W-7405-eng 26.
14. Ryan C. Gallagher, Anthony Birri, Nick Russell, N. Dianne B. Ezell. Design and performance of a variable gap system for thermal conductivity measurements of high temperature, corrosive, and reactive fluids // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2022. № 192.
15. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // Electrochimica Acta. 1987. **32**. P. 1019–1026.
16. Khokhlov V., Korzun I., Dokutovich V., Filatov E. Heat capacity and thermal conductivity of molten ternary lithium, sodium, potassium, and zirconium fluorides mixtures. // Journal of Nuclear Materials. 2011. **1–3**. № 410. P. 32–38.
17. Rudenko A., Redkin A., Il'ina E., Pershina S., Mushnikov P., Zaikov Y., Kumkov S., Liu Y., Shi W. Thermal Conductivity of FLiNaK in a Molten State. // Materials. 2022. **15**. № 5603. P. 2–14.
18. Cheng J.-H., Zhang P., An X.-H., Wang K., Zuo Y., Yan H.-W., Li, Z. A Device for Measuring the Density and Liquidus Temperature of Molten Fluorides for Heat Transfer and Storage // Chinese Physics Letters. 2013. **30**. № 12. P. 126–501.
19. An X.-H., Cheng J.-H., Yin H.-Q., Xie L.-D., Zhang P. Thermal conductivity of high temperature fluoride molten salt determined by laser flash technique. // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2015. № 90. P. 872–877.
20. Coulson J.M., Richardson J.F. Chemical Engineering // Pergamon Press. 1990. **1**.
21. Bejan A. Heat Transfer, Wiley // Evolution, Design and Performance. 1993. P. 611.

-
22. Kato Y., Furukawa K., Araki N., Kobayasi K. Thermal diffusivity measurement of molten salts by use of a simple ceramic cell. // In Proceedings of the 8th European Thermophysical Properties Conference. 1982. **15**.
 23. Robertson S., Wiser R., Yang W., Kang D., Choi S., Baglietto E., Short, M. The curious temperature dependence of fluoride molten salt thermal conductivity. // J. Appl. Phys. 2022. № 131.
 24. Ryan C. Gallagher, Anthony Birri, Nick G. Russell, Anh-Thu Phan, Aïmen E. Gheribi. Investigation of the thermal conductivity of molten LiF-NaF-KF with experiments, theory, and equilibrium molecular dynamics // Journal of Molecular Liquids. 2022. № 361.
 25. A. Cape, G.W. Lehman. Temperature and finite pulse-time effects in the flash method for measuring thermal diffusivity // J. Appl. Phys. 1963. **34 (7)**. 1909–1914.
 26. L. Dusza. Combined solution of the simultaneous heat loss and finite pulse corrections with the laser flash method // High Temp.-High Press. 1995–1996. **27/28**. 467–473.

К ЮБИЛЕЮ ЗАХАРОВА В.В.



4 января Валерий Вячеславович Захаров — кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химических источников тока Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук — отмечает свое 75-летие.

Валерий Вячеславович родился 4 января 1950 г. в г. Свердловске. В 1973 г. окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова по специальности «Технология электрохимических производств». Во время учебы участвовал в реализации проектов по электрохимической размерной обработке алюминиевых сплавов (г. Миасс) и нержавеющей стали (г. Екатеринбург). После окончания института работал в новой лаборатории «Материалы для анодов алюминиевых электролизеров» Иркутского филиала ВАМИ. Спустя три года в 1976 г. поступил в аспирантуру (на очное отделение) Института электрохимии УФАН СССР (ныне ИВТЭ УрО РАН), а в 1982 г. под руководством Л.Е. Ивановского защитил диссертацию на соискание степени кандидата химических наук, посвященную исследованию растворов азота в расплавах галогенидов щелочных металлов, в которой была представлена новая методика измерения коэффициентов диффузии инертных газов в расплавах солей.

Научные интересы Валерия Вячеславовича связаны с фундаментальными и прикладными исследованиями в области разработки материалов, технологии и конструкции теплоактивируемых химических источников тока (ТХИТ). В частности, в настоящее время проводятся работы по созданию источников тока нового поколения

с литийсодержащими анодами и катодами на основе галогенидных солей переходных металлов IV, V, VI и VIII групп периодической таблицы Д.И. Менделеева, а также их оксидов и смесей оксидов и галогенидов вышеуказанных переходных металлов. Разработаны программы расчета массогабаритных параметров и тепловых балансов батарей ТХИТ, позволяющие с достоверностью более 90% предсказать возможность реализации изготовления батареи ТХИТ под требование технического задания заказчика.

На протяжении своей научной деятельности В.В. Захаров стал автором более 40 научных трудов и 19 патентов и авторских свидетельств. Валерий Вячеславович принимает активное участие в популяризации научных знаний для заинтересованной в науке молодежи.

Редакция журнала «Расплавы» и коллектив ИВТЭ УрО РАН желают юбиляру неиссякаемой энергии, творческого вдохновения, крепкого здоровья и новых научных достижений. С юбилеем, уважаемый Валерий Вячеславович!