

РАСПЛАВЫ

1

Январь - Февраль



2023

СОДЕРЖАНИЕ

Первый всероссийский семинар “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике”	3
Электрохимическое поведение скандия в расплаве $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$ <i>А. Ю. Николаев, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков</i>	5
Увеличение стеклообразующей способности сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ при разбавлении редкоземельными металлами <i>И. В. Евдокимов, Е. В. Стерхов, В. А. Быков, К. Ю. Шуняев, Л. Д. Сон</i>	14
Анализ структурных единиц и их стабильности в расплаве $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ методом первопринципной молекулярной динамики <i>А. А. Юрьев, М. М. Цымбалист, М. А. Самойлова, А. А. Хохряков</i>	22
Высокотемпературное пассивирование поверхности кандидатных материалов для ЖСР посредством добавления O^{2-} в солевую фазу галогенидного расплава <i>Э. А. Карфидов, Ю. П. Зайков, Е. В. Никитина, К. Е. Селиверстов</i>	39
О механизме образования интерметаллидов при совместном катодном восстановлении ионов в расплавленных солях <i>В. Е. Кротов, Ю. П. Зайков</i>	48
Устойчивость MgO в эвтектических расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ <i>А. С. Толкачева, М. А. Конопелько</i>	59
Емкость и импеданс иридиевого электрода в расплавленных хлоридах щелочных металлов <i>Е. В. Кириллова</i>	68
Поверхностное натяжение и плотность расплавов индий–олово и их зависимость от состава и температуры <i>Р. Х. Дадашев, Р. А. Кутуев, Д. З. Элимханов</i>	78
Плотность и электропроводность расплавленных солевых смесей фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов <i>А. В. Крылов, И. Б. Половов, О. И. Ребрин</i>	89
Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии <i>А. В. Суздальцев, Т. А. Гевел, Ю. А. Парасотченко, О. Б. Павленко</i>	99
Филатову Евгению Сергеевичу – 75 лет	109

CONTENTS

First All-Russian Seminar “Electrochemistry in Distributed and Nuclear Energy”	3
Electrochemical behavior of scandium in the LiF–CaF ₂ –ScF ₃ melt <i>A. Yu. Nikolaev, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov</i>	5
The glass-forming ability improvement of Co ₄₁ Fe ₇ Cr ₁₅ Mo ₁₄ C ₁₅ B ₆ alloy during dilution with rare earth metals <i>I. V. Evdokimov, E. V. Sterkhov, V. A. Bykov, K. Yu. Shunyaev, L. D. Son</i>	14
Using ab initio data of molecular dynamics to analyze structural units and their stability in boron–oxygen network of melt B ₂ O ₃ –Na ₂ O <i>A. A. Yuryev, M. M. Tsybalyist, M. A. Samoylova, A. A. Khokhryakov</i>	22
High-temperature passivation of the surface of candidate materials for LSR by adding O ^{2–} to the salt phase of the halide melt <i>E. A. Karfidov, Yu. P. Zaikov, E. V. Nikitina, K. E. Seliverstov</i>	39
On the mechanism of intermetallic formation during cathodic co-reduction of ions in molten salts <i>V. E. Krotov, Yu. P. Zaikov</i>	48
MgO stability in eutectic Li ₂ CO ₃ –Na ₂ CO ₃ and Li ₂ CO ₃ –K ₂ CO ₃ <i>A. S. Tolkacheva, M. A. Konopel'ko</i>	59
Capacitance and impedance of iridium electrode in molten alkali chlorides <i>E. V. Kirillova</i>	68
Surface tension and density of indium–tin melts and their dependence on composition and temperature <i>R. Kh. Dadashev, R. A. Kutuev, D. Z. Elimkhanov</i>	78
The density and electrical conductivity of molten salt mixtures of beryllium fluoride with alkaline metals chloride <i>A. V. Krylosov, I. B. Polovov, O. I. Rebrin</i>	89
Brief review of the results of using electrodeposited silicon in energy conversion and storage devices <i>A. V. Suzdaltsev, T. A. Gevel, Yu. A. Parasotchenko, O. B. Pavlenko</i>	99
Anniversary of Filatov Evgeny Sergeevich	109

**ПЕРВЫЙ ВСЕРОССИЙСКИЙ СЕМИНАР
“ЭЛЕКТРОХИМИЯ В РАСПРЕДЕЛЕННОЙ И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ”**

DOI: 10.31857/S0235010623010085, EDN: HBZYRQ



18–22 сентября в Эльбрусском учебно-научном комплексе Кабардино-Балкарского госуниверситета им. Х.М. Бербекова прошел первый всероссийский семинар “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике”, собравший более 90 ученых из ведущих научных центров. Форум организован КБГУ и Институтом высокотемпературной электрохимии УрО РАН, коллективы которых связывает многолетнее сотрудничество, и приурочен к 90-летию университета – одного из крупнейших высших учебных заведений Северного Кавказа. Приветствуя собравшихся, и.о. ректора КБГУ профессор Юрий Альтудов подчеркнул, что нынешний семинар будет способствовать объединению усилий специалистов из разных уголков страны, в том числе молодых ученых, которые составили две трети его участников.

Тематика семинара включала проблемы создания функциональных материалов и электрохимических устройств на основе расплавленных солей, инновационные технологии для водородной и атомной энергетики. Как отметил научный руководитель Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН доктор химических наук, профессор Юрий Зайков, особое внимание было уделено материаловедческим направлениям, вопросам повышения эффективности работы электрохимических устройств для получения водорода, перспективам его использования в различных отраслях, а также технологиям переработки топливной соли на основе фторидов лития, натрия и калия в жидкосолевых ядерных реакторах.

По словам первого заместителя гендиректора АО “Наука и инновации” ГК “Росатом” Алексея Дуба, специалисты госкорпорации заинтересованы в прикладных разработках, в частности в получении композиционных материалов, обладающих уникальными свойствами – низкой коррозионной активностью в некоторых средах, высокими прочностью и теплопроводностью и одновременно относительно небольшим

весом, а регулярные встречи с учеными помогают корректировать планы и принимать эффективные решения.

В будущем планируется проводить семинар “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике” ежегодно с приглашением представителей предприятий реального сектора экономики и отраслевых институтов, потенциальных заказчиков и промышленных партнеров для обсуждения коммерциализации научных разработок.

УДК 546.62:546.831.4:546.05

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СКАНДИЯ В РАСПЛАВЕ $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$

© 2023 г. А. Ю. Николаев^а, А. В. Суздальцев^{а, *}, Ю. П. Зайков^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 15.07.2022 г.

Принята к публикации 02.08.2022 г.

Электрохимическое поведение скандия в галогенидных расплавах представляет интерес как с точки зрения разработки новых электрохимических способов получения скандия и материалов на его основе, так и с точки зрения имитации электрохимического поведения продуктов деления при пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях. Методами циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии изучены закономерности электровосстановления ионов скандия в зависимости от параметров электролиза расплава $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$ при температуре 800°C . Показано, что электровосстановление скандия в исследуемом расплаве происходит при потенциалах отрицательнее -0.45 В относительно потенциала алюминиевого электрода, при этом электроосаждение скандия на электроде способствует электровосстановлению катионов лития с деполяризацией. При анализе полученных поляризационных зависимостей отмечено, что процесс электровосстановления скандия протекает в одну 3-х электродную стадию, при этом не является электрохимически обратимым. Сделано предположение, что причиной необратимости является стадия образования новой фазы. В результате электрохимических измерений сделан вывод, что благодаря широкому “электрохимическому окну” расплав $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ может быть использован для электрохимического синтеза скандия и для изучения закономерностей совместного или селективного электровосстановления минорных актинидов и лантаноидов.

Ключевые слова: скандий, фторидный расплав, $\text{LiF}-\text{CaF}_2$, электрохимический анализ, вольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010623010073, **EDN:** HEOLXM

ВВЕДЕНИЕ

Скандий является востребованным элементом при получении легких и прочных сплавов и композиционных материалов для нужд аэрокосмической отрасли, судостроения, при изготовлении материалов оптоэлектроники, микроэлектроники, лазеров, накопителей водорода, многофункциональной керамики и прочих изделий [1, 2]. В последнее время активное внимание уделяется извлечению соединений скандия из природных ресурсов и техногенных отходов [3, 4], в частности, для производства лигатур, содержащих скандий [5–7].

Чистый скандий получают металлотермическим (магнетермическим, кальциотермическим, алюмотермическим) восстановлением его солей (ScF_3 , ScCl_3) [8] с последующим отделением скандия от шлаковой фазы путем высокотемпературной дистилляции [9], при этом стоимость его превышает стоимость золота. Это обусловлено низким

содержанием соединений скандия в природе и сложностью исполнения процесса, поскольку скандий обладает чрезвычайно высокой химической активностью.

Более простыми в исполнении представляются способы получения скандия при электролизе расплавленных солей [10–13], хотя их исполнение осложняется необходимостью тщательной подготовки солей и ведением электролиза в реакторе с инертной атмосферой. Этим же обусловлена ограниченность работ, посвященных изучению закономерностей электровосстановления ионов скандия из расплавленных солей. Так, в работах [11, 12] изучено электрохимическое поведение скандия в расплаве $\text{LiCl-KCl-(0.04-0.08 моль/кг)ScCl}_3$ на инертном вольфрамовом электроде при температуре от 400 до 550°C; показано, что электроосаждение скандия в условиях эксперимента протекает в одну стадию, при этом важную роль оказывает стадия образования новой фазы. В работе [12] изучено электрохимическое поведение скандия в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-(0.3 моль/л)ScF}_3$ на инертном вольфрамовом электроде при температуре от 880 до 940°C; показано, что электроосаждение скандия протекает в одну стадию в условиях контроля стадии образования новой фазы. Больше внимание было уделено электровосстановлению ионов скандия при электрохимическом синтезе материалов, содержащих скандий (Al-Sc , Cu-Sc , Ni-Sc) [14–16].

Интерес к изучению электрохимического поведения скандия также обусловлен близостью его электрохимического потенциала к потенциалам минорных актинидов и лантаноидов, что позволяет использовать скандий в качестве имитатора продукта деления при разработке операций пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива в расплавленных солях [17].

В настоящей работе при помощи комплекса электрохимических методов анализа расширены представления об электрохимическом поведении скандия в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$ на вольфрамовом электроде при температуре 800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Приготовление расплавов

Расплавы для проведения измерений готовили путем сплавления индивидуальных фторидов LiF , CaF_2 квалификации “х. ч.” (ОАО “Вектон”, Россия) и ScF_3 (ООО “Интермикс-Мет, Россия), которые предварительно выдерживали при температуре 200°C в вакууме в течение 24 ч с целью удаления адсорбированных примесей. Перед проведением измерений приготовленные расплавы подвергали очистному электролизу в течение 2 ч при потенциале вольфрамового электрода -0.1 В относительно потенциала алюминиевого электрода [18]. По данным анализатора ОН836 (LECO Corp, США) концентрация кислорода в приготовленных расплавах не превышала 0.07 мас. % (в пересчете на Sc_2O_3). Масса расплава в ячейке составляла 200 г.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводили в атмосфере воздуха при температуре 800°C методами циклической вольтамперометрии, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии с использованием потенциостата/гальваностата AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Нидерланды). Контейнер для расплава, изготовленный из графита марки МПГ-8, одновременно служил вспомогательным электродом. В качестве рабочих электродов использовали полупогруженные стержни из вольфрама диаметром 2 мм. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала алюминиевого электрода, размещенного в пористом алундовом чехле [18]. Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру “I-Interrupt”. Температуру расплава измеряли термопарой

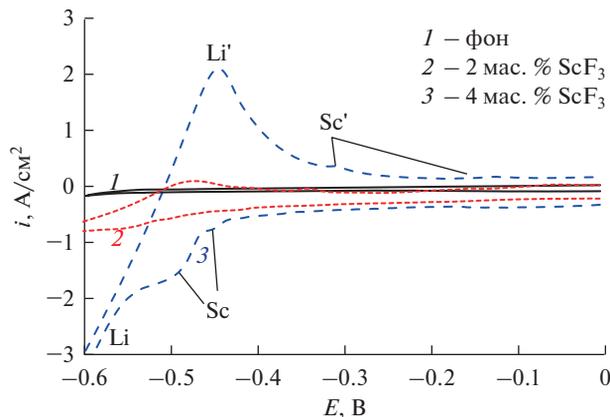


Рис. 1. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с разной концентрацией ScF_3 при температуре 800°C и скорости развертки потенциала 0.1 В/с .

S-типа и поддерживали постоянной ($\pm 2^\circ\text{C}$) с помощью термopарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Элементный и фазовый состав расплавов контролировали с использованием спектрометра iCAP 6300 Duo (Thermo scientific, США) и дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Перед измерениями была выполнена термодинамическая оценка потенциалов электровосстановления ионов скандия, лития и кальция из исследуемых расплавов, которые составили -0.453 , -1.066 и -1.171 В относительно потенциала алюминиевого электрода при температуре 800°C соответственно [19].

Циклическая вольтамперометрия

На рис. 1 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 без добавки и с добавкой 4 мас. \% ScF_3 при температуре 800°C . На поляризационной зависимости для фонового электролита вплоть до потенциала -0.65 В наблюдается катодный ток, связанный с нефарадеевскими процессами или электровосстановлением примесных катионов алюминия. Добавка ScF_3 в количестве 2 мас. \% приводит к повышению катодного тока, а добавка 4 мас. \% ScF_3 — к появлению на зависимости двух волн **Sc** в области потенциалов отрицательнее -0.45 В , связанных с разрядом ионов скандия. При этом сдвиг потенциала в область значений отрицательнее -0.55 В приводит к появлению волны **Li** электровосстановления катионов лития. Выделение лития в присутствии скандия с деполяризацией можно объяснить сплавообразованием.

При развертке потенциала в анодную сторону наблюдается пик электроокисления лития **Li'** и широкая по оси потенциалов волна растворения скандия **Sc'**.

На рис. 2 приведены циклические вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с добавкой 4 мас. \% ScF_3 при температуре 800°C при разных скоростях развертки потенциала. При повышении скорости развертки потенциала с 0.1 до 0.5 В/с плотность катодного тока электровосстановления катионов скандия повы-

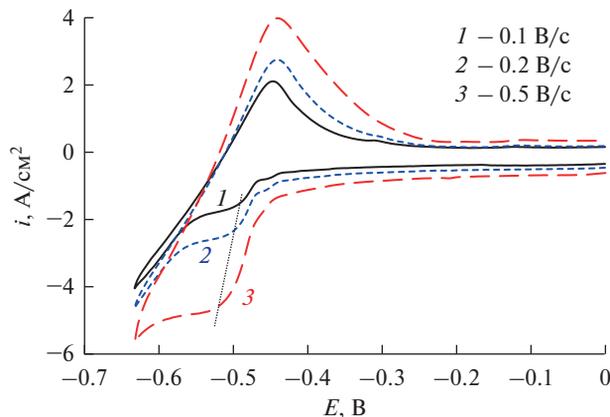


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF–CaF₂ с 4 мас. % ScF₃ при температуре 800°C и разных скоростях развертки потенциала.

шается с -1.54 до -4.74 , а положение пикового значения плотности тока по оси потенциалов смещается с -0.49 до -0.54 В. Последнее наблюдение указывает на то, что исследуемый процесс не является электрохимически обратимым, и лимитирующей стадией может являться образование новой фазы [11, 12].

Квадратно-волновая вольтамперометрия

На рис. 3а приведены вольтамперные зависимости, полученные на вольфраме в расплаве LiF–CaF₂ с добавкой 4 мас. % ScF₃ при температуре 800°C методом квадратно-волновой вольтамперометрии при варьировании частоты реверса потенциала от 10 до 100 Гц (при амплитуде потенциала 20 мВ соответствует скорости развертки потенциала от 0.05 до 0.5 В/с). На представленных вольтамперных зависимостях виден один четкий несимметричный пик электровосстановления ионов скандия, причем потенциал его практически не меняется при повышении скорости развертки потенциала до 0.2 В/с (частота 40 Гц) и составляет около -0.48 В. Это указывает на одностадийность исследуемого электродного процесса, который не является электрохимически обратимым.

При повышении скорости развертки потенциала до 0.5 В/с (частота 100 Гц) на вольтамперной зависимости пик становится сдвоенным, и потенциал первого пика смещается в область положительных значений до потенциала -0.46 В, что в целом указывает на изменение характера процесса. В области потенциалов отрицательнее -0.58 В наблюдается начало волны электровосстановления ионов лития.

Для низких скоростей развертки потенциала зависимости пика плотности тока от квадратного корня частоты реверса потенциала имеют линейный вид (рис. 3б). В этом случае, с учетом допущения о преобладании диффузионных затруднений процесса, из ширины полупика ($W_{1/2}$) по уравнению (1) может быть оценено число электронов (z), принимающих участие в электродном процессе [20, 21]:

$$W_{1/2} = 3.52RT/zF, \quad (1)$$

где F – число Фарадея, $F = 96485$ Кл/моль; R – универсальная газовая постоянная, $R = 8.314$ Дж/(К · моль); T – температура, К.

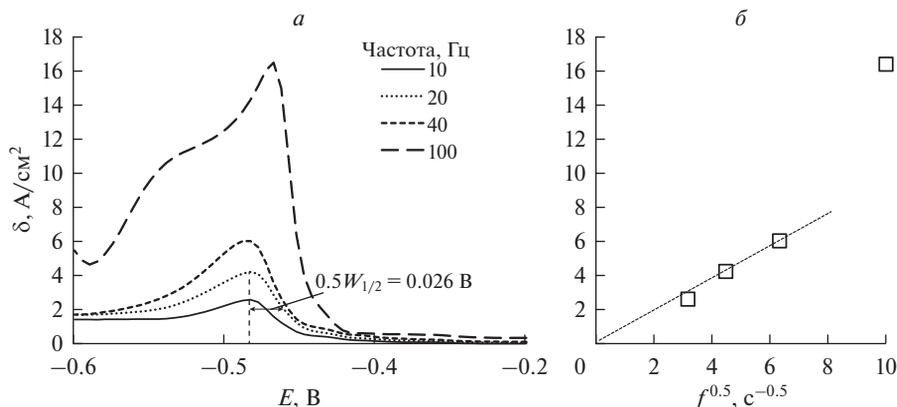


Рис. 3. Вольтамперные зависимости, полученные методом квадратно-волновой вольтамперометрии на вольфраме в расплаве LiF–CaF₂ с 4 мас. % ScF₃ при температуре 800°С и разной частоте реверса потенциала (а) и зависимость отклика суммарной плотности тока от корня квадратного частоты реверса потенциала (б).

Число электронов, участвующих в электродном процессе, оцененное по уравнению (1), составило около 3. Следовательно, в данных условиях катодный процесс можно записать следующим образом:



Хронопотенциометрия

На рис. 4 приведены зависимости изменения потенциала вольфрамового электрода, зафиксированные после кратковременного (5 с) включения и отключения катодного тока величиной от 0.56 до 3.52 А/см². Из них можно отметить, что при повышении величины импульса катодного тока до 1.4 А/см² на хронопотенциограммах наблюдается повышение катодного перенапряжения электровосстановления катионов скандия, а свыше 1.4 А/см² наблюдается переход к совместному электровосстановлению катионов скандия и лития. При отключении тока наблюдается резкий спад перенапряжения, после чего потенциал электрода в течение от 1 до 10 с сохраняется на значении потенциала скандиевого электрода (около –0.45 В) в зависимости от величины приложенного импульса катодного тока. Далее наблюдается длительная (до 50–60 с) релаксация потенциала электрода до исходного стационарного значения, что связано с медленным растворением скандия и вероятных примесей из поверхностного слоя электрода.

Резюмируя вышеприведенные результаты, можно отметить, что благодаря широкому “электрохимическому окну” расплав LiF–CaF₂ может быть использован как для электрохимического синтеза скандия, так и для изучения закономерностей совместного или селективного электровосстановления минорных актинидов и лантаноидов. Для подтверждения предположений о протекающих в исследуемой системе электродных процессов в дальнейшем будет выполнен потенциостатический электролиз расплава LiF–CaF₂–ScF₃.

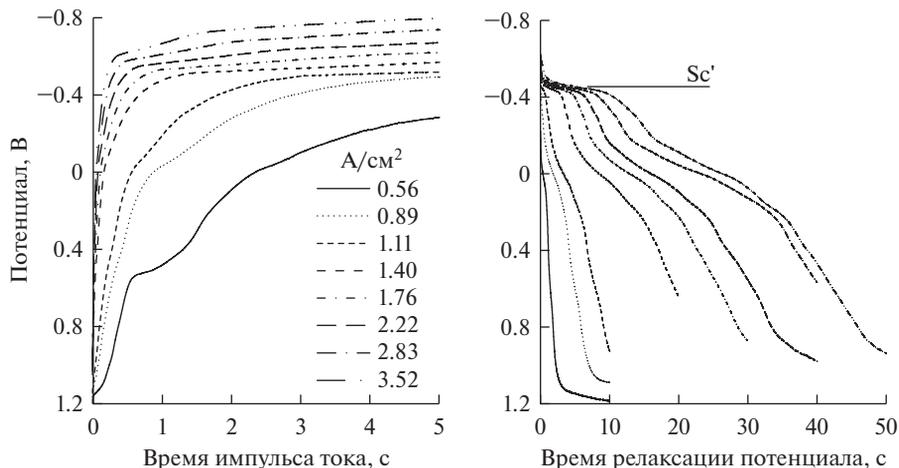


Рис. 4. Хронопотенциограммы, полученные на вольфраме в расплаве LiF-CaF_2 с 4 мас. % ScF_3 при температуре 800°C и разным импульсе катодного тока.

ВЫВОДЫ

При помощи комплекса нестационарных электрохимических методов анализа (циклическая вольтамперометрия, квадратно-волновая вольтамперометрия, хронопотенциометрия) изучено электрохимическое поведение ионов скандия на вольфрамовом электроде в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$ при температуре 800°C . В результате установлены следующие закономерности исследуемого процесса:

1) Электровосстановление ионов скандия на вольфраме протекает в области потенциалов отрицательнее -0.45 V , а электровосстановление катионов фоновго электролита (лития) – при потенциалах отрицательнее -0.55 V относительно потенциала алюминиевого электрода;

2) С увеличением скорости катодной поляризации вольфрамового электрода предельные значения тока электровосстановления катионов скандия на нем увеличиваются, а потенциалы пиковых значений тока смещаются в отрицательную сторону, что указывает на протекание процесса не в условиях электрохимической обратимости;

3) При относительно низких скоростях катодной поляризации (до 0.2 V/c) исследуемый процесс преимущественно контролируется диффузией катионов скандия к катоду, и число электронов, принимающих участие в электродном процессе, составляет 3;

4) При повышении скорости катодной поляризации выше 0.2 V/c форма вольтамперных откликов усложняется, а значения пикового значения катодного тока отклоняются от линейной зависимости, что указывает на смену скорости определяющей стадии процесса.

В целом, полученные результаты указывают на возможность электрохимического синтеза скандия, а также на возможность изучения электрохимического поведения элементов из числа лантаноидов и минор-актинидов в расплаве $\text{LiF-CaF}_2\text{-ScF}_3$.

Состав расплавов контролировали с использованием оборудования ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Яценко С.П., Пасечник Л.А. Скандий: наука и технология. Екатеринбург: Изд-во Уральского ун-та, 2016.
2. Шубин А.Б., Ямщиков Л.Ф., Распопин С.П., Бретцер-Портнов И.В. Равновесные потенциалы скандия в эвтектическом расплаве хлоридов калия и лития // *Расплавы*. 1991. № 6. С. 102–104.
3. Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А., Овсянников Б.В. Цикл производства алюмоскандиевой лигатуры и сплавов // *Цветные металлы*. 2020. № 3. Р. 68–73.
4. Суздальцев А.В., Филатов А.А., Николаев А.Ю., Панкратов А.А., Молчанова Н.Г., Зайков Ю.П. Извлечение скандия и циркония из их оксидов при электролизе оксидно-фторидных расплавов // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 5–13.
5. Яценко С.П., Овсянников Б.В., Ардашев М.А., Сабирзянов А.Н. Цементационное получение “мастер-сплава” из фторидно-хлоридных расплавов // *Расплавы*. 2006. № 5. С. 29–36.
6. Ткачева О.Ю., Бродова И.Г., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Влияние условий кристаллизации на структуру и модифицирующую способность Al–Sc-сплавов // *Известия вузов. Цвет. Металлургия*. 2016. № 6. С. 55–64.
7. Руденко А.В., Катаев А.А., Закирьянова И.Д., Ткачева О.Ю. Совместная растворимость оксидов алюминия и скандия в расплаве натриевого криолита // *Цветные металлы*. 2017. № 11. С. 22–26.
8. Коршунов Б.Г., Резник А.М., Семенов С.А. Скандий. М.: Металлургия, 1987.
9. Шишкин В.Ю. Давление паров цезия над расплавленными смесями фторидов цезия и циркония // *Расплавы*. 1994. № 5. С. 56–62.
10. Shaltry M.R., Tripathy P.K., Yoo T., Fredrickson G.L. Electrochemical measurement and analysis of YCl_3 , $ScCl_3$, $GdCl_3$ and $MgCl_2$ in molten eutectic $LiCl-KCl$ // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2021. **899**. 115689.
11. Castrillejo Y., Hernández P., Rodríguez J.A., Vega M., Barrado E. Electrochemistry of scandium in the eutectic $LiCl-KCl$ // *Electrochimica Acta*. 2012. **71**. Р. 166–172.
12. Wang Ch., Chen J., Li B., Zhao H., Jin B., Liu K., Han Q. Cathodic behavior of scandium(III) on reactive copper electrodes in $LiF-CaF_2$ eutectic molten salt // *J. Rare Earths*, 2022 (in press).
13. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // *Electrochimica Acta*. 1998. **43**. Р. 2537–2542.
14. Николаев А.Ю., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Новый способ синтеза лигатур Al–Sc в оксидно-фторидных и фторидных расплавах // *Расплавы*. 2020. № 2. С. 155–165.
15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of Sc^{3+} ion on Ag electrode in fluoride salt melt // *The Chinese J. Nonferrous Metals*. 1997. **7**. Р. 35–37.
16. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic $LiCl-KCl$. Determination of thermodynamic properties // *Electrochimica Acta*. 2014. **118**. Р. 58–66.
17. Ковров В.А., Муллабаев А.Р., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Растворимость Li_2O в расплаве $LiCl-KCl$ // *Расплавы*. 2018. № 1. С. 61–68.
18. Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях $KF-AlF_3-Al_2O_3$ // *Расплавы*. 2017. № 3. С. 205–213.
19. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press. N.Y. 1980.
20. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
21. Гевел Т.А., Жук С.И., Устинова Ю.А., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$ // *Расплавы*. 2021. № 2. С. 187–198.

ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF SCANDIUM IN THE $LiF-CaF_2-ScF_3$ MELTA. Yu. Nikolaev¹, A. V. Suzdaltsev¹, Yu. P. Zaikov¹¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

The electrochemical behavior of scandium in halide melts is of interest both from the point of view of developing new electrochemical methods for producing scandium and its materials, and from the point of view of simulating electrochemical behavior of fission products

during pyrochemical processing of spent nuclear fuel in molten salts. Using the methods of cyclic voltammetry, square-wave voltammetry and chronopotentiometry, the regularities of electrical reduction of scandium ions depending on the electrolysis parameters of the $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{ScF}_3$ melt at a temperature of 800°C were studied. It is shown that the electrical reduction of scandium in the melt under study occurs at potentials more negative than -0.45 V relative to the potential of the aluminum electrode, while the electrodeposition of scandium on the electrode contributes to the electrical reduction of lithium cations with depolarization. When analyzing the obtained polarization dependences, it was noted that the process of electroreduction of scandium proceeds in one 3-electrode stage, while it is not electrochemically reversible. It has been suggested that the cause of irreversibility is the stage of formation of a new phase. As a result of electrochemical measurements, it was concluded that, due to the wide “electrochemical window”, the $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ melt can be used both for the electrochemical synthesis of scandium and studying regularities of the selective electroreduction or co-electroreduction of minor actinides and lanthanides.

Keywords: scandium, fluoride melt, $\text{LiF}-\text{CaF}_2$, electrochemical analysis, voltammetry

REFERENCES

1. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A. Skandiy: nauka i tekhnologiya [Scandium: science and technology]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural'skogo un-ta, 2016. [In Russian].
2. Shubin A.B., Yamschikov L.F., Raspopin S.P., Bretzer-Portnov I.V. Ravnovesnyye potentsialy skandiya v evtekticheskom rasplave khloridov kaliya i litiya [Equilibrium potentials of scandium in the eutectic melt of potassium and lithium chlorides] // Rasplavy. 1991. № 6. P. 102–104. [In Russian].
3. Yatsenko S.P., Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Ovsyannikov B.V. Tsikl proizvodstva alyumoskandiyevoy ligatury i splavov [Cycle of production of aluminum–scandium alloys and alloys] // Tsvetnyye metally. 2020. № 3. P. 68–73. [In Russian].
4. Suzdaltsev A.V., Filatov A.A., Nikolaev A.Y., Pankratov A.A., Molchanova N.G., Zaikov Yu.P. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide-fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
5. Yatsenko S.P., Ovsyannikov B.V., Ardashov M.A., Sabirzyanov A.N. Tsementatsionnoye polucheniye “master-splava” iz ftoridno-khloridnykh rasplavov [Precipitated receipt of “master-alloy” from fluoride-chloride melts] // Rasplavy. 2006. № 5. P. 29–36. [In Russian].
6. Tkacheva O.Y., Brodova I.G., Arhipov P.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye usloviy kristallizatsii na strukturu i modifitsiruyushchuyu sposobnost' Al–Sc-splavov [Influence of crystallization conditions on the structure and modifying ability of Al–Sc alloys] // Izvestiya vuzov. Tsvet. Metallurgiya. 2016. № 6. P. 55–64. [In Russian].
7. Rudenko A.V., Kataev A.A., Zakiryanova I.D., Tkacheva O.Yu. Sovmestnaya rastvorimost' oksidov alyuminiya i skandiya v rasplave natriyevogo kriolita [Co-solubility of aluminium and scandium oxides in molten sodium cryolite] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 22–26. [In Russian].
8. Korshunov B.G., Reznik A.M., Semenov S.A. Skandiy [Scandium]. M.: Metallurgiya 1987. [In Russian].
9. Shishkin V.Yu. Davleniye parov tseziya nad rasplavlennymi smesyami ftoridov tseziya i tsirkoniya [Cesium vapor pressure over fused mixtures of cesium and zirconium fluorides] // Rasplavy. 1994. № 5. P. 56–62. [In Russian].
10. Shaltry M.R., Tripathy P.K., Yoo T., Fredrickson G.L. Electrochemical measurement and analysis of YCl_3 , ScCl_3 , GdCl_3 and MgCl_2 in molten eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$ // J. Electroanalytical Chemistry. 2021. **899**. 115689.
11. Castrillejo Y., Hernández P., Rodríguez J.A., Vega M., Barrado E. Electrochemistry of scandium in the eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$ // Electrochimica Acta. 2012. **71**. P. 166–172.
12. Wang Ch., Chen J., Li B., Zhao H., Jin B., Liu K., Han Q. Cathodic behavior of scandium(III) on reactive copper electrodes in $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ eutectic molten salt // J. Rare Earths, 2022 (in press).
13. Kononov A., Polyakov E. Cathodic process in halide melts containing scandium // Electrochimica Acta. 1998. **43**. P. 2537–2542.
14. Nikolaev A.Yu., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Novyy sposob sinteza ligatur Al–Sc v oksidno-ftoridnykh i ftoridnykh rasplavakh [A novel approach for producing Al–Sc master alloys in the oxide-fluoride and fluoride melts] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 155–165. [In Russian].
15. Sun B., Zhai Yu., Tian Ya., Zhao Ya. Reduction mechanism of Sc^{3+} ion on Ag electrode in fluoride salt melt // The Chinese J. Nonferrous Metals. 1997. **7**. P. 35–37.

16. Castrillejo Y., Vega A., Vega M., Hernandez P., Rodriguez J.A., Barrado E. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // *Electrochimica Acta*. 2014. **118**. P. 58–66.
17. Kovrov V.A., Mullabaev A.R., Shishkin V.Y., Zaikov Y.P. Solubility of Li₂O in an LiCl–KCl melt // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 169–173.
18. Nikolaev A.Yu., Yasinskiy A.S., Suzdaltsev A.V., Polyakov P.V., Zaikov Yu.P. Elektroliz alyuminiya v rasplavakh i suspenziyakh KF–AlF₃–Al₂O₃ [Aluminum electrolysis in the KF–AlF₃–Al₂O₃ melts and suspensions] // *Rasplavy*. 2017. № 3. P. 205–213. [In Russian].
19. Turkdogan E.T. Physical chemistry of high-temperature technology. Academic Press. N.Y. 1980.
20. Bard A.J., Faulkner L.R. Electrochemical methods: fundamentals and applications, 2nd ed. John Wiley & Sons. N.Y. 2001.
21. Gevel T.A., Zhuk S.I., Ustinova Yu.A., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Elektrovydeleniye kremniya iz rasplava KCl–K₂SiF₆ [Silicon electroreduction from the KCl–K₂SiF₆ melt] // *Rasplavy*. 2021. № 2. P. 187–198. [In Russian].

УДК 669.017.15

УВЕЛИЧЕНИЕ СТЕКЛОБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ СПЛАВА $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ ПРИ РАЗБАВЛЕНИИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© 2023 г. И. В. Евдокимов^а, Е. В. Стерхов^{а, *}, В. А. Быков^а,
К. Ю. Шуняев^а, Л. Д. Сон^а

^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ev.sterhov@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2022 г.

После доработки 05.09.2022 г.

Принята к публикации 23.09.2022 г.

Эвтектические сплавы из-за своей низкотемпературности являются перспективными материалами для получения металлических стекол. В отличие от кристаллических сплавов, в стеклах отсутствует дальний порядок, что приводит к повышению твердости, механической прочности, коррозионной стойкости и магнитной проницаемости. Возможности использования данных материалов на практике регламентируются критическим диаметром, при котором еще возможно образование однофазного металлического стекла при закалке. Поэтому актуальной задачей в этой области исследований является повышение критического диаметра имеющихся аморфных сплавов. Одним из методов улучшения стеклообразующей способности сплавов является их разбавление более тугоплавкими металлами. В данной работе представлены рентгеноаморфные металлические стекла сплавов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ с разбавлением редкоземельными металлами ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}; x = 0; 2$). Методами рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии установлен критический диаметр, фазовый и элементный состав сплавов в зависимости от скорости закалки. Установлено, что добавление 2 ат. % Gd, Ho и Y значительно увеличивает стеклообразующую способность сплава Co–Fe–Cr–Mo–C–B. Методом спиннингования, при закалке на алюминиевом диске, вращающемся с линейной скоростью 11.5 м/с, получены ленты толщиной от 19 до 73 мкм. На поверхности лент были обнаружены редкие включения с высоким содержанием редкоземельных элементов вплоть до 35 ат. %, которые могут выступать в качестве центров кристаллизации.

Ключевые слова: металлические стекла, аморфные сплавы, редкоземельные элементы, стеклообразующая способность, критический диаметр

DOI: 10.31857/S0235010623010036, **EDN:** HIDAUH

ВВЕДЕНИЕ

Практическое применение металлических стекол сильно ограничено их типоразмером. В основном аморфные металлические материалы используют в виде лент, для создания магнитопроводов [1] и сердечников для высокочастотных трансформаторов [2–4], либо их напыляют на конструкционные материалы [5] для повышения коррозионной стойкости и износостойкости. Объемные металлические стекла (ОМС) используют для этих целей реже, из-за недостаточного для технологии (меньше 30 мм) критического диаметра (D_c). На самом деле, ОМС обладают преимуществами перед аморфными лентами и пленками из-за простоты изготовления, высокой воспроизво-

димости функциональных характеристик изделий и возможности отливать их в произвольную форму.

В последнее время были получены объемно-аморфные сплавы: $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ [6], $\text{Fe}_{43}\text{Co}_{4.5}\text{Cr}_{16.5}\text{Mo}_{16.5}\text{C}_{14}\text{B}_4\text{Y}_{1.5}$ [7] и $(\text{Fe}, \text{Co})_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Tm}_2$ [8] с критическими диаметрами 10–16 мм. Однако, исследовательский поиск, направленный на выявление оптимального состава, ведется до сих пор. Так, замещение Fe на Co в количестве 4–8 ат. % позволяет увеличить намагниченность насыщения и добиться низкой коэрцитивной силы [9]. Коррозионная стойкость является не менее важным параметром металлических стекол наряду с магнитными характеристиками. Добавление Cr и Mo в количестве 30 ат. % [10] позволяет достичь оптимальной скорости коррозии $\sim 1.3 \cdot 10^{-4}$ мм/год в растворах 1н HCl, 1н HNO₃ и 1н NaOH [11]. Кроме того, при эквивалентном содержании Cr и Mo достигается наилучшая стеклообразующая способность [12]. Углерод и бор являются важными составляющими для данных металлических стекол, которые повышают стеклообразующую способность и увеличивают прочность [13]. Было обнаружено, что увеличение стеклообразующей способности происходит при содержании C 15 ат. % и B 6 ат. %. Стеклообразующая способность снижается при замещении C на B в ряду $\text{C}_{15-x}\text{B}_{6+x}$ ($x = 0, 2, 3, 4$). [14]. Сплавы на основе Co без добавления редкоземельного элемента (РЗЭ) имеют низкую стеклообразующую способность, и при одинаковых температурах охлаждения удается получить цилиндры не более 2 мм [15, 16]. В работах [17–19] установлено, что наилучшая стеклообразующая способность проявляется при добавках Y и Er в количестве 2 ат. %. При этом, эффект от добавок Y оказывается более существенным [15, 20]. Данная работа посвящена изучению влияния РЗЭ на стеклообразующую способность сплавов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}; x = 0; 2$).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для изготовления сплавов использовали стехиометрические навески элементов, углерод и бор после взвешивания прессовали в таблетку. Сплавы были получены путем плавки в дуговой печи в атмосфере аргона с чистотой 99.993%. Сплав переплавляли 8–9 раз на водоохлаждаемой изложнице. Для отливки стержней использовали метод литья в медную цилиндрическую форму с диаметром 3 мм и длиной 100 мм. Ленты получали методом спиннингования [14] на алюминиевом диске с линейной скоростью вращения 11.5 м/с. После каждой отливки для удаления остатков предыдущего сплава и улучшения адгезии диск полировали мелкозернистой наждачной бумагой. Для аттестации сплавов изготавливали шлифы на наждачной бумаге из карбида кремния. Финальную полировку проводили с использованием алмазной пасты АСМ 0-1 до зеркального состояния.

Рентгеновские дифракционные спектры снимали на дифрактометре XRD 7000 фирмы Shimadzu. Рентгеновскую съемку образцов, закаленных в форме стержней и лент, проводили методом порошковой дифракции, для этого их размалывали в агатовой ступке до порошкообразного состояния в среде изопропилового спирта. Фазовый анализ выполнен с помощью международной картотеки ICDD PDF-2 со встроенными модулями автоматического поиска фаз и полуколичественного анализа методом корундовых чисел.

Морфологию, критический диаметр и химический состав поверхности исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss EVO 40 с ускоряющим напряжением 20 кВ на V-образном вольфрамовом катоде. Определение элементного состава поверхности проводили с помощью энергодисперсионного рентгеновского анализатора INCA Energy. Спектры набирали в течение минуты для каждой из пяти различных точек для областей, отличающихся по композиционному контрасту.

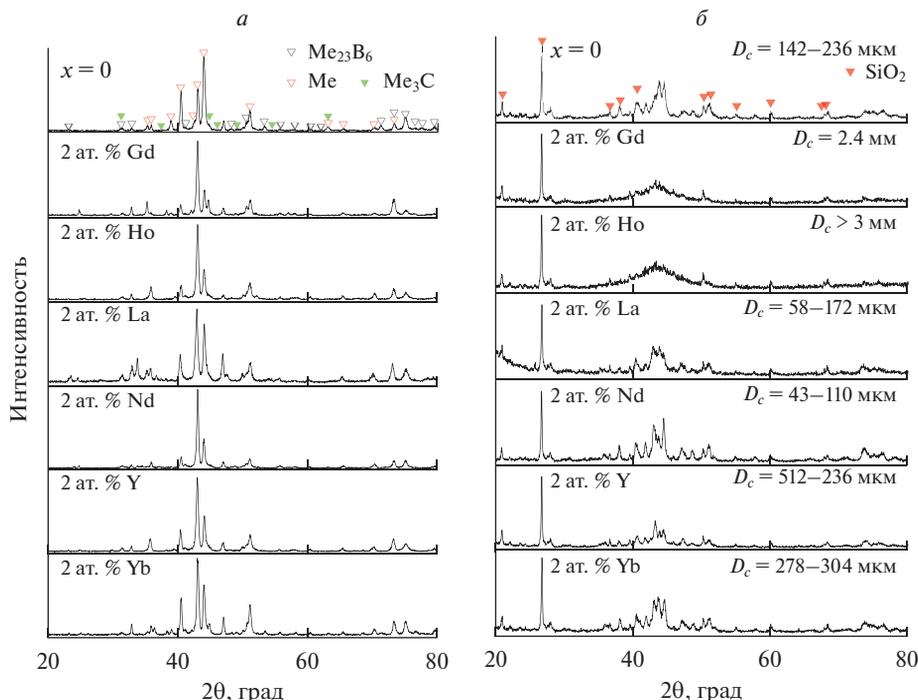


Рис. 1. Дифрактограммы закаленных сплавов (а) и стержней (б) $(Co_{41}Fe_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6)_{100-x}R_x$ (R = Gd, Ho, La, Nd, Y, Yb; $x = 0; 2$).

Для определения температур и теплот структурных фазовых превращений аморфных металлических лент был использован метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Измерения были выполнены на термoанализаторе NETZSCH STA 409 PC в тиглях из Al_2O_3 в атмосфере аргона. Температурная программа включала в себя нагрев от комнатной температуры до $1100^\circ C$, со скоростью 20 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На дифрактограммах образцов, закаленных на водоохлаждаемой изложнице (рис. 1а) наблюдаются рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам Me, Me_3C и $Me_{23}B_6$, где Me = Co, Cr, Mo, Fe.

По данным сканирующей электронной микроскопии все образцы содержат минимум 4 фазы (рис. 2). Композиционный контраст фаз обусловлен флуктуацией химического состава Co, Cr, Mo и РЗЭ в пределах 1–3 ат. %, тогда как содержание Fe в пределах погрешности одинаковое для всех фаз (табл. 1). Стержни из сплавов с Ho и Gd являются однофазными металлическими стеклами, о чем свидетельствует одиночный диффузный пик при 2θ 40° – 50° (рис. 1б). На дифрактограммах стержней остальных образцов наблюдаются плохо сформировавшиеся кристаллические фазы. Оценку критического диаметра производили по снимкам сканирующей электронной микроскопии в режиме обратно-рассеянных электронов. Стоит отметить, что для всех образцов, перемолотых в агатовой ступке, на рентгеновских паттернах наблюдаются примесные пики, которые относятся к SiO_2 .

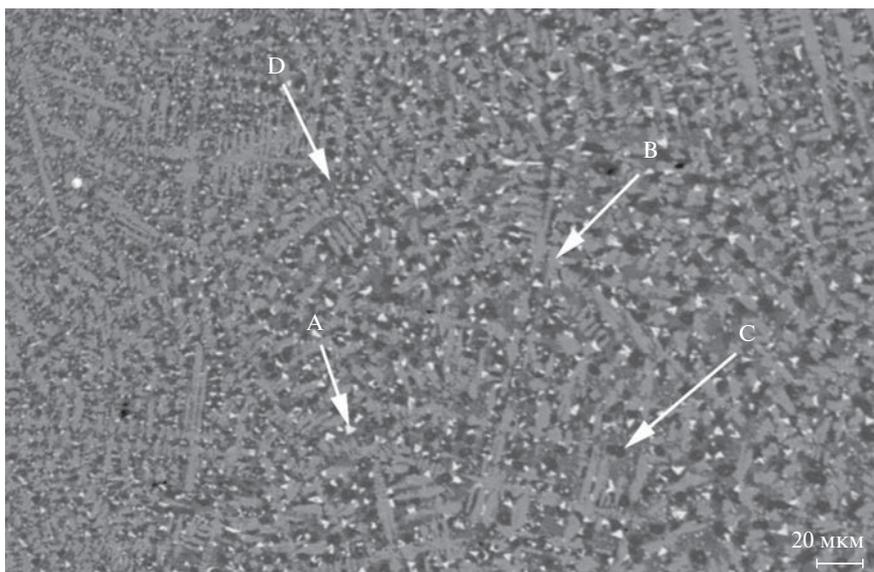


Рис. 2. СЭМ-изображение сплава состава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Ho}_2$.

Полученные методом спиннингования ленты сплавов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}$ и $x = 0; 2$) являются рентгеноаморфными (рис. 3).

При помощи сканирующей электронной микроскопии в лентах $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{R}_2$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{La}, \text{Yb}$) были обнаружены включения с высоким содержанием РЗЭ до 35 ат. %. Несмотря на высокую скорость закалки, эти включения успевают образоваться, и могут являться зародышами для кристаллизации фазы.

На рис. 4 приведены ДСК кривые для сплавов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Nd}, x = 0; 2$). По кривым ДСК видно, что добавление в сплав $\text{Co}-\text{Fe}-\text{Cr}-\text{Mo}-\text{C}-\text{B}$ Nd и Ho приводит к увеличению температуры стеклования T_g , кристаллизации T_x и первого пика кристаллизации T_p . Для всех образцов характерна многоэтапная кристаллизация. Наименьшая температура начала плавления (T_m) и ликвидуса (T_l) наблюдается у сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Ho}_2$ и составляет 1378.2 и 1421.0 К соответственно (табл. 2).

Для эвтектических систем существует прямая зависимость между D_c и приведенной температурой стеклования ($T_{g\text{пр}}$), которая впервые была предложена авторами [23]. Добавление Ho приводит к увеличению приведенной температуры стеклования, при этом экспериментально определенный D_c достигает более 3 мм. С другой стороны, сплав с Nd имеет D_c в пределах 43–110 мкм, что меньше чем у базового сплава, у кото-

Таблица 1. Среднее содержание металлов в разных фазах сплава $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Ho}_2$

Фаза	Cr, ат. %	Fe, ат. %	Co, ат. %	Mo, ат. %	Ho, ат. %
A	13.22	7.52	44.22	12.22	1.81
B	15.15	7.24	41.69	13.88	1.03
C	16.65	7.21	41.42	12.83	0.89
D	14.80	7.45	41.39	13.41	1.94

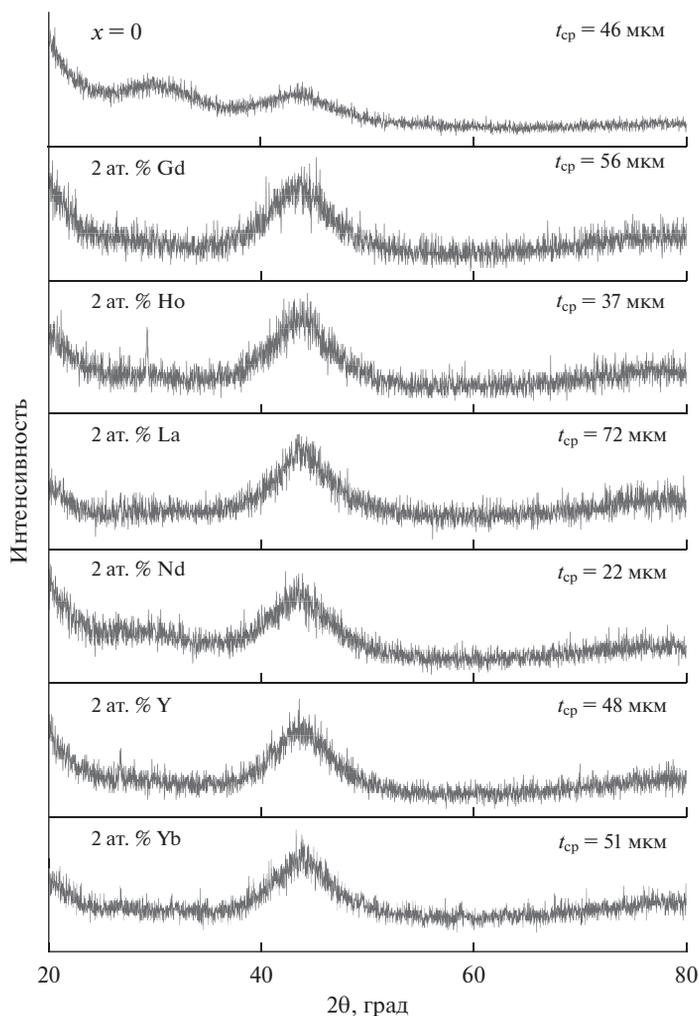


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}; x = 0; 2$), закаленных в форме лент.

рого приведенная температура ниже. Данное несоответствие объясняется тем, что авторы рассматривали объемные металлические стекла, для которых характерны большие критические диаметры. Для составов с Gd и Ho температура плавления сплава увеличивается с 1585.2 до 1747.2 К, а критический диаметр с 2.4 до 3 мм соответствен-

Таблица 2. Температуры фазовых превращений и приведенная температура стеклования

Сплав	T_g , К	T_x , К	T_p , К	T_m , К	T_l , К	$T_{rg} = \frac{T_g}{T_l}$ [22]
$x = 0$	815.2	856.8	876.9	1379.7	1440.2	0.566
2 ат. % Nd	837.8	889.0	915.6	1383.6	1427.1	0.587
2 ат. % Ho	856.7	898.3	922.3	1378.2	1421.0	0.603

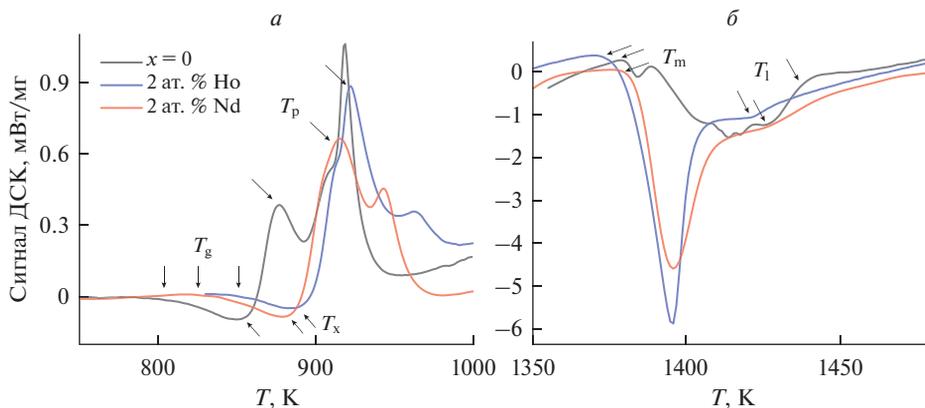


Рис. 4. ДСК кривые сплавов $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Ho}, \text{Nd}; x = 0; 2$), снятые при скорости нагрева 20 К/мин.

но. Однако такое поведение не наблюдается для образца с Y. С другой стороны, в ряду Ho–Gd–Y–Yb критический диаметр уменьшается вместе с радиусами редкоземельных элементов. В ряду Y–Yb критический диаметр может зависеть как от температуры плавления, так и от радиуса РЗЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены сплавы состава $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}; x = 0; 2$) в закаленном и аморфном состояниях. Добавление Ho и Gd в базовый состав позволяет получить объемно-аморфные образцы с критическими диаметрами 3 и 2.4 мм соответственно, в то время как при аналогичных условиях критический диаметр базового состава составляет от 142 до 236 мкм. Стержни сплавов с La, Nd, Y и Yb обладают D_c в диапазоне 43–556 мкм и содержат плохо сформировавшиеся кристаллические фазы (Me , Me_3C и Me_{23}B_6 , где $\text{Me} = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Fe}$), характерные для закаленных образцов. Рентгеноаморфные образцы для этих составов удается получить при закалке на алюминиевый диск с линейной скоростью вращения 11.5 м/с. Средняя толщина лент не превышает критический диаметр сплавов и варьируется от 19 до 73 мкм. При помощи СЭМ на поверхности лент были обнаружены включения с высоким содержанием РЗЭ до 35 ат. %, которые могут выступать в качестве центров кристаллизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках проекта № 21-13-00202 с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стародубцев Ю.Н. Теория и расчет трансформаторов малой мощности. М.: ИП РадиоСофт, 2005.
2. Кейлин В.И., Дорошенко Б.Б., Белозеров В.Я., Стародубцев Ю.Н. Жесткий ленточный сердечник. Патент РФ 2044796, № 9300205/02; заявл. 11.01.1993, опубл. 27.09.1995.
3. Кейлин В.И., Дорошенко Б.Б., Белозеров В.Я., Стародубцев Ю.Н., Хлопунов С.И. Жесткий ленточный сердечник с высокой магнитной проницаемостью. Патент РФ 2041282, № 93002058/02; заявл. 11.01.1993; опубл. 09.08.1995.
4. Кейлин В.И., Белозеров В.Я., Стародубцев Ю.Н. Трансформатор. Патен РФ 2041514, № 92010326/02; заявл. 07.12.1992; опубл. 09.08.1995.
5. Jang J., Tsai P., Shiao A., Li T., Chen C., Chu J., Dug J., Chen M., Chang S., Huang W. Enhanced cutting durability of surgical blade by coating with Fe-based metallic glass thin film // *Intermetallics*. 2015. **65**. P. 56–60.

6. Shen J., Chen Q., Sun J., Fan H., Wang G. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCo–CrMoCBY alloy // *Applied physics letters*. 2005. **86**. P. 151907-1–151907-3.
7. Guo S.F., Chan K.C., Xie S.H., Yu P., Huang Y.J., Zhang H.J. Novel centimeter-size Fe-based bulk metallic glass with high corrosion resistance in simulated acid rain and seawater // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. **369**. P. 29–33.
8. Amiya K., Inoue A. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability // *Materials Transactions*. 2006. **47**. P. 1615–1618.
9. Shen B., Kimira H., Inoue A., Mizushima T. Bulk glassy $\text{Fe}_{78-x}\text{Co}_x\text{Ga}_2\text{P}_{12}\text{C}_4\text{B}_4$ alloys with high saturation magnetization and good soft magnetic properties // *Materials Transactions*. 2001. **42**. P. 1052–1055.
10. Ponnambalam V., Poon S.J., Shiflet G.J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter // *J. Mater. Res*. 2004. **19**. P. 1320–1323.
11. Wang L., Chao Y. Corrosion behavior of $\text{Fe}_{41}\text{Co}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Y}_2$ bulk metallic glass in NaCl solution // *Materials Letters*. 2012. **69**. P. 76–78.
12. Pang S., Zhang T., Asami K., Inoue A. Formation of bulk glassy $\text{Fe}_{75-x-y}\text{Cr}_x\text{Mo}_y\text{C}_{15}\text{B}_{10}$ alloys and their corrosion behavior // *J. Mater. Res*. 2002. **17**. P. 701–704.
13. Duarte M.J., Klemm J., Klemm S.O., Mayrhofer K.J.J., Stratmann M., Borodin S., Romero A.H., Madinehei M., Serrano J., Gerstl S.S.A., Choi P.P., Raabe D., Renner F.U. Element-resolved corrosion analysis of stainless-type glass-forming steels // *Science*. 2013. **341**. P. 372–376.
14. Стародубцев Ю. Аморфные металлические материалы // *Силовая электроника*. 2009. № 2. С. 86–89.
15. Men H., Pang S.J., Zhang T. Thermal stability and microhardness of new Co-based bulk metallic glasses // *Materials Science and Engineering A*. 2007. **449–451**. P. 538–540.
16. Lotfollahi Z., Garcia-Arribas A., Amirabadizadeh A., Orue I., Kurlyandskaya G.V. Soft magnetic Co-based Co–Fe–B–Si–P bulk metallic glasses with high saturation magnetic flux density of over 1.2 T // *J. alloys and compounds*. 2020. **843**. P. 3–7.
17. Maddala D.R., Hebert R.J. Sliding wear behavior of $\text{Fe}_{50-x}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_x$ ($x = 0, 1, 2$ at. %) bulk metallic glass // *Wear*. 2012. **294–295**. P. 246–256.
18. Chen Q., Zhang D., Shen J., Fan H., Sun J. Effect of yttrium on the glass-forming ability of Fe–Cr–Mo–C–B bulk amorphous alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2007. **427**. P. 190–193.
19. Men H., Pang S.J., Zhang T. Effect of Er doping on glass-forming ability of $\text{Co}_{50}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ alloy // *J. Mater. Res*. 2006. **21**. P. 958–961.
20. Men H., Pang S.J., Li R., Tao Z. Crystallization kinetics of $\text{Co}_{48}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6\text{Er}_2$ bulk metallic glass with high thermal stability // *Chinese Phys. Lett*. 2006. **23**. P. 417–419.
21. Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed // *Contemp. Phys*. 1969. **10**. P. 473–488.
22. Lu Z.P., Tan H., Li Y., Ng S.C. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses // *Scripta mater*. 2000. **42**. P. 667–673.

THE GLASS-FORMING ABILITY IMPROVEMENT OF $\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6$ ALLOY DURING DILUTION WITH RARE EARTH METALS

I. V. Evdokimov¹, E. V. Sterkhov¹, V. A. Bykov¹, K. Yu. Shunyaev¹, L. D. Son¹

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

Eutectic alloys, due to their low melting point, are promising materials for the production of metal glasses. Unlike crystalline alloys, amorphous alloys have no long-range order, which leads to an increase in hardness, mechanical strength, corrosion resistance and magnetic permeability. The main criterion for the application of amorphous materials in practice, under which the formation of a single-phase metallic glass during quenching, is the critical diameter. Therefore, an urgent task in this area of research is to increase the critical diameter of current amorphous alloys. One of the methods of improving the glass-forming ability of alloys is their dilution with more refractory metals. In this paper, we present amorphous metallic glasses of $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_7\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{14}\text{C}_{15}\text{B}_6)_{100-x}\text{R}_x$ alloys with dilution with rare earth metals ($\text{R} = \text{Gd}, \text{Ho}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Y}, \text{Yb}; x = 0; 2$). The critical diameter, phase and elemental composition of the alloys depending on the quenching rate were determined by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. It is shown that the addition of 2 at. % Gd, Ho and Y significantly increases the glass-forming ability of the Co–Fe–Cr–Mo–C–B alloy. By spinning method, when quenched on an aluminum disk rotating at a linear speed of 11.5 m/s, tapes with a thickness of 19 to 73 microns were obtained. Rare inclusions with a high content of ra-

re earth elements up to 35 at % were found on the surface of the tapes, which can act as crystallization centers.

Keywords: Metal glasses, amorphous alloys, rare earth elements, glass-forming ability, critical diameter

REFERENCES

1. Starodubtsev Yu.N. Teoriya i raschet transformatorov maloy moshchnosti [Theory and calculation of low power transformers]. M.: IP RadioSoft, 2005. [In Russian].
2. Keilin V.I., Doroshchenko B.B., Belozarov V.Ya., Starodubtsev Yu.N. Zhestkiy lentochnyy serdechnik [Rigid tape core]. RF patent 2044796, No. 9300205/02; dec. 01/11/1993, publ. 09/27/1995. [In Russian].
3. Keilin V.I., Doroshchenko B.B., Belozarov V.Ya., Starodubtsev Yu.N., Khlopunov S.I. Zhestkiy lentochnyy serdechnik s vysokoy magnitnoy pronitsayemost'yu [Rigid tape core with high magnetic permeability]. Patent RF 2041282. No. 93002058/02; dec. 01/11/1993, publ. 08/09/1995. [In Russian].
4. Keilin V.I., Belozarov V.Ya., Starodubtsev Yu.N. Transformator [Transformer]. Paten RF 2041514, No. 92010326/02; dec. 07.12.1992; publ. 08/09/1995. Jang J., Tsai P., Shiao A., Li T., Chen C., Chu J., Dug J., Chen M., Chang S., Huang W. Enhanced cutting durability of surgical blade by coating with Fe-based metallic glass thin film // *Intermetallics*. 2015. **65**. P. 56–60. [In Russian].
5. Shen J., Chen Q., Sun J., Fan H., Wang G. Exceptionally high glass-forming ability of an FeCo–CrMoCBy alloy // *Applied physics letters*. 2005. **86**. P. 151907-1–151907-3.
6. Guo S.F., Chan K.C., Xie S.H., Yu P., Huang Y.J., Zhang H.J. Novel centimeter-size Fe-based bulk metallic glass with high corrosion resistance in simulated acid rain and seawater // *J. Non-Crystalline Solids*. 2013. **369**. P. 29–33.
7. Amiya K., Inoue A. Fe-(Cr,Mo)-(C,B)-Tm bulk metallic glasses with high strength and high glass-forming ability // *Materials Transactions*. 2006. **47**. P. 1615–1618.
8. Shen B., Kimira H., Inoue A., Mizushima T. Bulk glassy $Fe_{78-x}Co_xGa_2P_{12}C_4B_4$ alloys with high saturation magnetization and good soft magnetic properties // *Materials Transactions*. 2001. **42**. P. 1052–1055.
9. Ponnambalam V., Poon S.J., Shiflet G.J. Fe-based bulk metallic glasses with diameter thickness larger than one centimeter // *J. Mater. Res*. 2004. **19**. P. 1320–1323.
10. Wang L., Chao Y. Corrosion behavior of $Fe_{41}Co_7Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Y_2$ bulk metallic glass in NaCl solution // *Materials Letters*. 2012. **69**. P. 76–78.
11. Pang S., Zhang T., Asami K., Inoue A. Formation of bulk glassy $Fe_{75-x-y}Cr_xMo_yC_{15}B_{10}$ alloys and their corrosion behavior // *J. Mater. Res*. 2002. **17**. P. 701–704.
12. Duarte M.J., Klemm J., Klemm S.O., Mayrhofer K.J.J., Stratmann M., Borodin S., Romero A.H., Madinehei M., Serrano J., Gerstl S.S.A., Choi P.P., Raabe D., Renner F.U. Element-resolved corrosion analysis of stainless-type glass-forming steels // *Science*. 2013. **341**. P. 372–376.
13. Starodubtsev Yu. Amorfnyye metallicheskiye materialy [Amorphous metallic materials] // *Silovaya elektronika*. 2009. № 2. P. 86–89. [In Russian].
14. Men H., Pang S.J., Zhang T. Thermal stability and microhardness of new Co-based bulk metallic glasses // *Materials Science and Engineering A*. 2007. **449–451**. P. 538–540.
15. Lotfollahi Z., Garcia-Arribas A., Amirabadizadeh A., Orue I., Kurllyandskaya G.V. Soft magnetic Co-based Co–Fe–B–Si–P bulk metallic glasses with high saturation magnetic flux density of over 1.2 T // *J. alloys and compounds*. 2020. **843**. P. 3–7.
16. Maddala D.R., Hebert R.J. Sliding wear behavior of $Fe_{50-x}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_x$ ($x = 0, 1, 2$ at. %) bulk metallic glass // *Wear*. 2012. **294–295**. P. 246–256.
17. Chen Q., Zhang D., Shen J., Fan H., Sun J. Effect of yttrium on the glass-forming ability of Fe–Cr–Mo–C–B bulk amorphous alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2007. **427**. P. 190–193.
18. Men H., Pang S.J., Zhang T. Effect of Er doping on glass-forming ability of $Co_{50}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6$ alloy // *J. Mater. Res*. 2006. **21**. P. 958–961.
19. Men H., Pang S.J., Li R., Tao Z. Crystallization kinetics of $Co_{48}Cr_{15}Mo_{14}C_{15}B_6Er_2$ bulk metallic glass with high thermal stability // *Chinese Phys. Lett*. 2006. **23**. P. 417–419.
20. Turnbull D. Under what conditions can a glass be formed // *Contemp. Phys*. 1969. **10**. P. 473–488.
21. Lu Z.P., Tan H., Li Y., Ng S.C. The correlation between reduced glass transition temperature and glass forming ability of bulk metallic glasses // *Scripta mater*. 2000. **42**. P. 667–673.

УДК 538.91

АНАЛИЗ СТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ И ИХ СТАБИЛЬНОСТИ В РАСПЛАВЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ ПЕРВОПРИНЦИПНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

© 2023 г. А. А. Юрьев^{а, *}, М. М. Цымбалист^а, М. А. Самойлова^а, А. А. Хохряков^а^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: yurev_anatolii@mail.ru

Поступила в редакцию 01.10.2022 г.

После доработки 09.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

Целью настоящей работы являлась разработка расчетно-теоретической методики детального изучения геометрии и статистических характеристик локальных структурных комплексов сложных жидкостей типа щелочноборатных систем, имеющих тенденцию к образованию объемной борокислородной сетки. Методика отработывалась на примере расплава $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{V}_2\text{O}_3$ при $T = 1273$ К. Использовалась первопринципная молекулярная динамика, реализованная в программном коде VASP для суперячейки из 250 атомов. Полученные на каждом шаге координаты ионов использованы для получения статистически значимой информации о детальной структуре расплава. По разработанной для этой цели оригинальной программе были определены парциальные функции радиального распределения атомов и проанализированы все найденные в модели ближайшие координаты вокруг каждого сорта ионов, определены типы и количество устойчивых группировок, длины связей и углы в них. Кроме того, рассчитан критерий тетраэдричности для единиц VO_4 и BV_4 . Базовыми структурными единицами оказались почти правильные треугольники (в них входит ~80% атомов бора) и тетраэдры (~19% атомов бора) с ионом бора в центре и ионами кислорода в вершинах. Эти простые структуры образуют борокислородную сетку связанную общими (мостиковыми) атомами кислорода, причем она включает практически все атомы бора. Обнаружены надструктурные единицы, а именно комбинации из трех и более базовых структур. Например, два треугольника и один тетраэдр, образуют кольца из шести чередующихся атомов бора и кислорода. Кроме того, обнаружено существование колец, которые сформированы из четырех базовых структурных единиц, но они, в отличие от шестиатомных колец, не являются планарными образованиями. Предложенная методика позволяет получать практически любые данные о структурных особенностях систем такого типа, в частности, ответить на важный вопрос о количестве мостиковых и немостиковых атомов кислорода. Оказалось, что мостиковых кислородов в изученной системе примерно 86%. Использованный подход корректно учитывает ковалентную и ионную связи в жидких системах на основе оксидов-сеткообразователей и оксидов-модификаторов, что позволит изучить изменение локальных структурных характеристик в зависимости от концентрации и температуры и объяснить поведение различных физико-химических свойств.

Ключевые слова: щелочноборатный расплав, первопринципная молекулярная динамика, структура ближнего порядка, трех- и четырех-координированные атомы бора, надструктурные единицы, мостиковые и немостиковые атомы кислорода

DOI: 10.31857/S0235010623010115, EDN: HCLEND

ВВЕДЕНИЕ

Щелочноборатные системы используются в металлургии, волоконной оптике и других отраслях. Они представляют большой интерес с фундаментальной точки зрения, так как из-за ковалентных и ионных связей имеют сложную электронную структуру. Большие сложности для теории представляет описание стеклообразования таких структур. В настоящее время принято считать, что в расплавах щелочноборатных систем, по аналогии с аморфными системами, существует объемная борокислородная сетка, состоящая из набора неупорядоченных основных базовых и надструктурных единиц. Эта информация получена в основном путем интерпретации экспериментальных данных по колебательной спектроскопии [1–3], дифракции рентгеновских лучей и нейтронов [4, 5] и ЯМР-спектрам [6]. Основными базовыми единицами принято считать группы BO_3 , представляющие собой почти правильные треугольники, и группы BO_4 , образующие почти правильные тетраэдры с атомом бора в центре. Например, в [2, 3] практически постулируются только эти две базовые координации бора с кислородом и не исследуются другие возможные структуры. Необходимо отметить, что перечисленные базовые единицы имеют заряд, либо нулевой, либо отрицательный. Последний случай соответствует образованию немостиковых кислородов с появлением групп BO_2O^- , к примеру, за счет разрыва звеньев между двумя тригональными группами BO_3 , а также за счет преобразования бора из трех-координированного состояния в четырех-координированное BO_4^- . Кроме указанных простейших базовых групп предполагается существование надструктурных образований, таких как борок-сольные кольца, ди-боратные, три-боратные, пента-боратные группировки и другие [2], в основе которых лежат кольца из шести чередующихся между собой ионов бора и кислорода. В [7] обобщены экспериментальные данные по типам, длинам связей и углам между ними для боратных группировок в кристаллическом состоянии. Имеются также многочисленные измерения физико-химических свойств стеклообразных и жидких щелочноборатных систем, таких как плотность, электропроводность, вязкость и другие [8–12]. Часто эти данные существенно различаются между собой, а в отдельных случаях свойства обнаруживают сложную немонотонную зависимость от концентрации и температуры. Для интерпретации этих зависимостей необходимы сведения о строении боратных систем в зависимости от состава и температуры, количественные оценки которых расходятся у разных авторов, что может быть связано с выбранными моделями и методиками измерений.

Одним из альтернативных подходов изучения щелочноборатных систем в жидком состоянии является метод молекулярной динамики (МД) [13–19]. При использовании классической молекулярной динамики часто используются простые парные потенциалы, содержащие два вклада: кулоновское притяжение и отталкивательный вклад [16–19]. Для учета ковалентности иногда вводят эмпирический межчастичный потенциал, зависящий от углов, но при этом значение нужного угла приходится задавать заранее, как это делается, например, в [13]. Эти ограничения снимаются при использовании первопринципной молекулярной динамики, так как в этом методе силы, действующие на каждый атом, вычисляются путем дифференцирования полной электронной энергии. Для натриевоборатных систем этот метод применялся, например, в [14, 15]. В [14] на основе расчета коэффициентов диффузии интерпретируется зависимость электропроводности от концентрации оксида щелочного металла, а в нашей работе [15] на основе *ab initio* молекулярно-динамических расчетов с использованием программного кода SIESTA сделана попытка интерпретировать электронные спектры натриевоборатных расплавов с добавками РЗМ.

Отметим, что, во-первых, подавляющее число работ, как экспериментальных, так и теоретических, посвящены щелочноборатым стеклам, а исследований расплавов

значительно меньше, в частности отсутствует детальное изучение локальных структур данных расплавов при высоких температурах ($T > 1000$ К), а, во-вторых, мало работ основываются на методе *ab initio* молекулярной динамики. Целью настоящей работы является отработка методики и детальный анализ структуры ближнего порядка щелочноборатных расплавов методом первопринципной МД.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

В качестве исследуемой системы была выбран типичный расплав 30% Na_2O –70% B_2O_3 при температуре 1273 К. Первопринципные молекулярно-динамические расчеты проведены с использованием программного кода VASP [20], который считается наиболее точным. Использована кубическая суперячейка, состоящая из 250 атомов, с длиной ребра 14.811 Å, соответствующего экспериментально наблюдаемой плотности, и включающая 137 атомов кислорода, 80 атомов бора и 33 атома натрия, что в наибольшей степени соответствует выбранной концентрации. Никаких других априорных данных о системе, кроме плотности, не использовалось. Шаг по времени был выбран равным 1 фс, проведено 41500 шагов моделирования. В качестве начальных координат атомов была выбрана конфигурация из 250 узлов, полученная методом классической молекулярной динамики путем проведения нескольких сотен тысяч шагов для простой однокомпонентной жидкости с парным сферически симметричным потенциалом. Таким образом, изначально в системе отсутствовали какие-либо выделенные связи и структурные группировки. Атомы кислорода, бора и натрия в начальной конфигурации были случайным образом распределены по этим узлам.

Для расчета электронной структуры в рамках функционала электронной плотности (ФЭП) использовались следующие приближения. Электронно-ионные взаимодействия были описаны псевдопотенциалами проекционных присоединенных волн с валентными электронными конфигурациями $2s^22p^1$ для В, $2s^22p^4$ для О, и $3s^1$ для Na. Были использованы: формализм PBE для обменно-корреляционного функционала в обобщенном градиентном приближении (GGA), величина энергии обрыва 400 эВ и одна Γ точка в зоне Бриллюэна. Хотя в начальном положении система находится в крайне неравновесном состоянии, она, судя по таким параметрам, как полная энергия, парциальные функции радиального распределения и другим, быстро, за несколько сотен шагов, приближается к равновесному состоянию. Тем не менее, для других параметров, таких как устойчивые локальные структуры, этого недостаточно, например, группировки В–О₂ исчезают после 10000 шагов. Поэтому, для достоверности, выполнено, 41 500 шагов, что соответствует времени 41.5 пс. Все усреднения проводились по последним 20000 шагам моделирования, что обеспечило хорошую статистику. Отметим, что в [15] нами рассчитывалась та же самая система и использовались те же самые начальные условия. Отличия состоят, во-первых, в количестве шагов моделирования (41 500 вместо 1000), во-вторых, в использовании другого программного кода (VASP вместо SIESTA), который зарекомендовал себя как более эффективный. Это позволило провести расчеты достаточно длинной траектории и получить более точные результаты. Типичный вид суперячейки на одном из последних шагов представлен на рис. 1. Можно увидеть сложную сеткообразную структуру и даже отдельные элементы в виде колец, но для получения численных характеристик необходим детальный анализ. Поэтому рассчитанные на каждом шаге координаты атомов использованы для получения статистически значимой информации о структуре расплава с использованием разработанной нами оригинальной программы StatXYZ [21] в следующей последовательности.

На первом этапе для всех шести возможных сочетаний пар атомов В–О, В–В, В–Na, О–О, О–Na, Na–Na были рассчитаны парциальные функции радиального распределения атомов, $g_{ij}(r)$, (ФРРА), которые приведены на рис. 2. Шаг по r был выбран

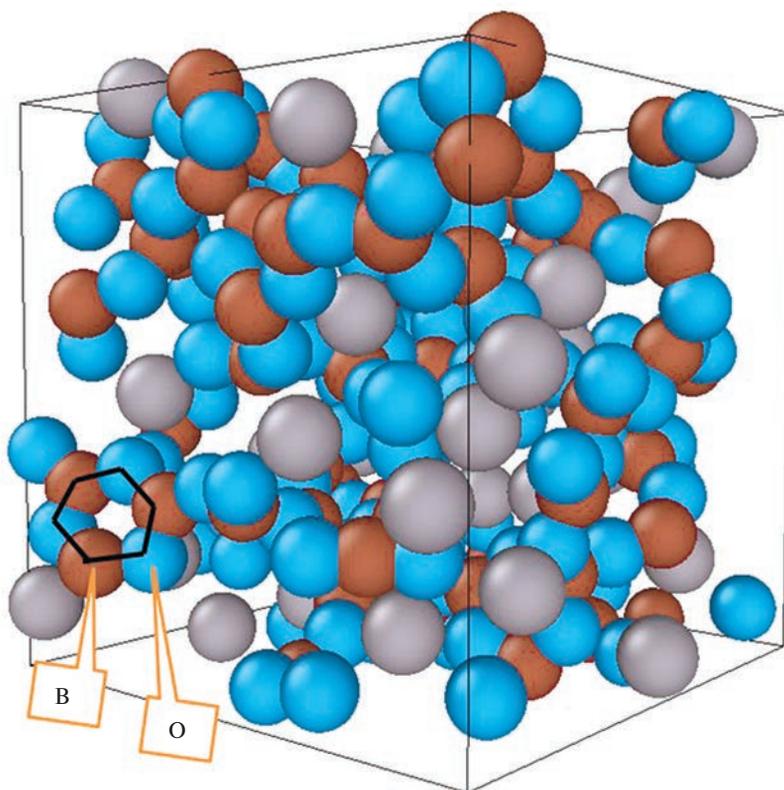


Рис. 1. Общий вид расчетной суперячейки на одном из последних шагов расчета, визуализированный пакетом OVITO. В – коричневые шарики; О – синие шарики; Na – серые шарики (размеры условные).

равным 0.001 длины ребра суперячейки. Выбор начальной конфигурации обусловил равнозначность всех парных корреляций, поэтому все парциальные ФРРА на первых шагах имели примерно одинаковый вид: главный пик имел координату $r = 2.5 \text{ \AA}$ и высоту примерно 2.5. В ходе расчетов положения главных пиков всех парциальных функций для пар, содержащих Na, либо остались на месте, либо сдвинулись в сторону больших расстояний, а высота пиков при этом снизилась. Это позволяет предположить, что корреляции атома Na с остальными элементами наименее значимы. Остальные корреляции, наоборот, усилились. Для пар В–В и О–О значительно выросла высота пика, а для пар В–О изменения максимальны: пик стал гораздо более острым, его положение сдвинулось к значению $r = 1.4 \text{ \AA}$, а высота выросла до 15. Эти данные согласуются с результатами [5], полученными из обработки данных по рассеянию нейтронов на стеклах реверсным методом Монте-Карло. Отличие заключается в том, что парциальная ФРРА для В–О в [5] явно содержит субпик справа от главного, в то время как в нашей работе в районе первого пика получена гладкая функция, имеющая лишь небольшую асимметрию. Возможно, это связано с тем, что в [5] изучалось стекло при низких температурах, а в данной работе исследовался расплав. Вычисленная нами ранее парциальная ФРРА для В–О в [15] достигала высоты около 9, что связано с недостаточным количеством шагов моделирования.

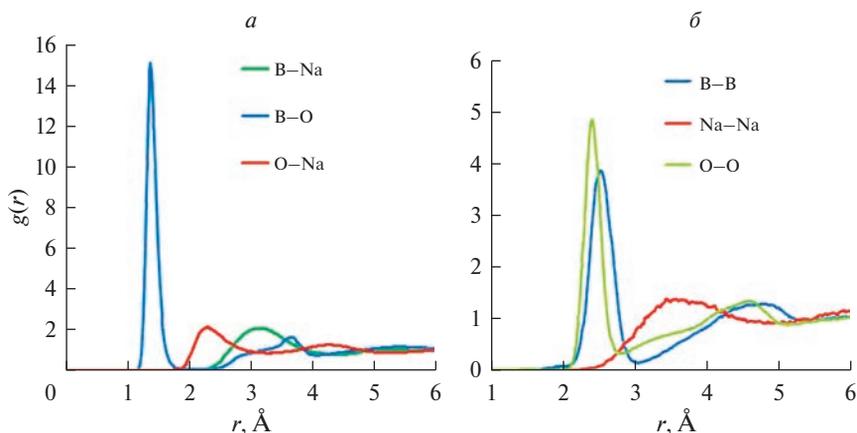


Рис. 2. Рассчитанные парциальные функции радиального распределения атомов, $g_{ij}(r)$, расплава системы $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ при 1273 К. а) Для разнородных атомов; б) для одинаковых атомов.

ФРРА использованы для определения длин связей между парами атомов, а именно, положение минимума $g_{ij}(r)$ после главного пика мы приняли за границу первой координационной сферы и при дальнейшем анализе использовали как критерий наличия или отсутствия связи между атомами. Эти значения приведены в табл. 1.

Следующая стадия – расчет среднестатистического распределения по количеству связей: для каждого сочетания атомов типа $X-Y$, где $X, Y = \text{B}, \text{O}, \text{Na}$, проводился перебор по всем парам атомов в суперячейке, а наличие/отсутствие связи определялось сравнением расстояний между ними с критериями, приведенными в табл. 1. При этом корректно учитывались случаи связи с атомами, находящимися в соседних суперячейках. Таким образом были выделены все группы XY_n на каждом шаге моделирования. Для каждой рассчитывали их количество, плотности распределения по длине связи $\Delta N/\Delta r$ (количество групп на единичную длину) и по углам между связями $Y-X-Y$, $\Delta N/\Delta \Phi$ (количество групп на единичный угол). Для групп с 3 и 4 связями дополнительно рассчитывалась плотность распределения по сумме углов $\Delta N/\Delta \Phi$ при атоме X . При таком представлении площадь под кривой дает полное количество данных группировок в суперячейке. Кроме суммы углов для проверки близости четырехгранников к правильному тетраэдру использовался критерий “тетраэдричности”, введенный в [22] и усовершенствованный в [23]:

$$q_k = 1 - \frac{3}{8} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=i+1}^4 \left[\cos \Phi_{ikj} + \frac{1}{3} \right]^2,$$

где Φ_{ikj} – все внутренние углы $Y-X-Y$ в тетраэдрах XY_4 . Если атом находится в центре правильного тетраэдра, вершины которого заняты четырьмя его ближайшими соседями, $\cos \Phi_{ikj} = -1/3$. Таким образом, в структуре, состоящей из идеальных тетраэдров, $q = 1$. Если, наоборот, взаимное расположение атомов случайно, как в идеальном газе,

Таблица 1. Максимальные длины связей для различных пар атомов

Пара атомов	B–O	O–O	B–B	O–Na	B–Na	Na–Na
Предельная длина связи, Å	2.0	2.8	3.0	3.2	4.3	5.0

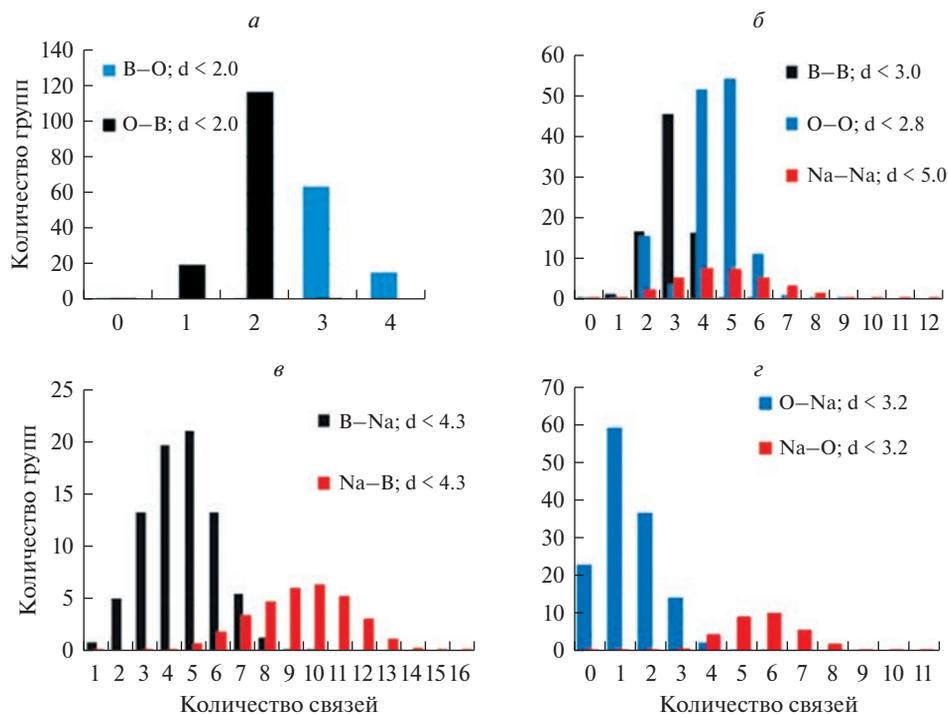


Рис. 3. Все структурные единицы, обнаруженные в модели при 1273 К. а) Количество связей бора и кислорода; б) количество связей между одноименными атомами; в) количество связей В с Na; г) количество связей O с Na.

то шесть углов, связанных с центральным атомом, независимы, и среднее значение параметра q обращается в нуль.

Помимо описанных статистических характеристик, отдельно проводили поиск шести- и восьми-атомных колец, в которых атомы В и О последовательно чередуются, и анализировали их ближайшее окружение. Для каждого атома бора находили все цепочки связей В–О–...–О–В. Затем из них выбирали только те, которые на шестом или восьмом звене возвращаются к первому атому. После этого в каждой выбранной цепочке производили сортировку по номерам атомов с целью исключить пары с одинаковыми номерами, но разным порядком обхода.

Совокупность полученных данных позволила сделать вывод о взаимном расположении и геометрии локальных группировок в системе. Для визуализации пространственной ориентации атомов и их структур использовали открытые версии пакетов OVITO и GeoGebra.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже систематически представлены результаты, полученные по описанной выше методике для нашей модели и проведен их анализ. На рис. 3 показаны количества всех обнаруженных групп XU_n в расплаве $30Na_2O-70V_2O_3$. Хорошо видно, что VO_n и OV_n стремятся образовать вполне определенные группировки, и таких группировок всего по 2 варианта. Бор в основном существует в составе VO_3 (80.2% атомов бора) и VO_4 (19.06% атомов бора) и очень редко (<1%) в 2-х координированных состояниях с кис-

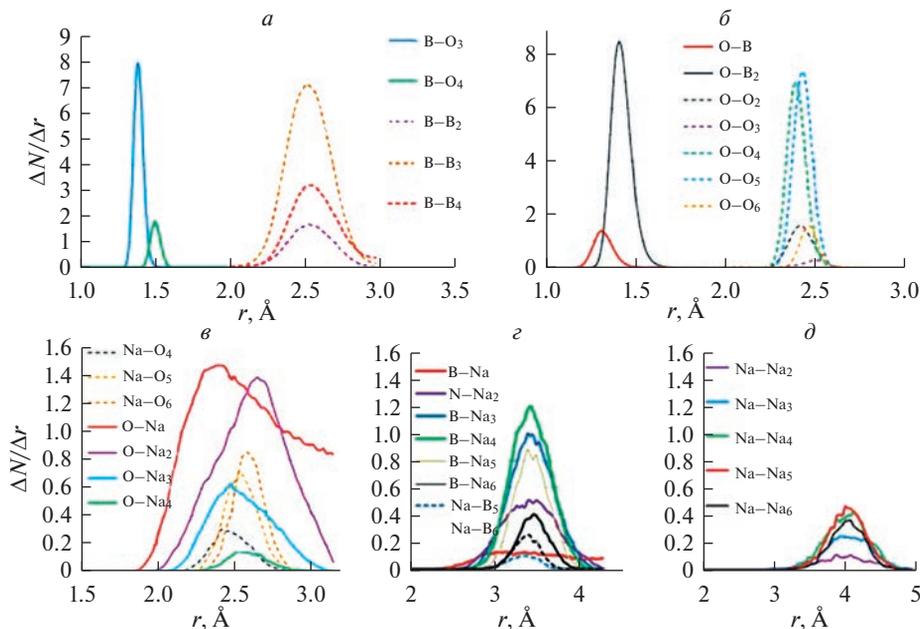


Рис. 4. Функции распределения по длинам связей для всех групп атомов в системе $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ при 1273 К. а) Бор с кислородом и другими атомами бора; б) кислород с бором и другими атомами кислорода; в) натрий с кислородом и кислород с натрием; з) бор с натрием и натрий с бором; д) связи $\text{Na}-\text{Na}$.

лородом и в свободном состоянии. Кислород встречается почти исключительно в 1- и 2-х координированных состояниях с бором, в 14.19 и 85.53% случаев соответственно. Свободный кислород, не связанный с бором, найден в 0.17%, а в группировках OB_3 в 0.30% случаев. Следует учитывать, что связи $\text{B}-\text{O}$ самые короткие (до 2 Å) и это соответствует известным представлениям о строении сетки боратных систем [2, 3]. VO_3 и VO_4 считаются основными базовыми единицами борокислородной сетки в системах $x\text{Na}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$.

Менее выражена упорядоченность у групп атомов OO_n и BB_n , хотя вариантов таких групп также немного. Отметим немонотонность изменения количества групп OO_n с ростом n . В отличие от предыдущих случаев, выявленные группы, имеющие атом Na в центре, многовариантны: n меняется в широком диапазоне и распределение имеет один максимум. Ранее такие группы отдельно не рассматривались. Распределения на рис. 3 можно сравнить с аналогичными данными для стекла, полученными в [5]. Имеются существенные отличия: в стекле доли групп VO_4 и OB_3 значительно больше, чем в расплаве, нет минимума в распределении групп OO_n при $n = 3$, а распределение групп BB_n имеет более широкий спектр по n .

На рис. 4 показаны статистические распределения по длинам связей для всех найденных групп. В расчетах диапазон значений длин связи для каждой пары $\text{X}-\text{Y}$ разбивался на сто интервалов. Как и ожидалось, наиболее локализованы распределения у элементов борокислородной сетки: групп VO_n , OB_n , BB_n и OO_n , тогда как распределения всех длин связей с натрием сильно размыто. В базовых единицах VO_3 и VO_4 средние длины связей равны 1.3386 и 1.505 Å и они образуют первую координационную сферу. Во второй координационной сфере с радиусом около 2.5 Å находятся атомы

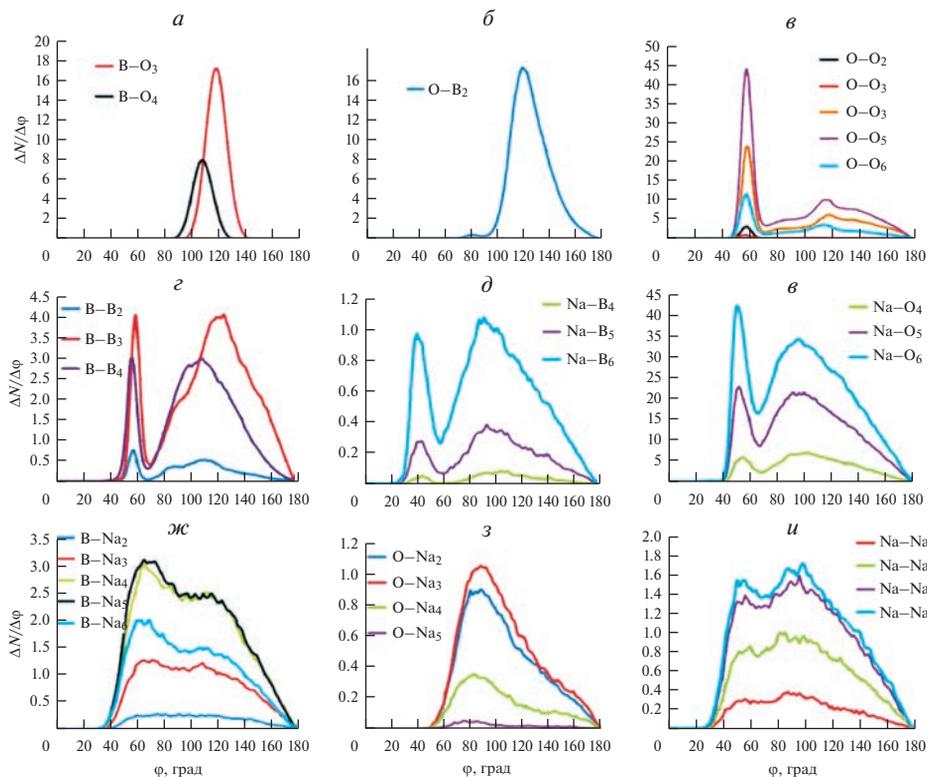


Рис. 5. Функции распределения по углам φ между связями X–Y в группах XY_n .

бора (BB_n), кислорода (OO_n и NaO_n) и натрия (ONa_n). Третья координационная сфера образована атомами натрия (BNa_n и $NaNa_n$) и бора (NaB_n) и имеют размытый максимум в районе $3.5\text{--}4 \text{ \AA}$. Следующие координационные сферы образованы сложными комбинациями указанных выше групп и не имеют четких максимумов (рис. 1).

На рис. 5 приведены рассчитанные с шагом по углу 2 град функции распределения по углам Y–X–Y между связями в группах XY_n , начиная с $n = 2$. По характеру распределения их можно подразделить на три категории. Первая, характерная для связей бора с кислородом (рис. 2а, 2б), имеет только один пик вблизи 120° (BO_3 и OB_2) или 110° (BO_4). Второй тип углового распределения описывает связи OO_n , BB_n , NaB_n и NaO_n , (рис. 5в–5е). Здесь наблюдается довольно острый пик в области $40^\circ\text{--}60^\circ$ и широкий в остальной части диапазона от 70° до 180° . Третий тип распределения – без выраженных пиков во всем интервале от 40° до 180° – характеризует связи BNa_n , ONa_n и $NaNa_n$, (рис. 5ж–5и).

Наконец, на рис. 6а–6г представлены распределения по суммам углов в группировках XY_n с $n = 3$ и $n = 4$ с шагом по углу 1.1 и 4 град соответственно, и критерий тетраэдричности для двух наиболее интересных с точки зрения суммы углов групп BO_4 и BB_4 (рис. 6д). Эти данные использованы для дополнительного обоснования отнесения группировок к определенным геометрическим формам: планарному треугольнику в случае $n = 3$ и правильному тетраэдру при $n = 4$. Хорошее соответствие найдено для базовых структурных единиц BO_3 и BO_4 . В меньшей степени соответствует треуголь-

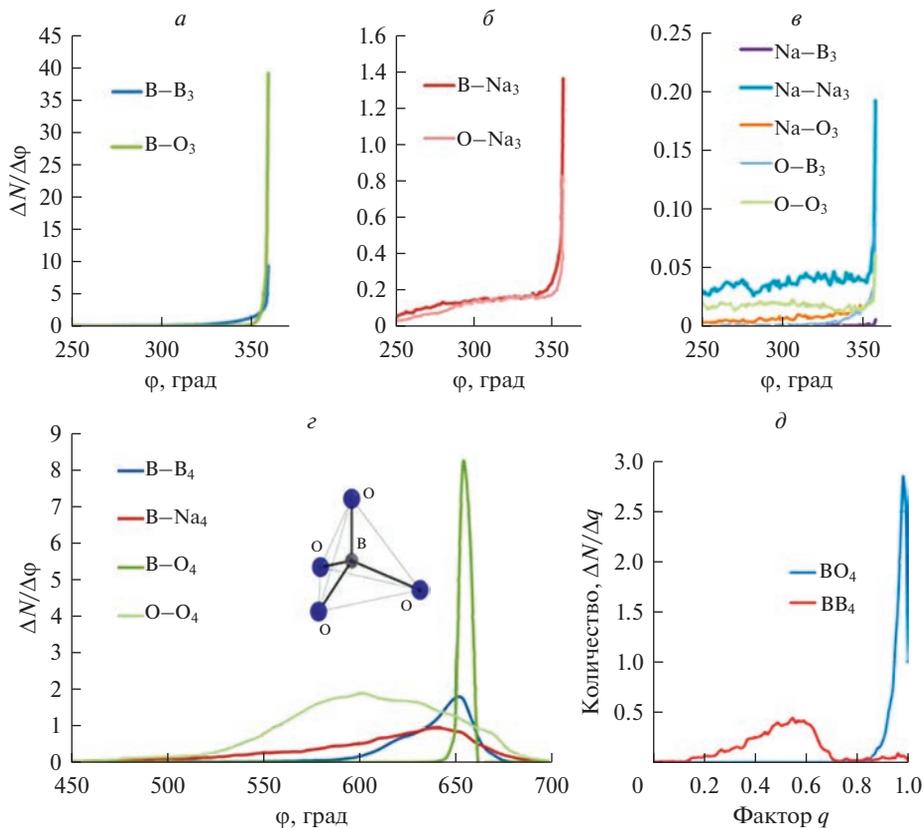


Рис. 6. Функции распределения по суммам углов Φ между связями X–Y, в группах XY_3 (a–в) и XY_4 (z), а также критерий “тетраэдричности” для отдельных групп с четырьмя связями (д).

нику структура BB_3 . Для других групп XY_3 , рис. 6б, 6в, несмотря на схожую форму распределения, максимальные значения $\Delta N/\Delta\Phi$ на полтора-два порядка меньше, т.е. статистически менее значимы.

Типичные схемы формирования элементов борокислородной сетки приведены на рис. 7 и представляют из себя скриншоты фрагментов реальных структур, полученных в пакете VASP на одном из последних расчетных шагов, воспроизведенных в 3D с соблюдением масштаба при помощи пакета GeoGebra. Оказалось, что в общую борокислородную сетку входят практически все атомы бора и кислорода.

В табл. 2 представлены основные численные характеристики приведенных на рисунках статистически значимых распределений. Также приведены значения этих величин из литературных данных [5, 7, 16–19, 24, 25], если таковые имеются, причем, в таблице учтены только концентрации Na_2O , близкие к 30 мол. %. В этих источниках на основании различных экспериментальных данных и результатов расчетов высказываются схожие представления об основных базовых единицах натриево-боратных стекол и расплавов. Чистый B_2O_3 состоит исключительно из трех-координированного бора, т.е. групп BO_3 , планарных треугольников с атомом B в центре. С ростом концентрации Na_2O появляются тетраэдрические структуры BO_4 и их количество растет до концентрации 42 мол. % Na_2O [16]. В отличие от данной работы, в литературе длины

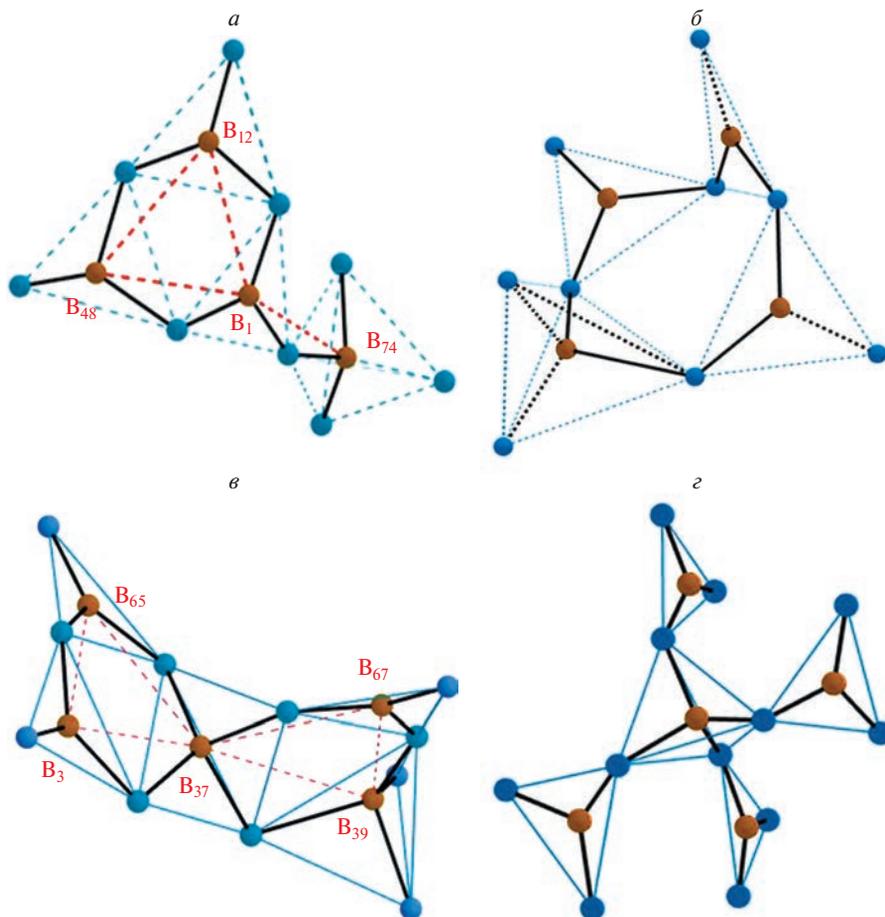


Рис. 7. Визуализация примеров характерных сочетаний базовых структурных единиц на последних шагах расчета *а*) бороксольное кольцо из 6 атомов – образовано тремя треугольниками BO_3 и связанное с тетраэдром BO_4 ; *б*) кольцо из 8 атомов, образованное одним тетраэдром BO_4 и тремя треугольниками BO_3 ; *в*) два 6–атомных кольца – триборатная группа (слева) и ди-триборатная группа (справа), объединенные общим тетраэдром BO_4 ; *з*) фрагмент борокислородной сетки, не включающий кольца, и состоящий из четырех треугольников BO_3 , связанных с тетраэдром BO_4 . В – коричневые шарики; О – синие шарики.

связей и углы между ними оцениваются, как правило, для системы в целом, без разбиения на группы XY_n по параметру n . Кроме того, большая часть приводимых данных относится к стеклообразному состоянию. Несмотря на эти оговорки наши данные хорошо согласуются с литературными, что подтверждает мнение об устойчивости базовых структурных единиц для разных систем.

Рассмотрим более подробно структурные единицы, представленные в табл. 2 и на рис. 2–6, чтобы выделить и охарактеризовать основные устойчивые структурные элементы борокислородной сетки.

BO_3 – одна из двух базовых структурных единиц, причем самая распространенная (80.2% всех BO_n). Она представляет собой планарный треугольник, близкий к правильному, с атомом бора в центре и атомами О в вершинах. В общем случае в пирами-

Таблица 2. Характеристики основных структурных единиц борокислородной сетки по данным статистического анализа координат атомов

XY_n	Доля среди всех XY_n , %	Вероятная длина связи X–Y, Å	Длина связи X–Y, Å, лит. данные	Вероятный угол Y–X–Y	Угол Y–X–Y, лит. данные	Вероятная сумма углов Y–X–Y
B–O ₃	80.2	1.386	1.38 (BO ₃), 1.55 (BO ₄) [5]; 1.33–1.39 (BO ₃) 1.45–1.47 (BO ₄) [7];	119°	<u>Угол O–B–O:</u> 110°, 120° [5] 120° (BO ₃), 110° (BO ₄) [7] 120° (BO ₃), 110° (BO ₄) [16] 119.4° (BO ₃), 109° (BO ₄) [17, 18] 120° (BO ₃), 109.7° (BO ₄) [19] <u>Угол B–O–B:</u> 125° [5] 155° [16]	359°
B–O ₄	19.06	1.505		108°		655°
O–B	14.19	1.317		–		–
O–B ₂	85.53	1.416	1.38 (BO ₃), 1.5 (BO ₄) [16]; 1.38 (BO ₄), 1.52 (BO ₄) [17, 18] 1.48 [19]; 1.40 [24]; 1.43/1.41 (стекло/расплав) [25]	120°		
O–O ₂	11.29	2.426	2.41 [4]; 2.30 [5]; 2.40 [16]; 2.41 [17, 18] 2.4 [25]	58°	60°, 120° [5]	
O–O ₃	2.64	2.497		58°		~358°
O–O ₄	37.60	2.391		58°, 118°		~600°
O–O ₅	39.35	2.426		58°, 116°		–
O–O ₆	8.06	2.461		58°, 114°		–
B–B ₂	20.75	2.525		2.45, 2.70 [5]; 2.78 [16]; 2.41 [24];		58°, 110°
B–B ₃	56.70	2.525		60°, 126°	55°, 120° [5]	359°
B–B ₄	20.34	2.525		58°, 108°		650°

де XY_3 сумма углов Y–X–Y при вершине X всегда меньше 360°. Стремление этой суммы к 360° означает вырождение пирамиды в плоский треугольник с атомом X в центре, что и наблюдаем для BO₃ (рис. 6а), где наиболее вероятная величина равна 359 град. Этим подтверждается планарность всех групп BO₃. А то, что эти треугольники правильные, подтверждает резкий пик (рис. 4а) распределения длин связи B–O в нем. Среднестатистическим сторонам B–O по 1.386 Å и углу O–B–O 119° в треугольнике соответствует средняя длина O–O, равная 2.38 Å, которая коррелирует с длинами связи в структурах OO_n (табл. 2). Отклонение наиболее вероятного угла O–B–O от 120°, а суммы углов от 360° связано с тепловыми колебаниями.

BO₄ – вторая базовая структурная единица, – тетраэдр, близкий к правильному, с атомом B в центре и атомами O в вершинах. Среднестатистическим связям B–O по 1.505 Å соответствует длина O–O, равная 2.4577 Å, которая также коррелирует с длинами связи в группах OO_n. В правильном тетраэдре XY₄, с атомом X в центре углы Y–X–Y составляют 109.47°, а их сумма 656.83°. Для реальных групп BO₄ нами получены очень близкие значения: угол O–B–O равен примерно 108°, а наиболее вероятная сумма шести углов около 655°. Дополнительно, близость четырехгранников BO₄ к правильному тетраэдру подтверждают примерное равенство длин сторон B–O (резкий пик на рис. 4а) и близость критерия “тетраэдричности” к единице (математическое ожидание величины q , приведенной на рис. 6д равно 0.96). Полученная нами концентрация группы BO₄ – 19.1% коррелирует с приводимыми в экспериментальных работах величинами: 14% по спектроскопическим данным [2] и 15 ± 5% по рентгеновским

данным [24]. Отметим, что расстояния В–О в треугольниках существенно (на 8.6%) меньше, чем в тетраэдрах.

Группы **ОВ** и **ОО₂** – рассматриваются вместе, так как соответствуют немостиковому атому кислорода при атоме бора в группе **ВО₃**. НМК, составляющие 14.2% всех атомов кислорода, обнаружены нами только в составе базовых структурных единиц **ВО₃**, а в составе тетраэдров **ВО₄** практически отсутствуют. Спектроскопические данные, приведенные в [3], также свидетельствуют, что при $T = 1273$ К, тетраэдры, содержащие НМК, практически отсутствуют. Поэтому угол В–О–В, на угловом распределении для **ОО₂** имеет только один пик при 58° (рис. 5*в*). Естественно предположить, что количество групп **ОВ** должно быть равно количеству групп **ОО₂**, но последних меньше (11.3%). Это объясняется тем, что к НМК в треугольниках могут приближаться другие базовые структуры, не связанные с ним через атомы бора, но создающие дополнительные связи О–О.

Группа **ОВ₂** охватывает 85.5% всех атомов кислорода. Она соответствует мостиковому кислороду (МК), связывающему атомы бора – центры двух базовых структурных единиц. Если оба В принадлежат планарным треугольникам **ВО₃**, то при наиболее вероятном угле В–О–В, равном 120° (рис. 5*б*), длина связи В–В должна составить 2.40 Å, в случае двух тетраэдров В–О₄ получаем длину связи В–В, равную 2.61 Å, а в смешанном случае величину около 2.50 Å. Эти величины отлично коррелируют с длинами в группах **ВВ_п**. В свою очередь, попавшая в статистику для **ОВ₂** длина 1.416 Å – это комбинация длин 1.386 (группы **ВО₃**) и 1.505 Å (группы **ВО₄**). Укажем также, что из-за несимметричного взаимодействия немостиковая связь О–В (1.317 Å) еще короче, чем средняя в треугольниках **ВО₃**.

Таким образом, связями бора с кислородом формируются базовые структурные единицы расплава: **ВО₃** и **ВО₄**, представляющие собой правильные треугольники и тетраэдры. Углы О–В–О сформированы лучами из центра треугольника или тетраэдра в вершины, а углы В–О–В находятся при мостиковом кислороде, связывающим два треугольника **ВО₃**, два тетраэдра **ВО₄**, либо тетраэдр с треугольником.

Группа **ОО₃** – малочисленна (2.6%). Она могла бы реализоваться как НМК в вершине тетраэдра **ВО₄**, но, как указано выше, такие случаи практически не встречаются. Как правило, группы **ОО₃** образуются немостиковыми кислородами, принадлежащими **ВО₃**, к которым приблизился на расстояние меньше 2.8 Å еще один кислород от соседней базовой единицы. Соответственно, на угловом распределении только 1 пик, соответствующий внутренним углам в треугольнике. К нему относятся примерно 15% углов, а остальные углы распределены в диапазоне 70° – 180° .

ОО₄. Таких групп среди **ОО_п** – максимальное количество. Группа **ОО₄** складывается вокруг мостикового атома кислорода, общего для двух треугольников **ВО₃**. Вокруг него связи О–В образуют 2 “внутренних” угла треугольников, близких к 60° и 4 “внешних” угла (между сторонами разных треугольников), формирующих на угловом распределении широкий пик около 120° (рис. 5*в*). Острому пику принадлежит 38.3% углов.

ОО₅ формируется вокруг атома кислорода, общего для двух разных базовых единиц – треугольника **ВО₃** и тетраэдра **ВО₄**. В этом случае имеется 4 “внутренних” угла $\sim 60^\circ$ плюс 6 “внешних” углов в диапазоне от 70° до 180° . Соответственно на угловом распределении 2 пика (острому пику принадлежит 42.42% углов).

Структур **ОО₅** и **ОО₄** наибольшее количество среди **ОО_п**.

ОО₆ соответствует атому кислорода, связывающему два тетраэдра **ВО₄**. Здесь присутствуют 6 “внутренних” углов $\sim 60^\circ$ и 9 “внешних” углов от 70° до 180° . Отсюда также два пика на угловом распределении: острому пику принадлежит 38.95% углов. Эта

группа встречается относительно редко (8% групп OO_n) из-за малого количества связанных тетраэдров.

Таким образом, для всех групп OO_n острый пик отражает внутренние углы базовых структурных единиц, остальное – углы между ребрами разных треугольников и тетраэдров, связанных мостиковым кислородом.

ВВ₂ – эта группа образуется, в основном, атомом бора в центре треугольника BO_3 , имеющего один НМК, в силу чего теряется связь с третьим атомом бора. Таких групп 20.75% среди всех $ВВ_n$. Острому пику на угловом распределении принадлежит незначительная доля углов (19.5%).

ВВ₃ – самая массовая группа среди $ВВ_n$ (56.7%). Формируется вокруг атома бора в центре треугольника BO_3 , связанного общими кислородами с 3 другими базовыми единицами: треугольниками BO_3 или тетраэдрами BO_4 . Острому пику на угловом распределении принадлежит 13.7% групп. На рис. 7а приведен пример группы $ВВ_3$ вокруг атома “В₁” (выделена красными линиями). Видно, что угол “В₄₈–В₁–В₁₂” близок к 60°, а углы “В₁₂–В₁–В₇₄” и “В₄₈–В₁–В₇₄” ~ 120°.

ВВ₄ – группа с атомом бора в центре тетраэдра, связанного с 4 другими базовыми единицами: треугольниками BO_3 или тетраэдрами BO_4 . Количество таких группировок (20.3%) практически совпадает с долей тетраэдров, что еще раз подтверждает отсутствие в тетраэдрах немостиковых кислородов. Острому пику на угловом распределении принадлежит 15.7% углов. На рис. 7в приведен пример группы $ВВ_4$ вокруг атома “В₃₇” (выделена красными линиями). Здесь углы “В₃–В₃₇–В₆₅” и “В₃₉–В₃₇–В₆₇” близки к 60°, а все прочие углы “В–В–В” при атоме “В₃₇” – тупые.

Для групп $ВВ_4$ был также рассчитан критерий “тетраэдричности”, но его значение оказалось много меньше единицы (рис. 6д), что не позволяет считать их правильными тетраэдрами, хотя распределение по сумме углов имеет небольшой пик вблизи 650°.

Острый пик вблизи 60° на угловых распределениях во всех группах $ВВ_n$ объясняется склонностью базовых структурных единиц BO_3 и BO_4 связываться в шестиатомные кольца. Если центральный в группе $ВВ_n$ атом бора окружен не связанными друг с другом треугольниками и тетраэдрами, как, например, на рис. 7г, то углы В–В–В случайны и, как правило, тупые. Если же эти группы формируют кольцо, то принадлежащие этому кольцу связи В–В образуют треугольник, близкий к правильному, как, например, на рис. 7а, 7в, что и приводит к углам близким к 60°.

В работе подробно проанализированы группы XY_n до $n = 6$ и этого достаточно для всех компонентов борокислородной сетки, но недостаточно для групп, содержащих Na.

Ионы натрия кластеризуются в сетке рядом с НМК и полиэдрами BO_4^- и образуют сложные группировки с большими координационными числами n (для бора от 5 до 13, а для кислорода от 4 до 8), как видно из рис. 3. В группах NaB_n и NaO_n предпочтительные углы в 40°–44° указывают на то, что атом натрия встраивается в борокислородную сетку с соблюдением некоторой упорядоченности относительно бора и кислорода. Из данных по ИК-спектроскопии [26] известно, что ионы натрия в стеклах занимают две позиции, одну первичную (близкую к кристаллографической) и вторичную, с наиболее вероятным координационным числом 5.5. В расплавах возможно увеличение числа позиций ионов натрия. Вокруг каждого Na имеются пары атомов кислорода или бора с характерными длинами связей, которые и образуют указанные выше предпочтительные острые углы, причем атомы кислорода ближе к натрию и поэтому угол O–Na–O менее острый, чем В–Na–В. Отметим, что группы ONa_n имеют небольшое число возможных вариантов (в основном $n = 1, 2, 3$), при этом максимум приходится на $n = 1$, что связано с тем, что оксид натрия отдает часть кислорода в борокислородную сетку, образуя тетраэдры.

В угловых распределениях BNa_n , ONa_n и NaNa_n никаких элементов упорядоченности не наблюдается (рис. 5ж–5и). По-видимому, все комплексы, не входящие в борокислородную сетку, являются неустойчивыми. Об этом свидетельствует большое количество возможных группировок и сильно размытые распределения длин связей и особенно углов между ними.

Базовые структурные единицы BO_3 и BO_4 склонны объединяться в надструктурные образования, например кольцевые структуры на основе B_3O_3 и B_4O_4 . Это иллюстрирует рис. 7.

В ячейке постоянно присутствуют шестиатомные кольца (их в среднем 11.2 шт., т.е. в них находится около 40% атомов бора) и 3–4 восьмиатомных кольца. Причем, однажды сформировавшееся кольцо, стремится сохранить в себе составляющие его атомы. Атомы шестичленных колец незначительно отклоняются от общей плоскости.

Разное соотношение единиц BO_3 и BO_4 в кольцевых группах формируют разные типы полиборатных групп на основе B_3O_3 [2]. В нашей модели обнаружены борокислородные, триборатные, ди-триборатные, ди-пентаборатные группы. Восьмиатомные кольцевые структуры, в отличие от шестиатомных, имеют сложные пространственные формы и не стремятся выстроиться в одной плоскости. Вероятно, в сложной борокислородной сетке можно обнаружить и более длинные замкнутые цепочки B_nO_n , но они не образуют единообразные фигуры и вряд ли могут считаться структурными единицами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое изучение локальных структурных комплексов в расплаве состава $30\text{Na}_2\text{O}-70\text{B}_2\text{O}_3$ при $T = 1273$ К. Для получения достаточно длинных траекторий движения атомов использовалась первопринципная молекулярная динамика, а геометрические характеристики ближайших окружений для каждого атома и их статистика по всем шагам моделирования рассчитывались с помощью оригинальной программы. В отличие от других работ, где, как правило, рассматривались интегральные характеристики и использовался метод классической молекулярной динамики, нами были рассмотрены все возможные ближайшие координации и для каждой вычислены средние длины связей, углы между ними и другие характеристики, которые представлены в таблицах.

Показано, что, введение оксида натрия в борный ангидрид модифицирует борокислородную сетку, в которую по-прежнему входят практически все атомы бора. Часть тригональных единиц BO_3 , составляющих сетку чистого расплава B_2O_3 , преобразуются в полиэдры BO_4 . Эти две группы являются основными стабильными группировками в жидкости, причем первые представляют собой планарные треугольники (80.20% атомов В), а вторые – правильные тетраэдры (19.06% атомов В) с атомами бора в центре. Это подтверждается полученными острыми пиками распределений для длин связей В–О, углов О–В–О, сумм этих углов (в треугольниках они близки к 360° , а в тетраэдрах – к 657°) и критерием “тетраэдричности”, очень близким к единице.

Их сочетания формируют более сложные надструктурные единицы на основе колец из 6 и 8 чередующихся между собой атомов бора и кислорода (борокислородные кольца, триборатные, ди-триборатные и более сложные кольцевые группы), в которые входит более половины атомов В.

Доля мостиковых атомов кислорода в системе составляет примерно 85.5%, а доля НМК около 14.2%, причем практически все немостиковые атомы кислорода входят в базовые единицы BO_2O^- .

Полученные нами геометрические параметры борокислородной сетки расплава хорошо коррелируют с литературными данными, но являются более детализированными

ми. Разработанная методика позволяет без использования каких-либо эмпирических данных получать труднодоступную экспериментально информацию о локальных структурах в щелочно-боратных системах. Кроме того, что такая информация имеет самостоятельную ценность, она позволит в дальнейшем интерпретировать концентрационные и температурные зависимости различных физико-химических свойств этих систем. Именно в этом направлении работа будет продолжена.

Расчеты были проведены на суперкомпьютере “Уран” ИММ УрО РАН.

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krogh-Moe J. // *Phys. Chem. Glasses* 1969. **6**. 2. P. 46–54.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90025-8)
2. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2003. **321**. P. 147–156.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00159-5)
3. Osipov A.A., Osipova L.M. // *GlassPhys. Chem.* 2009. **35**. P. 121–131.
<https://doi.org/10.1134/S1087659609020011>
4. Handa K., Kita Y., Kohara S. // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 1999. **60**. P. 1465–1471.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00143-2)
5. Fábrián M., Sváb E., Proffner T., Veress E. // *J. Non-Crystalline Solids* 2010. **356**. P. 441–446.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.013>
6. Guillaume F., Charpentier T., Seitsonen A.P., Takada A., Lazzeri M., Cormier L., Calas G., Mauri F. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**. 065504.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.065504>
7. Бубнова Р.С., Филатов С.К. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов*. Санкт-Петербург: Наука, 2008.
8. Kaiura G.H., Toguri J.M. The viscosity and structure of sodium borate melts // *Physics and chemistry of glasses* // *Phys and Chem Glasses*. 1976. **17**. № 3. P. 62–69.
9. Shartsis L., Capps W., and Spinner S. Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates // *J. Am. Cer. Soc.* 1953. **36**. № 2. P. 35–43.
10. Claes P., Coq J.L., Glibert J. // *Electrochimica Acta*. 1988. **33**. P. 347–352.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85027-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85027-8)
11. Melchakov S.Y., Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass. Phys. Chem.* 2022. **48**. № 3. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>
12. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Y., Samoilova M. A., Ryabov V. V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. № 5. P. 538–543.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>
13. Cristos-Platon E., Varsamis // *Phys. Rev B*. 2002. **65**. P. 104203–104217.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104203>
14. Ohkubo T., Takahiro O., Tsuchida E., Gobet M., Sarou-Kanian V., Bessada C., Yasuhiko I. // *J. Phys. Chem. B*. 2013. **117**. P. 5668–5674.
<https://doi.org/10.1021/jp312486m>
15. Yuryev A.A., Samoylova M.A. // *J. Structural Chemistry*. 2020. **61**. 5. P. 681–687.
<https://doi.org/10.1134/S0022476620050029>
16. Xu Q., Kawamura K., Yokokawa T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. **104**. P. 261–272.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90397-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90397-3)
17. Kita Y., Misawa M., Umesaki N., Kirihara T., Fukunaga T., Iida T. *ISIJ International*. 1993. **33**. № 1. P. 188–194.
<https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.188>
18. Umesaki N., Kita Y., Kirihara T., Iida T., Fukunaga T., Misawa M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. **177**. P. 200–207.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90531-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90531-2)
19. Pooja S., Pente A.A., Mandar D.S., Chowdhri I.A., Sharma K., Goswami M. Kalsanka T.S., Sadhana M. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. **123**. P. 6290–6302.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03026>
20. Kresse G., Furthmuller J. // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. 1996. **54**. P. 11169–11186.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. Цымбалист М.М., Юрьев А.А. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020618833 программа для ЭВМ “StatXYZ”.
22. Errington J.R., Debenedetti P.G. // *Nature*. 2001. **409**. P. 318–321.
<https://doi.org/10.1038/35053024>

23. Kumar P., Buldyrev S.V., Stanley H. E. PNAS. 2009. **106**. № 52. P. 22130–22134. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0911094106
24. Alderman O.L.G. // J. Phys. Chem. C. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10277>
25. Majerus O., Cormier L., Calas G., Beuneu B. // Phys. Rev. B. 2003. **67**. P. 024210–024217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024210>
26. Kamitsos E.I., Chyssikos G.D. Solid State Ionics 1998. **105**. P. 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00451-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00451-7)

USING AB INITIO DATA OF MOLECULAR DYNAMICS TO ANALYZE STRUCTURAL UNITS AND THEIR STABILITY IN BORON-OXYGEN NETWORK OF MELT $B_2O_3-Na_2O$

A. A. Yuryev¹, M. M. Tsymbalist¹, M. A. Samoylova¹, A. A. Khokhryakov¹

¹*Institute of metallurgy, Ural Branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

The aim of this work was to develop a computational-theoretical method for a detailed study of the geometry and statistical characteristics of local structural groups of complex liquids such as alkaline borate systems, tending to form a bulk boron-oxygen network. The technique was worked out a melt $30Na_2O-70B_2O_3$ as an example at $T = 1273$ K. Ab initio molecular dynamics was used, implemented in the VASP program code for a supercell consisting of 250 atoms. The ion coordinates obtained at each step were used to obtain statistically significant information about the detailed structure of the melt. Using the original program developed for this purpose, we determined the partial radial distribution functions of the of atoms and analyzed all the closest coordinations found in the model around each type of ions, also the types and number of stable groups, bond lengths and angles in them. In addition, the tetrahedrality criterion for units BO_4 and BB_4 were defined. Almost regular triangles (~80% of boron atoms) and tetrahedra (~19% of boron atoms) with a boron ion in the center and oxygen ions at the vertices proved to be the basic structural units. These simple structures form a boron-oxygen network connected by common (bridging) oxygen atoms. This network includes almost all boron atoms. Superstructural units, namely combinations of three or more basic structures have been found. For example, two triangles and one tetrahedron are forming rings of six alternating boron and oxygen atoms. Besides, the existence of rings that are formed from four basic structural units were discovered, but they in contrast to six-atom rings, are not planar formations. The proposed technique allows to obtain almost any details on the structural features of systems of this type, in particular, to answer the important question about the number of bridging and non-bridging oxygen atoms. It turned out that there are approximately 86% of bridging oxygens in studied system. The approach used considers correctly covalent and ionic bonds in liquid systems based on network-forming oxides and modifier-oxides. That will make possible to study the change in local structural characteristics and its dependence on concentration and temperature explaining the behavior of various physico-chemical properties.

Keywords: alkali-borate melt, ab initio molecular dynamics, short-range order structure, three- and four-coordinated boron atoms, superstructural units, bridging and non-bridging oxygen atoms

REFERENCES

1. Krogh-Moe J. // Phys. Chem. Glasses 1969. **6**. 2. P. 46–54. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(69\)90025-8](https://doi.org/10.1016/0022-3093(69)90025-8)
2. Yano T., Kunimine N., Shibata S., Yamane M. // J. Non-Crystalline Solids. 2003. **321**. P. 147–156. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00159-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00159-5)
3. Osipov A.A., Osipova L.M. // GlassPhys. Chem. 2009. **35**. P. 121–131. <https://doi.org/10.1134/S1087659609020011>
4. Handa K., Kita Y., Kohara S. // J. Physics and Chemistry of Solids. 1999. **60**. P. 1465–1471. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00143-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00143-2)

5. Fábrián M., Sváb E., Proffen T., Veress E. // *J. Non-Crystalline Solids* 2010. **356**. P. 441–446. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.12.013>
6. Guillaume F., Charpentier T., Seitsonen A. P., Takada A., Lazzeri M., Cormier L., Calas G., Mauri F. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. **101**. 065504. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.101.065504>
7. Bubnova R.S., Filatov S. K. Vysokotemperaturnaya kristallohimiya boratov i borosilikatov. [High-temperature Crystal Chemistry of Borates and borosilicates]. Saint-Petersburg: Nauka, 2008. [In Russian].
8. Kaiura G.H., Toguri J.M. The viscosity and structure of sodium borate melts // *Physics and chemistry of glasses // Phys and Chem Glasses*. 1976. **17**. № 3. P. 62–69.
9. Shartsis L., Capps W., Spinner S. Viscosity and electrical resistivity of molten alkali borates // *J. Am. Cer. Soc.* 1953. **36**. № 2. P. 35–43.
10. Claes P., Coq J.L., Glibert J. // *Electrochimica Acta*. 1988. **33**. P. 347–352. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85027-8](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85027-8)
11. Melchakov S.Y., Khokhryakov A.A., SamoiloVA M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass. Phys. Chem.* 2022. **48**. № 3. P. 174–179. <https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>
12. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Y., SamoiloVA M.A., Ryabov V.V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. № 5. P. 538–543. <https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>
13. Cristos-Platon E., Varsamis // *Phys. Rev B*. 2002. **65**. P. 104203–104217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.104203>
14. Ohkubo T., Takahiro O., Tsuchida E., Gobet M., Sarou-Kanian V., Bessada C., Yasuhiko I. // *J. Phys. Chem. B*. 2013. **117**. P. 5668–5674. <https://doi.org/10.1021/jp312486m>
15. Yuryev A.A., SamoyloVA M.A. // *J. Structural Chemistry*. 2020. **61**. 5. P. 681–687. <https://doi.org/10.1134/S0022476620050029>
16. Xu Q., Kawamura K., Yokokawa T. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1988. **104**. P. 261–272. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(88\)90397-3](https://doi.org/10.1016/0022-3093(88)90397-3)
17. Kita Y., Misawa M., Umesaki N., Kirihara T., Fukunaga T., Iida T. *ISIJ International*. 1993. **33**. № 1. P. 188–194. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.33.188>
18. Umesaki N., Kita Y., Kirihara T., Iida T., Fukunaga T., Misawa M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 1994. **177**. P. 200–207. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)90531-2](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)90531-2)
19. Pooja S., Pente A.A., Mandar D.S., Chowdhri I.A., Sharma K., Goswami M., Kalsanka T.S., Sadhana M. // *J. Phys. Chem. B*. 2019. **123**. P. 6290–6302. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03026>
20. Kresse G., Furthmuller J. // *Phys. Rev. B. American Physical Society*. 1996. **54**. P. 11169–11186. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>
21. Tsybalist M.M., Yuryev A.A. Svidetel'stvo o gosudarstvennoj registracii programmy dlya EVM № 2020618 833 programma dlya EVM "StatXYZ". [Certificate of state registration of the computer program No. 2020618833 computer program "StatXYZ"]. [In Russian].
22. Errington J.R., Debenedetti P.G. // *Nature*. 2001. **409**. P. 318–321. <https://doi.org/10.1038/35053024>
23. Kumar P., Buldyrev S.V., Stanley H.E. *PNAS*. 2009. **106**. № 52. P. 22130–22134. www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.0911094106
24. Alderman O.L.G. // *J. Phys. Chem. C*. 2015. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10277>
25. Majérus O., Cormier L., Calas G., Beuneu B. // *Phys. Rev. B*. 2003. **67**. P. 024210–024217. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.67.024210>
26. Kamitsos E.I., Chyssikos G.D. *Solid State Ionics* 1998. **105**. P. 75–85. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(97\)00451-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(97)00451-7)

УДК 620.143

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПАССИВИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КАНДИДАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЖСР ПОСРЕДСТВОМ ДОБАВЛЕНИЯ O^{2-} В СОЛЕВУЮ ФАЗУ ГАЛОГЕНИДНОГО РАСПЛАВА

© 2023 г. Э. А. Карфидов^а, Ю. П. Зайков^а, Е. В. Никитина^{а, *}, К. Е. Селиверстов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.03.2022 г.

После доработки 04.04.2022 г.

Принята к публикации 11.04.2022 г.

Были проведены эксперименты по определению скорости коррозии нержавеющей стали AISI 316 во фторидных расплавах с различной концентрацией O^{2-} (путем добавления в расплав оксида лития в диапазоне концентраций от 0 до 5 мас. %). В результате серии экспериментов установлено, что происходит снижение скорости коррозии на порядок при концентрации анионов кислорода в расплаве от 0.2 до 0.4 мас. %, что может свидетельствовать об обнаружении явления высокотемпературной пассивации материала за счет модифицирования состава фторидного расплава и снижения его коррозионной активности. Кроме того, типичный для нержавеющей сталей тип межкристаллитной и питтинговой коррозии во фторидных расплавах, наиболее опасной с точки зрения конструкционного реакторного материала, при добавлении оксида лития изменяется на сплошной за счет “залечивания” отдельных коррозионных очагов избыточными кислородсодержащими соединениями. Установлено образование защитного слоя шпинельного типа толщиной 1 мкм.

Ключевые слова: коррозия, кандидатные материалы для ЖСР, расплав галогенидов щелочных металлов, высокотемпературное пассивирование, оксиды шпинельного типа

DOI: 10.31857/S0235010622040065, **EDN:** DHSZUO

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные фторидные соли обладают свойствами, которые позволяют их использовать в качестве солевых растворителей в жидкосолевом реакторе-сжигателе (ЖСР-С) [1–5].

Несмотря на то, что фториды щелочных металлов являются одними из самых агрессивных солей с точки зрения деградации конструкционного материала, применяемого в реакторостроении, именно эти солевые расплавы обладают огромными преимуществами из-за высокой теплопроводности, низкой вязкости, высоких температур кипения, наибольшей теплоемкости на единицу объема и нечувствительности к излучению.

Большие преимущества конструкции реакторных систем IV поколения с расплавленными солями заключаются в эффективном использовании топлива, минимальном количестве радиоактивных отходов и экономичном использовании при безопасной и экологически чистой эксплуатации [6–8]. Расплавленные соли можно использовать в качестве теплоносителя реактора или передаточной среды в высокотемпературных технологических тепловых контурах (от ядерных реакторов до производства водорода), однако серьезнейшей проблемой является коррозия металлических материалов [9–11].

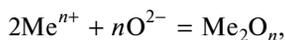
Попытки снизить скорость коррозии в расплавленных солевых системах сталкиваются с серьезными, подчас непреодолимыми ограничениями. В большинстве высокотемпературных технологий, где используются расплавленные соли вообще, традиционно используются сплавы, содержащие высокие концентрации хрома, кремния или алюминия, поскольку эти элементы легко образуют пассивные оксидные пленки, которые по всей вероятности замедляют перенос частиц между металлом и окружающей средой, препятствуя дальнейшей коррозии [12, 13]. Однако в расплавленных галогенидных солях эти оксиды либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. Следовательно, разрушение в значительной степени зависит от межфазных реакций между расплавленной солью и поверхностью чистого металла. Другими словами, механизм коррозии в расплавленных солях намного сложнее, чем в водных средах; образование пассивирующего оксидного слоя на коррозионнотстойких сплавах становится термодинамически невозможным, в связи с чем, использование многих коррозионнотстойких сплавов ограничено [14, 15].

Вопреки имеющемуся устоявшемуся мнению о нестойкости оксидного слоя в расплаве галогенидов [16], в частности фторидов, опубликован ряд работ [17–19], в которых есть сведения о значительном повышении стойкости конструкционного материала за счет образования на поверхности оксидного слоя шпинельного типа, тормозящего протекание коррозионного процесса.

Ранее защитное покрытие было нанесено в карбонатном расплаве на подложки из нержавеющей стали [20], наиболее оптимальный состав реакционной среды для создания оксидного покрытия нестехиометрического состава, хорошо сцепленного с основой –эвтектический расплав $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$. Подобные покрытия были получены посредством 4-х часовой выдержки образцов при температуре 550°C.

Однако такие покрытия могли бы быть использованы как защитные во фторидных расплавах с составами, подходящими для ЖСР, только при условии их изотермического переноса из одного расплава в другой, что не является технологичным. Основываясь на исследованных процессах взаимодействия кандидатных материалов с кислородсодержащими соединениями в расплавленных солях, нами была исследована возможность образования пассивирующего слоя на поверхности кандидатных материалов для ЖСР непосредственно во время коррозионной выдержки в расплаве FLiNaK посредством задания определенной концентрации от 0.05 до 0.8 мас. % ионов O^{2-} (в виде Li_2O). Данные эксперименты по формированию оксидного покрытия на стали AISI 316 непосредственно во фторидном расплаве показали, что при концентрации от 0.2 до 0.4 мас. % O^{2-} образцы обладают феноменальной коррозионной стойкостью. Таким образом, возможен процесс образования в расплаве фторидов щелочных металлов защитного оксидного слоя, являющегося результатом взаимодействия продуктов коррозии электроотрицательных компонентов стали и анионов кислорода.

Таким образом, реакция, происходящая в системе “расплав, содержащий оксид лития–кандидатный материал” упрощенно может быть представлена как:



где Me – электроотрицательный компонент кандидатного материала (Fe, Cr, Ti).

На основании полученных электрохимических и коррозионных данных были проведены эксперименты на нержавеющей стали AISI 316 с различной концентрацией O^{2-} во фторидном расплаве с определением возможности образования защитного шпинельного типа уже при бестоковой (коррозионной) выдержке.

Таблица 1. Элементный состав исходного FLiNaK и Li₂O

Элемент	Исходный компонент, мас. %	
	FLiNaK	Li ₂ O
Ti	0.0027	0.0007
Cr	0.0010	0.0011
Fe	0.0032	0.0120
Ni	0.0042	0.0014
Mn	0.0003	<0.0001
Ca	0.0040	0.0130
Co	0.0002	<0.0001
Cu	0.0018	0.0004
V	<0.0001	<0.0001
Zr	<0.0001	<0.0001
Mg	0.0083	0.0047

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены в расплаве FLiNaK с добавкой высокочистого оксида лития с концентрацией до 0.8 мас. % по аниону O²⁻. Исследования проводились в перчаточном боксе, в котором непрерывно поддерживалась инертная атмосфера аргона. В качестве исследуемого материала служила сталь AISI 316. Эксперименты проводились в параллели по 3 образца при температуре 550°C и времени выдержки 24 ч.

Эвтектический расплав LiF–NaF–KF (46.5–11.5–42 мол. %) был приготовлен из индивидуальных солей NaF, LiF и KF·HF марок “х. ч.”, подробная методика представлена в работе [21].

Оксид лития синтезировали термическим разложением безводного гидроксида лития под вакуумом. Моногидрат гидроксида лития марки “х. ч.” (ТУ 6-09-3763-85) обезвоживали под вакуумом при температуре 300°C. Безводный LiOH помещали в тигель из оксида магния, тигель устанавливали в герметичную кварцевую пробирку и проводили разложение при температуре 450°C под вакуумом до прекращения выделения воды. После прекращения выделения воды температуру увеличивали до 800°C и обрабатывали синтезированный Li₂O водородом для разложения карбоната лития. Синтезированный оксид лития представлял из себя белый порошок с массовой долей оксида лития 99.0% и содержанием Li₂CO₃ не более 0.5 мас. %.

Образцы солевых плавов, отобранных в процессе эксперимента, а также исходную солевую композицию FLiNaK и синтезированный Li₂O анализировали на содержание примесей с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Результаты анализа исходного FLiNaK и Li₂O приведены в табл. 1.

В качестве исследуемых образцов использовалась сталь AISI 316 (70Fe–18Cr–10Ni мас. %). Перед испытанием образцы шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости, обезжировали и сушили. После чего производили замеры габаритных размеров и массы на аналитических весах с точностью до 5-го знака после запятой, для составления материального баланса.

Для фиксирования количества анионов кислорода в расплаве FLiNaK осуществлялась электрохимическая диагностика расплава с помощью метода вольтамперной развертки в анодную область. В качестве измерительного устройства использовали потенциостат AutoLAB PGSTAT 302 N. Рабочий электрод – золотая проволока. В каче-

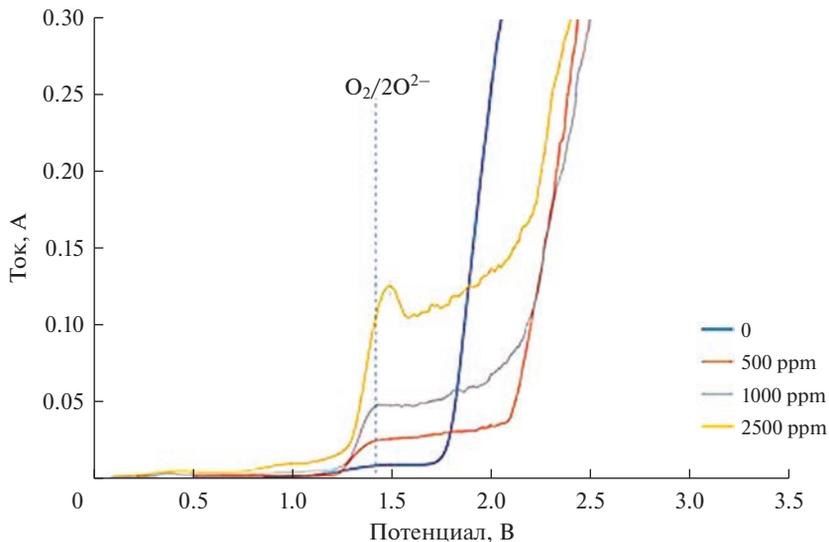


Рис. 1. Вольтамперная характеристика золотого анода при различном содержании кислорода в расплаве.

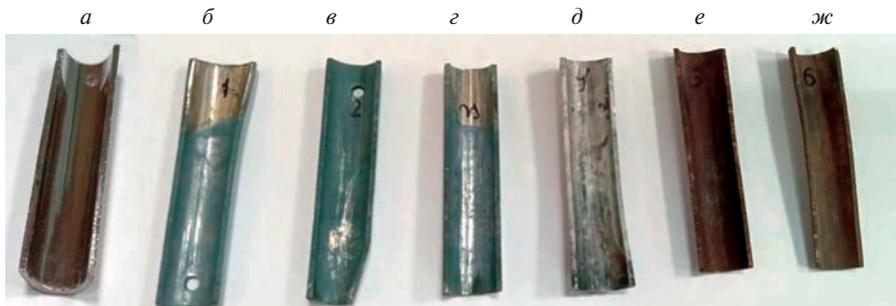


Рис. 2. Внешний вид исследуемых образцов. а – Исходный образец. Образцы, выдержанные в расплаве FLiNaK при концентрации O^{2-} , ppm: б – 500, в – 1000, г – 1500, д – 2500, е – 4500, ж – 8000.

стве электродов сравнения и вспомогательного были использованы молибденовые стержни. Скорость развертки 0.5 В/с. Полученные вольтамперные зависимости представлены на рис. 1.

По полученным вольтамперным зависимостям наблюдается четкая закономерность возрастания силы тока с увеличением концентрации оксида лития в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен внешний вид исследуемых образцов, а на рис. 3 – внешний вид отвердевшего расплава.

Скорость коррозии, полученная по данным гравиметрического и элементного анализа представлена в табл. 2.

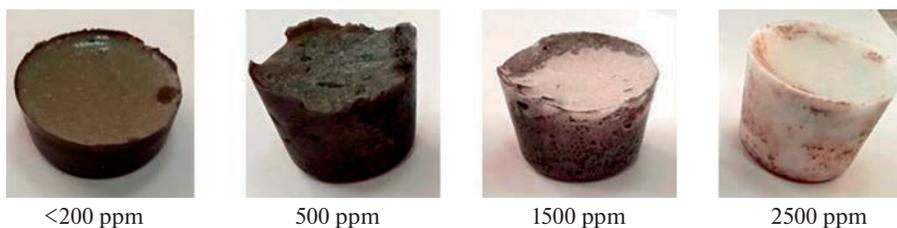


Рис. 3. Внешний вид расплава после коррозионных испытаний.

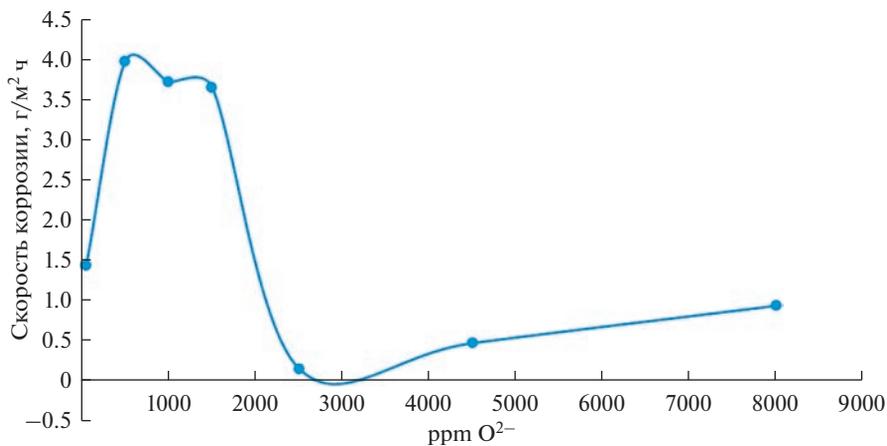


Рис. 4. Скорость коррозии стали AISI 316 в зависимости от концентрации оксида лития в расплаве по данным гравиметрического анализа.

На рис. 4 представлена скорость коррозии в зависимости от концентрации добавки оксида лития в расплаве FLiNaK, а также количество растворившегося компонента стали.

На рис. 5 представлена селективность перехода компонентов стали в расплав в зависимости от концентрации добавки оксида лития, полученные с помощью элементного анализа отвердевшего расплава после эксперимента.

Таблица 2. Скорость коррозии образцов стали AISI 316, выдержанной в расплаве FLiNaK при различной концентрации Li₂O

Концентрация O ²⁻		Скорость коррозии, г/м ² ·ч	
ppm	мас. %	по данным гравиметрического анализа	по данным элементного анализа
<200	<0.020	1.448	1.766
500	0.050	3.975	3.936
1000	0.100	3.717	3.516
1500	0.150	3.650	3.404
2500	0.250	0.162	0.541
4500	0.450	0.479	1.589
8000	0.800	0.943	1.705

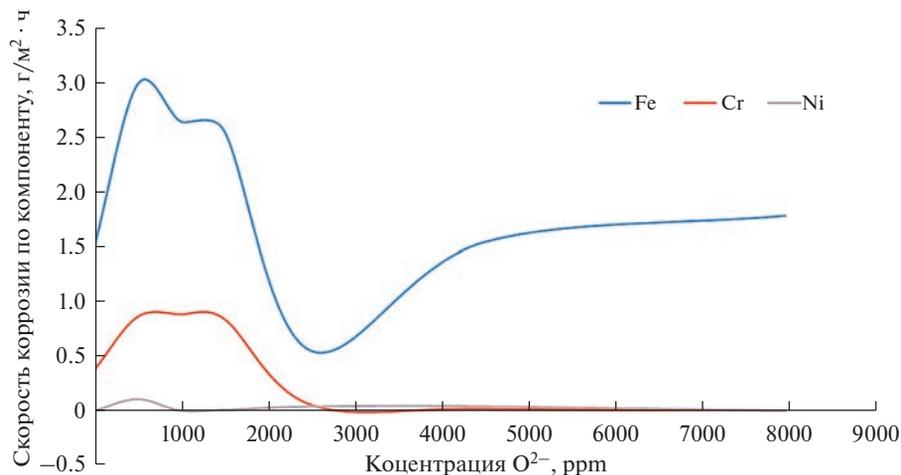


Рис. 5. Селективность перехода компонентов стали в расплав в зависимости от концентрации оксида лития в FLiNaK по данным элементного анализа.

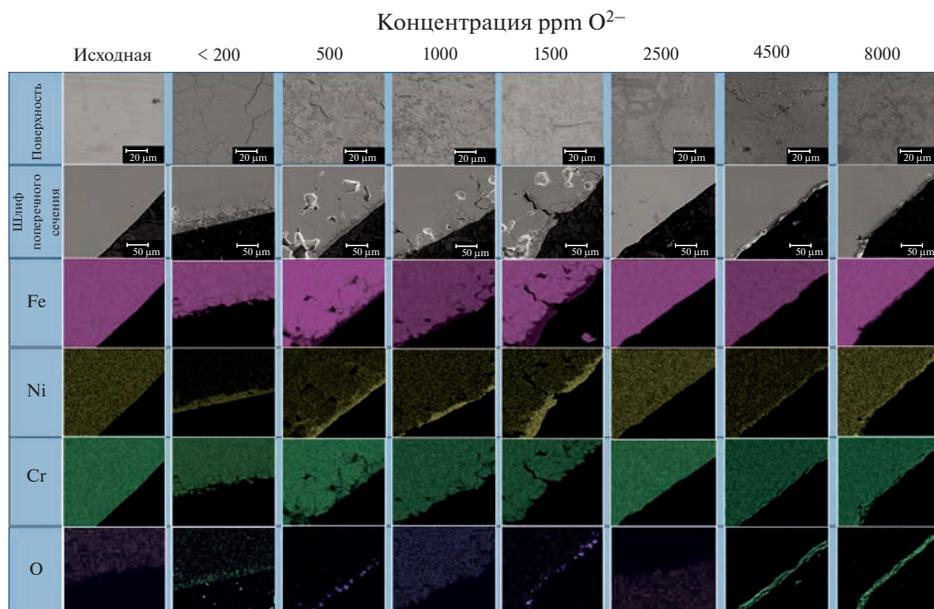


Рис. 6. Элементное картирование шлифа поперечного сечения исследуемых образцов стали AISI 316, выдержанных в расплаве FLiNaK, при различной концентрации Li_2O .

Наиболее значимые данные по изменению морфологии поверхности были получены с помощью МРСА шлифов поперечного сечения. Это связано с тем, что традиционно принято считать, что для нержавеющей стали аустенитного типа в галогенидных расплавах межкристаллитный тип коррозии является основным.

На рис. 6 представлено элементное картирование шлифа поперечного сечения исследуемых образцов стали AISI 316, выдержанных в расплаве FLiNaK, содержащем различные концентрации Li_2O .

По данным элементного (рис. 5) и МРСА (рис. 6) анализа можно отметить, что при концентрации выше 2500 ppm по O^{2-} наблюдается значительное снижение выхода хрома в расплав за счет того, что данный компонент стали задерживается в оксидном поверхностном слое. Кроме того, по данным микрорентгеноспектрального анализа, при концентрации свыше 2500 ppm O^{2-} наблюдается изменение характера коррозии с типичной для галогенидных сред межкристаллитной коррозии, на сплошную.

ВЫВОДЫ

Были проведены эксперименты по определению скорости коррозии нержавеющей стали AISI 316 в расплаве фторидов лития, натрия, калия с различной концентрацией O^{2-} (путем добавления в расплав оксида лития в диапазоне концентраций от 0 до 5 мас. %). На основании полученных электрохимических и коррозионных данных установлено образование защитного слоя шпинельного типа толщиной 1 мкм.

При увеличении концентрации анионов кислорода в расплаве от 0.2 до 0.4 мас. % происходит снижение скорости коррозии стали на порядок, что может свидетельствовать об обнаружении явления высокотемпературной пассивации материала за счет модифицирования состава фторидного расплава и снижения его коррозионной активности.

Типичный для нержавеющей сталей характер межкристаллитной и питтинговой коррозии во фторидных расплавах, наиболее опасной с точки зрения конструкционного реакторного материала, при добавлении оксида лития изменяется на сплошной за счет “залечивания” отдельных коррозионных очагов избыточными кислородсодержащими соединениями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // *Расплавы*. 2000. № 2. С. 59–65.
2. LeBlanc D. // *Nucl. Eng. Des.* 2010. **240**. P. 1644–1656.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. P. 30–37.
4. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. *PAM Review*. 2019.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. P. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O., Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // *Prog. Nucl. Energy*. 2014. **77**. P. 308–319.
7. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Ядерные реакторы. Ч. 3. Материалы для ядерных реакторов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
9. Менли В., Кубс Д., де Ван Д, Дуглас Д., Инуи Х., Пэтриарка П., Роч Т., Скотт Д. Металлургические проблемы, связанные с использованием расплавленных систем фторидов // *Ядерное горючее и реакторные материалы*. 1959. С. 36–52.
10. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.
11. Игнатьев В.В., Крюков О.В., Хаперская А.В. и др. Жидкосолевого реактор для замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // *Атомная энергия*. 2018. **125**. № 5. С. 251–255.
12. Young D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Science, 2016.
13. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Material Science*. 2018. **97**. P. 448–487.
14. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 4891–4900.

15. DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
16. Janz G.J. // Molten Salts Handbook. 1967. P. 383–387.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
17. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chem. 2009. **130**. P. 67–73.
18. Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // J. Nucl. Eng. Radiat. Sci. 2015. **1**. № 4. P. 041010.
<https://doi.org/10.1115/1.4030963>
19. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // J. Nucl. Mater. 2015. **46**. P. 143–150.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.004>
20. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // Corrosion Sci. 2016. **109**. P. 62–67.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.029>
21. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
22. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // Met. Sci. Heat Treat. 1985. **27**. № 3–4. P. 184–188.
23. Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // J. Nucl. Mater. 2013. **441**. P. 583–591.
24. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // Mater. Today. 2010. **13**. № 12. P. 34–41.
25. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // J. Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523–535.

HIGH-TEMPERATURE PASSIVATION OF THE SURFACE OF CANDIDATE MATERIALS FOR LSR BY ADDING O²⁻ TO THE SALT PHASE OF THE HALIDE MELT

E. A. Karfidov¹, Yu. P. Zaikov¹, E. V. Nikitina¹, K. E. Seliverstov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

Experiments were carried out to determine the corrosion rate of stainless steel AISI 316 in a fluoride melt with different concentrations of O²⁻ (by adding lithium oxide to the melt in the concentration range from 0 to 5 wt %). The corrosion rate decreases by an order of magnitude at an oxygen anion concentration in the melt from 0.2 to 0.4 wt %, which may indicate the detection of the phenomenon of high-temperature passivation of the material due to the modification of the composition of the fluoride melt and a decrease in its corrosion activity. In addition, the type of intergranular and pitting corrosion typical of stainless steels in fluoride melts, which is the most dangerous from the point of view of the structural reactor material, changes to continuous when lithium oxide is added due to the “healing” of individual corrosion centers with excess oxygen-containing compounds. The formation of a protective layer of the spinel type with a thickness of 1 μm was established.

Keywords: corrosion, candidate materials for LSR, alkali metal halide melt, high-temperature passivation, spinel-type oxides

REFERENCES

1. Komarov V.Ye, Smolenskiy V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavlennykh soley v radiokhimicheskikh tekhnologiyakh [Prospects for the use of molten salts in radiochemical technologies] // Rasplavy. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
2. LeBlanc D. // Nucl. Eng. Des. 2010. **240**. P. 1644–1656.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
3. Khokhlov V., Ignatov V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. **130**. P. 30–37.
4. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. PAM Review. 2019.

5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. P. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O., Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // *Prog. Nucl. Energy*. 2014. **77**. P. 308–319.
7. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR), 2006.
8. *Yadernyye reaktory. Ch. 3. Materialy dlya yadernykh reaktorov [Materials for nuclear reactors]*. M.: Izd-vo inostrannoy literatury, 1956. [In Russian].
9. Menli V., Kubs D., de Van D., Duglas D., Inui K.H., Petriarka P., Roch T., Skott D. Metallurgicheskiye problemy, svyazannyye s ispol'zovaniyem rasplavlennykh sistem ftoridov [Metallurgical problems associated with the use of molten fluoride systems] // *Yadernoye goryucheye i reaktornyye materialy*. 1959. P. 36–52. [In Russian].
10. Manly W.D., Adamson G.M., Coobs J.H., DeVan J.H., Douglas D.A., Hoffman E.E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.
11. Ignat'yev V.V., Kryukov O.V., Khaperskaya A.V. i dr. Zhidkosolevoy reaktor dlya zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid-salt reactor for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // *Atomnaya energiya*. 2018. **125**. № 5. P. 251–255. [In Russian].
12. Young D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Science, 2016.
13. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Material Science*. 2018. **97**. P. 448–487.
14. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // *Int. J. Electrochem. Sci*. 2018. **13**. P. 4891–4900.
15. DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
16. Janz G.J. // *Molten Salts Handbook*. 1967. P. 383–387.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
17. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // *J. Fluorine Chem*. 2009. **130**. P. 67–73.
18. Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // *J. Nucl. Eng. Radiat. Sci*. 2015. **1**. № 4. P. 041010.
<https://doi.org/10.1115/1.4030963>
19. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // *J. Nucl. Mater*. 2015. **46**. P. 143–150.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.004>
20. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // *Corrosion Sci*. 2016. **109**. P. 62–67.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.029>
21. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
22. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // *Met. Sci. Heat Treat*. 1985. **27**. № 3–4. P. 184–188.
23. Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // *J. Nucl. Mater*. 2013. **441**. P. 583–591.
24. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // *Mater. Today*. 2010. **13**. № 12. P. 34–41.
25. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *J. Nuclear Materials*. 2018. **511**. P. 523–535.

УДК 546.3-19+521.357.1

О МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ СОВМЕСТНОМ КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ

© 2023 г. В. Е. Кротов^а, *, Ю. П. Зайков^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: vekro@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 11.09.2022 г.

После доработки 02.10.2022 г.

Принята к публикации 11.10.2022 г.

В настоящее время известны два механизма электролитического синтеза интерметаллидов (ИМ) при одновременном восстановлении (*co-reduction*) их ионов на катоде в солевых расплавах. И оба они являются ошибочными. Один из них противоречит экспериментальным данным и нарушает законы термодинамики. Другой не представляет собой процесс совместного восстановления, так как на катоде должны одновременно восстанавливаться ионы обоих металлов, а не одного из них. Работа не содержит новых экспериментальных данных, она носит чисто теоретический характер. Предложен и термодинамически обоснован механизм *co-reduction* процесса. Впервые показано, что первые кристаллы ИМ возникают не на поверхности электроположительного металла, а они кристаллизуются на поверхности бинарного гомогенного твердого раствора, состоящего из компонентов ИМ, который образуется в начальный момент электролиза. Показано и термодинамически подтверждено, что ионы электроотрицательного металла восстанавливаются с деполяризацией. Впервые приведены электрохимические уравнения кристаллизации фазы постоянного состава при длительном электролизе, а также электрохимические уравнения кристаллизации других фаз интерметаллидов на поверхности предыдущих. Впервые объяснено наличие нескольких фаз ИМ в катодном осадке, полученном при длительном электролизе в гальваностатических условиях. Рассмотрен механизм электрокристаллизации ИМ для случаев гальваностатического и потенциостатического режимов электролиза, а также для циклической и прямоугольной вольтамперометрии. Он применим также к *co-reduction* процессу кристаллизации соединений металлов с неметаллами.

Ключевые слова: интерметаллиды, механизм образования, электролиз, совместное восстановление ионов, расплавленная соль, электрохимические реакции

DOI: 10.31857/S023501062301005X, EDN: HIPZOH

ВВЕДЕНИЕ

Опубликовано много работ по электролитическому получению катодных осадков интерметаллидов (ИМ) при одновременном восстановлении их ионов (*co-reduction*) в расплавленных солевых средах. Температура образования ИМ находится в пределах 500–900°C, что значительно ниже температур плавления их компонентов. Существенным отличием синтеза ИМ является отсутствие диффузионных затруднений в твердой фазе, так как они кристаллизуются в поверхностном слое растущего катодного осадка. Процесс контролируется диффузией ионов ИМ в расплавленной солевой фазе.

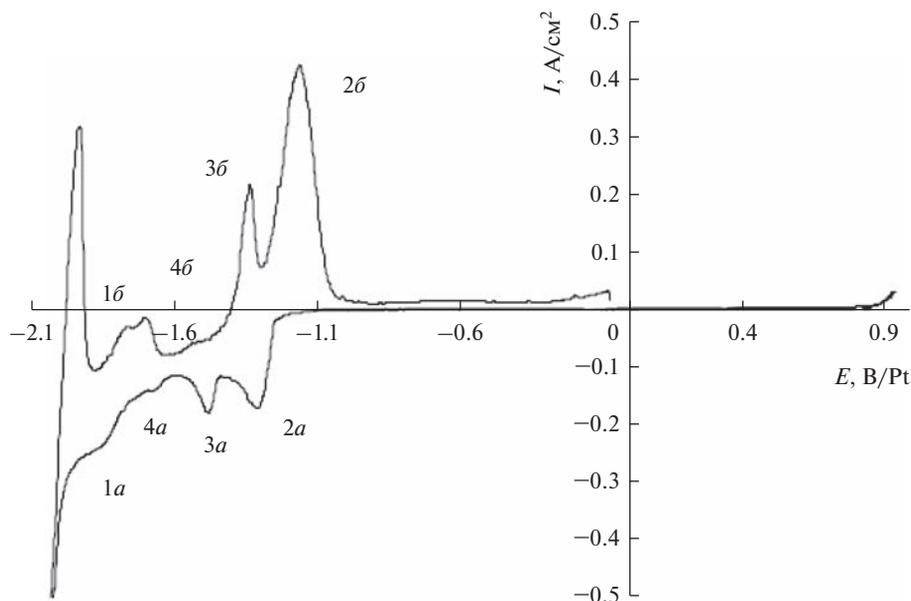


Рис. 1. Вольтамперная кривая для расплава $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{NdF}_3$ из статьи М. Гибиларо [7].

В обзорах [1, 2] рассмотрено образование ИМ в расплавленных солях *co-reduction* методом в системах $\text{Ag}-\text{Mo}$, $\text{Ag}-\text{W}$, $\text{Co}-\text{Mo}$, $\text{Co}-\text{W}$, $\text{Cu}-\text{Mo}$, $\text{Cu}-\text{W}$, $\text{Ni}-\text{Mo}$, $\text{Ni}-\text{W}$ и $\text{Mo}-\text{W}$. Имеются данные об электрокристаллизации ИМ в системах $\text{Al}-\text{Ce}$ [3, 4], $\text{Al}-\text{Dy}$ [5], $\text{Al}-\text{La}$ [6], $\text{Al}-\text{Nd}$ [7], $\text{Al}-\text{Sc}$ [8, 9], $\text{Al}-\text{Sm}$ [3, 10, 11], $\text{Al}-\text{Zr}$ [12], $\text{Ce}-\text{Bi}$ [13], $\text{Ce}-\text{Zn}$ [14], $\text{Co}-\text{Ho}$ [15], $\text{Co}-\text{Ni}$ [15], $\text{Co}-\text{Sm}$ [16, 17], $\text{Cu}-\text{Sm}$ [18], $\text{Fe}-\text{Ho}$ [15], $\text{Ho}-\text{Zn}$ [19], $\text{Mg}-\text{Pr}$ [20], $\text{Pr}-\text{Zn}$ [21], $\text{Sm}-\text{Zn}$ [22], $\text{Ti}-\text{Zr}$ [23], $\text{Zn}-\text{Tm}$ [24].

Известны всего два механизма образования ИМ в результате *co-reduction* их ионов на катоде в солевых расплавах. Однако оба они являются ошибочными. Один из них впервые предложен М. Макута с сотр. в конце XX в. [25, 26]. Он получил поддержку других исследователей [27–34]. Все они [25–34] использовали механизм для объяснения процесса электрокристаллизации соединений металлов с неметаллами на катоде в расплавленных солях. Этот механизм стали приводить и в публикациях по формированию ИМ [3, 6, 7, 17, 22, 35]. Он иллюстрируется уравнениями (1)–(3), которые приведены в публикации [9]:



где R и N – электроотрицательный и электроположительный металлы соответственно.

Авторы [3, 5–7, 17, 22, 35] считают, что сначала на катоде появляются индивидуальные металлы по уравнениям (1) и (2), которые взаимодействуют между собой с образованием ИМ согласно уравнению (3). Однако экспериментально установлено, что ИМ образуются до начала электрокристаллизации индивидуальной фазы электроотрицательного металла R. Это можно увидеть, например, на рис. 1, где представлена вольтамперная кривая для расплава $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{NdF}_3$ из [7].

Циклическая вольтамперограмма системы $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{AlF}_3-\text{NdF}_3$ (соответственно $1.8 \cdot 10^{-4}$ и $2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) при 100 мВс^{-1} и $T = 800^\circ\text{C}$. Рабочий электрод – вольфрам, противоэлектрод – стеклоуглерод, электрод сравнения – платина.

На рис. 1 наблюдаются четыре пика восстановления (обозначены буквой “а”) и соответствующие им четыре пика последующего окисления (обозначены буквой “б”). Пики 2а и 1а при потенциалах -1.33 и -1.88 В авторы отнесли к восстановлению ионов Al(III) и Nd(III) до индивидуальных металлов Al и Nd . Два других пика 3а и 4а при -1.49 и -1.69 В связаны с образованием соединений Al_3Nd и AlNd_2 соответственно в результате *co-reduction* процесса.

Кроме того, что механизм, представленный уравнениями (1)–(3), противоречит многочисленным экспериментальным данным, он нарушает также закон термодинамики. Согласно ему, индивидуальная фаза электроотрицательного металла может появиться на катоде только после электрокристаллизации всех его ИМ. Так, равновесные потенциалы, например, металла Y в системе Y^{m+}/Y и в интерметаллиде $Y^{m+}/Y(\text{ИМ})$ можно выразить уравнениями (4) и (5) соответственно

$$E_{Y^{m+}/Y} = E_{Y^{m+}/Y}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{Y^{m+}}}{a_Y = 1}, \quad (4)$$

$$E_{Y^{m+}/Y(\text{ИМ})} = E_{Y^{m+}/Y}^0 + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{Y^{m+}}}{a_{Y(\text{ИМ})}}. \quad (5)$$

Поскольку активная концентрация металла Y в ИМ меньше единицы, то $E(Y^{m+}/Y) < E(Y^{m+}/Y(\text{ИМ}))$. Поэтому кристаллизация его интерметаллических соединений должна происходить до начала появления на катоде индивидуальной фазы электроотрицательного металла Y . Кроме того, некоторые электроотрицательные металлы, являющиеся компонентами ИМ, например, Sm , не могут быть получены на катоде в расплавленных солевых средах из-за более раннего разложения соли-растворителя [36–41]. Однако, известны интерметаллиды самария с Al , Co , Cu , Zn , которые образуются на катоде в результате *co-reduction* процесса [3, 10, 11, 16, 17, 22]. Следовательно, на электроде не может протекать реакция (1), и соответственно исключается реакция (3). Тем не менее, авторы [3, 5–7, 17, 22, 35] суммировали три уравнения, и получили в результате уравнение (6):



По их мнению, оно иллюстрирует механизм синтеза ИМ при совместном восстановлении ионов на катоде в расплавленных солях. Однако, уравнение (6) не может представлять механизм процесса, так как оно формируется с учетом недействительных уравнений (1) и (3). Несмотря на это, уравнение (6) использовали для объяснения образования нескольких фаз ИМ на катоде в системах $\text{Al}-\text{Ce}$ и $\text{Al}-\text{Sm}$ [3] и $\text{Al}-\text{La}$ [6].

Другой механизм *co-reduction* процесса синтеза ИМ в расплавленных солях на катоде приведен в XXI в. в работах [9, 10, 13, 18]. Так в [10] он представлен следующими уравнениями (7)–(9):



Аналогичные уравнения и также без пояснений приведены в [13, 18], где показано образование пяти ИМ в системе $\text{Bi}-\text{Ce}$ и пяти в системе $\text{Sm}-\text{Cu}$. Однако эти уравнения нельзя рассматривать как механизм *co-reduction* процесса, так как на катоде долж-

ны восстанавливаться одновременно ионы обоих металлов, а не только одного из них. Таким образом, один из известных механизмов образования ИМ противоречит экспериментальным данным, и нарушает закон термодинамики, а другой не представляет собой *co-reduction* процесс. Несмотря на это, исследователи продолжают цитировать их в своих публикациях [13, 18, 42].

Целью настоящей работы является разработка и обоснование механизма синтеза ИМ при одновременном восстановлении ионов на катоде в расплавленных солевых средах. Она не содержит новых экспериментальных данных, в них нет необходимости, так как качественные и количественные характеристики процесса хорошо известны. Они представлены в многочисленных публикациях.

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ

В настоящей работе рассматриваются только те электрохимические стадии, в результате которых на катоде образуются твердые фазы. В некоторых случаях в солевом расплаве может изменяться степень окисления ионов. Однако, этот процесс не представляет интереса для настоящего исследования, поскольку не влияет на формирование ИМ. Обозначим компоненты ИМ как X и Y. Предполагается, что X является благородным (электроположительным), а Y – менее благородным (электроотрицательным) металлом. В расплавленных солях их катионы существуют в виде комплексных ионов. Однако, будем выражать их в уравнениях в виде простых катионы X^{n+} и Y^{m+} , что не влияет на механизм образования твердой фазы ИМ на катоде. Механизм *co-reduction* процесса рассмотрим для случаев нестационарного и стационарного режимов электролиза.

Нестационарный режим электролиза с линейной разверткой потенциала

Линейная развертка потенциала используется в циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Эти современные методы изучения электрохимических процессов использует большинство исследователей. Для них характерно изменение во времени потенциала катода, что сопровождается появлением и возрастанием тока.

Во время электролиза на индифферентном катоде первыми будут восстанавливаться ионы электроположительного металла X^{n+} согласно уравнению (10)



После того, как будет достигнуто значение предельного диффузионного тока ионов X^{n+} , на электроде на поверхности электроположительного металла X будут восстанавливаться одновременно ионы обоих компонентов ИМ. Благородный металл кристаллизуется с образованием индивидуальной фазы по уравнению (10). Его поверхность является активной подложкой для ионов Y^{m+} . Поэтому, электроотрицательный металл будет выделяться не в виде индивидуальной фазы, Y, а в виде сплава согласно уравнению (11)

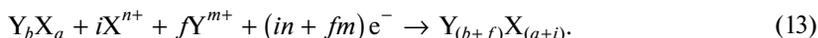


Образование соединения Y_bX_a энергетически более выгодно, чем выделение электроотрицательного компонента в виде индивидуальной фазы, поскольку сопровождается уменьшением энергии Гиббса системы. Соответственно, восстановление ионов Y^{m+} должно сопровождаться деполяризацией. Потенциал процесса смещается в положительную сторону, так как активная концентрация компонента Y в катодном осадке

оказывается меньше единицы. Из уравнений (4) и (5) следует, что величина деполяризации, ΔE , равна

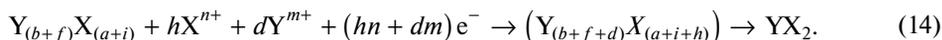
$$\Delta E = E_{Y^{m+}/Y(\text{in } YX)} - E_{Y^{m+}/Y} = \frac{RT}{mF} \ln \frac{1}{a_{Y(\text{in } YX)}}. \quad (12)$$

Первые кристаллы Y_bX_a не являются ИМ, так как молярное отношение Y/X значительно ниже его значения в составе интерметаллида. Они представляют собой гомогенный твердый раствор на основе металла X . Далее электродный процесс будет происходить на его поверхности. На ней будут одновременно восстанавливаться катионы обоих металлов с образованием твердой фазы иного состава, что показывает уравнение (13):



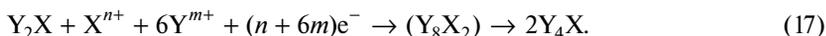
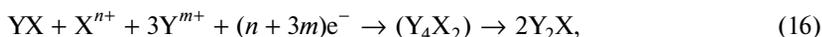
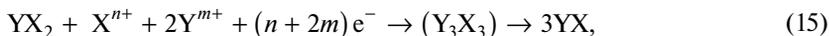
Поверхность Y_bX_a является активной подложкой для электроотрицательных ионов Y^{m+} , и они также восстанавливаются с деполяризацией. Катодный осадок $Y_{(b+f)}X_{(a+i)}$ также является гомогенным сплавом, в котором повышено молярное отношение металлов: $Y/X = (b+f)/(a+i) > b/a$.

Первые кристаллы ИМ появляются на электроде, когда отношение Y/X достигает минимального для данной системы значения. При этом, доля электроотрицательного металла в этой фазе будет минимальной, а величина деполяризации ΔE , реакции восстановления иона Y^{m+} является максимальной, что следует из уравнения (12). Например, при наличии в системе $X-Y$ четырех ИМ составов YX_2 , YX , Y_2X , и Y_4X на катоде сначала образуется фаза YX_2 с минимальным молярным отношением Y/X , равным 0.5. Процесс кристаллизации ее на поверхности гомогенного сплава можно описать уравнением (14):

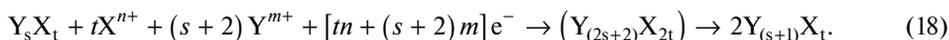


В этом случае $(b+f+d)/(a+i+h) = 0.5$. Равновесный потенциал образования ИМ можно рассчитать по уравнению (5). С этого момента и до окончания электролиза *co-reduction* процесс будет происходить на поверхности интерметаллидов.

По мере смещения электродного потенциала в катодную сторону в поверхностном слое осадка будут появляться другие фазы ИМ с более высокой долей электроотрицательного металла. Уравнения (15)–(17) иллюстрируют их образование в системе $X-Y$ при совместном восстановлении ионов металлов



Процесс кристаллизации новой фазы на поверхности предыдущей, например, состава Y_sX_t , можно описать общим уравнением (18)



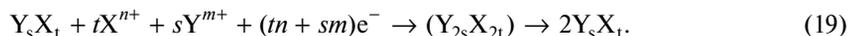
Когда потенциал электрода достигнет значения равновесного потенциала $E(Y^{m+}/Y)$ на электроде будет кристаллизоваться индивидуальная фаза электроотрицательного металла.

Таблица 1. Влияние продолжительности электролиза системы NaCl–Na₃AlF₆–Na₂MoO₄–SiO₂ на фазовый состав катодных осадков. $T = 1173 \text{ K}$, $i_k = 1 \text{ A/cm}^2$ [30]

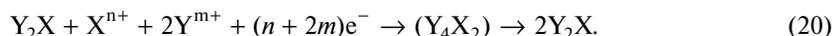
Состав расплава, мас. %	Состав катодных осадков					Примечание
	продолжительность электролиза, мин					
	10	20	30	45	60	
NaCl – 49, Na ₃ AlF ₆ – 49, Na ₂ MoO ₄ – 1, SiO ₂ – 1	Mo	Mo, Mo ₃ Si ₅	Mo ₃ Si ₅ MoSi ₂	MoSi ₂	MoSi ₂ Si	[30]
	Mo	MoSi _{1.25}	MoSi _{1.75}	MoSi ₂	MoSi ₃	Рассчитано автором
Мольное отношение Si/Mo	0	1.25	1.75	2.0	3.0	

Стационарный режим электролиза

Потенциостатический электролиз. Очевидно, что при фиксированном потенциале электрода на нем будет кристаллизоваться ИМ неизменного фазового состава. В общем виде процесс ее образования может быть представлен уравнением (19):



Например, в случае фазы состава Y_2X *co-reduction* процесс ее кристаллизации описывается уравнением



Гальваностатический электролиз. В гальваностатических условиях в отличие от потенциостатического режима не исключено изменение фазового состава катодного осадка в процессе электролиза. Он может содержать не один, а несколько интерметаллидов, которые кристаллизуются в разные промежутки времени.

ИМ при *co-reduction* процессе образуются в условиях, когда величина тока электролиза становится больше предельного диффузионного тока ионов электроположительного металла. С течением времени его значение будет уменьшаться из-за снижения концентрации ионов X^{n+} в расплаве. Будет возрастать доля тока, который расходуется на электрокристаллизацию электроотрицательного компонента ИМ. Соответственно, следует ожидать появление в катодном осадке ИМ с более высокой концентрацией электроотрицательного металла. Его образование на поверхности предыдущей фазы иллюстрирует уравнение (18).

В литературе имеются данные о присутствии нескольких фаз ИМ в катодных осадках [10, 15, 30]. Так, фазы разного состава содержали твердые осадки, полученные из расплава KCl–NaCl–HoCl₃ с добавками хлоридов никеля, кобальта или железа после одного часа гальваностатического электролиза [15]. В системе Ho–Ni установлены следующие три ИМ: HoNi₅, HoNi₃ и HoNi. В двух других системах, Ho–Co и Ho–Fe, были получены двухфазные катодные осадки. Они содержали ИМ Ho₂Co₁₇, HoCo₅ и HoFe₅, HoFe₂ соответственно [15]. Две фазы SmAl₄ и SmAl₃ были обнаружены в катодном продукте, полученном в расплаве LiCl–KCl–AlCl₃ (2.5 мас. %) – Sm₂O₃ (1.5 мас. %) после 2 ч гальваностатического электролиза током –40 мА [10]. Авторы работы [30] зафиксировали изменение фазового состава в процессе гальваностатического электролиза. Эти результаты представлены в табл. 1.

В таблицу [30] добавлена строка, в которой приведены значения мольного отношения электроотрицательного элемента к электроположительному – Si/Mo. Его рассчитывали путем деления суммы чисел атомов этих компонентов во всех фазах при фиксированной продолжительности электролиза. Осадки, которые были получены в тече-

ние 20, 30 и 60 мин, оказались двухфазными. В последнем из них можно было бы ожидать присутствие не двух, MoSi_2 и Si , а всех фаз ИМ, представленных в табл. 1. Это несоответствие можно объяснить тем, что исследователи анализировали, по-видимому, осадок без его разрушения. Поэтому зафиксированы только фазы, которые кристаллизуются последними. Они располагаются ближе к поверхности катодного осадка, и экранируют глубинные фазы Mo и Mo_3Si_5 . Вероятно, поэтому последние и не были обнаружены. Подтвердить или опровергнуть это предположение не представляется возможным, так как в публикации [30] не приводится методика анализа катодных осадков. Однако, однозначно установлено возрастание от нуля до трех мольного отношения Si/Mo с увеличением продолжительности электролиза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что известные механизмы электролитического синтеза интерметаллических соединений с одновременным восстановлением ионов на катоде в расплавленных солевых средах являются ошибочными. Предложен, и обоснован механизм, устраняющий их недостатки. Установлено, что первые кристаллы ИМ появляются на поверхности гомогенного твердого раствора, который образуется на катоде после включения тока электролиза. Приведены электрохимические уравнения кристаллизации ИМ для случаев гальваностатического и потенциостатического режимов электролиза. Впервые объяснено наличие нескольких фаз одной бинарной системы ИМ в катодных осадках, полученных методом гальваностатического электролиза. Механизм применим также к *co-reduction* процессу кристаллизации соединений металлов с неметаллами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шаповал В.И., Малышев В.В., Новоселова И.А., Кушхов Х.Б. Современные проблемы высокотемпературного электрохимического синтеза соединений переходных металлов // Успехи химии. 1995. **64**. С. 133–141.
2. Малышев В.В., Кушхов Х.Б. Успехи высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах на рубеже веков // Журн. общей химии. 2004. **74**. С. 1233–1240.
3. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P. Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: Application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes // Electrochim. Acta. 2009. **54**. P. 5300–5306.
4. Wang L., Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Tang S.L., Yuan L.Y., Su L.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical extraction of cerium from CeO_2 assisted by AlCl_3 in molten LiCl-KCl // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 385–391.
5. Su L.L., Liu K., Liu Y.L., Wan L., Yuan L.Y., Wan L., Li Z.J. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl-KCl salts // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 87–95.
6. Liu Y.L., Yuan L.Y., Ye G.A., and others. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl-KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2014. **147**. P. 104–113.
7. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P. Study of neodymium extraction in molten fluorides by electrochemical co-reduction with aluminium // J. Nuclear Materials. 2008. **382**. P. 39–45.
8. Москвитин В.И., Махов С.В. О возможности получения алюминиево-скандиевой лигатуры в алюминиевом электролизере // Цветные металлы. 1998. **7**. С. 43–46.
9. Castrillejo Y., Vega A., and others. Electrochemical formation of Sc-Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl-KCl . Determination of thermodynamic properties // Electrochim. Acta. 2014. **118**. P. 58–66.
10. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Hed H., and others. Electroextraction of samarium from Sm_2O_3 in chloride melts // Electrochim. Acta. 2014. **129**. P. 401–409.
11. Ji D.B., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical preparation of Al-Sm intermetallic compound whisker in LiCl-KCl eutectic melts // Electrochim. Acta. 2015. **165**. P. 211–220.
12. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. **113**. P. 60–66.
13. Kim B.K., Park B.G. Characterization of Ce-Bi the intermetallic compounds formation by electrolytic reduction in molten LiCl-KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2019. **295**. P. 270–277.
14. Wang L., Liu Y.L., Liu K., and others. Electrochemical extraction of cerium by forming Ce-Zn alloys in LiCl-KCl eutectic on W and liquid Zn electrodes // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. E179–E184.

15. Кушхов Х.Б., Карданов Р.А. Синтез функциональных материалов на основе гольмия и металлов триады железа из хлоридных расплавов // Тр. Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение. 2015. 5. № 31. С. 244–247.
16. Iida T., Nohira T., Ito Y. Electrochemical formation of Sm–Co alloys by co-deposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ system // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**. P. 2517–2521.
17. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., Y. Liang Y., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Co metal magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Co(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ melt // *Electrochim. Acta.* 2017. **249**. P. 278–289.
18. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Cu dendritic metal catalysts by co-reduction of Sm(III) and Cu(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–CuCl₂ melt // *J. Alloys and Compounds.* 2019. **772**. P. 978–987.
19. Liu Y.H., Zhou W., Tang H.B., Liu Z.R., and others. Diffusion coefficient of Ho³⁺ at liquid zinc electrode and co-reduction behaviors of Ho³⁺ and Zn²⁺ on W electrode in the LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta.* 2016. **211**. P. 313–321.
20. Tang H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Fabrication of Mg–Pr and Mg–Li–Pr alloys by electrochemical co-reduction from their molten chlorides // *Electrochim. Acta.* 2013. **107**. P. 209–215.
21. Li M., Wang J., Han W., Yang X., and others. Electrochemical formation and thermodynamic evaluation of Pr–Zn intermetallic compounds in LiCl–KCl eutectic melts // *Electrochim. Acta.* 2017. **228**. P. 299–307.
22. Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Ye G.A., and others. Electrochemical extraction of samarium from LiCl–KCl melt by forming Sm–Zn alloys // *Electrochim. Acta.* 2014. **120**. P. 369–378.
23. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // *J. Electrochem. Soc.* 1966. **113**. P. 60–66.
24. Yan Li.X., Zhang Y.D., and others. ZnCl₂ and liquid zinc assisted electrochemical extraction of thulium from LiCl–KCl melt // *J. Electrochem. Soc.* 2014. **161**. D248–D255.
25. Makyta M., Matiasovsky K., and Taranenko V.I. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts. I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte // *Electrochim. Acta.* 1989. **34**. P. 861–866.
26. Taranenko V.I., Zarutski I.V., Shapoval V.I., Makyta M., Matiasovsky K. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts. II. Chloride-fluoride electrolytes // *Electrochim. Acta.* 1992. **37**. P. 263–268.
27. Кушхов Х.Б., Адамокова М.Н., Квашин В.А., Карданов А.Л. Электрохимический синтез твердосплавных композиций на основе карбида вольфрама и металлов триады железа // *Расплавы.* 2010. **4**. С. 35–46.
28. Шаповал В.И., Кушхов Х.Б., Малышев В.В., и др. Теоретические основы технологий высокотемпературного электрохимического синтеза в ионных расплавах. // *Теоретические основы химической технологии.* 1997. **31**. С. 286–295.
29. Кузнецов С.А., Девяткин С.В., Глаголевская А.Л., и др. Высокотемпературный синтез диборида гафния в солевых расплавах // *Расплавы.* 1992. № 2. С. 67–70.
30. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-A group metals // *J. Applied Electrochemistry.* 2002. **32**. P. 573–579.
31. Кушхов Х.Б., Шогенова Д.Л. Исследование совместного электровосстановления ионов иттрия и бора на серебряном и стеклоуглеродном электродах в расплавах KCl–NaCl, KCl–NaCl–CsCl // *Расплавы.* 2007. № 4. С. 47–54.
32. Шогенова Д.Л., Кушхов Х.Б. Электрохимический синтез боридов иттрия и двойных боридов иттрия с металлами триады железа // *Перспективные материалы.* 2010. **9**. С. 301–304.
33. Kushkhov Kh.B., Uzdanova A.S., Qahtan A.M.F., and others. Electrosynthesis of dysprosium borides in NaCl–KCl melt at 973 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 18–22.
34. Kushkhov Kh.B., Uzdanova A. S., Saleh M.M.A., Uzdanova L.A. Electrosynthesis of Gadolinium Borides in CsCl–KCl–NaCl Melt at 823 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 23–28.
35. Taxil P., Chamelot P., Massot L., Hamel C. Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and application // *J. Mining and Metallurgy.* 2003. **39**. № 1–2. P. 177–200.
36. Yasuda K., Kondo K., Kobayashi S., Nohira T. Selective formation of rare-earth–nickel alloys via electrochemical reactions in NaCl–KCl molten salt // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. D140–D145.
37. Cordoba G., Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl // *J. Electroanalytical Chem.* 2004. **572**. P. 145–151.
38. Massot L., Chamelot P., Taxil P., Cathodic behavior of samarium(III) in LiF–CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 551–5517.
39. Castrillejo Y., Fernandez P., Medina J. and others. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes // *Electrochim. Acta.* 2011. **56**. P. 8638–8644.
40. Straka M., Korenko M., Lisý F., Szatmáry L. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture // *J. Rare Earth.* 2011. **29**. P. 798–803.

41. Castrillejo Y., de la Fuente C., Vega M., and others. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium(III) in two molten chlorides with different acidity properties: The eutectic LiCl–KCl and the equimolar CaCl₂–NaCl melt // *Electrochim. Acta*. 2013. **97**. P. 120–131.
42. Кушхов Х.Б., Тленкопачев М.Р., Жаникаева З.А., Мукожаева Р.А. Электрохимический синтез магнитных материалов на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Материалы конференции*. 2020. С. 399–402.

ON THE MECHANISM OF INTERMETALLIC FORMATION DURING CATHODIC CO-REDUCTION OF IONS IN MOLTEN SALTS

V. E. Krotov¹, Yu. P. Zaikov¹

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

Two mechanisms of electrolytic synthesis of intermetallic (IMs) during the simultaneous reduction (co-reduction) of their ions at the cathode in salt melts are known. And both are wrong. One of them is in contradiction with the experimental data. He violates also the thermodynamics law. Another does not represent a co-reduction process, since the ions of both metals must be simultaneously reduced at the cathode and not just one some of them. The present work does not contain new experimental data, she is purely theoretical. The mechanism of the co-reduction process is proposed and thermodynamically substantiated. It is shown for the first time that the first IM crystals appear not on the surface of an electropositive metal. They appear on the surface of a binary homogeneous solid solution consisting of IM components and which is formed at the initial moment of electrolysis. It has been shown and reconfirmed thermodynamically that electronegative metal ions are reduced with depolarization. For the first time, the electrochemical equations for the crystallization of a phase of constant composition during long-term electrolysis, as well electrochemical equations as for crystallization of other intermetallic phases on the surface of the previous ones are presented. The presence of several IM phases in the cathode deposits obtained during long-term electrolysis under galvanostatic conditions is explained for the first time. The IMs electrocrystallization mechanism is examined for the cases of galvanostatic and potentiostatic electrolysis modes, as well as for cyclic and square wave voltammetry. It is also applicable to the co-reduction process of crystallization of metal compounds with non-metals.

Keywords: intermetallic compounds, formation mechanism, electrolysis, co-reduction of ions, molten salt, electrochemical reactions

REFERENCES

1. Shapoval V.I., Malyshev V.V., Novoselova I.A., Kushkhov H.B. Sovremennyye problemy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza soyedineniy perekhodnykh metallov [Modern problems of high-temperature electrochemical synthesis of transition metal compounds] // *Uspekhi khimii*. 1995. **64**. P. 133–141. [In Russian].
2. Malyshev V.V., Kushkhov H.B. Uspekhi vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh na rubezhe vekov [Advances in high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts at the turn of the century] // *Zhurnal obshchey khimii*. 1995. **64**. P. 133–141. [In Russian].
3. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P. Co-reduction of aluminium and lanthanide ions in molten fluorides: Application to cerium and samarium extraction from nuclear wastes // *Electrochim. Acta*. 2009. **54**. P. 5300–5306.
4. Wang L., Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Tang S.L., Yuan L.Y., Su L.L., Chai Z.F., Shi W.Q. Electrochemical extraction of cerium from CeO₂ assisted by AlCl₃ in molten LiCl–KCl // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 385–391.
5. Su L.L., Liu K., Liu Y.L., Wan L., Yuan L.Y., Wan L., Li Z.J. Electrochemical behaviors of Dy(III) and its co-reduction with Al(III) in molten LiCl–KCl salts // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 87–95.
6. Liu Y.L., Yuan L.Y., Ye G.A., and others. Co-reduction behaviors of lanthanum and aluminium ions in LiCl–KCl eutectic // *Electrochim. Acta*. 2014. **147**. P. 104–113.
7. Gibilaro M., Massot L., Chamelot P., Taxil P., Study of neodymium extraction in molten fluorides by electrochemical co-reduction with aluminium // *J. Nuclear Materials*. 2008. **382**. P. 39–45.

8. O vozmozhnosti polucheniya alyuminiyevy-skandiyevoy ligatury v alyuminiyevom elektrolizere [On the possibility of obtaining aluminum-scandium ligature in an aluminum electrolyzer] // Tsvetnyye metall. 1998. 7. P. 43–46. [In Russian].
9. Castrillejo Y., Vega A., and others. Electrochemical formation of Sc–Al intermetallic compounds in the eutectic LiCl–KCl. Determination of thermodynamic properties // Electrochim. Acta. 2014. **118**. P. 58–66.
10. Liu K., Liu Y.L., Yuan L.Y., Hed H., and others. Electroextraction of samarium from Sm₂O₃ in chloride melts // Electrochim. Acta. 2014. **129**. P. 401–409.
11. Ji D.B., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical preparation of Al–Sm intermetallic compound whisker in LiCl–KCl eutectic melts // Electrochim. Acta. 2015. **165**. P. 211–220.
12. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. **113**. P. 60–66.
13. Kim B.K., Park B.G. Characterization of Ce–Bi the intermetallic compounds formation by electrolytic reduction in molten LiCl–KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2019. **295**. P. 270–277.
14. Wang L., Liu Y.L., Liu K., and others. Electrochemical extraction of cerium by forming Ce–Zn alloys in LiCl–KCl eutectic on W and liquid Zn electrodes // J. Electrochem. Soc. 2015. **162**. E179–E184.
15. Kushkhov Kh.B., Kardanov R.A. Sintez funktsional'nykh materialov na osnove gol'miya i metallov triady zheleza iz khloridnykh rasplavov [Synthesis of functional materials based on holmium and iron triad metals from chloride melts] // Tr. Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Khimiya i materialovedeniye. 2015. 5. № 31. P. 244–247. [In Russian].
16. Iida T., Nohira T., Ito Y. Electrochemical formation of Sm–Co alloys by co-deposition of Sm and Co in a molten LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ system // Electrochim. Acta. 2003. **48**. P. 2517–2521.
17. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., Y. Liang Y., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Co metal magnetic materials by co-reduction of Sm(III) and Co(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–CoCl₂ melt // Electrochim. Acta. 2017. **249**. P. 278–289.
18. Liu Y.H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Electrochemical synthesis of Sm–Cu dendritic metal catalysts by co-reduction of Sm(III) and Cu(II) in LiCl–KCl–SmCl₃–CuCl₂ melt // J. Alloys and Compounds. 2019. **772**. P. 978–987.
19. Liu Y.H., Zhou W., Tang H.B., Liu Z.R., and others. Diffusion coefficient of Ho³⁺ at liquid zinc electrode and co-reduction behaviors of Ho³⁺ and Zn²⁺ on W electrode in the LiCl–KCl eutectic // Electrochim. Acta. 2016. **211**. P. 313–321.
20. Tang H., Yan Y.D., Zhang M.L., and others. Fabrication of Mg–Pr and Mg–Li–Pr alloys by electrochemical co-reduction from their molten chlorides // Electrochim. Acta. 2013. **107**. P. 209–215.
21. Li M., Wang J., Han W., Yang X., and others. Electrochemical formation and thermodynamic evaluation of Pr–Zn intermetallic compounds in LiCl–KCl eutectic melts // Electrochim. Acta. 2017. **228**. P. 299–307.
22. Liu Y.L., Yuan L.Y., Liu K., Ye G.A., and others. Electrochemical extraction of samarium from LiCl–KCl melt by forming Sm–Zn alloys // Electrochim. Acta. 2014. **120**. P. 369–378.
23. Mellors G.W., Senderoff S. The electrodeposition of coherent deposits of refractory metals III. Zirconium // J. Electrochem. Soc. 1966. **113**. P. 60–66.
24. Yan Li.X., Zhang Y.D., and others. ZnCl₂ and liquid zinc assisted electrochemical extraction of thulium from LiCl–KCl melt // J. Electrochem. Soc. 2014. **161**. D248–D255.
25. Makyta M., Matiasovsky K., and Taranenko V.I. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts. I. The synthesis in an all-fluoride electrolyte // Electrochim. Acta. 1989. **34**. P. 861–866.
26. Taranenko V.I., Zarutski I.V., Shapoval V.I., Makyta M., Matiasovsky K. Mechanism of cathode process in the electrochemical synthesis of TiB₂ in molten salts. II. Chloride-fluoride electrolytes // Electrochim. Acta. 1992. **37**. P. 263–268.
27. Kushkhov Kh.B., Adamokova M.N., Kvashin V.A., Kardanov A.L. Elektrokhimicheskiy sintez tverdosplavnykh kompozitsiy na osnove karbida vol'frama i metallov triady zheleza [Electrochemical synthesis of hard alloy compositions based on tungsten carbide and iron triad metals] // Rasplavy. 2010. 4. P. 35–46. [In Russian].
28. Shapoval V.I., Kushkhov Kh.B., Malyshev V.V. Teoreticheskiye osnovy tekhnologiy vysokotemperaturnogo elektrokhimicheskogo sinteza v ionnykh rasplavakh [Theoretical foundations of technologies for high-temperature electrochemical synthesis in ionic melts] // Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii. 1997. **31**. P. 286–295. [In Russian].
29. Kuznetsov S.A., Devyatkin S.V., Glagolevskaya A.L. Vysokotemperaturnyy sintez diborida gafniya v solevykh rasplavakh [High-temperature synthesis of hafnium diboride in salt melts] // Rasplavy. 1992. № 2. P. 67–70. [In Russian].
30. Malyshev V.V., Kushkhov Kh.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI–A group metals // J. Applied Electrochemistry. 2002. **32**. P. 573–579.
31. Kushkhov Kh.B., Shogenova D.L. Issledovaniye sovместnogo elektrovosstanovleniya ionov itriiya i bora na serebryanom i stekloglerodnom elektrodakh v rasplavakh KCl–NaCl, KCl–NaCl–CsCl

- [Study of joint electroreduction of yttrium and boron ions on silver and glassy carbon electrodes in KCl–NaCl, KCl–NaCl–CsCl melts] // *Raspilavay.* 2007. № 4. P. 47–54. [In Russian].
32. Shogenova D.L., Kushkhov Kh.B. Elektrokhimicheskiy sintez boridov ittriya i dvoynnykh boridov ittriya s metallami triady zheleza [Electrochemical synthesis of yttrium borides and double yttrium borides with iron triad metals] // *Perspektivnyye materialy.* 2010. **9**. P. 301–304. [In Russian].
 33. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A.S., Qahtan A.M.F., and others. Electrosynthesis of dysprosium borides in NaCl–KCl melt at 973 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 18–22.
 34. Kushkhov Kh.B., Uzdenova A. S., Saleh M.M.A., Uzdenova L.A. Electrosynthesis of Gadolinium Borides in CsCl–KCl–NaCl Melt at 823 K // *SOP Transactions on Physical Chemistry.* 2014. **1**. P. 23–28.
 35. Taxil P., Chamelot P., Massot L., Hamel C. Electrodeposition of alloys or compounds in molten salts and application // *J. Mining and Metallurgy.* 2003. **39**. № 1–2. P. 177–200.
 36. Yasuda K., Kondo K., Kobayashi S., Nohira T. Selective formation of rare-earth–nickel alloys via electrochemical reactions in NaCl–KCl molten salt // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. D140–D145.
 37. Cordoba G., Caravaca C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic LiCl + KCl // *J. Electroanalytical Chem.* 2004. **572**. P. 145–151.
 38. Massot L., Chamelot P., Taxil P. Cathodic behavior of samarium(III) in LiF–CaF₂ media on molybdenum and nickel electrodes // *Electrochim. Acta.* 2005. **50**. P. 551–5517.
 39. Castrillejo Y., Fernandez P., Medina J. and others. Electrochemical extraction of samarium from molten chlorides in pyrochemical processes // *Electrochim. Acta.* 2011. **56**. P. 8638–8644.
 40. Straka M., Korenko M., Lisý F., Szatmáry L. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture // *J. Rare Earth.* 2011. **29**. P. 798–803.
 41. Castrillejo Y., de la Fuente C., Vega M., and others. Cathodic behaviour and oxoacidity reactions of samarium(III) in two molten chlorides with different acidity properties: The eutectic LiCl–KCl and the equimolar CaCl₂–NaCl melt // *Electrochim. Acta.* 2013. **97**. P. 120–131.
 42. Kushkhov Kh.B., Tlenkópachev M.R., Zhanikaeva Z.A., Mukozhaeva R.A. Elektrokhimicheskiy sintez magnitnykh materialov na osnove redkozemel'nykh metallov v ionnykh raspilavakh [Electrochemical synthesis of magnetic materials based on rare earth metals in ionic melts] // *Fizicheskaya khimiya i elektrokhiimiya raspilavennykh i tverdykh elektrolitov: Materialy konferentsii.* 2020. P. 399–402. [In Russian].

УДК 620.169.1

УСТОЙЧИВОСТЬ MgO В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ РАСПЛАВАХ Li₂CO₃–Na₂CO₃ И Li₂CO₃–K₂CO₃

© 2023 г. А. С. Толкачева^а, *, М. А. Конопелько^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.s.tolkacheva@urfu.ru

Поступила в редакцию 13.04.2022 г.

После доработки 03.08.2022 г.

Принята к публикации 25.08.2022 г.

Научно-технические разработки в области топливных элементов на расплавленных карбонатах (МСFC) в последнее время ориентированы на улучшение их характеристик в режиме преобразования парниковых газов для хранения химической энергии. Изменение состава газа, питающего МСFC, требует поиска новых устойчивых составов загустителя. В представленной работе проведены коррозионные испытания магниезольной керамики в эвтектических карбонатных расплавах Li₂CO₃–Na₂CO₃ и Li₂CO₃–K₂CO₃ при 600°C в течение 270 ч. Подтверждено, что оксид магния MgO проявляет низкую растворимость в расплавах карбонатных солей щелочных металлов и высокую химическую устойчивость. Выводы о стабильности материала основаны на результатах элементного анализа расплавов, результатах рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии. Магниезольная керамика может быть рекомендована в качестве загустителя расплавленного электролита в химических накопителях энергии, работающих на воздухе в качестве преобразователей парникового газа.

Ключевые слова: MgO, эвтектика, карбонат, Li₂CO₃–Na₂CO₃, Li₂CO₃–K₂CO₃

DOI: 10.31857/S0235010623010097, **EDN:** HEDRVF

ВВЕДЕНИЕ

В условиях растущего энергопотребления все более актуальной становится распределенная энергетика, поиск новых способов генерации электроэнергии, ее сохранения и передачи. Концентрация CO₂ и выбросы CO в атмосферу также имеют тенденцию к увеличению, в то время как ограничения по выбросам становятся более жесткими.

Топливные элементы зарекомендовали себя как наиболее эффективные и экологичные среди автономных источников энергии. Интенсивно разрабатываются и применяются те устройства, которые используют природные виды топлива (метан и другие углеводороды) и воздух в качестве окислителя. Карбонатные топливные элементы (ТЭ) отличаются неприхотливостью к виду топлива, умеренными рабочими температурами, повышенной эффективностью по сравнению с другими видами ТЭ и являются коммерчески доступными устройствами. Дополнительное преимущество карбонатных ТЭ это их экологичность – возможность утилизации мусора и биологических отходов [1, 2], улавливание и утилизация CO₂ из выхлопных газов силовых установок [3, 4], что является острой проблемой современного общества.

В качестве материалов карбонатных ТЭ применяются простые и сравнительно недорогие материалы, такие как никель и оксид никеля в качестве электродов, карбонаты щелочных металлов в качестве электролита, из нержавеющей стали изготавливают

ся корпус изделия. Тем не менее, деградация материалов – одна из основных проблем для повышения срока службы таких устройств [5]. Матрица, в порах которой содержится электролит, – ключевой компонент карбонатных ТЭ, и она также подвержена процессам деградации. Алюминат лития $\gamma\text{-LiAlO}_2$ – наиболее предпочтительный материал-загуститель среди разработчиков, имеет склонность к фазовым переходам и укрупнению частиц в процессе работы устройства и изменению морфологии матрицы, что приводит к изменению распределения расплава и снижению рабочих характеристик.

Существует несколько путей решения проблемы деградации матрицы – это армирование металлом или волокнами алюмината лития и других оксидов, применение крупнодисперсных отощителей, добавок в эвтектическую смесь [4].

Эксплуатация карбонат-расплавных ТЭ требует непрерывной подачи газовой смеси, что влечет за собой необходимость разделения и хранения газов. Подача воздуха без газоразделения представляется более простым решением. Однако концентрация CO_2 и кислорода в питательной смеси снижается. В таких условиях растворимость алюмината лития увеличивается на два порядка [5].

Проблема деградации матрицы заставляет искать другие химически инертные оксидные материалы. Один из перспективных материалов это MgO . В ранних работах сообщалось о переходе MgO в MgCO_3 в процессе работы устройства, что приводило к затоплению электродов [6]. Однако недавние исследования устойчивости MgO в расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{Li}_2\text{O}$ и Li-K-Na карбонатной эвтектике показали низкую растворимость оксида на протяжении 33 ч [7, 8].

В настоящее время MgO исследуется в качестве сорбента углекислого газа для его сепарации и хранения [9, 10]. MgO ниже 600°C активно сорбирует CO_2 , а при повышении температуры или снижении давления, наоборот MgCO_3 разлагается на MgO и CO_2 [11].

В работах, посвященных растворимости оксида магния в карбонатных расплавах [9, 10], элементный анализ проводили методами, малочувствительными к содержанию магния: энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия (РФЭС). Более надежным представляется метод атомно-эмиссионного спектрального анализа, который применен в данной работе, целью которой являлось исследовать растворимость MgO в условиях, близких к работе карбонатного топливного элемента, а именно в эвтектических расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ при рабочей температуре устройства (600°C) в атмосфере воздуха.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эвтектическую смесь готовили сплавлением карбонатов в соотношении: $\text{Li} : \text{K} = 0.62 : 0.38$ и $\text{Li} : \text{Na} = 0.525 : 0.475$. Чистота исходных реактивов “ос. ч.”. Удельная поверхность магниального порошка по БЭТ составляла 13.72 ± 0.20 м²/г. Образцы MgO для анализа растворимости компактировали в таблетки диаметром 15 мм и толщиной 2 мм одноосным прессованием под давлением 2 т/см² и подвергали термообработке при 1200°C в течение 4 ч. Приготовленный образец погружали в заранее приготовленную эвтектическую смесь в мольном соотношении 1 : 50 (MgO : эвтектика), нагревали в печи до 600°C на воздухе с выдержкой 270 ч в алуновом тигле.

Отбор проб расплава производили окунанием стержня из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в приповерхностную область расплава через 5, 20, 50, 100, 200 и 270 ч. Исходная концентрация Mg в эвтектических смесях так же была определена. Отбирали две параллели проб, для уточнения элементного состава образцов при помощи атомно-эмиссионного спектрального анализа с индуктивно связанной плазмой на Optima 4300 DV ICP-OES фирмы

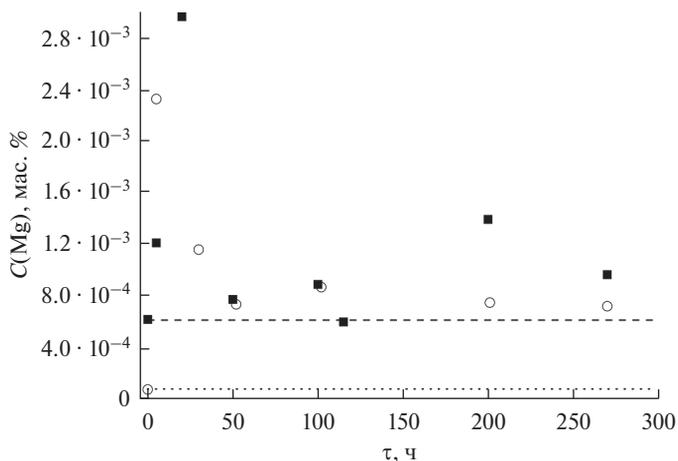


Рис. 1. Временная зависимость растворимости MgO в расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ (○) и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ (■), горизонтальной линией отмечено исходное (примесное) содержание Mg в эвтектике.

Perkin Elmer. Пробы массой 60 мг растворяли в 100 мл 4% соляной кислоты, и раствор инжектировали в камеру.

После эксперимента очищали образцы MgO от расплава с использованием дистиллированной воды.

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Магнезиальная керамика демонстрирует высокую стабильность в обеих исследованных эвтектиках. На рис. 1 показана зависимость насыщения концентрации MgO от времени выдержки при 600°C .

В начале эксперимента пробы расплава отбирали через меньший интервал времени, чтобы определить время, необходимое для установления равновесного состояния системы. Видно, что первые сутки содержание магния в пробах завышено, что связано с оседанием взвеси частиц в расплаве, которая возникает при перемешивании расплава стержнем для взятия проб. После 50 ч выдержки разброс данных значительно снижается, а через 200 ч (около 8 сут) отклонение не превышает 5% для системы с $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ эвтектики. Предел отклонения в 5% указывает на воспроизводимость результатов, достижимую на идентично подготовленных образцах.

Так как исходный карбонат лития может содержать примесь магния [9], для выявления исходного содержания Mg в расплаве был проведен полный элементный анализ эвтектической смеси до эксперимента. Результаты приведены в табл. 1, кроме перечисленных элементов, примесей обнаружено не было. Исходный уровень содержания Mg в эвтектике обозначен на рис. 1 горизонтальной пунктирной линией. После выдержки MgO в расплаве в течение 270 ч, содержание магния в эвтектической смеси не

Таблица 1. Элементный анализ исходного расплава, моль

Эвтектика	Mg	Li	K	Na
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$	$1.95 \cdot 10^{-6}$	0.13	0.28	$0.14 \cdot 10^{-2}$
$\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$	$1.37 \cdot 10^{-5}$	0.12	—	0.31

превышало $2 \cdot 10^{-5}$ моль. Спектроскопия комбинационного рассеяния света на композите расплава $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ с наночастицами MgO, приведенная в [12], показывает отсутствие химического взаимодействия магнезии с анионами CO_3^{2-} в аналогичных условиях. В процессе физической сорбции на поверхность частиц накладывался сольватный слой карбонат-анионов. Поэтому делается вывод об инертности MgO по отношению к карбонатному расплаву на воздухе.

Образцы промывали в дистиллированной воде для удаления остатка карбонатов. Показано, что на дифрактограммах присутствуют характерные пики MgO и карбонатов щелочных металлов (рис. 2). Продуктов взаимодействия после 270 ч выдержки керамики в расплавах не обнаружено (рис. 2). Кроме исходных компонентов, выявлено наличие $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образовавшегося при очистке образца.

В контакте MgO с расплавом карбонатов ЩМ изменяется морфология частиц оксида в зависимости от состава расплава. Как видно из микрофотографий поверхности и скола образцов, до эксперимента окристаллизованные частицы, имевшие кубическую форму и размеры от 800 нм до 2 мкм, окружены частицами неправильной формы

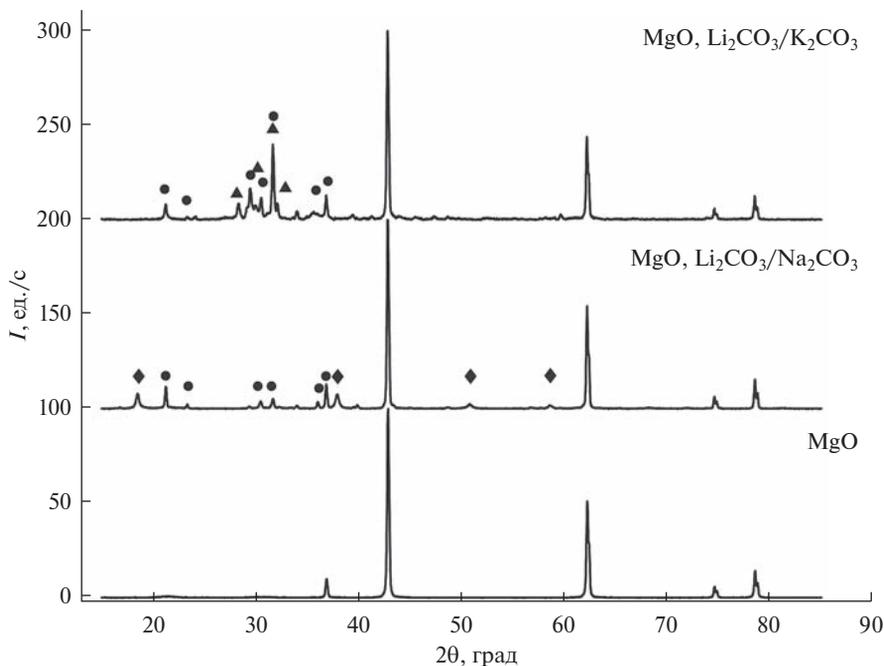


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ керамики MgO до эксперимента и после выдержки в эвтектических расплавах; обозначения: \blacklozenge – $\text{Mg}(\text{OH})_2$, \bullet – Li_2CO_3 , \blacktriangle – K_2CO_3 .

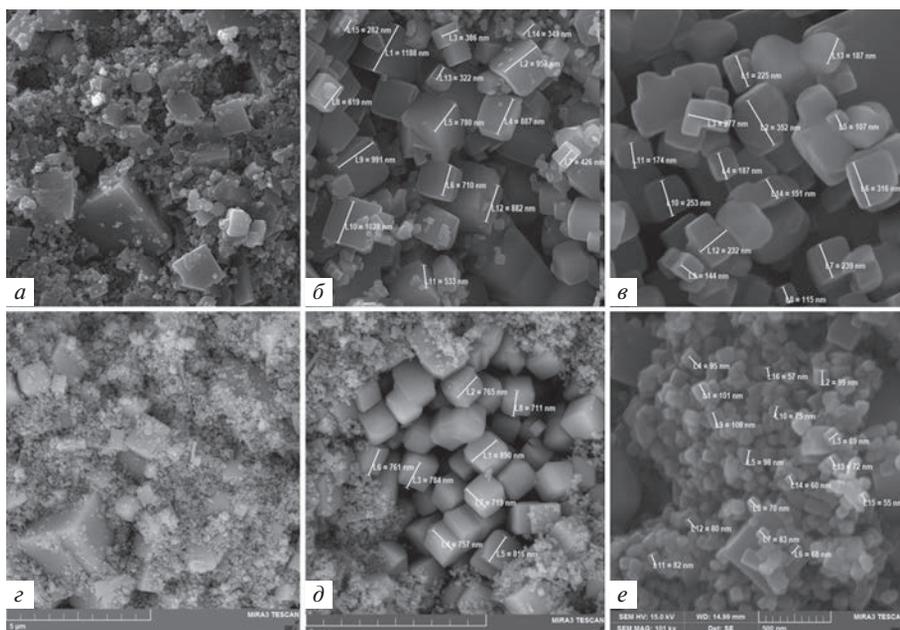


Рис. 3. Микрофотография поверхности (а–в) и скола (г–е) образца оксида магния до эксперимента.

размером порядка 80 нм (рис. 3). После выдержки в расплаве имеет место конгломерат частиц среднего размера порядка 200 мкм. Предположительно происходит переотложение оксида магния на более дефектной поверхности частиц с их укрупнением. Сформированные кристаллы имеют пластинчатый вид гидроксида магния [13].

После выдержки образца в расплаве эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ частицы оксида приобрели форму конгломератов пластинчатых кристаллов, хорошо видны поры размером около 5 мкм как на поверхности, так и на сколе керамики (рис. 4). Стекловидное тело (рис. 4г) представляет собой застывший расплав, и окружено крупными пластинчатыми кристаллами. На рис. 4г отмечены точки, где с помощью микрозонда был проведен элементный анализ, представленный в табл. 2. Так как литий не определяется с помощью рентгеновского излучения, его содержание в таблице не приведено.

Частицы оксида магния после выдержки керамики в эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ имеют различную морфологию – это частицы дефектной кубической формы размерами от 1 до 7 мкм, окруженные застывшим расплавом, пластинчатые частицы, ориентированные в различных направлениях, образующие конгломерат (рис. 5). На рис. 5

Таблица 2. Элементный состав проб образцов керамики после эксперимента в эвтектике $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$, ат. %

№ пробы микрозонда (рис. 4г)	Mg	K	O
1	0.80	18.70	80.50
2	1.12	11.01	87.87
3	30.44	8.26	61.30

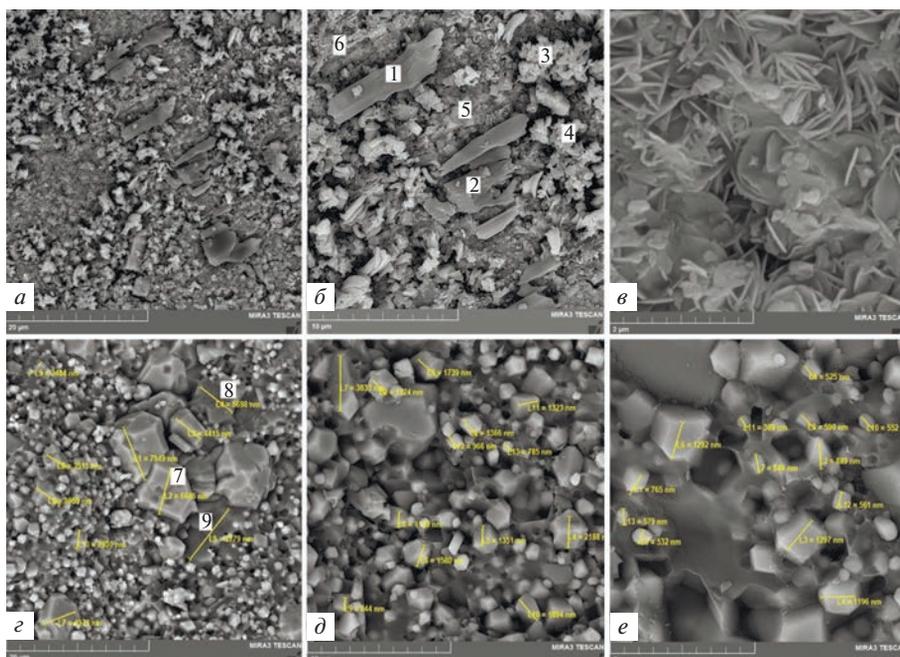


Рис. 5. Микрофотография поверхности (а–в) и скола (г–е) образца керамики после выдержки в расплаве эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ в течение 270 ч.

ВЫВОДЫ

В результате испытаний магниезильной керамики в эвтектических расплавах $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ и $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ подтверждено, что MgO проявляет низкую растворимость ($2 \cdot 10^{-5}$ моль) в расплавах карбонатных солей щелочных металлов. В Li/K эвтектике магниезильная керамика менее устойчива. При длительной выдержке в ней образуются сквозные поры диаметром порядка 10 мкм, а частицы приобретают аморфный вид. После длительной выдержки керамики в расплаве продуктов взаимодействия выявлено не было. Магниезильная керамика может быть рекомендована в качестве инертного загустителя расплавленного электролита в карбонатных топливных элементах, работающих на воздушной смеси.

Работа выполнена согласно бюджетному плану Института высокотемпературной электрохимии (№ АААА-А19-119020190042-7) при использовании оборудования ЦКП “Состав вещества” при Институте Высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы выражают благодарность А.А. Панкратову, Н.И. Москаленко и Б.Д. Антонову.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hamad T.A., Agll A.A., Hamad Y.M., Bapat S., Thomas M., Martin K.B., Sheffield J.W. // Case Stud. Therm. Eng. 2013. **1**. P. 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2013.09.001>
2. Lan R., Tao S. // Sci. Adv. 2016. **2**. e1600772.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1600772>
3. Discepoli G., Cinti G., Desideri U., Proietti S. // Int. J. Greenh. Gas Control. 2012. **9**. P. 372–384.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.002>

4. Carapellucci R., Cipollone R., Battista D.D. // *Energy Procedia*. 2017. **126**. P. 477–484.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.228>
5. Antolini E. // *Ceram. Int.* 2013. **39**. P. 3463–3478.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236>
6. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. // *J. Power Sources*. 1999. **83**. P. 227–230.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7)
7. Celman J.R., Maru H.C. *Advances in molten salt chemistry*, vol. 4, Mamantov G., Braustein J. Ed., N.Y., Plenum. 1981. P. 159.
8. Kaplan V., Bendikov T., Feldman Y., Gartsman K., Wachtel E., Lubomirsky I. // *J. Power Sources*. 2016. **301**. P. 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.125>
9. Mizuhata M., Harada Y., Cha G., Bienvenu B el ek e A., Deki S. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**. № 5. E179–E185.
<https://doi.org/10.1149/1.1688798>
10. Gao W., Zhou T., Gao Y., Louis B., O’Hare D., Wang Q. // *J. Energy Chem.* 2017. **26**. P. 830–838.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005>
11. Zhang K., Li X.S., Li W.Z., Rohatgi A., Duan Y., Singh P., Li L., King D.L. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2014. **1**. P. 1400030.
<https://doi.org/10.1002/admi.201400030>
12. Velden P.F. // *Trans. Faraday Soc.* 1967. **63**. P. 175–184.
<https://doi.org/10.1039/TF9676300175>
13. Zakir’yanova I.D. // *J. Applied Spectroscopy*. 2018. **85**. № 4. P. 611–615.
<https://doi.org/10.1007/S10812-018-0694-5>
14. Федоров П.П., Ткаченко Е.А., Кузнецов С.В., Воронов В.В., Лавришев С.В. Получение наночастиц MgO // *Неорганические материалы*. 2007. **43**. № 5. С. 574–576.

MgO STABILITY IN EUTECTIC $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ AND $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$

A. S. Tolkacheva¹, M. A. Konopel’ko¹

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

Research and technology studies on Molten Carbonate Fuel Cells (MCFC) are being directed at improving their performance in mode of greenhouse gas conversion for chemical energy storage. The changes in gas composition feeding MCFC demand new insulating materials to be found. In the current work, the equilibrium solubility of magnesia ceramics in air in contact with $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ eutectic mixtures was measured at 600°C. The study shows that magnesia is completely stable in the tested melts for at least more than 270 h. Its solubility was found to increase in Li–K carbonate eutectic. Conclusions about the material stability are based on results of inductively coupled plasma atomic absorption spectroscopy of melts and scanning electron microscopy combined with X-ray diffraction employed to ceramics testing. Magnesia is recommended as an insulating material in electrolysis cells containing $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{CO}_3$ and $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{CO}_3$ carbonate eutectics for the conversion of the greenhouse gas in chemical energy storage devices operating in air.

Keywords: MgO, insulators, fuel cells, microstructure, eutectic, carbonate

REFERENCES

1. Hamad T.A., Agil A.A., Hamad Y.M., Bapat S., Thomas M., Martin K. B., Sheffield J. W. // *Case Stud. Therm. Eng.* 2013. **1**. P. 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.csite.2013.09.001>
2. Lan R., Tao S. // *Sci. Adv.* 2016. **2**. e1600772.
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1600772>
3. Discepoli G., Cinti G., Desideri U., Penchini D., Proietti S. // *Int. J. Greenh. Gas Control*. 2012. **9**. P. 372–384.
<https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2012.05.002>
4. Carapellucci R., Cipollone R., Battista D.D. // *Energy Procedia*. 2017. **126**. P. 477–484.
<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.228>
5. Antolini E. // *Ceram. Int.* 2013. **39**. P. 3463–3478.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.236>

6. Terada S., Higaki K., Nagashima I., Ito Y. // *J. Power Sources*. 1999. **83**. P. 227–230.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00282-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00282-7)
7. Celman J. R., Maru H. C. *Advances in molten salt chemistry*, vol. 4, Mamantov G., Braustein J. Ed., N.Y., Plenum. 1981. P. 159.
8. Kaplan V., Bendikov T., Feldman Y., Gartsman K., Wachtel E., Lubomirsky I. // *J. Power Sources*. 2016. **301**. P. 271–276.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.125>
9. Mizuhata M., Harada Y., Cha G., Bienvenu Béléléké A., Deki S. // *J. Electrochem. Soc.* 2004. **151**. № 5. E179–E185.
<https://doi.org/10.1149/1.1688798>
10. Gao W., Zhou T., Gao Y., Louis B., O'Hare D., Wang Q. // *J. Energy Chem.* 2017. **26**. P. 830–838.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2017.06.005>
11. Zhang K., Li X.S., Li W.Z., Rohatgi A., Duan Y., Singh P., Li L., King D.L. // *Adv. Mater. Interfaces*. 2014. **1**. P. 1400030.
<https://doi.org/10.1002/admi.201400030>
12. Velden P.F. // *Trans. Faraday Soc.* 1967. **63**. P. 175–184.
<https://doi.org/10.1039/TF9676300175>
13. Zakir'yanova I.D. // *J. Applied Spectroscopy*. 2018. **85**. № 4. P. 611–615.
<https://doi.org/10.1007/S10812-018-0694-5>
14. Fedorov P.P., Tkachenko Ye.A., Kuznetsov S.V., Voronov V.V., Lavrishchev S.V. Polucheniye nanochastits MgO [Preparation of MgO nanoparticles] // *Neorganicheskiye materialy*. 2007. **43**. № 5. P. 574–576. [In Russian].

УДК 544.636:546.93

ЕМКОСТЬ И ИМПЕДАНС ИРИДИЕВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. Е. В. Кириллова*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**e-mail: e.kirillova@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 19.08.2022 г.

После доработки 10.09.2022 г.

Принята к публикации 24.09.2022 г.

Методом спектроскопии электрохимического импеданса исследованы закономерности поведения емкости иридиевого электрода в зависимости от основных физико-химических параметров: электрического потенциала, температуры, радиуса катиона щелочного металла. Также проведена проверка влияния частоты сигнала, используемого в переменноточковых электрохимических методах исследования, на величину емкости и форму емкостной кривой. Данные по емкости иридиевого электрода получены в расплавленных хлоридах натрия, калия и цезия в диапазоне температур 1093–1123 К и диапазоне частоты переменного сигнала $3 \cdot 10^0 - 3 \cdot 10^4$ Гц во всей доступной области электрической поляризации. Полученные емкостные кривые имеют два основных минимума с максимумом между ними. Один из этих минимумов (катодный) идентифицирован как классический потенциал минимума емкости. Уменьшение частоты сигнала и температуры эксперимента, а также увеличение радиуса катиона в ряду NaCl–KCl–CsCl приводит к появлению одного или двух дополнительных минимумов в области потенциалов между основными минимумами. Глубина этих промежуточных минимумов возрастает с ростом радиуса катиона щелочного металла солевого электролита, а их потенциал при этом смещается в положительную сторону. Расчетные значения емкости двойного электрического слоя и адсорбционной емкости были получены методом эквивалентных электрических схем. Один из дополнительных минимумов, полученных при прямом измерении зависимости емкости электрода от потенциала на высокой частоте, воспроизводится при расчете емкости двойного слоя. Второй из дополнительных минимумов, полученных на низкой частоте, воспроизводится при расчете адсорбционной емкости.

Ключевые слова: иридий, хлориды щелочных металлов, емкость, потенциал минимума емкости, адсорбция

DOI: 10.31857/S0235010623010048, **EDN:** N1BYAL

ВВЕДЕНИЕ

Иридий, его соединения и сплавы, наряду с другими металлами платиновой группы, — одни из лучших катализаторов для каталитического риформинга, для получения и хранения водорода, а также для добавок, улучшающих свойства электродных материалов, предназначенных для сенсоров, аккумуляторов, источников тока. Изотоп Ir-192 используется в ионизирующих источниках излучения для неразрушающих методов анализа [1–9]. Металлический иридий применяется для иридий-рениевых покрытий на различных подложках для нужд ракетной промышленности [10–14]. Однако применение этого металла ограничено его высокой стоимостью и малыми объемами добычи. В настоящее время ведется активный поиск способов удешевления технологий получения “зеленого” водорода за счет новых материалов, более доступных, чем ме-

таллы платиновой группы, однако превзойти их по эффективности и стабильности пока не удастся [15–18]. Поэтому еще одним направлением научного поиска является изучение свойств иридийсодержащих электродных материалов в средах, обеспечивающих более быстрое и полное протекание электрохимических процессов на покрытиях из благородных металлов по сравнению с используемыми в промышленности. Одним из наиболее дешевых, термически и химически устойчивых вариантов таких сред для получения и эксплуатации иридиевых покрытий являются расплавленные соли. Имеющиеся научные данные по поведению Ir и Re–Ir при относительно высоких температурах в расплавах в основном связаны с получением покрытий и исследованием их механических и коррозионных свойств [11–14, 19–21]. В то же время знания механизмов адсорбции на границе Ir/солевой расплав необходимы для процессов, связанных с катализом и электрокатализом с участием иридия в высокотемпературных электролитах.

Целью данной работы является изучение закономерностей поведения емкости иридиевого электрода в зависимости от основных физико-химических параметров: электрического потенциала, температуры, радиуса катиона щелочного металла, а также проверка влияния частоты переменного сигнала в методе электрохимического импеданса на величину емкости и форму емкостной кривой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения проводили в трехэлектродной ячейке, помещенной в кварцевую пробирку, герметично закрытую пробкой из вакуумной резины. Рабочим электродом служила полупогруженная в расплав иридиевая фольга, приваренная к токоподводу из платиновой проволоки. Электрод сравнения – свинец в эквимольной смеси NaCl–KCl с добавлением 5 мас. % PbCl₂. Поляризуемый электрод – платиновая пластина. Подробно конструкция ячейки и электрода сравнения описана в [22].

Хлориды щелочных металлов сушили под вакуумом в течение 5 ч, переплавляли на воздухе, затем подвергали 6-кратной зонной плавке в атмосфере очищенного гелия. Рабочий и поляризуемый электроды зачищали, промывали дистиллированной водой, ацетоном (99.5%) и высушивали на воздухе. Эксперимент проводили в атмосфере очищенного аргона при температурах выше температур разложения устойчивых хлоридов иридия (763°C, [23]). Выдержка составляла 4 ч перед первым измерением, затем 1 ч при каждом ступенчатом повышении температуры на 30°–50°. Интервал электрической поляризации выбирали в пределах гладкой части циклической вольтамперной кривой (ЦВА), до начала возрастания катодного и анодного тока (рис. 1). Перед началом измерений проводили трехкратное циклирование потенциала для дополнительной очистки поверхности рабочего электрода. Время пребывания ячейки при крайних катодных и анодных потенциалах было сведено к минимуму.

Измерения проводили на потенциостате-гальваностате Parstat 2273 в потенциостатическом режиме, с амплитудой переменного сигнала 5 мВ. Температуру в печи сопротивления регулировали с помощью терморегулятора-измерителя ВАРТА ТП 703 с точностью ±1°. Импеданс измеряли с шагом 50–100 мВ в диапазоне частот переменного тока $3 \cdot 10^0$ – $3 \cdot 10^4$ Гц. При измерении зависимости емкости от потенциала шаг поляризации составлял 10 мВ, диапазон частот тот же. Все потенциалы приведены относительно свинцового электрода сравнения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Емкость Ir электрода

Вид емкостных кривых в расплаве CsCl при разных частотах переменного сигнала приведен на рис. 2. На всех кривых присутствуют два основных потенциала минимума

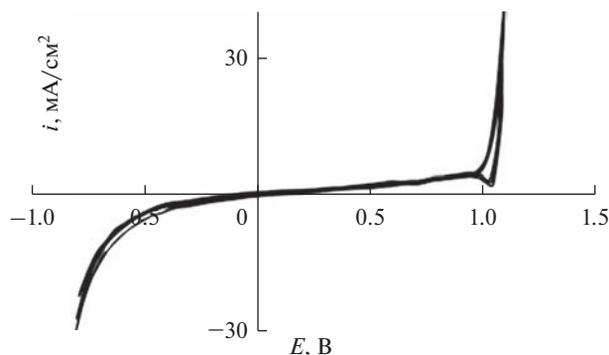


Рис. 1. ЦВА кривая Ir в CsCl, $T = 1093$ К.

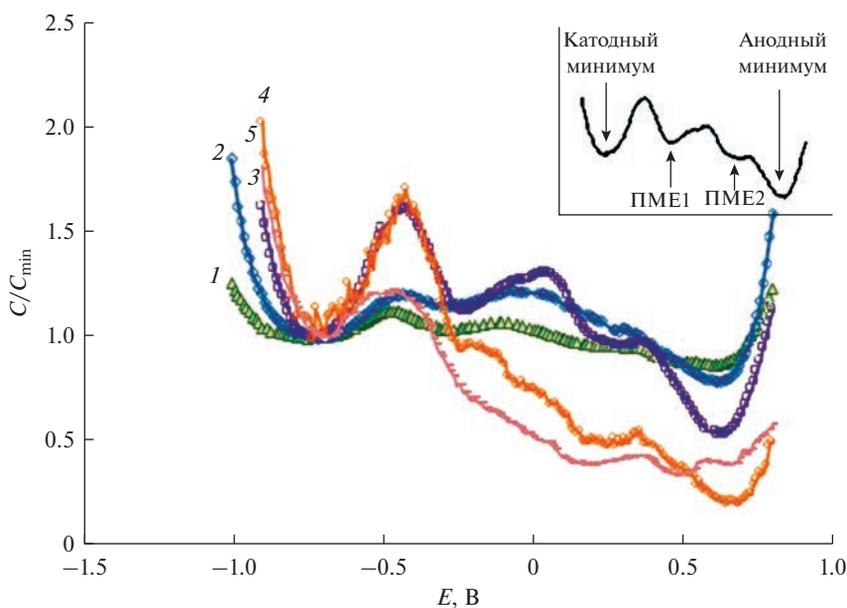


Рис. 2. Приведенная емкость Ir в CsCl, $T = 973$ К: 1 – 30, 2 – 10 кГц, 3 – 300, 4 – 30, 5 – 3 Гц; на врезке – условные обозначения минимумов емкости.

емкости (ПМЕ) – катодный и анодный. На высоких частотах 30 и 10 кГц (рис. 2, кривые 1–2) наблюдается один дополнительный минимум ПМЕ1, а с понижением частоты до 300 Гц и ниже появляется второй дополнительный минимум ПМЕ2 (рис. 2, кривые 3–5). ПМЕ1 и ПМЕ2 менее выражены, чем основные минимумы, и всегда находятся в промежутке между ними. Условные обозначения минимумов показаны на врезке к рис. 2. Такая сложная форма кривой затрудняет ее интерпретацию, прежде всего в определении классического минимума емкости, который можно соотнести с потенциалом нулевого заряда (ПНЗ) для металла в данном электролите при данной температуре и частоте переменного сигнала.

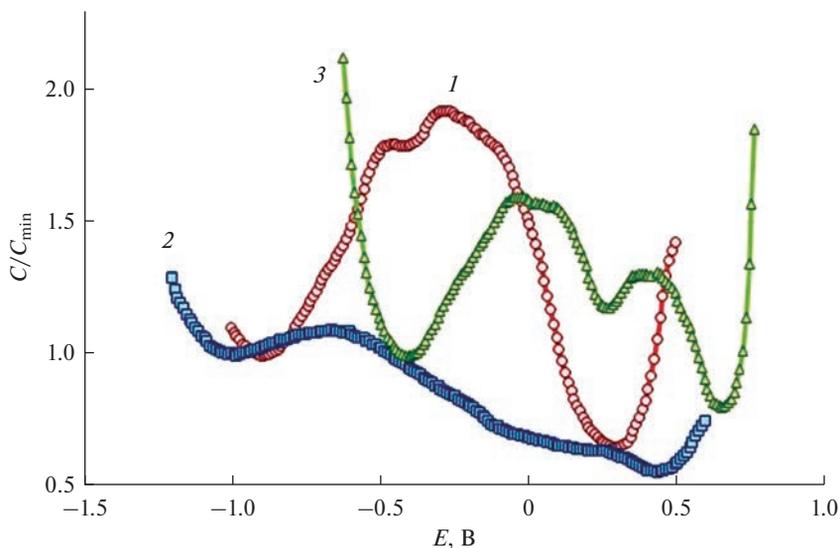


Рис. 3. Приведенная емкость Ir электрода, $T = 1093$ К, $f = 10$ кГц: 1 – NaCl, 2 – KCl, 3 – CsCl.

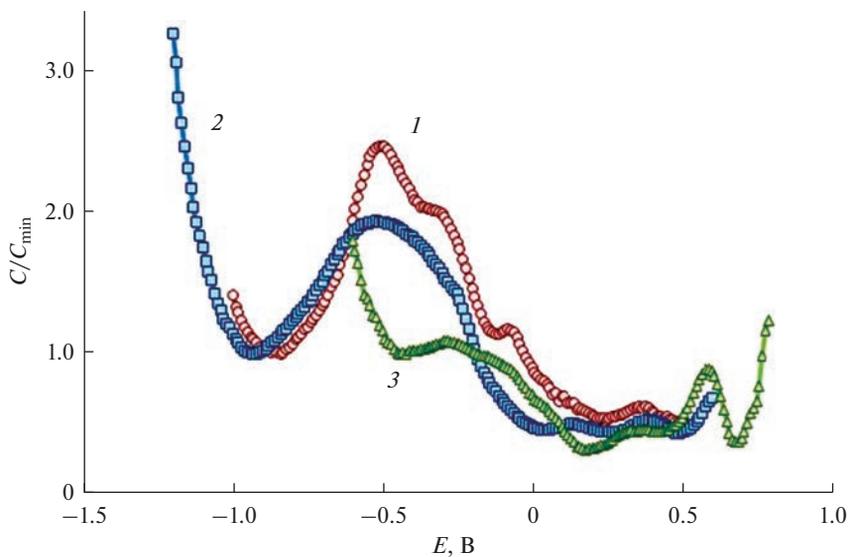


Рис. 4. Приведенная емкость Ir электрода, $T = 1093$ К, $f = 10$ Гц: 1 – NaCl, 2 – KCl, 3 – CsCl.

Сравнение емкостных кривых NaCl, KCl и CsCl показывает, что три минимума на высокой частоте (10 кГц, рис. 3) и четыре минимума на низкой (10 Гц, рис. 4) характерны для всех трех исследованных хлоридов, при этом глубина промежуточных минимумов возрастает в ряду $\text{NaCl} < \text{KCl} < \text{CsCl}$, а их потенциал с ростом радиуса катиона смещается в положительную сторону (рис. 3).

Закономерности поведения ПМЕ при варьировании температуры, потенциала и частоты для металлов подгруппы меди были подробно изучены в [24]. Похожий про-

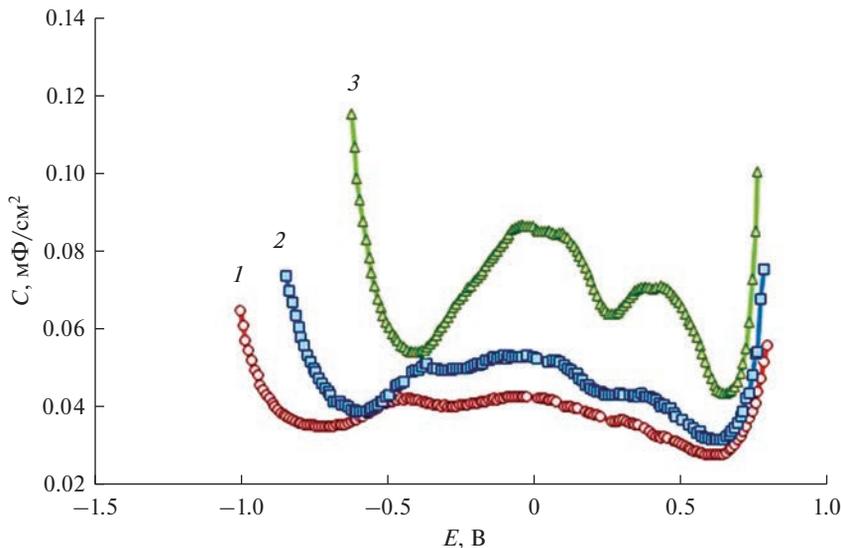


Рис. 5. Дифференциальная емкость Ir электрода в CsCl, $f = 10$ кГц при $T = 973$ (1), $T = 1023$ (2), $T = 1093$ К (3).

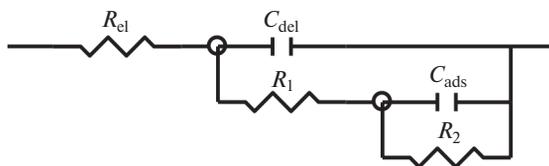


Рис. 6. Эквивалентная цепь для расчета электрохимического импеданса систем Ir–расплав MCl ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$). R_{el} – сопротивление электролита, C_{del} – емкость ДЭС, R_1 и R_2 – сопротивление переноса заряда, C_{ads} – адсорбционная емкость.

межуточный максимум, уменьшающийся и исчезающий с повышением температуры и частоты был обнаружен на рении в хлоридах щелочных металлов. [25]. Смещение положения дополнительного минимума с ростом радиуса катиона щелочного металла соли на рении происходило в положительном направлении, как и на иридии. С увеличением температуры катодный минимум смещается в положительную сторону, анодный минимум практически не сдвигается (рис. 5). Температурная зависимость катодного ПМЕ позволяет сделать вывод, что он соответствует классическому электрохимическому ПМЕ [24]. Экстраполяция этого потенциала на нулевую частоту даст значение ПНЗ иридия при данной температуре в данном электролите.

Импеданс Ir электрода

Эквивалентная схема, использованная для расчета емкости двойного электрического слоя $C_{дэс}$ и адсорбционной емкости $C_{адс}$, приведена на рис. 6. Сравнение расчетных значений этих параметров с емкостью иридиевого электрода, полученной при развертке потенциала, приведено на рис. 7–9.

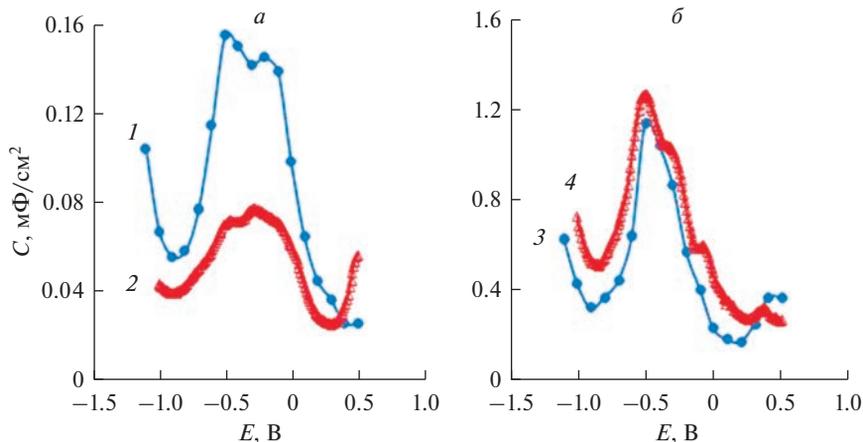


Рис. 7. 1 – емкость ДЭС, 2 – емкость электрода при $f = 10$ кГц, 3 – адсорбционная емкость, 4 – емкость электрода при $f = 10$ Гц в NaCl, $T = 1093$ К.

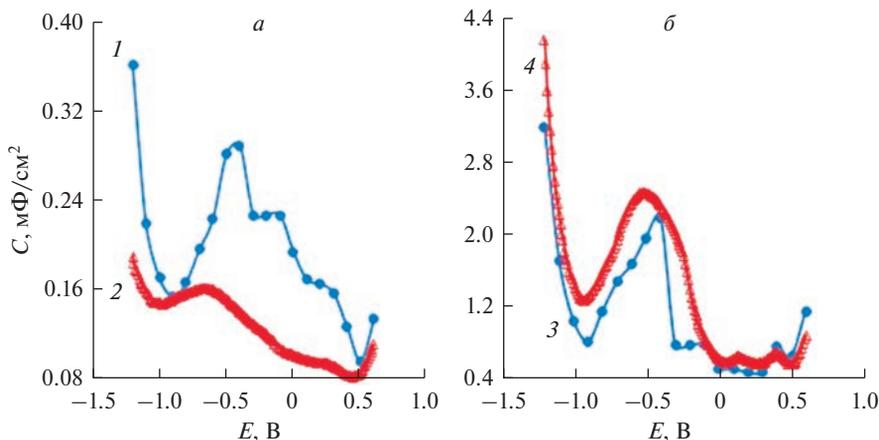


Рис. 8. 1 – емкость ДЭС, 2 – емкость электрода при $f = 10$ кГц, 3 – адсорбционная емкость, 4 – емкость электрода при $f = 10$ Гц в KCl, $T = 1093$ К.

Положение основных минимумов совпадает для $C_{дэс}$ и $C_{адс}$, однако из двух дополнительных минимумов на $C_{дэс}$ виден ПМЕ1, а на $C_{адс}$ – ПМЕ2. Величина $C_{дэс}$ и положение основных минимумов этой кривой совпадают с емкостью, снятой на частоте 10 кГц (рис. 7а, 8а, 9а). Промежуточные значения $C_{дэс}$ по величине завышены во всех трех хлоридах в сравнении с прямыми измерениями емкости электрода, однако по по-

Таблица 1. Положение промежуточных минимумов емкости электрода, $C_{дэс}$ и $C_{адс}$

	ПМЕ1, В, $f = 10$ кГц	ПМЕ $C_{дэс}$, В	ПМЕ2, В, $f = 10$ Гц	ПМЕ $C_{адс}$, В
NaCl	-0.40	-0.30	-0.12	—
KCl	-0.09	-0.10	0.05	0.00
CsCl	0.27	0.25	0.18	0.15

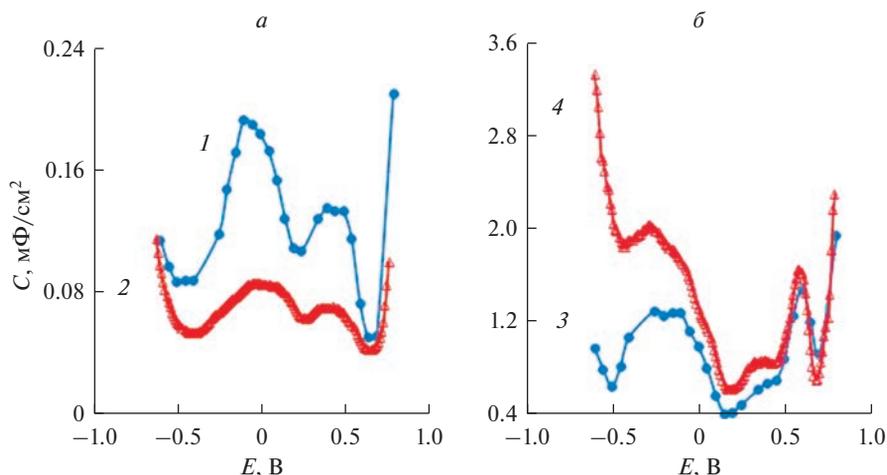


Рис. 9. 1 – емкость ДЭС, 2 – емкость электрода при $f = 10$ кГц, 3 – адсорбционная емкость, 4 – емкость электрода при $f = 10$ Гц в CsCl, $T = 1093$ К.

тенциалу дополнительный минимум емкости $C_{дэс}$ хорошо совпадает с ПМЕ1 (табл. 1). Для NaCl он расположен в районе -0.3 В, для KCl -0.1 В и для CsCl $+0.25$ В. Адсорбционная емкость $C_{адс}$ хорошо совпадает как по величине, так и по положению катодного и анодного минимумов с емкостью, снятой на частоте 10 Гц, во всем диапазоне потенциалов (рис. 7б, 8б, 9б). Дополнительный минимум $C_{адс}$ в NaCl отсутствует, в KCl расположен в районе -0.1 В, а в CsCl $+0.15$ В и совпадает с ПМЕ2 (табл. 1). Сравнение параметров эквивалентной цепи с экспериментально измеренной емкостью электрода позволяет предположить, что ПМЕ1 связан с перестройкой ДЭС, возможно, в результате неэлектростатической адсорбции, тогда как ПМЕ2 относится к электростатической адсорбции на электроде, описываемой параметром цепи $C_{адс}$.

ВЫВОДЫ

Зависимость емкости иридиевого электрода в расплавленных хлоридах натрия, калия и цезия от потенциала, исследованная методом электрохимического импеданса, показала, что вид кривых отличается от классической параболы с восходящими ветвями и одним минимумом. Установлено, что емкостные кривые иридия имеют два основных минимума. Уменьшение частоты сигнала и температуры эксперимента, а также увеличение радиуса катиона в ряду NaCl–KCl–CsCl приводит к появлению одного или двух дополнительных минимумов в области потенциалов между основными минимумами. Расчет емкости двойного электрического слоя и адсорбционной емкости показал качественное и количественное совпадение с емкостью электрода, снятой на частоте переменного сигнала 10 кГц и 10 Гц соответственно, при этом дополнительный минимум емкости на высокой частоте совпадает по положению с минимумом на емкости ДЭС, а на низкой частоте – с минимумом на адсорбционной емкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117101140022-2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Катализ в промышленности. Под ред. Б. Лича. М.: Мир, 1986.

2. Zheng J., Sheng W., Zhuang Z., Xu B., Yan Y. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy // *Sci. Adv.* 2016. **2**. e1501602.
3. Rasten E., Hagen G., Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**. P. 3945–3952.
4. Huang Y., Wu K., Hao R. et al. Iridium doping boosting the electrochemical performance of lithium-rich cathodes for li-ion batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. **4**. № 3. P. 2489–2495.
5. Lin F., Bachman B.F., Boettcher Sh.W. Impact of Electrocatalyst Activity and Ion Permeability on Water-Splitting Photoanodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6**. P. 2427–2433.
6. Bause S., Decker M., Gerlach F. et al. Development of an iridium-based pH sensor for bioanalytical applications // *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 51–60.
7. Audichon T., Mayousse E., Morisset S. et al. Electroactivity of RuO₂–IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. **39**. P. 16785–16796.
8. Papaderakis A., Tsiplakides D., Balomenou S. et al. Electrochemical impedance studies of IrO₂ catalysts for oxygen evolution // *J. Electroanal. Chem.* 2015. **757**. P. 216–224.
9. Изотопы: свойства, получение, применение / Под ред. Ю. Баранова. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005.
10. Wu W., Chen Z., Wang, L. Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. **51**. P. 607–612.
11. Zhu L., Bai S., Zhang H. et al. Long-term high-temperature oxidation of iridium coated rhenium by electrical resistance heating method // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. **44**. P. 42–48.
12. Huang Y., Bai S., Zhang H. et al. Oxidation of iridium coating on rhenium coated graphite at elevated temperature in stagnated air // *Appl. Surf. Sci.* 2015. **328**. P. 436–443.
13. Huang Y., Bai S., Zhang H. et al. Oxidation of iridium coatings on rhenium substrates at ultrahigh temperature in stagnant air: Its failure mechanism and life model // *Surf. Coat. Technol.* 2016. **288**. P. 52–61.
14. Toenshoff D., Lanam R., Ragaini J. et al. Iridium coated rhenium rocket chambers produced by electroforming // *Proceedings of the 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit.* Las Vegas, NV, USA. July 2000. AIAA 2000–3166.
15. Mefford J., Rong X., Abakumov A. et al. Water electrolysis on La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite electrocatalysts // *Nat. Commun.* 2016. **7**. P. 11053.
16. Bernt M., Siebel A., Gasteiger H.A. Analysis of voltage losses in PEM water electrolyzers with low platinum group metal loadings // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. F305–F314.
17. Millet P., Mbemba N., Grigoriev S.A. et al. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. **36**. P. 4134–4142.
18. Bernt M., Hartig-Weiß A., Tovini M.F. et al. Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers // *Chemie-Ingenieur-Technik.* 2020. **92**. P. 31–39.
19. Isakov A.V., Apisarov A.P., Nikitina A.O. Electrowinning and annealing of Ir–Re–Ir material // *Nonferrous metals.* 2017. **11**. P. 55–60.
20. Салтыкова Н.А., Печорская Л.С., Барабошкин А.Н. и др. Солевая пассивация при анодном растворении иридия в хлоридных расплавах // *Электрохимия.* 1986. **22**. С. 579–584.
21. Weiland R., Lupton D.F., Fischer, B. et al. High-temperature mechanical properties of the platinum group metals // *Platinum Met. Rev.* 2006. **50**. № 4. P. 158–170.
22. Докашенко С.И., Степанов В.П., Кириллова Е.В. Импеданс границы раздела поликристаллического золота с расплавленным хлоридом калия // *Расплавы.* 2004. **4**. С. 47–61.
23. Iridium: compounds information // URL: <https://www.webelements.com/iridium/compounds.html>.
24. Stepanov V.P., Dokashenko S.I., Kirillova E.V. Frequency dependence of potentials of minimum capacitance for electrodes of copper subgroup metals in alkali halide melts // *Russ. J. Electrochem.* 2012. **48**. P. 1005–1010.
25. Kirillova E.V. Capacitance and impedance of rhenium in molten alkali metal chlorides // *Russian Metallurgy.* 2018. № 2. P. 123–127.

CAPACITANCE AND IMPEDANCE OF IRIIDIUM ELECTRODE IN MOLTEN ALKALI CHLORIDES

E. V. Kirillova

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

Capacitance of the iridium electrode was studied by the electrochemical impedance spectroscopy with variation of the main physical and chemical parameters: electrical potential,

temperature, radius of the alkali cation. The influence of the signal frequency used in AC electrochemical methods on the capacitance value and the shape of the curve was also checked. Capacitance of the iridium electrode was obtained in molten sodium, potassium and cesium chlorides in the temperature range 1093–1123 K and the frequency range of the AC signal $3 \cdot 10^0$ – $3 \cdot 10^4$ Hz in the entire accessible range of electrical polarization. The obtained capacitance curves have two main minima with a maximum between them. One of these minima (cathodic one) was identified as the classical potential of minimum capacitance. A decrease in the signal frequency and the temperature of experiment, as well as an increase in the cation radius in the NaCl–KCl–CsCl order, leads to the appearance of one or two additional minima in the potential region between the main minima. The depth of these intermediate minima increases and their potential shifts in the positive direction with an increase in the radius of the alkali metal cation of the salt electrolyte. The calculated values of the capacitance of the electrical double layer and the adsorption capacitance were obtained by the method of equivalent electrical circuits. One of the additional minima obtained by direct measurement of the dependence of the electrode capacitance on the potential at a high AC frequency corresponds to the calculated capacitance of the double layer. The other additional minimum obtained at a low AC frequency corresponds to the calculated adsorption capacitance.

Keywords: iridium, alkali chlorides, capacitance, potential of minimum capacitance, adsorption

REFERENCES

1. Kataliz v promyshlennosti [Catalysis in industry]. Ed. B. Leach. M.: Mir, 1986. [In Russian].
2. Zheng J., Sheng W., Zhuang Z., Xu B., Yan Y. Universal dependence of hydrogen oxidation and evolution reaction activity of platinum-group metals on pH and hydrogen binding energy // *Sci. Adv.* 2016. **2**. e1501602.
3. Rasten E., Hagen G., Tunold R. Electrocatalysis in water electrolysis with solid polymer electrolyte // *Electrochim. Acta.* 2003. **48**. P. 3945–3952.
4. Huang Y., Wu K., Hao R. et al. Iridium doping boosting the electrochemical performance of lithium-rich cathodes for li-ion batteries // *ACS Appl. Energy Mater.* 2021. **4**. № 3. P. 2489–2495.
5. Lin F., Bachman B.F., Boettcher Sh.W. Impact of Electrocatalyst Activity and Ion Permeability on Water-Splitting Photoanodes // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. **6**. P. 2427–2433.
6. Bause S., Decker M., Gerlach F. et al. Development of an iridium-based pH sensor for bioanalytical applications // *J. Solid State Electrochem.* 2018. **22**. P. 51–60.
7. Audichon T., Mayousse E., Morisset S. et al. Electroactivity of RuO₂–IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014. **39**. P. 16785–16796.
8. Papaderakis A., Tsiplakides D., Balomenou S. et al. Electrochemical impedance studies of IrO₂ catalysts for oxygen evolution // *J. Electroanal. Chem.* 2015. **757**. P. 216–224.
9. Izotopy: svoystva, polucheniye, primeneniye [Isotopes: properties, production, application] / Ed. Y. Baranova. M.: FIZMATLIT, 2005. [In Russian].
10. Wu W., Chen Z., Wang, L. Oxidation behavior of multilayer iridium coating on niobium substrate. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. **51**. P. 607–612.
11. Zhu L., Bai S., Zhang H. et al. Long-term high-temperature oxidation of iridium coated rhenium by electrical resistance heating method // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. **44**. P. 42–48.
12. Huang Y., Bai S., Zhang H. et al. Oxidation of iridium coating on rhenium coated graphite at elevated temperature in stagnated air // *Appl. Surf. Sci.* 2015. **328**. P. 436–443.
13. Huang Y., Bai S., Zhang H. et al. Oxidation of iridium coatings on rhenium substrates at ultrahigh temperature in stagnant air: Its failure mechanism and life model // *Surf. Coat. Technol.* 2016. **288**. P. 52–61.
14. Toenshoff D., Lanam R., Ragaini J. et al. Iridium coated rhenium rocket chambers produced by electroforming // *Proceedings of the 36th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit.* Las Vegas, NV, USA. July 2000. AIAA 2000–3166.
15. Mefford J., Rong X., Abakumov A. et al. Water electrolysis on La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} perovskite electrocatalysts // *Nat. Commun.* 2016. **7**. P. 11053.
16. Bernt M., Siebel A., Gasteiger H.A. Analysis of voltage losses in PEM water electrolyzers with low platinum group metal loadings // *J. Electrochem. Soc.* 2018. **165**. F305–F314.
17. Millet P., Mbemba N., Grigoriev S.A. et al. Electrochemical performances of PEM water electrolysis cells and perspectives // *Int. J. Hydrogen Energy.* 2011. **36**. P. 4134–4142.

18. Bernt M., Hartig-Weiß A., Tovini M.F. et al. Current challenges in catalyst development for PEM water electrolyzers // *Chemie-Ingenieur-Technik*. 2020. **92**. P. 31–39.
19. Isakov A.V., Apisarov A.P., Nikitina A.O. Electrowinning and annealing of Ir–Re–Ir material // *Nonferrous metals*. 2017. **11**. P. 55–60.
20. Saltykova N.A., Pechorskaya L.S., Baraboshkin A.N. Solevaya passivatsiya pri anodnom rastvorenii iridiya v khlordnykh rasplavakh [Salt passivation during anodic dissolution of iridium in chloride melts] // *Elektrokhimiya*. 1986. **22**. P. 579–584. [In Russian].
21. Weiland R., Lupton D.F., Fischer, B. et al. High-temperature mechanical properties of the platinum group metals // *Platinum Met. Rev.* 2006. **50**. № 4. P. 158–170.
22. Dokashenko S.I., Stepanov V.P., Kirillova E.V. [Impedance of the interface between polycrystalline gold and molten potassium chloride] // *Rasplavy*. 2004. **4**. P. 47–61. [In Russian].
23. Iridium: compounds information // URL: <https://www.webelements.com/iridium/compounds.html>.
24. Stepanov V.P., Dokashenko S.I., Kirillova E.V. Frequency dependence of potentials of minimum capacitance for electrodes of copper subgroup metals in alkali halide melts // *Russ. J. Electrochem.* 2012. **48**. P. 1005–1010.
25. Kirillova E.V. Capacitance and impedance of rhenium in molten alkali metal chlorides // *Russian Metallurgy*. 2018. № 2. P. 123–127.

УДК 532.6

ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ ИНДИЙ–ОЛОВО И ИХ ЗАВИСИМОСТЬ ОТ СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ

© 2023 г. Р. Х. Дадашев^{a, b, *}, Р. А. Кутуев^{a, c}, Д. З. Элимханов^c

^aЧеченский государственный университет им. А.А. Кадырова, Грозный, Россия

^bКомплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова, Грозный, Россия

^cАкадемия наук Чеченской Республики, Грозный, Россия

*e-mail: edzhabrail@mail.ru

Поступила в редакцию 17.08.2022 г.

После доработки 10.09.2022 г.

Принята к публикации 20.09.2022 г.

В работе представлены результаты измерения поверхностного натяжения (σ) и плотности (ρ) расплавов индий–олово. Измерения σ и ρ проведены разными методами. Поверхностное натяжение измерено методом лежащей капли и максимального давления в капле, а плотность – ареометром и методами лежащей капли. Для исследований использованы металлы высокой чистоты In-00, олово – ОВЧ. Максимальная ошибка измерения σ равна 0.8%, а ρ – 0.2%. Зависимость σ расплавов In–Sn от состава характеризуется экстремумом (пологим минимумом) в области эквимольного состава. С ростом температуры глубина минимума уменьшается, его положение смещается в сторону чистого индия. Молярные объемы имеют небольшие положительные отклонения от аддитивных значений. С увеличением температуры молярные объемы приближаются к аддитивным величинам. Методом лежащей капли были измерены температурные зависимости σ и ρ разбавленных по индию растворов In–Sn. Показано, что добавки индия понижают поверхностное натяжения олова. С учетом того, что значение поверхностного натяжения индия выше, чем у олова, такой результат свидетельствует о том, что изотермы поверхностного натяжения системы индий–олово должны пройти через минимум.

Ключевые слова: поверхностное натяжение, плотность, бинарные системы, изотермы поверхностного натяжения

DOI: 10.31857/S0235010623010024, **EDN:** NIKJRG

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы легкоплавких металлов, в частности расплавы индий–олово, нашли широкое применение в различных отраслях современной техники [1, 2]. Поэтому не удивительно, что экспериментальному изучению зависимости поверхностного натяжения (σ) и плотности (ρ) расплавов индий–олово от состава и температуры посвящено большое количество работ [1–8]. Критический анализ имеющихся экспериментальных данных по величине σ и ρ системы индий–олово, проведенный автором [3], показал, что результаты, полученные разными авторами, отличаются друг от друга не только количественно, но и качественно.

Так для концентрационной зависимости ρ этих расплавов авторы [4] получили аддитивную зависимость. Аддитивные прямые для концентрационной зависимости молярных объемов в этой системе получили сравнительно недавно и авторы [5]. В работе [6] для концентрационной зависимости ρ этой системы получены положительные отклонения, а в работе [7] – отрицательные.

Качественно отличаются друг от друга и экспериментальные данные по изотермам σ этих расплавов. Если авторами [4, 5] показано, что изотермы σ этой системы передаются монотонной кривой, то авторами [7] на изотермах σ выявлены минимумы эквимолярных составов.

В работе [9] методом Ожэ-спектроскопии был определен состав поверхностного слоя расплавов индий–олово, и по полученным данным была вычислена концентрационная зависимость σ . Полученные результаты показали, что изотермы σ характеризуются не минимумом, а максимумами в области 0.4–0.6 молярных долей олова. Сложные изотермы σ , содержащие как минимум, так и максимум, получены относительно недавно авторами [10–14]. Такая несогласованность экспериментальных данных, полученных разными авторами, может быть обусловлена тем, что значения σ чистых компонентов индия и олова близки друг к другу, и даже незначительные отклонения экспериментально полученных данных от аддитивных значений приводят к экстремуму на изотермах σ . При этом эти особенности могут быть обусловлены особенностями строения исследуемых расплавов.

Таким образом, вопрос о концентрационной зависимости σ и ρ расплавов индий–олово, несмотря на актуальность, остается до конца не решенным. В связи с этим экспериментальное исследование концентрационной и температурной зависимости σ и ρ расплавов этой системы наиболее точными и надежными методами представляет определенный научный и практический интерес.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные измерения σ и ρ проведены в приборе, конструкционные особенности которого подробно описаны в [15]. Отличительной особенностью этого прибора является то, что в нем предусмотрена возможность приготовления в вакууме сплавов различных составов и измерения температурной зависимости σ и ρ этих расплавов. При этом σ измеряется методом максимального давления в капле, а ρ – ареометрическим.

Прибор, использованный нами для экспериментальных исследований, был изготовлен из боросиликатного стекла, температура размягчения которого не ниже 800 К. Измерения σ и ρ проводились нами от температур ликвидус до 773 К. Для приготовления расплавов были использованы металлы высокой чистоты (индий In-00, олово марки ОВЧ Sn-000).

Следует отметить, что метод максимального давления в капле был существенно усовершенствован П.П. Пугачевичем. Стекланные приборы [16, 17], сконструированные им, имеют целый ряд преимуществ, которые значительно повышают достоверность и точность получаемых экспериментальных данных. Подробное описание этих приборов, работающих на гравитационном принципе, и методических особенностей измерения поверхностного натяжения с их использованием дается в работах [15–17]. Поэтому отметим только то, что использование этих приборов позволило на порядок повысить точность измерения поверхностного натяжения.

Следующим шагом в направлении усовершенствования этой методики является создание комбинированного прибора, который подробно описан в работе [16]. Он имеет целый ряд преимуществ перед остальными. Поэтому исследования σ и ρ расплавов индий–олово нами проведены этим прибором.

Порядок проведения эксперимента следующий. Предварительно подготовленный для экспериментальных исследований прибор припаивают к вакуумной системе, откачивают до давления 10^{-6} Па. После длительной термовакуумной обработки при вакууме 10^{-6} Па и температуре 800 К прибор отпаивают от вакуумной системы и переносят в воздушный термостат, где и проводят измерения σ и ρ при различных температурах. Перед проведением измерений σ и ρ при данной температуре измерительную

ячейку с расплавом выдерживают при этой температуре не менее 2 ч. Принятые меры (предварительная откачка прибора до 10^{-6} Па, ее отпайка от остальной части, длительное термостатирование) позволяют снизить влияние посторонних газов и паров масел на измеряемое свойство, и проводить измерения в условиях термодинамического равновесия расплава с собственным паром.

Максимальная возможная суммарная погрешность измерения σ при доверительной вероятности 0.95 составляет 0.8%. Обычно при измерении σ методом максимального давления в капле экспериментаторы указывают на существенно меньшую величину погрешности измерения (от 0.1 до 0.2%). Расчеты погрешности измерения σ без учета влияния эллиптичности капилляра действительно дают такие значения, так как радиус капилляра определяется с высокой точностью. Однако используемые в экспериментальных исследованиях капилляры, несмотря на тщательный отбор, имеют эллиптичность.

К сожалению, до настоящего времени, несмотря на важность и актуальность, никем не проведены исследования влияния эллиптичности капилляра на измеряемое значение σ . Поэтому при определении максимально возможной погрешности измерения σ мы приняли, что погрешность определения радиуса капилляра равна разности между максимальным и минимальным значением диаметров эллипса.

При этом следует иметь в виду, что при использовании в экспериментальных исследованиях прибора с одним и тем же капилляром, разброс экспериментальных данных определяются случайной погрешностью, которая равна 0.2%.

Значения σ чистых металлов индия и олова близки друг к другу, и глубина минимума на изотермах σ не сильно превышает погрешности измерения σ . Поэтому нами проводились как повторные измерения, так и повторные опыты, направленные на повышение достоверности и надежности конечных результатов. В частности, при каждой температуре измерение σ и ρ повторялось не менее 10 раз, а полученные результаты усреднялись. Если по каким-то причинам (недостаточная гомогенность, отсутствие термического равновесия и т.д.) разброс результатов повторных измерений превышал $+1$ мДж/м², то после выявления и ликвидации причин разброса измерения σ повторялись многократно.

Кроме этого, нами были поставлены несколько независимых (с использованием нового прибора) серий опытов по измерению σ и ρ чистых металлов и сплавов, в каждой из которых вся процедура предварительной подготовки прибора к измерениям (промывка, сушка, достижение вакуума и т.д.) повторялась и новый прибор в вакууме заправлялся необходимыми порциями металлов.

В первой серии опытов в измерительную ячейку (вакуум 10^{-6} мм рт. ст.) был переплавлен индий, а в дополнительный баллон — олово. По методике, подробно нами описанной в [15], от температуры плавления до 773 К определена температурная зависимость σ и ρ чистого индия. Затем через калиброванную микробюретку к индию было добавлено небольшое количество олова, и после тщательного перемешивания измерена температурная зависимость σ и ρ полученного расплава. Аналогично проводилась подготовка и измерение свойств остальных расплавов.

Таким образом, в первой серии измерений были изучены σ и ρ (12–16 замеров для каждой серии) расплавов индий–олово, составы которых лежат от 0 до 59 ат. % олова. Полученные результаты представлены в табл. 1, 2 и изображены на рис. 1 со сплошной заливкой маркеров.

Вторая серия опытов, которая была нацелена на изучение влияния добавок индия на σ и ρ олова, проведена в том же приборе. Достигнуто это тем, что в измерительную ячейку переплавляется олово, а в дополнительный баллон — индий. После измерения σ олова, как и в первой серии опытов, с помощью микробюретки-дозатора готовились

Таблица 1. Плотность (кг/м^3) расплавов индий–олово. Коэффициенты уравнения (1) и соответствующие доверительные интервалы при доверительной вероятности 0.95

Мол. доля олова	$\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м^3	$\alpha \cdot 10$ $\text{кг/м}^3 \cdot \text{К}$	$\Delta\rho_0 \cdot 10^{-3}$ кг/м^3	$\Delta\alpha \cdot 10$ $\text{кг/м}^3 \cdot \text{К}$	$\Delta\rho \cdot 10^{-3}$ кг/м^3
0.000	7.040	7.9	0.037	1.2	0.033
0.082	7.136	6.8	0.043	1.3	0.026
0.122	7.151	6.8	0.010	0.0	0.010
0.149	7.103	5.9	0.036	0.9	0.019
0.201	7.096	6.1	0.050	1.4	0.023
0.221	7.100	5.9	0.066	1.8	0.029
0.252	7.081	5.9	0.025	0.7	0.017
0.259	7.122	6.7	0.012	0.3	0.005
0.328	7.064	5.5	0.022	0.7	0.020
0.379	7.034	4.7	0.027	0.8	0.016
0.386	7.039	4.5	0.031	0.9	0.025
0.441	7.067	6.0	0.029	0.9	0.025
0.453	7.055	4.9	0.029	0.9	0.018
0.494	7.121	6.8	0.011	0.3	0.004
0.504	7.088	6.4	0.021	0.6	0.009
0.560	7.142	7.1	0.030	0.9	0.019
0.596	7.089	6.1	0.016	0.5	0.014
0.642	7.094	6.2	0.015	0.5	0.012
0.712	7.124	6.9	0.016	0.5	0.009
0.750	7.121	5.7	0.043	0.9	0.040
0.807	7.172	7.1	0.067	2.1	0.022
0.890	7.134	6.8	0.023	0.7	0.010
0.900	7.157	6.6	0.041	0.8	0.036
1.000	7.001	7.0	0.060	0.1	0.051

расплавы новых концентраций и измерялись их свойства. Полученные результаты представлены в табл. 2 и на рис. 1 и обозначены светлой маркировкой.

Третья серия опытов фактически повторяет первую серию. Однако в этой серии для измерения σ и ρ расплавов использован новый прибор с новым капилляром, а плотность измерена другим ареометром. Как видно из рис. 1, экспериментальные данные, полученные в этих опытах, расположены несколько выше результатов, полученных в первой серии. При этом расхождения этих данных не превышают погрешности измерения σ . Помимо этого, при исследовании концентрационной зависимости σ и плотности тройных систем индий–олово–свинец и индий–олово–галлий [15] по лучевым сечениям концентрационного треугольника с постоянным отношением молярных долей индия и олова $X_{\text{In}} : X_{\text{Sn}} = \text{const}$ нами измерены температурные зависимости σ и плотности соответствующих расплавов индий–олово. При этом для экспериментальных измерений были использованы новые приборы. Полученные экспериментальные данные (на рис. 1 обозначены крестиками) приведены в табл. 1.

Таблица 2. Результаты измерения поверхностного натяжения (мН/м) системы индий–олово

Мол. доля олова	433 К	473 К	523 К	573 К	623 К	673 К	723 К	773 К
0	–	–	570	565	560	557	550	–
0.041	–	549	548	547	542	537	533	529
0.082	–	550	548	544	540	537	534	530
0.122	–	548	544	540	536	534	530	527
0.148	–	548	545	542	539	536	532	529
0.20	–	–	540	537	534	532	528	525
0.201	–	–	540	537	534	531	528	525
0.229	–	–	538	537	534	532	528	525
0.252	–	542	540	537	534	531	528	525
0.259	–	542	539	536	534	532	529	524
0.328	540	536	537	534	533	530	527	523
0.348	–	539	538	535	532	529	526	523
0.379	537	535	534	531	529	526	523	522
0.386	540	538	536	533	530	527	524	521
0.441	535	535	534	531	528	526	523	520
0.453	540	538	535	532	529	526	523	521
0.494	537	538	534	532	530	527	524	519
0.504	539	535	535	533	528	525	521	519
0.563	537	535	533	531	529	525	523	518
0.596	536	535	533	531	528	524	521	517
0.642	537	535	533	531	529	525	521	519
0.712	–	536	534	531	528	525	522	522
0.750	–	–	535	533	530	527	524	521
0.807	–	–	536	534	532	529	526	524
0.890	–	–	539	536	533	530	527	524
1	–	546	–	538	–	530	534	524

Таким образом, для изучения концентрационной зависимости σ и ρ системы индий–олово в комбинированном приборе нами поставлены несколько серий независимых опытов по измерению σ и ρ расплавов индий–олово различных концентраций. Для измерения σ и ρ были использованы три различных прибора, что должно, на наш взгляд, повысить достоверность полученных результатов и сделанных выводов.

Помимо этого, методом большой капли нами изучены температурные зависимости σ и ρ разбавленных растворов индия в олове, т.е. расплавов, составы которых лежат в области, прилегающей к чистому олову. Эти исследования показали, что индий проявляет поверхностную активность на олове, т.е. при небольших добавках понижает σ олова. Значение σ индия выше, чем у олова. Следовательно, понижение σ олова при добавках индия свидетельствуют о наличии минимума на изотермах ПН двойной системы индий–олово. Рассмотрим полученные экспериментальные данные более подробно.

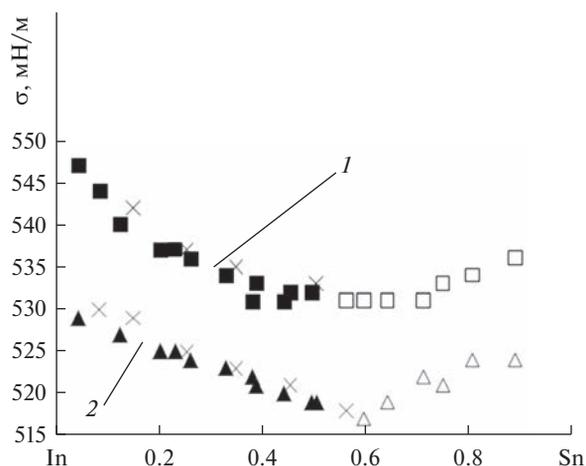


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения: 1 – 523, 2 – 723 К в системе индий–олово.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нами измерена температурная зависимость σ и ρ 25 расплавов In–Sn. Температурная зависимость ρ описывается линейным уравнением:

$$\rho = \rho_0 - \alpha(T - 273), \quad (1)$$

где ρ_0 и α – постоянные, значения которых приведены в табл. 1.

Из рис. 2 видно, что молярные объемы расплавов индий–олово имеют положительные отклонения от аддитивных значений. Максимальные отклонения экспериментальных данных от аддитивных значений при 523 К составляют 1%. Как и следовало ожидать, с ростом температуры изотермы молярных объемов приближаются к аддитивным прямым.

В последние годы заметно возрос интерес исследователей к изучению концентрационной зависимости температурного коэффициента поверхностного натяжения $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$, что обусловлено большой информативностью этих данных.

Однако серьезным препятствием на этом пути является то, что погрешность измерения температурного коэффициента ПН на порядок выше ошибки измерения ПН, что не дает возможности с достаточной точностью экспериментально определить изотермы температурного коэффициента ПН. Однако, несмотря на близость абсолютных значений температурного коэффициента ПН индия и олова, что создает определенные трудности в экспериментальном определении концентрационной зависимости $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$, полученные нами экспериментальные данные позволили установить, что с увеличением в расплаве молярных долей олова температурный коэффициент по абсолютной величине уменьшается. При этом изотерма $\left(\frac{d\sigma}{dT}\right)$ проходит через минимум эквимолярного состава.

Температурная зависимость σ большинства расплавов в пределах погрешности эксперимента описывается линейными уравнениями. Однако политермы σ расплавов, обогащенных индием, характеризуются небольшими отклонениями от линейной за-

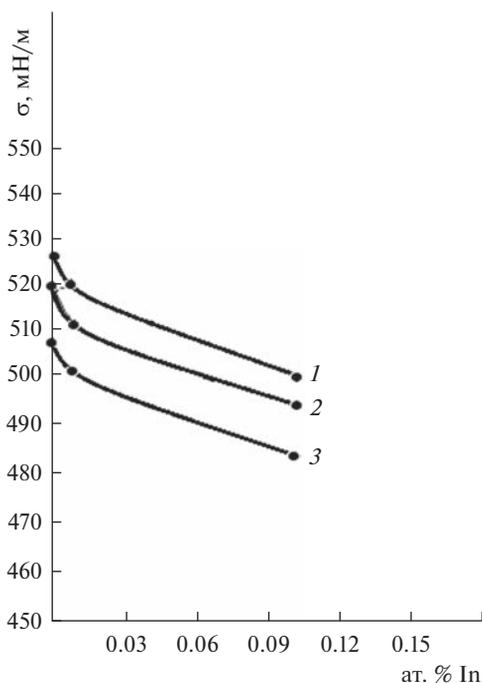


Рис. 2. Изотермы ПН олова при малых добавках индия (0; 0.01; 0.1): 1 – 523; 2 – 623; 3 – 773 К.

висимости. Следует отметить, что ошибки аппроксимации экспериментальных данных линейной зависимостью немного превышают погрешности измерений σ . Однако при температурах, близких к температуре ликвидус, отклонения экспериментальных данных от линейности наблюдаются как на температурной зависимости σ чистого индия, так и на политермах σ всех исследованных расплавов, богатых содержанием индия. Поэтому вопрос о природе этих особенностей требует внимательного рассмотрения.

Экспериментально обнаруженная нелинейность политерм σ индия и расплавов индий-олово может быть обусловлена наличием примесей в индии, или влиянием остаточных оксидов на температурную зависимость σ . Предположение о том, что эти особенности могут быть обусловлены влиянием остаточных оксидов, подтверждается и данными по окисляемости сплавов индий-олово. Авторами [14] экспериментально установлено, что в окалине на расплавах In–Sn при малом содержании в исходном сплаве индия содержится In_2O_3 , в то время как олово в окалине появляется только при содержании в исходном сплаве более 40 ат. % олова.

Особенности на температурной зависимости σ могут быть обусловлены и десорбцией поверхностно активного олова. С увеличением температуры сосредоточенные преимущественно в поверхностном слое атомы олова десорбируются. Это приводит к росту значения σ , что оказывает заметное влияние на температурный коэффициент σ . Десорбцией поверхностноактивного компонента объясняются авторами [19] особенности концентрационной зависимости температурного коэффициента σ эвтектических систем.

С учетом нелинейности политерм σ нами, наряду с коэффициентами аппроксимирующего уравнения, в табл. 2 приведены и значения σ изученных сплавов.

Изотермы σ в системе индий–олово приведены на рис. 1, откуда видно, что они характеризуются непривычным для идеальных расплавов пологим минимумом вблизи эквимолярного состава.

Согласно этим результатам (рис. 1), олово и индий, проявляют взаимную поверхностную активность.

Как и следовало ожидать, с ростом температуры изотермы σ приближаются к идеальным, т.е. глубина минимума уменьшается. При этом экспериментально обнаружено некоторое смещение положения минимума на оси составов в сторону сплавов, обогащенных индием.

Исходя из вышеизложенного, нами дополнительно изучено σ разбавленных расплавов этой системы методом большой капли. Эти исследования позволили определить знак и значение предельной поверхностной активности индия на олове, что в свою очередь подтверждает вывод о наличии минимума на изотермах ПН этой системы. Индий должен повышать ПН олова, так как значение ПН индия выше, чем у олова. Только при наличии минимума на изотермах ПН двойной системы индий–олово индий может понижать значение ПН олова, т.е. проявить поверхностную активность.

Таким образом, для решения вопроса о наличии минимума на изотермах ПН двойной системы индий–олово нет необходимости проводить трудоемкие опыты по повторному измерению ПН расплавов в широкой области составов. Для этого вполне достаточно изучить область сильного разбавления индия в олове. Точное определение предельной поверхностной активности индия на олове позволит выяснить наличие или отсутствие минимума на изотермах ПН.

Исходя из вышеизложенного, нами методом большой капли экспериментально измерены температурные зависимости ρ и σ разбавленных расплавов Sn–In в широком интервале температур. Не останавливаясь подробно на конструктивных особенностях прибора и методике проведения измерений σ и ρ , которые подробно описаны в работе [2], отметим, что для обработки профиля капли использован автоматизированный программный комплекс.

Нами экспериментально были определены температурные зависимости плотности и σ чистых металлов: олова (марки ОВЧ), индия (марки Индий-00) и расплавов олово-индий при содержании индия {0.01; 0.10 ат. %}.

Исследованные сплавы бинарной системы индий–олово были приготовлены в Физико-техническом институте низких температур им. Б.И. Веркина (г. Харьков, Украина).

Полученные экспериментальные данные показывают, что температурные зависимости плотности и σ всех изученных сплавов линейные с отрицательными температурными коэффициентами.

Предельная поверхностная активность компонента в бинарных системах определяется выражением

$$G_{0i} = \lim_{x_i \rightarrow 0} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x_i} \right)_T, \quad (2)$$

которое характеризует влияние малых добавок i -го компонента (примеси) на σ основного компонента (растворителя).

Как видно из рис. 2, небольшие добавки индия заметно снижают ПН олова ($G_{In} = 4933$ мН/м).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, результаты экспериментальных исследований зависимости σ расплавов индий–олово от состава и температуры двумя независимыми методами: методом максимального давления в капле (во всей области составов) и методом большой капли (в области, прилегающей к олову) показали, что изотермы σ двойных систем

индий—олово характеризуются пологими минимумами в области близких к эквипотенциальному. Глубина минимума на изотермах σ с увеличением температуры уменьшается и положение минимума на оси составов смещается в сторону чистого олова.

Результаты измерения плотности расплавов индий—олово ареометром показали, что изотермы молярных объемов при 523 К, вычисленные по этим значениям плотности, близки к аддитивным прямым и только в области близких к эквипотенциальному молярные объемы имеют небольшие положительные отклонения от аддитивных значений.

С увеличением температуры изотермы молярных объемов приближаются к аддитивным прямым.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Субботин В.И. Жидкометаллические носители в ядерной энергетике // В сб.: Материалы докладов Российской межотраслевой конференции “Тепломассообмен и свойства жидких металлов”. Обнинск: ФЭИ, 2002. **1**. С. 15–16.
2. Дадашев Р.Х., Кутуев Р.А., Созаев В.А. Поверхностные свойства сплавов на основе свинца, олова, индия, кадмия. М.: Физматлит, 2016.
3. Keene B.J. The surface tension of tin and its alloys with particular reference to solders, DMM(A) 113, National Physical Laboratory Teddington, 1993. P. 131.
4. Кононенко В.Н., Яценко С.И., Сухман Л.Я. Поверхностные свойства сплавов. In—Ga и In—Sn // ЖФХ. 1972. **46**. С. 1589–1590.
5. Tanaka T. et al. Measurement of surface tension of liquid Ga-base alloys by a sessile drop method // Z. Metallkd. 2001. **92**. P. 1242–1246.
6. Predel B., Eman A. Die Volumenanderung bei der bildung flussiger legierungen des systems Ga—Sn, Ga—In, In—Bi, In—Pb, In—Sn und In—Ti // I. Less-Common Metals. 1969. **18**. P. 385–397.
7. Ковальчук В.Ф., Кузнецов Б.А. Поверхностное натяжение сплавов индий—олово и таллий—свинец // Поверхностные явления в расплавах. Киев: Наукова думка. 1968. С. 187–191.
8. Ибрагимов Х.И., Дадашев Р.Х. Комбинированный прибор для измерения поверхностного натяжения, работы выхода электрона и плотности жидких металлов и сплавов // К изучению поверхностных явлений в металлических расплавах. Орджоникидзе: Изд-во СОГУ, 1989. С. 68–71.
9. Шебзухов А.А., Ашхотов О.Г. Исследование ближнего порядка на поверхности жидких растворов индий—галлий и индий—олово // Доклады Академии наук СССР. 1984. **274**. № 6. С. 1427.
10. Guo Z., Hindler M., Yuan W., Mikula A. The density and surface tension of In—Sn and Cu—In—Sn alloys Monatsh // Chem. 2011. **142**. P. 579–584.
11. Z. Moser W. Gašior J. Pstrús. I. Kaban W. Hoyer thermophysical properties of liquid In—Sn alloys // Int. J. Thermophys. 2009. **30**. P. 1811–1822.
12. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Lanata T. Surface and transport properties of In—Sn liquid alloys // Surface Science. 2008. **602**. P. 1957–1963.
13. Liu X.J., Inohana, Y., Takaku, Y., Ohnuma, I., Kainuma R., Ishida K., Moser Z., Gasiior W., Pstrus J. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension in the Sn—Ag—In system // J. Electronic Materials. 2002. **31**. № 11. P. 1139–1151.
14. Lee V.J., Oh C.S., Shim J.S. Thermodynamic assessments of the Sn—In and Sn—Bi binary systems // J. Electronic Materials. 1996. **25**. № 6. P. 983–991.
15. Дадашев Р.Х. Термодинамика поверхностных явлений. 2-е изд. испр. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2008.
16. Ибрагимов Х.И., Покровский Н.Л., Пугачевич П.П. О некоторых методических вопросах измерения поверхностного натяжения металлических расплавов // Поверхностные явления в расплавах и возникающих из них твердых фазах. Нальчик: КБГУ. 1965. С. 198–210.
17. Ибрагимов Х.И., Саввин В.С. Приборы для совместного измерения плотности, поверхностного натяжения и работы выхода электрона жидких металлических растворов // Методы исследования и свойства границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка, 1977. С. 40–46.
18. Дадашев Р.Х., Ибрагимов Х.И., Юшаев С.М. Поверхностные свойства расплавов индий—олово и таллий—висмут // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1984. № 1. С. 121–122.
19. Дадашев Р.Х., Алчагиров Б.Б., Элимханов Д.З., Талхигова Х.С., Дадашева З.И. Температурная зависимость поверхностного натяжения эвтектического сплава // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2020. **26**. № 1. С. 124–132.

SURFACE TENSION AND DENSITY OF INDIUM–TIN MELTS AND THEIR DEPENDENCE ON COMPOSITION AND TEMPERATURE

R. Kh. Dadashev^{1, 2}, R. A. Kutuev^{1, 3}, D. Z. Elimkhanov³

¹*Chechen State University named after A.A. Kadyrova, Grozny, Russia*

²*Complex Research Institute named after H.I. Ibragimova, Grozny, Russia*

³*Academy of Sciences of the Chechen Republic, Grozny, Russia*

The paper presents the results of measuring the surface tension (σ) and density (ρ) of indium-tin melts. The measurements of σ and ρ were carried out by different methods. The surface tension was measured by the sessile drop method and the maximum pressure in the droplet, while the density was measured by the areometer and sessile drop methods. High-purity metals In-00, tin – VHF were used for research. The maximum measurement error σ is 0.8%, and ρ is 0.2%. The dependence of σ of In–Sn melts on the composition is characterized by an extremum (flat minimum) in the region of equimolar composition. As the temperature increases, the depth of the minimum decreases, and its position shifts towards pure indium. Molar volumes have small positive deviations from additive values. As the temperature increases, the molar volumes approach additive values. The sessile drop method was used to measure the temperature dependences of σ and ρ of In–Sn solutions diluted with indium. It has been shown that indium additives lower the surface tension of tin. Given that the value of the surface tension of indium is higher than that of tin, this result indicates that the surface tension isotherms of the indium-tin system must pass through a minimum.

Keywords: surface tension, density, binary systems, surface tension isotherms

REFERENCES

1. Subbotin V.I. Zhidkometallicheskie nositeli v yadernoj energetike [Liquid metal carriers in nuclear power engineering] // *Materialy dokladov Rossijskoj mezhotraslevoj konferencii “Teplomassoobmen i svoystva zhidkih metallov”*. Obninsk: FEI, 2002. **1**. P. 15–16. [In Russian].
2. Dadashev R.H., Kutuev R.A., Sozaev V.A. Poverhnostnye svoystva splavov na osnove svinca, olova, indiya, kadmiya [Surface properties of alloys based on lead, tin, indium, cadmium]. Moscow: Nauka, 2016. [In Russian].
3. Keene B.J. The surface tension of tin and its alloys with particular reference to solders, DMM(A) 113, National Physical Laboratory Teddington, 1993. P. 131.
4. Kononenko V.N., Yacenko S.I., Suhman L.YA. Poverhnostnye svoystva splavov. In–Ga i In–Sn [Surface properties of alloys. In–Ga and In–Sn] // *ZHFH*. 1972. **46**. P. 1589–1590. [In Russian].
5. Tanaka T. et al. Measurement of surface tension of liquid Ga-base alloys by a sessile drop method // *Z. Metallkd.* 2001. **92**. P. 1242–1246.
6. Predel B., Eman A. Die Volumenanderung bei der bildung flussiger legierungen des systems Ga–Sn, Ga–In, In–Bi, In–Pb, In–Sn und In–Tl // *I. Less-Common Metals*. 1969. **18**. P. 385–397.
7. Koval’chuk V.F., Kuznecov B.A. Poverhnostnoe natyazhenie splavov indij-olovo i tallij-svinec [Surface tension of indium-tin and thallium-lead alloys] // *Poverhnostnye yavleniya v rasplavah*. Kiev: Naukova dumka. 1968. P. 187–191.
8. Ibragimov H.I., Dadashev R.H. Kombinirovannyj pribor dlya izmereniya poverhnostnogo natyazheniya, raboty vyhoda elektrona i plotnosti zhidkih metallov i splavov [Combined instrument for measuring surface tension, electron work function and density of liquid metals and alloys] // *K izucheniyu poverhnostnyh yavlenij v metallicheskih rasplavah*. Ordzhonikidze: Izd-vo SOGU. 1989. P. 68–71. [In Russian].
9. Shebzuhov A.A., Ashkhotov O.G. Issledovanie blizhnego poryadka na poverhnosti zhidkih rastvorov indij–gallij i indij–olovo [Investigation of the short-range order on the surface of liquid solutions of indium–gallium and indium–tin] // *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1984. **274**. № 6. P. 1427. [In Russian].
10. Guo Z., Hindler M., Yuan W., Mikula A. The density and surface tension of In–Sn and Cu–In–Sn alloys *Monatsh // Chem*. 2011. **142**. P. 579–584.
11. Z. Moser W. Gaşior J. Pstrús. I. Kaban W. Hoyer thermophysical properties of liquid In–Sn alloys // *Int. J. Thermophys.* 2009. **30**. P. 1811–1822.
12. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Lanata T. Surface and transport properties of In–Sn liquid alloys // *Surface Science*. 2008. **602**. P. 1957–1963.

13. Liu X.J., Inohana, Y., Takaku, Y., Ohnuma, I., Kainuma R., Ishida K., Moser Z., Gasior W., Pstrus J. Experimental determination and thermodynamic calculation of the phase equilibria and surface tension in the Sn–Ag–In system // *J. Electronic Materials*. 2002. **31**. № 11. P. 1139–1151.
14. Lee B.J., Oh C.S., Shim J.S. Thermodynamic assessments of the Sn–In and Sn–Bi binary systems // *J. Electronic Materials*. 1996. **25**. № 6. P. 983–991.
15. Dadashev R.H. *Termodinamika poverhnostnyh yavlenij* [Thermodynamics of surface phenomena] M.: Nauka. 2008. [In Russian].
16. Ibragimov H.I., Pokrovskij N.L., Pugachevich P.P. O nekotoryh metodicheskikh voprosah izmereniya poverhnostnogo natyazheniya metallicheskih rasplavov [On some methodological issues of measuring the surface tension of metal melts] // *Poverhnostnye yavleniya v rasplavah i vznikayushchih iz nih tverdyh fazah. Nal'chik: KBGU*. 1965. P. 198–210. [In Russian].
17. Ibragimov H.I., Savvin B.C. Pribory dlya sovmestnogo izmereniya plotnosti, poverhnostnogo natyazheniya i raboty vyhoda elektrona zhidkih metallicheskih rastvorov [Devices for combined measurement of density, surface tension and work function of an electron in liquid metallic solutions] // *Metody issledovaniya i svojstva granic razdela kontaktiruyushchih faz. Kiev: Naukova dumka*. 1977. P. 40–46. [In Russian].
18. Dadashev R.H., Ibragimov H.I., YUshaev S.M. Poverhnostnye svojstva rasplavov indij-olovo i tallij-vismut [Surface properties of indium-tin and thallium-bismuth melts] // *Izv. vuzov. Cvetnaya metallurgiya*. 1984. № 1. P. 121–122. [In Russian].
19. Dadashev R.H., Alchagirov B.B., Elimhanov D.Z., Talhigova H.S., Dadasheva Z.I. [Temperatur-naya zavisimost' poverhnostnogo natyazheniya evtkticheskogo splava Temperature dependence of the surface tension of the eutectic alloy] // *Vestnik Tambovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2020. **26**. № 1. P. 124–132. [In Russian].

УДК 544.6.018,661.8...321,661.83,661.841

ПЛОТНОСТЬ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СМЕСЕЙ ФТОРИДА БЕРИЛЛИЯ С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. А. В. Крылосов^{а, *}, И. Б. Половов^а, О. И. Ребрин^а

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail avkrylosov@urfu.ru

Поступила в редакцию 10.07.2022 г.

После доработки 14.08.2022 г.

Принята к публикации 28.08.2022 г.

Сведения о плотности и электропроводности солевых расплавов представляют интерес как для оценки возможности их использования для электролитического получения и рафинирования бериллия и других технологических процессов, так и анализа за возможного взаимодействия компонентов. Данные о плотности расплавленных солевых систем, содержащих фторид бериллия и хлориды щелочных металлов, получены методом гидростатического взвешивания. Шар-поплавок и нить подвеса были выполнены из платины. В качестве материала тигля и чехла термопары использовали окись бериллия. В системах $\text{BeF}_2\text{--MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$) и $\text{BeF}_2\text{--(Li--K)}_{\text{эвт}}\text{--Cl}$ исследовано от 9 до 14 расплавленных солевых смесей, содержащих от 0 до 100% фторида бериллия, при повышении температуры на 100–200 К от температуры плавления смеси со средним шагом 10 К. В связи с особенностями поведения индивидуального фторида бериллия при нагревании выше температуры плавления (высокая вязкость и интенсивное испарение) плотность расплавленной соли измеряли методом максимального давления в газовом пузырьке. Одновременно с плотностью капиллярным методом была измерена электропроводность этих расплавов. Материал измерительной ячейки – окись бериллия, измерительные электроды – платиновые стержни диаметром 1 мм. Постоянную ячейки определяли и регулярно контролировали по расплаву высокочистого хлорида калия. Все операции по подготовке солевых смесей, отбору проб для химического анализа и измерение свойств проводили в изолированной атмосфере сухого и дополнительно очищенного аргона. Результаты измерений представлены на графиках и в форме полиномов первого и второго порядка, отражающих зависимость плотности и электропроводности от температуры для различных составов солевых смесей. Значения одновременно измеренных величин плотности и электропроводности использовали для расчета молярного объема и молярной электропроводности электролитов. Изотермы молярного объема имеют практически линейный характер, что указывает на слабое взаимодействие компонентов расплава. Изотермы молярной электропроводности имеют характерный перегиб в области составов, содержащих около 30 мол. % фторида бериллия, что может быть связано с образованием комплексных соединений в жидкой фазе.

Ключевые слова: фторид бериллия, расплавы, хлоридно-фторидный электролит, плотность, электропроводность, хлориды щелочных металлов, эвтектика

DOI: 10.31857/S0235010623010061, EDN: HEKXTS

ВВЕДЕНИЕ

Плотность и электропроводность электролита являются базовыми сведениями, на которых основан выбор солевой композиции для решения конкретной технологиче-

ской задачи. Так, для электролитического получения и рафинирования металлов в солевых расплавах плотность электролита определяет регламенты обслуживания электролизера, а электропроводность — конструкционные особенности и тепловой баланс [1–5]. Рассчитанные по данным о плотности и электропроводности молярные свойства представляют интерес для анализа взаимодействия компонентов солевого расплава и изменения его структуры [6–11].

Одновременное измерение плотности и электропроводности позволяет не только сэкономить время исследователя, сократить число необходимых химических анализов и используемые материалы, но и значительно облегчить расчеты эквивалентной и молярной электропроводности. Кроме того, измерение двух свойств одного и того же по составу и температуре электролита повышает точность и надежность такого расчета.

Сведения о свойствах хлоридно-фторидных солевых композиций на основе фторида бериллия в литературе отсутствуют. Выполненные исследования свойств систем $\text{BeF}_2\text{—MeCl}$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Cs}$) и $\text{BeF}_2\text{—(Li—K)}_{\text{эвт}}\text{—Cl}$ восполняют этот пробел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фторид бериллия готовили разложением фторбериллата аммония с последующей дополнительной очисткой дистилляцией в аппарате оригинальной конструкции в атмосфере сухого аргона с выходом 70–80% по фториду бериллия.

Хлориды лития и цезия готовили путем переплавки исходных солей до температуры плавления с продувкой газообразным HCl в течение четырех часов. После завершения продувки готовые соли разливали в тигли, находящиеся в эксикаторе в атмосфере сухого аргона, с последующим охлаждением и хранением в сухом боксе в атмосфере аргона.

Хлорид натрия NaCl (марка “х. ч.”, ГОСТ 4233-77) и хлорид калия KCl (марка “х. ч.”, ГОСТ 4234-77) предварительно плавил по отдельности, хлорировали газообразными хлором и хлористым водородом с целью удаления органических примесей и сушки.

Эвтектическую смесь хлорида лития и хлорида калия готовили сплавлением подготовленных навесок хлоридов в соответствующем соотношении с последующим нагревом, вначале до температуры плавления хлорида лития, а затем, ступенчато повышая температуру в печи, до плавления хлорида калия. Полученную эвтектическую смесь хлоридов лития и калия хранили в сухом боксе в атмосфере аргона.

Для исследования плотности был выбран метод гидростатического взвешивания. Выбор обусловлен возможностью непрерывного автоматического измерения веса поплавок при медленном понижении или повышении температуры, что важно для электролитов, содержащих легколетучий компонент, концентрация которого может меняться в течение длительного эксперимента. Автоматическую регистрацию изменения веса поплавок осуществляли при помощи аналитических весов Mettler Toledo (предельная нагрузка 110 г, с точностью взвешивания 0.1 мг).

Высокая вязкость и упругость пара индивидуального фторида бериллия ограничили возможность измерения температурной зависимости его плотности методом гидростатического взвешивания, в связи с чем дополнительно был использован метод максимального давления в пузырьке газа [12, 13].

Значительная часть представленных в данной работе результатов измерения электропроводности получена с использованием моста переменного тока Р-5083. Прибор позволяет автоматически измерять емкость, индуктивность и активное сопротивление объектов измерений. Мост обеспечивает автоматический выбор диапазона измерений, искомых величин и характера реактивности эквивалентной схемы замещения объекта измерений. Влияние фарадеевского процесса, при измерении электропроводности, исключили увеличением частоты переменного тока до 100 кГц.

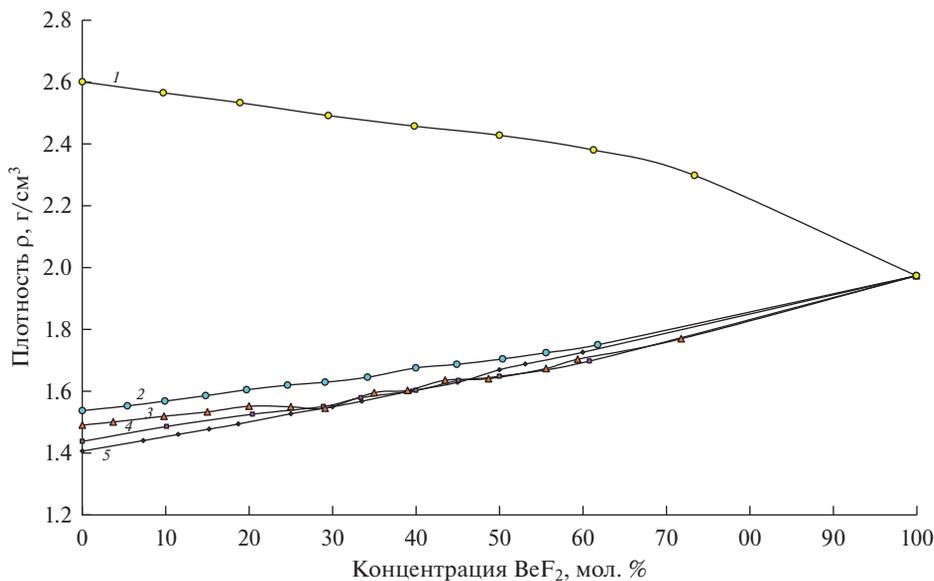


Рис. 1. Изотермы плотности расплавов систем $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$ при 1100 К. Me: 1 – Cs; 2 – Na; 3 – K; 4 – $(\text{Li}-\text{K})_{\text{ЭВТ}}$; 5 – Li.

Использование данного моста позволило надежно выделить и с высокой точностью зафиксировать активное сопротивление расплавленных солевых смесей.

Высокая химическая активность расплавленных хлоридно-фторидных электролитов обусловила необходимость выбора стойких к их воздействию конструкционных материалов.

Нить подвеса и шар-поплавок для гидростатического взвешивания были изготовлены из платины. В работе использовали тигли и чехлы термпар из стеклогуглерода. После испытания различных материалов для изготовления капилляра измерения электропроводности выбрали спеченную окись бериллия. Время контакта капилляра с расплавом было сведено к необходимому для измерений минимуму, а его постоянную регулярно контролировали по эталонным солям. В каждой из систем выполнили измерения плотности и электропроводности 9–14 составов с различным содержанием фторида бериллия. Синхронные сведения о температуре, изменении веса поплавка и электрическом сопротивлении расплава в капилляре поступали для обработки специально разработанной компьютерной программой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Обработанные экспериментальные данные приведены в табл. 1. Количество точек, на основании которого получены уравнения, может быть вычислено из данных о температурном интервале с учетом шага измерений 10 К.

На рис. 1 и 2 представлены изотермы плотности и удельной электропроводности расплавов систем BeF_2-MeCl ($\text{Me} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) и $(\text{LiCl}-\text{KCl})_{\text{ЭВТ}}-\text{BeF}_2$, построенные по экспериментальным данным. Графическая зависимость изотерм плотности и удельной электропроводности расплавов фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов имеет типичный для достаточно широкого температурного интервала вид. При качественном отличии зависимостей свойств от концентрации бериллийсодер-

Таблица 1. Уравнения температурной зависимости плотности и электропроводности расплавленных солевых смесей фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов

Система LiCl–BeF₂			
Концентрация BeF ₂ , мол. %	Плотность $\rho = a + bT$, г/см ³	Удельная электропроводность $\chi = a + bT + cT^2$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Температурный интервал, К
0.00	$1.8893 - 4.3538 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-1.8733 + 11.8133 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.6039 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	930–1030
7.30	$1.9477 - 4.5742 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.4134 + 12.3007 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.2985 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	870–1030
11.50	$1.9503 - 4.4159 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.9234 + 14.6166 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.5847 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	850–1050
15.20	$1.9693 - 4.4347 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.1140 + 18.3233 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.4523 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1020
18.70	$1.9877 - 4.4548 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-1.1247 + 7.3580 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.8707 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	960–1060
25.00	$2.0244 - 4.4851 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.6758 + 15.1798 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.7451 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	930–1010
30.00	$2.0502 - 4.5196 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.7780 + 16.6593 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.5090 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	870–1080
33.50	$2.0804 - 4.6305 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.4192 + 16.0854 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.5861 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	870–1040
39.40	$2.0892 - 4.4089 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-7.5878 + 17.3494 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.0759 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1060
45.00	$2.0502 - 3.8008 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.6149 + 18.2882 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.4346 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1080
50.00	$2.0321 - 3.2659 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.6306 + 17.1961 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.7002 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	970–1110
53.10	$2.0037 - 3.8423 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.0053 + 11.4410 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.7673 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1130
60.00	$2.0361 - 2.7908 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-7.0065 + 12.5824 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.1652 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1130
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1170
Система (Li–K)_{эвт}Cl–BeF₂			
0.00	$2.0363 - 5.4044 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.8432 + 6.3531 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.0442 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	630–1000
10.10	$2.0561 - 5.1501 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.2866 + 11.4005 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.9982 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1040
20.40	$2.0233 - 4.4927 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.6257 + 6.6174 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.3066 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	840–1050
28.90	$2.0251 - 4.2812 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.2759 + 8.8122 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.1001 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	880–1040
33.40	$2.0486 - 4.2348 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.5132 + 17.6172 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.7676 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	880–950
40.00	$2.0587 - 4.1129 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.5664 + 8.3357 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.7194 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1110
45.10	$2.0934 - 4.1393 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.4031 + 4.4774 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.2832 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1030
50.00	$2.0975 - 4.0536 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-9.5758 + 16.9939 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.0699 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	970–1130
60.80	$2.1411 - 4.0016 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.4681 + 8.7200 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.3502 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1060
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180
Система NaCl–BeF₂			
0.00	$2.1381 - 5.4301 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.8219 + 12.2044 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.0859 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1080–1190
5.40	$2.1051 - 4.9906 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.7697 + 16.3015 \cdot 10^{-3} \cdot T - 6.3620 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1060–1160
9.90	$2.1294 - 5.0710 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.2622 + 13.2694 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.9926 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1040–1160
14.80	$2.1684 - 5.2669 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-8.1452 + 18.0736 \cdot 10^{-3} \cdot T - 7.1349 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1030–1170
19.70	$2.2626 - 5.9467 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.6330 + 13.0622 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.8486 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1170
24.60	$2.3049 - 6.1975 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.0990 + 11.7148 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.2337 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1170
29.10	$2.2932 - 6.0031 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.8822 + 12.6632 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.5847 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1150
34.20	$2.3212 - 6.1149 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.2533 + 17.2712 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.9621 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1140
40.00	$2.3696 - 6.2799 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.6035 + 13.3646 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.9272 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1020–1140
44.90	$2.4011 - 6.4614 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$2.4362 - 4.0901 \cdot 10^{-3} \cdot T + 3.2513 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1140
50.00	$2.4412 - 6.6676 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$4.3193 - 8.2344 \cdot 10^{-3} \cdot T + 5.2351 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1120
55.60	$2.3960 - 6.0777 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.5500 + 4.1091 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.4990 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	980–1140
61.80	$2.4024 - 5.9036 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$5.5057 - 11.4788 \cdot 10^{-3} \cdot T + 6.4806 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1040–1140
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180

Таблица 1. Окончание

Концентрация BeF ₂ , мол. %	Плотность $\rho = a + bT$, г/см ³	Удельная электропроводность $\chi = a + bT + cT^2$, Ом ⁻¹ · см ⁻¹	Температурный интервал, К
Система KCl–BeF₂			
0.00	$2.1359 - 5.88310 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.9901 + 9.0222 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.0000 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1060–1200
3.70	$2.0949 - 5.3691 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.6261 + 13.6318 \cdot 10^{-3} \cdot T - 5.0548 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1060–1140
9.80	$2.1007 - 5.2538 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.0722 + 10.9681 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.0105 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1020–1140
15.00	$2.1158 - 5.2631 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-6.0815 + 12.7214 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4.8296 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	1010–1130
20.00	$2.1488 - 5.3957 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.1267 + 10.4707 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.8791 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1130
25.00	$2.1517 - 5.4400 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.5323 + 9.2077 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.0478 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	990–1130
29.10	$2.2076 - 5.9905 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.4278 + 8.6793 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.7332 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	960–1130
35.00	$2.2906 - 6.2880 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.1202 + 5.9010 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.3759 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	940–1110
39.00	$2.2711 - 6.0422 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.4896 + 6.3328 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.5648 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	920–1080
43.50	$2.2397 - 5.4585 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-4.1731 + 7.5301 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.2088 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1100
48.70	$2.3843 - 6.7308 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-5.3335 + 10.1200 \cdot 10^{-3} \cdot T - 3.7974 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1100
55.60	$2.2929 - 5.6007 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.8683 + 5.0115 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.3923 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1100
59.40	$2.3668 - 5.9999 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.2076 + 3.3323 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.4708 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	890–1080
71.80	$2.3603 - 5.3445 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$1.2144 - 3.3924 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.5405 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1100
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180
Система CsCl–BeF₂			
0.00	$3.7807 - 10.7213 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.8264 + 6.0978 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.9241 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	920–1130
9.70	$3.7121 - 10.4205 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.9949 + 6.4671 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.1487 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	910–1110
18.90	$3.7142 - 10.7313 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.5012 + 5.3005 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1.5415 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1090
29.50	$3.6717 - 10.7208 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.1442 + 6.4057 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.0701 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1090
39.80	$3.6573 - 10.9026 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-3.8549 + 7.3853 \cdot 10^{-3} \cdot T - 2.5701 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	880–1090
50.00	$3.6454 - 11.0591 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-2.3352 + 4.0016 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.9291 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	900–1110
61.30	$3.5150 - 10.3330 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$-0.2356 - 0.6098 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.3512 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1100
73.40	$3.1763 - 7.9716 \cdot 10^{-4} \cdot T$	$0.9584 - 2.8353 \cdot 10^{-3} \cdot T + 2.1343 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$	860–1080
100.00	$2.3179 - 3.1100 \cdot 10^{-4} \cdot T$	0.0100	1080–1180

жащего компонента значения плотности и электропроводности расплавов в хлоридных [14–16] и хлоридно-фторидных электролитах сопоставимы в широком концентрационном интервале.

Плотность расплавов (рис. 1) ожидаемо увеличивается при росте содержания фторида бериллия в системах с хлоридами лития, натрия и калия от значения плотности индивидуального хлорида щелочного металла до фторида бериллия и уменьшается в системе BeF₂–CsCl, поскольку плотность последнего выше плотности фторида бериллия при данной температуре.

Изменение удельной электропроводности хлоридно-фторидных систем (рис. 2) при данной температуре также носит, в основном, монотонный характер. Значения электропроводности снижаются в ряду систем фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов от системы с хлоридом лития до системы с хлоридом цезия, что соответствует росту ионного радиуса щелочного металла, определяющего электропроводность расплава.

Расчитанные по данным о плотности и удельной электропроводности изотермы молярных свойств расплавов с фторидом бериллия представлены на рис. 3 и 4.

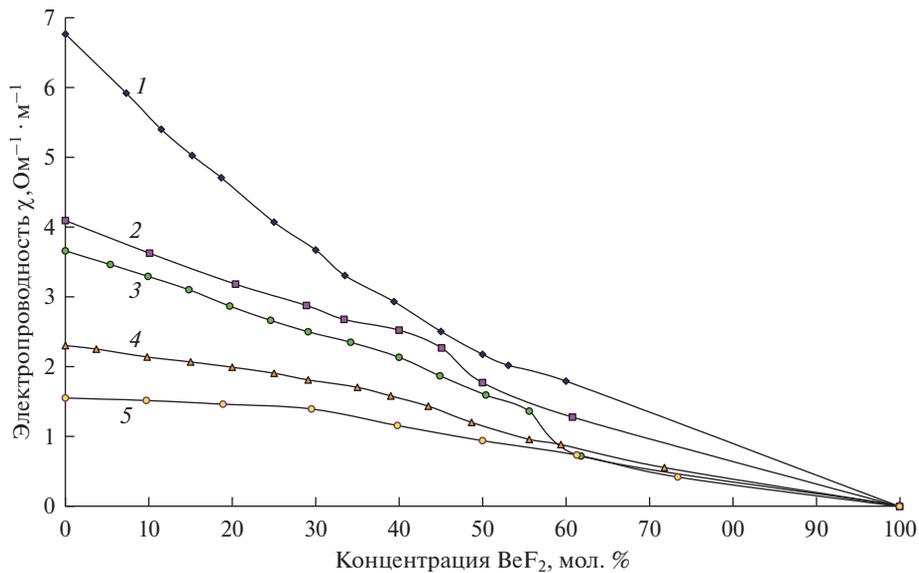


Рис. 2. Изотермы удельной электропроводности расплавов систем $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$ при 1100 К. Ме: 1 – Li; 2 – $(\text{Li}-\text{K})_{\text{ЭВТ}}$; 3 – Na; 4 – K; 5 – Cs.

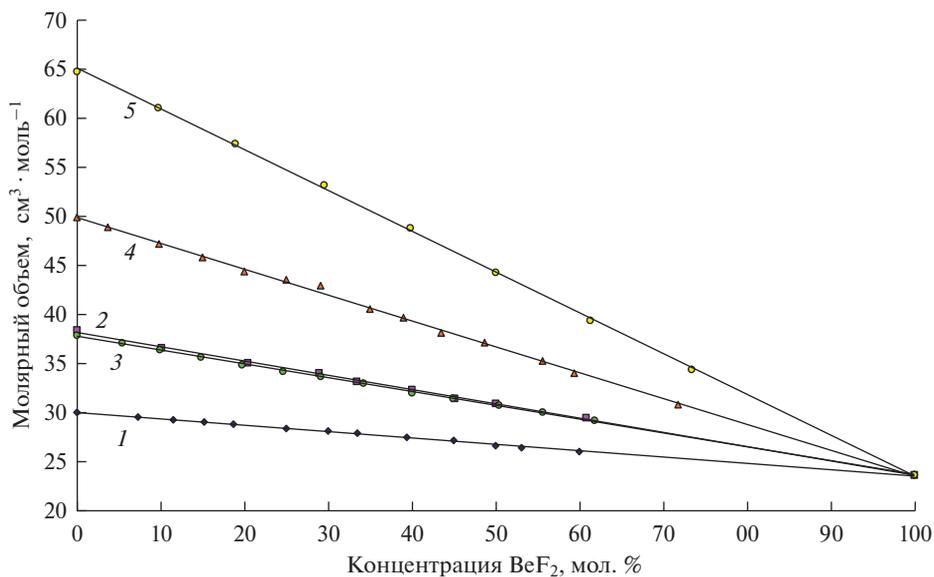


Рис. 3. Изотермы молярного объема в системах $\text{MeCl}-\text{BeF}_2$ при 1000 К. Ме: 1 – Li; 2 – Na; 3 – $(\text{Li}-\text{K})_{\text{ЭВТ}}$; 4 – K; 5 – Cs.

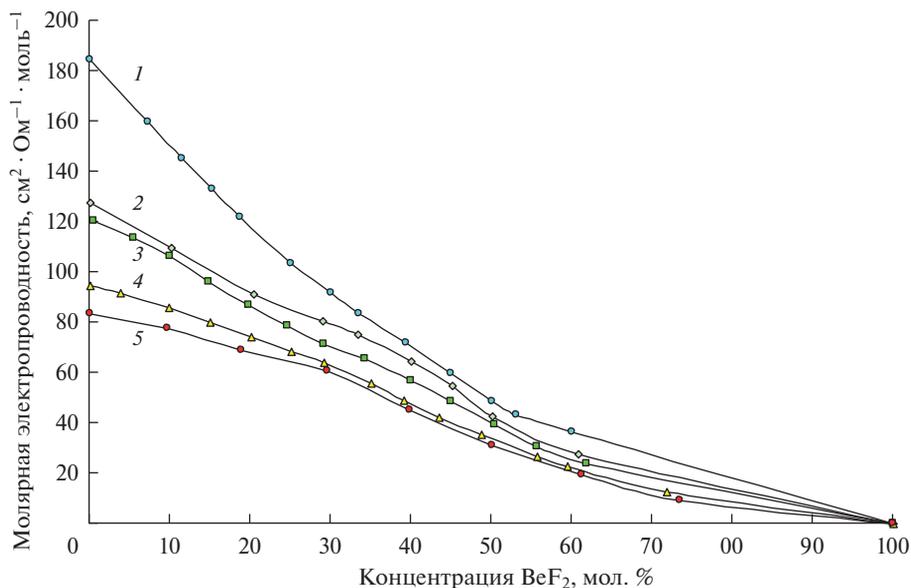


Рис. 4. Изотермы молярной электропроводности в системах MeCl–BeF₂ при 1000 К Me: 1 – Li; 2 – (Li–K)_{эвт}; 3 – Na; 4 – K; 5 – Cs.

Изменение молярных объемов расплавов практически линейно зависит от состава, поэтому, в этом отношении исследованные системы ведут себя подобно идеальной. По-видимому, взаимодействие компонентов расплава в случае хлоридно-фторидных систем значительно менее интенсивно, чем в системах с хлоридом бериллия. Изотермы молярной электропроводности имеют характерные перегибы в области составов, содержащих около 30 мол. % фторида бериллия, что может указывать на присутствие в жидкой фазе комплексных соединений типа Me₂BeF₂Cl₂.

ВЫВОДЫ

В широком температурном и концентрационном интервале выполнены одновременные измерения плотности и электропроводности расплавленных солевых смесей фторида бериллия с хлоридами щелочных металлов. Полученные данные представлены в виде уравнений температурных зависимостей свойств смесей различных составов. Изотермы измеренных величин приведены на графиках. Вид изотерм молярного объема и молярной электропроводности свидетельствует о менее интенсивном, чем в соответствующих системах с хлоридом бериллия взаимодействии компонентов. Сравнимая с хлоридными системами величина плотности и электропроводности соответствующих расплавленных солевых систем позволяет сделать вывод о возможности использования хлоридно-фторидных электролитов в технологии получения и рафинирования бериллия, а также в технологиях переработки облученного ядерного топлива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю.К., Зарубицкий О.Г. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах. М.: Металлургия, 1975.

2. Шеголев В.И., Лебедев О.А. Электролитическое получение магния. М.: Руда и металлы, 2002.
3. Петров П.А., Шариков Ю.В. Математическое моделирование подсистемы управления алюминиевым электролизером с обожженными анодами // Цветные металлы. 2006. **10**. С. 81–84.
4. Arkhipov P.; Tkacheva O. The electrical conductivity of molten oxide-fluoride cryolite mixtures // Materials. 2021. **14**. 7419.
5. Ефремов А.Н., Кулик Н.П., Катаев А.А., Аписаров А.П., Редькин А.А., Чуйкин А.Ю., Архипов П.А., Зайков Ю.П. Электропроводность, плотность и температура ликвидуса эквивалентной смеси $KCl-PbCl_2$ с добавками оксида свинца // Известия вузов. Цветная металлургия. 2016. **5**. С. 10–16.
6. Ивановский Л.Е., Хохлов В.А., Казанцев Г.Ф. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов. М.: Наука, 1993.
7. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН. 2008.
8. Катышев С.Ф., Десятник В.Н. Плотность и поверхностное натяжение расплавов системы $NaF-NaCl-ZrF_4$ // Атомная энергия. 1998. **84**. 1. С. 61–64.
9. Катышев С.Ф., Широкова Н.В., Теслюк Л.М. Электропроводность расплавленных смесей $LiCl-KF-ZrF_4$ // Электрохимия. 2017. **53**. № 5. С. 618–621.
10. Смирнов М.В., Степанов В.П., Хохлов В.А. Ионная структура и физико-химические свойства галогенидных расплавов. // Расплавы. 1987. № 1. С. 64–73.
11. Широкова Н.В. Физико-химические свойства расплавленных смесей фторида циркония с галогенидами щелочных металлов. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Екатеринбург, 2010.
12. Десятник В.Н., Катышев С.Ф., Распопин С.П. Физико-химические свойства расплавов тетраоксида урана с хлоридами щелочных металлов // Атомная энергия. 1977. **42**. № 2. С. 99–103.
13. Клименков А.А., Курбатов Н.Н., Распопин С.П., Червинский Ю.Ф. Плотность расплавленных смесей фторида бериллия с фторидами щелочных металлов // III Уральский научный семинар по хим. реакциям и проц. в распл. электролитов: Тез. докл. Пермь. 1982. С. 112–113.
14. Ребрин О.И., Мордовин А.Е., Ничков И.Ф. Система $BeCl_2-LiCl$ // Журн. неорганической химии. 1985. **30**. № 10. С. 2663–2665.
15. Ребрин О.И., Ничков И.Ф., Мордовин А.Е. Плотность и электропроводность расплавленных солевых смесей хлоридов бериллия и натрия // Журн. физической химии. 1983. **LVII**. № 3. С. 725–728.
16. Ребрин О.И., Мордовин А.Е., Ничков И.Ф. Система $BeCl_2-CsCl$ // Журн. неорганической химии. 1986. **31**. № 6. С. 1519–1521.

THE DENSITY AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN SALT MIXTURES OF BERYLLIUM FLUORIDE WITH ALKALINE METALS CHLORIDE

A. V. Krylosov¹, I. B. Polovov¹, O. I. Rebrin¹

¹*Ural federal university named B.N. El'cin, Yekaterinburg, Russia*

Information about the density and electrical conductivity of salt melts is of interest both for assessing the possibility of their use for electrolytic obtaining and refining of beryllium and other technological processes, and analyzing the possible interaction of components. Data on the density of molten saline systems containing fluoride and alkaline metals chloride are obtained by hydrostatic weighing. The balloon and the thread of the suspension were made of platinum. Beryllia oxide used the material and cover of thermocouple. In system BeF_2-MeCl ($Me = Li, Na, K, Cs$) and $BeF_2-(Li-K)_{eut}-Cl$ investigated from 9 to 14 molten saline mixtures containing from 0 to 100% beryllium fluoride with an increase in temperature by 100–200 K from the melting point of the mixture with an average step of 10 K. Due to the behavior of the individual fluoride of beryllium when heated above the melting temperature (high viscosity and intense evaporation), the density of molten salt was measured by maximum pressure in the gas bubble. Simultaneously with the density of the capillary method, the electrical conductivity of these melts was measured. Material of the measuring cell—beryllium oxide, measuring electrodes—platinum rods with a diameter of 1 mm. The perma-

nent cells were determined and regularly controlled by melting of high-purity potassium chloride. All operations for the preparation of saline mixtures, the selection of samples for chemical analysis and the measurement of properties were carried out in an isolated atmosphere of a dry and additionally cleaned argon. The measurement results are presented on the graphs and in the form of the first and second-order polynomials, reflecting the dependence of density and electrical conductivity on temperature for various compounds of saline mixtures. The values of the simultaneously measured density and electrical conductivity values were used to calculate the molar volume and molar electrical conductivity of electrolytes. The isotherms of the molar volume are almost linear in nature, which indicates the weak interaction of the components of the melt. The isotherms of molar electrical conductivity have a characteristic outcrop in the area of compositions containing about 30 mol % beryllium fluoride, which may be associated with the formation of complex compounds in the liquid phase.

Keywords: beryllium fluoride, melts, chloride-fluoride electrolyte, density, electrical conductivity, alkaline metals, eutectic chloride

REFERENCES

1. Delimarskiy Yu.K., Zarubickiy O.G. Elektroliticheskoe rafinirovaniye tyazhelykh metallov v ionnykh rasplavakh [Electrolytic refinement of heavy metals in ion melts]. M.: Metallurgiya, 1975. [In Russian].
2. Shchegolev V.I., Lebedev O.A. Elektroliticheskoe poluchenie magniya [Electrolytic produce of magnesium]. M.: Ruda i metally, 2002. [In Russian].
3. Petrov P.A., Sharikov Yu.V. Matematicheskoye modelirovaniye podsistemy upravleniya alyuminiyevym elektrolizerom s obozhzhennymi anodami [Mathematical modeling of the control subsystem of aluminum electrolyzer with burned anodes] // Tsvetnyye metally. 2006. **10**. P. 81–84. [In Russian].
4. Arkhipov P., Tkacheva O. The Electrical Conductivity of Molten Oxide-Fluoride Cryolite Mixtures // Materials. 2021. **14**. 7419.
5. Efremov A.N., Kulik N.P., Kataev A.A., Apisarov A.P., Red'kin A.A., Chujkin A.Yu., Arhipov P.A., Zajkov Yu.P. Elektroprovodnost', plotnost' i temperatura likvidusa ekvimol'noy smesi KCl–PbCl₂ s dobavkami oksida svintsa [Electrical conductivity, density and temperature of the liquidate of the equimolar mixture of KCl–PbCl₂ with additives of lead oxide] // Izvestiya vuzov. Tsvetnaya metallurgiya. 2016. **5**. P. 10–16. [In Russian].
6. Ivanovskiy L.E., Hohlov V.A., Kazancev G.F. Fizicheskaya himiya i elektrohimiya hloraluminatnykh rasplavov [Physical chemistry and electrochemistry of chloral melts]. M.: Nauka, 1993. [In Russian].
7. Minchenko V.I., Stepanov V.P. Ionnyye rasplavy: uprugie i kaloricheskiye svoystva [Ionic melts: elastic and calorific properties]. Yekaterinburg: IVTE UrO RAN. 2008. [In Russian].
8. Katyshev S.F., Desyatnik V.N. Plotnost' i poverkhnostnoye natyazheniye rasplavov sistemy NaF–NaCl–ZrF₄ [The density and surface tension of the melts of the NaF–NaCl–ZrF₄] // Atomnaya energiya. 1998. **84**. № 1. P. 61–64. [In Russian].
9. Katyshev S.F., Shirokova N.V., Teslyuk L.M. Elektroprovodnost' rasplavlennykh smesey LiCl–KF–ZrF₄ [The electrical conductivity of molten mixtures LiCl–KF–ZrF₄] // Elektrokhiimiya. 2017. **53**. № 5. P. 618–621. [In Russian].
10. Smirnov M.V., Stepanov V.P., Hohlov V.A. Ionnyaya struktura i fiziko-khimicheskiye svoystva galogenidnykh rasplavov [Ionic structure and physico-chemical properties of halogenid melts] // Rasplavy. 1987. № 1. P. 64–73. [In Russian].
11. Shirokova N.V. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh smesey fluorida tsirkoniya s galogenidami shchelochnykh metallov [Physico-chemical properties of molten mixtures of zirconium fluoride with alkaline metals halogenes]. Avtoreferat diss. kand.himich. nauk. Yekaterinburg. 2010. [In Russian].
12. Desyatnik V.N., Katyshev S.F., Raspopin S.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavov tetrakhlorida urana s khloridami shchelochnykh metallov [The physicochemical properties of melts of uranium tetrachloride with alkaline metals chloride] // Atomnaya energiya. 1977. **42**. № 2. P. 99–103. [In Russian].

13. Klimenkov A.A., Kurbatov N.N., Raspopin S.P., Chervinskij Yu.F. Plotnost' rasplavlennykh smesey fluorida berilliya s fluoridami shchelochnykh metallov // [The density of molten mixtures of fluoride beryllium with alkaline metals fluorides] // III Ural'skiy nauchnyy seminar po khim. reaktsiyam i prots. v raspl. elektrolitov: Tez. dokl. Perm'. 1982. P. 112–113. [In Russian].
14. Rebrin O.I., Mordovin A.E., Nichkov I.F. Sistema $\text{BeCl}_2\text{--LiCl}$ [System $\text{BeCl}_2\text{--LiCl}$] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1985. **30**. № 10. P. 2663–2665. [In Russian].
15. Rebrin O.I., Nichkov I.F., Mordovin A.E. Plotnost' i elektroprovodnost' rasplavlennykh solevykh smesey khloridov berilliya i natriya [The density and electrical conductivity of molten salt mixtures of chloride of beryllium and sodium] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 1983. **LVII**. № 3. P. 725–728. [In Russian].
16. Rebrin O.I., Mordovin A.E., Nichkov I.F. Sistema $\text{BeCl}_2\text{--CsCl}$ [System $\text{BeCl}_2\text{--CsCl}$] // Zhurnal neorganicheskoy khimii. 1986. **31**. № 6. P. 1519–1521. [In Russian].

УДК 546.62:546.831.4:546.05

КРАТКИЙ ОБЗОР РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО КРЕМНИЯ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ И НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

© 2023 г. А. В. Суздальцев^а, *, Т. А. Гевел^а, Ю. А. Парасотченко^а, О. Б. Павленко^а

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 16.12.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Благодаря своей распространенности в природе и свойствам, кремний является одним из самых востребованных материалов в различных отраслях промышленности. В настоящее время металлургический кремний получают карботермическим восстановлением кварца, который затем подвергают гидрохлорированию и многократному хлорированию для получения солнечного кремния. В данном кратком обзоре представлен анализ альтернативных методов получения кремния электролизом расплавленных солей. Рассмотрены факторы, определяющие выбор состава расплавленных солей, типичные осадки кремния, полученные электролизом. Выполнена оценка результатов и перспектив дальнейшего использования электроосажденного кремния в литий-ионных источниках тока и репрезентативные результаты испытаний по использованию электролитического кремния в устройствах преобразования солнечной энергии. Отмечены задачи, которые необходимо решить для практической реализации методов электролитического производства образцов кремния, пригодных для новых устройств и материалов преобразования и накопления энергии.

Ключевые слова: кремний, электроосаждение, тонкие пленки, волокна, расплавленные соли, литий-ионные источники тока, фотопреобразователи

DOI: 10.31857/S0235010623010127, EDN: DGGZCD

ВВЕДЕНИЕ

В условиях глобального повышения энергопотребления и сокращения запасов энергоресурсов все большее внимание уделяется разработке новых материалов и устройств для повышения доли использования возобновляемой энергии [1]. В частности, активно исследуется возможность применения материалов на основе кремния в устройствах преобразования солнечной энергии и устройствах накопления энергии [2–4]. Материалы на основе кремния по-прежнему выступают основой устройств преобразования солнечной энергии, а замена графитовых анодов кремниевыми позволяет на порядок увеличить емкость литий-ионных источников тока (теоретически с 372 до 4200 мА · ч/г [4]). Эффективность работы вышеперечисленных устройств может быть обеспечена при использовании микроразмерных пленок кремния высокой чистоты с контролируемым содержанием микропримесей (фотоэлементы) или наноразмерных и субмикронных частиц кремния (литий-ионные источники тока). Помимо этого, наноразмерные кластеры высокочистого кремния с контролируемым содержанием микропримесей востребованы в микроэлектронике [5]. Кремний также широко используется в металлургии (раскисление стали, синтез сплавов) и кремнийорганиче-

ской химии (масла, силиконы и др.) для изготовления лазерных устройств и производства водорода (ферросилиций) [6]. Значительную нишу в практическом применении занимают силициды различных металлов [7, 8].

На сегодняшний день металлургический кремний получают путем карботермического восстановления кварца при температуре около 1800°C [9], в то время как производство высокочистого кремния основано на Сименс-процессе [10]. Хотя Сименс-процесс характеризуется многостадийностью, высокими энергетическими и материальными затратами, относительной сложностью исполнения. Альтернативных технологий, готовых к опытно-промышленному внедрению, пока не существует.

С 1970-х годов для получения высокочистого кремния активно разрабатываются способы, включающие электроосаждение кремния из расплавленных солей [11]. Способы позиционируются относительно простыми в исполнении и дешевыми, поскольку позволяют управляемо получать кремний с заданной морфологией и содержанием микропримесей в одну-две стадии [11–13]. Сравнительно недавно появились работы, направленные на разработку способов получения кремния и материалов на его основе путем электроосаждения из ионных жидкостей [14–16]. Данные способы также представляют интерес, хотя их промышленная реализация потребует больших объемов дорогостоящих реагентов.

На рис. 1 изображены принципиальные схемы реализации способов получения кремния посредством Сименс-процесса и путем электроосаждения из расплавленных солей. Из них видно, что в обоих случаях кремний может быть получен из кварца, при этом Сименс-процесс содержит несколько энергоемких и материалоемких операций, а получаемый кремний представлен поликристаллическими дендритами, которые не могут напрямую использоваться в устройствах преобразования и накопления энергии. Электролитическое получение кремния из расплавленных солей может осуществляться в две-три стадии непосредственно из кварца, причем чистота и морфология получаемого кремния позволяет его использовать в фотопреобразователях (тонкие пленки) и метал-ионных источниках тока (нано и микрогабаритные волокна, иглы, трубки) без необходимости его дополнительной рекристаллизации [17]. Необходимость же доочистки электролитического кремния методами перекристаллизации с целью достижения его полупроводниковой чистоты пока остается под вопросом.

В данном разделе приведен краткий сравнительный анализ современных способов электроосаждения кремния и проанализированы результаты и перспективы использования электроосажденного кремния в устройствах преобразования и накопления энергии.

РАСПЛАВЛЕННЫЕ СОЛИ ДЛЯ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КРЕМНИЯ

Эффективность получения кремния электролизом расплавленных солей может быть достигнута при оптимальном сочетании состава электролита и параметров электролиза. В общем случае получение кремния электролизом расплавленных солей включает в себя ряд операций, среди которых очистка исходных реагентов от примесей, электроосаждение и отделение осадка кремния от остатков солей. Параметры этих операций оказывают влияние на состав и морфологию осадков кремния, а также на эффективность процесса в целом. В связи с этим при выборе расплавленной соли и параметров электролиза следует принимать во внимание следующие факторы:

- чистота и низкая химическая активность солей по отношению к материалам электролизера, возможность их очистки;
- устойчивость концентрации и состава кремнийсодержащих электроактивных ионов, которая может быть обеспечена за счет высокой комплексообразующей способности ионов кремния;
- устойчивость элементарного кремния в расплавах, содержащих ионы кремния Si^{4+} ;

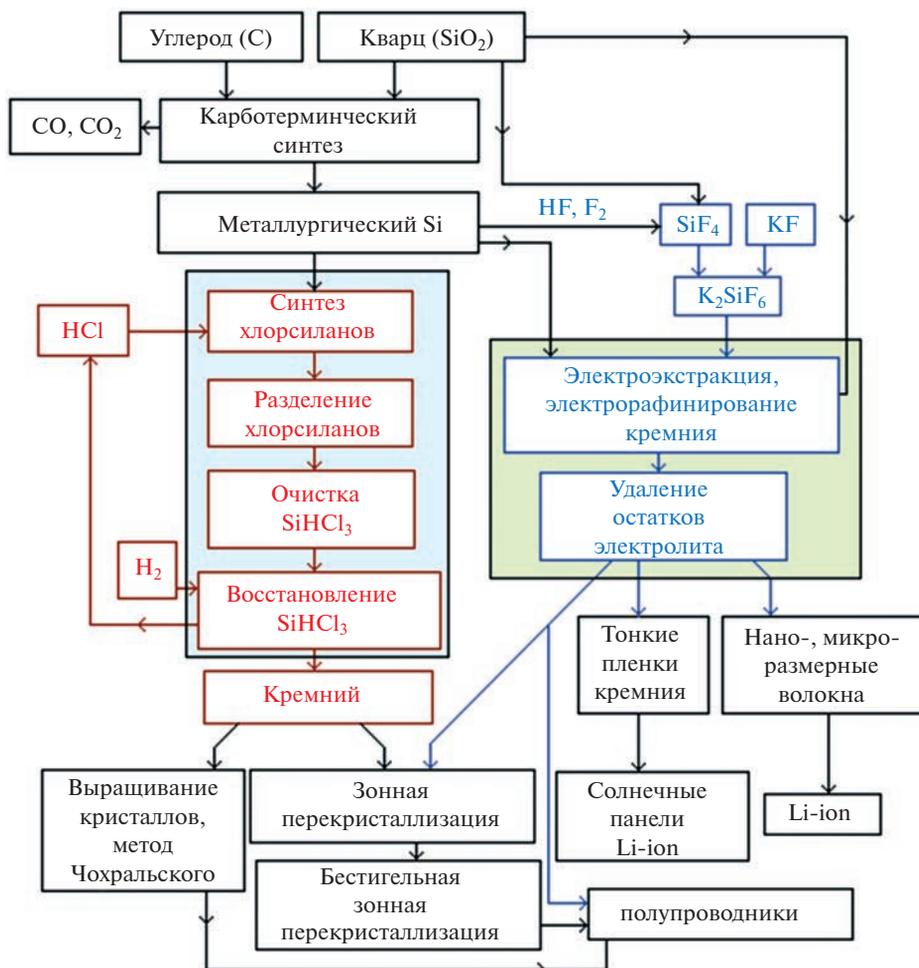


Рис. 1. Схемы получения кремния.

– скорость электроосаждения кремния, обеспечиваемая как стабильно высокой концентрацией электроактивных ионов кремния, так и закономерностями их электровосстановления;

– высокая растворимость солей в водных растворах или высокое давление паров солей при высокотемпературной дистилляции.

Одновременное соблюдение всех этих факторов является практически невозможным, и в итоге, эффективность использования тех или иных составов расплавленных солей должна проверяться эмпирически.

В имеющихся работах основное внимание было сосредоточено лишь на изучении кинетики электровосстановления кремнийсодержащих электроактивных ионов и определении параметров электроосаждения кремния заданной морфологии. В имеющихся работах основное внимание уделялось преимущественно изучению кинетики электровосстановления кремнийсодержащих электроактивных ионов, а также определению параметров электроосаждения кремния необходимой морфологии. Показано, что электроосаждение кремния включает электровосстановление кремнийсодер-

жащих ионов на катоде в одну или несколько электродных стадий в зависимости от состава расплава и параметров электролиза по общей реакции (1):



Также в ряде работ сообщается о вкладе побочной реакции диспропорционирования в расплавах (1.2):



Очевидно, что реакция (2) приводит к снижению катодного выхода по току и изменению кинетических параметров электроосаждения кремния. К настоящему времени хорошо изучены закономерности электроосаждения кремния и показана принципиальная возможность получения кремния с регулируемой морфологией путем варьирования таких параметров, как плотность тока, потенциал катода, состав расплава, режим электролиза (импульсный, реверсивный и др.). Тем не менее, несмотря на положительные результаты, работы не доведены до практической реализации. Вероятно, это обусловлено тем, что малоизученными вопросами являются катодный выход кремния по току, влияние полупроводниковой природы кремния, его чистота и способы доочистки.

В табл. 1 приведены параметры и типичные результаты электроосаждения кремния из расплавленных солей. Наиболее представительные результаты использования электроосажденного кремния из вышеперечисленных расплавов кратко изложены в следующих подразделах.

На сегодняшний день наибольшее внимание уделяется целенаправленному получению кремния для устройств преобразования и накопления энергии преимущественно из расплавленных систем $\text{CaCl}_2\text{-(NaCl)-CaO-SiO}_2$ (CaSiO_3) [18–20] и $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$ [21–23] с рабочей температурой 800–860 и 700–750°C соответственно. Недостатками хлоридно-оксидного расплава являются относительно высокая температура, низкие скорости электроосаждения кремния и присутствие оксидов в составе расплава, которые неизбежно будут включаться в поры осадка и, вероятно, ухудшать эксплуатационные характеристики кремния при его использовании в полупроводниковых устройствах, устройствах преобразования и накопления энергии. В свою очередь, недостатком фторидно-хлоридной системы является ее относительно высокая химическая активность, которая приводит к коррозии конструкционных материалов реактора и усложняет получение высокочистого кремния. Несмотря на это, авторы работ [18–23] продемонстрировали полученные при электролизе расплавов на основе систем $\text{CaCl}_2\text{-CaO}$ и KF-KCl кремниевые осадки в виде волокон (от 30 до 500 нм), дендритов, тонких пленок и других морфологий. Заявленная чистота электролитически полученного кремния достигает 99.99 мас. % и более, если не учитывать примеси компонентов электролита [20].

Нами проведена серия экспериментов по электроосаждению кремния из малофторидных систем на основе смесей KCl , CsCl , LiCl с добавками K_2SiF_6 и SiO_2 в области температур от 350 до 790°C [24–26]. Благодаря возможности глубокой очистки хлоридов методом зонной перекристаллизации [27], предлагаемые системы могут быть использованы для получения высокочистого кремния. Недостатком малофторидных систем является меньшая комплексообразующая способность кремния, которая может быть повышена за счет повышения доли CsCl в расплаве. В результате нами также были получены осадки кремния в виде тонких (1–5 мкм) пленок, а также субмикронных (диаметр от 50 до 300 нм) волокон, нитей и трубок.

Непрерывное появление новых работ, посвященных разработке способов получения кремния и материалов на его основе, указывает на наличие недостатков имеющихся способов и актуальность поиска новых энергоэффективных и ресурсосберегающих способов получения кремния. В частности, это касается работ, направленных

Таблица 1. Параметры и результаты электроосаждения кремния из расплавленных солей

Электролит [ссылка]	Источник кремния	T (°C), катодная плотность тока (А/см ²)	Результат	Изображения
Смеси KF, NaF, LiF, BaF ₂ , CaF ₂ [13–15]	Si, K ₂ SiF ₆ , SiO ₂	550–1500, 0.05–1	Сплошные осадки до 1 мм, дендриты, волокна	
CaCl ₂ –CaO [18–20]	SiO ₂ , CaSiO ₃	800–850, 0.01–0.05	Волокна, пленки на кварце, трубки	
KF–KCl [21–23]	Si, K ₂ SiF ₆ , SiO ₂ , SiCl ₄	700–750, 0.05–0.2	Волокна, пленки, дендриты	
смеси KCl, CsCl, LiCl с K ₂ SiF ₆ [24–26]	Si, K ₂ SiF ₆ , SiO ₂	350–790, 0.05–0.4	Волокна, иглы, трубки, пленки	
KI–KF–KCl [28], NaI–KI [29]	Si, K ₂ SiF ₆	700–750, 0.05–0.2	Волокна, пленки	
Ионные жидкости, органические электролиты [16–18]	SiCl ₄ , хлорсиланы, силаны	25–80, 0.0001–0.005	Волокна, пленки	

на синтез кремния из йодидных расплавов [28, 29], органических электролитов и ионных жидкостей [14–16].

Первые предложения о получении кремния электролитическими способами позиционировались с точки зрения его использования в полупроводниковых материалах и микроэлектронике [11]. Однако в настоящее время отсутствуют целенаправленные работы, в которых был бы выполнен полный цикл исследований по получению кремния и его применения в полупроводниковых материалах. Хотя в ряде работ сделаны заявления о возможности электроосаждения кремния *n*-, *p*- или смешанного *n-p* типа [18]. Вероятно, отсутствие таких работ вызвано сложностью экспериментального выбора операции по доочистке кремния от примесей и остатков электролита.

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ В ФОТОЭЛЕМЕНТАХ

Наиболее востребованными для фотопреобразователей являются сплошные пленки кремния толщиной от 10–20 мкм с заданным содержанием донорных микропримесей.

В работе [30] изучено влияние материала подложки (Ag, Mo, C), потенциала электроосаждения и гранулометрического состава SiO₂ на морфологию осадков кремния,

полученных при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ с температурой 855°C . Сплошная фоточувствительная пленка кремния толщиной 180 мкм была получена на графите при наименьшем катодном перенапряжении. Авторами было отмечена необходимость периодической очистки расплава от нежелательных примесей путем очистного электролиза.

В работе [18] в условиях потенциостатического электролиза расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ при 850°C были получены пленки кремния толщиной 20–25 мкм, обладающие p -, n - и смешанной p - n -проводимостью. Была продемонстрирована фоточувствительность полученных пленок кремния, по эффективности на 3.1% превышающая коммерческие аналоги. Этими же авторами были получены пленки кремния с n -проводимостью толщиной от 10 до 60 мкм на графите при электролизе расплава $\text{KCl--KF--K}_2\text{SiF}_6$ с температурой 650°C . Для увеличения количества центров электрокристаллизации в расплав добавляли 0.020–0.035 мас. % олова [31]. Наличие до 0.35 мас. % олова в полученных пленках кремния, по мнению авторов, не должно сказаться на их фоточувствительности, которая составила до 55% от коммерческих образцов.

В работе [21] для температуры 750°C изучено влияние катодной плотности тока, материала подложки, источника (K_2SiF_6 , SiCl_4) и концентрации ионов кремния в расплаве KF--KCl на морфологию электролитических осадков кремния. Определены оптимальные условия получения сглаженных пленок кремния толщиной от 20 до 60 мкм и продемонстрирована их фоточувствительность.

В ряде работ отмечена возможность получения сплошных пленок кремния чистотой 99.9–99.99 мас. %, легированных такими примесями как В, Al и др.

Нами также проведены предварительные исследования и показана возможность электроосаждения фоточувствительных пленок кремния толщиной от 1 мкм при электролизе галогенидных расплавов [25, 26].

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИЙ КРЕМНИЙ В ЛИТИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА

Работоспособность литий-ионного источника тока с анодами на основе кремния может быть обеспечена при использовании кремния с развитой поверхностью, а также тонких пленок кремния [4].

В работе [32] при электролизе расплава $\text{CaCl}_2\text{--CaO--SiO}_2$ в зависимости от потенциала электролиза (при катодной плотности тока $80\text{--}100\text{ мА/см}^2$) на никелевом катоде были получены наноразмерные волокна, частицы, проволоки и трубки, причем последние обладали наибольшей удельной поверхностью ($99.9\text{ м}^2/\text{г}$) и наилучшими характеристиками при литировании-делитировании (удельная емкость после 1000 циклов: $3044\text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при токе 0.2 А/г и $1033\text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ при 1 А/г). В ряде других исследований также сообщается о получении наноразмерных осадков кремния, емкость которых по литию составила от 500 до $3500\text{ мА} \cdot \text{ч/г}$ в зависимости от их морфологии и чистоты.

Результаты испытаний в составе литий-ионного источника тока кремния, электроосажденного из расплавов на основе системы $\text{KF--KCl--K}_2\text{SiF}_6$ крайне ограничены. В частности, в работе [2] при температуре 700°C и катодной плотности тока $10\text{--}20\text{ мА/см}^2$ получен кремний в виде нано размерных частиц (25–50 нм) и волокон (диаметр 150–250 нм, длина 1–4 мкм) с удельной поверхностью $14\text{--}15\text{ м}^2/\text{г}$. Показана принципиальная возможность литирования-делитирования полученного кремния.

Нами в результате электролиза расплавов $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6$, $\text{KCl--K}_2\text{SiF}_6\text{--SiO}_2$, $\text{KCl--CsCl--K}_2\text{SiF}_6$ и $\text{LiCl--KCl--CsCl--K}_2\text{SiF}_6$ при варьировании параметров электролиза были получены осадки кремния различной морфологии [24–26]. В частности, при катодной плотности тока от 20 до 150 мА/см^2 были получены волокна кремния (диаметр 100–

700 нм), трубки и иглы (диаметр 100–400 нм), удельная емкость которых после 15 циклированных составила от 200 до 850 мА · ч/г.

Наряду с чистым кремнием в качестве перспективных анодных материалов для литий-ионных источников тока рассматриваются смеси и композиты Si/C [33], которые также могут быть получены электролизом расплавленных солей.

ВЫВОДЫ

Выполнен краткий анализ современного состояния и новых трендов в области электроосаждения и применения кремния. Отмечено, что электроосаждение кремния представляет интерес, в первую очередь, для создания новых устройств преобразования и хранения энергии с улучшенными характеристиками. Меньше внимания в настоящее время уделяется электроосаждению кремния для нужд микроэлектроники.

Для электроосаждения кремния наиболее активно изучаются методы электролиза расплавов CaCl_2 –(NaCl)–CaO–SiO₂ (CaSiO₃) и KF–KCl–K₂SiF₆ с рабочими температурами 800–860 и 700–750 °С соответственно. Получены электролитические осадки кремния различных размеров и морфологии, показана возможность легирования кремния микропримесями для использования в устройствах преобразования и накопления энергии. Наряду с этим ведется активный поиск новых методов электроосаждения кремния и материалов на основе кремния из расплавов солей, ионных жидкостей и органических электролитов.

Для практической реализации разработанных методов электроосаждения кремния, а также для создания новых материалов и устройств распределенной энергетики и микроэлектроники необходимо более активно решать вопросы, связанные с очисткой электроосажденного кремния от остатков электролитов и непосредственно разработка материалов и устройств на основе кремния.

Работа выполнена в рамках соглашения № 075-03-2022-011 от 14.01.2022 (номер темы в ЕГИСУ НИОКТР – FEUZ-2020-0037).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Белякова Р.М., Курбанова Э.Д., Сидоров Н.И., Полухин В.А. Мембраны на основе Nb–Ni и V–Ni для получения сверхчистого водорода // *Расплавы*. 2022. № 2. С. 124–140.
2. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока (к 25-летию начала производства литий-ионных аккумуляторов) // *Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета*. 2016. № 1. С. 65–79.
3. Чemezov O.B., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимическая энергетика*. 2013. 13. № 4. С. 201–204.
4. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов // *Электрохимия* 2013. 49. № 1. С. 1–25.
5. Anfimov I.M., Kobleva S.P., Malinkovich M.D., Shchemerov I.V., Toporova O.V., Parkhomenko Yu.N. Mechanisms of electroconductivity in silicon–carbon nanocomposites with nanosized tungsten inclusions within a temperature range of 20–200 °C // *Rus. Microelectronics*. 2013. 42. P. 488–491.
6. Маршук Л.А., Жучков В.И., Шуняев К.Ю., Лисин В.Л., Мальцев Ю.Б. Термодинамическое моделирование процесса выплавки сплава Fe–Si–Al // *Расплавы*. 2003. № 6. С. 63–68.
7. Malyshev V.V., Kushkhov N.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts // *J. Appl. Electrochem*. 2002. 32. № 5. P. 573–579.
8. Кузнецова С.В., Кузнецов С.А. Электрохимический синтез силицидов гафния // *Электрохимия*. 2009. 45. № 7. С. 804–810.
9. Medjahed S., Kheloufi A., Bobocoiu E., Kefai A., Kerkar F., Lebbou Kh. Quartz ore beneficiation by reverse flotation for silicon production // *Silicon*. 2022. 14. P. 87–97.

10. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Особенности очистки технического кремния при плавке в гелии с воздействием на расплав электрического поля на молибденовом и графитовом электроде // *Расплавы*. 2019. № 3. С. 258–264.
11. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electron. Mater.* 1977. 6. P. 607–643.
12. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // *J. Electrochem. Soc.* 1981. 128. P. 1708–1711.
13. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия*. 2009. 45. С. 797–803.
14. Plugotarenko N.K., Myasoedova T.N., Grigoryev M.N., Mikhailova T.S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism // *Nanomaterials*. 2019. 9. P. 1754.
15. Downes N., Cheek Q., Maldonado S. Electroreduction of perchlorinated silanes for Si electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2021. 168. 022503.
16. Chen X., Gerasopoulos K., Guo J., Brown A., Wang Ch., Ghodssi R., Culver J.N. A patterned 3D silicon anode fabricated by electrodeposition on a virus-structured current collector // *Adv. Funct. Mater.* 2011. 21. P. 380–387.
17. Vasil'ev Yu.B., Verezub N.A., Mezhenyi M.V., Prosolovich V.S., Prostomolotov A.I., Reznik V.Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation-free single-crystal large-diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen-containing gettering centers in the bulk // *Rus. Microelectronics*. 2013. 42. P. 467–476.
18. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // *Nature Comm.* 2019. 10. 5772.
19. Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO_3 // *Angew. Chem.* 2017. 129. P. 14645–14649.
20. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a *p-n* junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. 139. P. 16060–16063.
21. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF-KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. 168. 112502.
22. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–454.
23. Чemezov О.В., Виноградов-Жабров О.Н., Аписаров А.П., Исаков А.В., Плаксин С.В., Поволоцкий И.М., Мурзакаев А.М., Малков В.Б., Зайков Ю.П. Структура нано- и микрокристаллических осадков кремния полученных электролитическим рафинированием Si в расплаве $\text{KCl-CsCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$ // *Перспективные материалы*. 2010. С. 278–283.
24. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from $\text{KCl-K}_2\text{SiF}_6$ melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences*. 2021. 11. 10927.
25. Гевел Т.А., Жук С.И., Леонова Н.М., Леонова А.М., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплава $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 350–361.
26. Павленко О.Б., Устинова Ю.А., Жук С.И., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Электроосаждение кремния из расплавов на основе легкоплавкой системы LiCl-KCl-CsCl // *Расплавы*. 2022. № 1. С. 49–60.
27. Николаев А.Ю., Муллабаев А.Р., Суздальцев А.В., Ковров В.А., Холкина А.С., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива // *Атомная энергия*. 2021. 131. № 4. С. 199–205.
28. Laptsev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. 167. 042506.
29. Abdurakhimova R.K., Laptsev M.V., Leonova N.M., Leonova A.M., Schmygalev A.S., Suzdaltsev A.V. Electroreduction of silicon from the $\text{NaI-KI-K}_2\text{SiF}_6$ melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. 9. № 4. 20229424.
30. Islam M.M., Said H., Hamzaoui A.H., Mnif A., Sakurai T., Fukata N., Akimoto K. Study of structural and optical properties of electrodeposited silicon films on graphite substrates // *Nanomaterials* 2022. 12. P. 363.
31. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. Liquid-tin-assisted molten salt electrodeposition of photoresponsive *n*-type silicon films // *Adv. Funct. Mater.* 2018. 28. 1703551.
32. Wang F., Li P., Li W., Wang D. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery // *ACS Nano*. 2022. 16. P. 7689–7700.
33. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // *Applied Sciences*. 2023. 13. P. 901.

**BRIEF REVIEW OF THE RESULTS OF USING ELECTRODEPOSITED SILICON
IN ENERGY CONVERSION AND STORAGE DEVICES****A. V. Suzdaltsev¹, T. A. Gevel¹, Yu. A. Parasotchenko¹, O. B. Pavlenko¹**¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

Due to its abundance in nature as well as its properties, silicon is one of the most demanded materials in various industry areas. Currently, metallurgical silicon is obtained by carbothermic reduction of quartz. In order to obtain solar grade silicon, the last should be treated by hydrochlorination and multiple chlorination. This brief review presents an analysis of alternative methods for obtaining silicon by electrolysis of molten salts. The factors that determine the choice of the composition of molten salts, typical silicon deposits obtained by electrolysis of molten salts are shown. An assessment of the results and prospects for further use of electrodeposited silicon in lithium-ion power sources and representative test results on the use of electrolytic silicon for solar energy conversion devices were presented. The problems that need to be solved for the practical implementation of methods for the electrolytic production of silicon samples suitable for new devices and materials for energy conversion and storage are noted.

Keywords: silicon, electrodeposition, thin solid films, fibers, molten salts, lithium-ion power sources, photoconverters

REFERENCES

1. Belyakova R.M., Kurbanova E.D., Sidorov N.I., Polukhin V.A. Membrany na osnove Nb–Ni i V–Ni dlya polucheniya sverkhchistogo vodoroda [Membranes based on Nb–Ni and V–Ni for production of super-pure hydrogen] // *Rasplavy*. 2022. № 2. P. 124–140. [In Russian].
2. Morachevskij A.G., Popovich A.A., Demidov A.I. Primeneniye litiya, yego sployov i soyedineniy v khimicheskikh istochnikakh toka [Application of lithium, its alloys and compounds for electrochemical power sources] (dedicated to the 25th anniversary of starting the production of lithium-ion cells) // *Global Energy*. 2016. № 1. P. 65–79. [In Russian].
3. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhestovsky M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaikov Yu.P., Shashkin A.P. [Elektroliticheskoye polucheniye nanovolokon kremniya iz rasplava KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ dlya kompozitsionnykh anodov litiy-ionnykh akkumulyatorov] Electrolytic production of silicon nanofibers from the KCl–KF–K₂SiF₆–SiO₂ melt for composite anodes of lithium-ion batteries // *Electrochim. energetica* 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
4. Kulova T.L. Novyye elektrodnyye materialy dlya litiy-ionnykh akkumulyatorov [New electrode materials for lithium-ion batteries] // *Elektrokhiimiya*. 2013. **49**. P. 1–25. [In Russian].
5. Anfimov I.M., Kobeleva S.P., Malinkovich M.D., Shchemerov I.V., Toporova O.V., Parkhomenko Yu.N. Mechanisms of electroconductivity in silicon–carbon nanocomposites with nanosized tungsten inclusions within a temperature range of 20–200°C // *Rus. Microelectronics*. 2013. **42**. P. 488–491.
6. Marshuk L.A., Zhuchkov V.I., Shunyaev K.Yu., Lisin V.L., Maltsev Yu.B. Termodinamicheskoye modelirovaniye protsessa vyplavki splava Fe–Si–Al [Thermodynamic modeling of the Fe–Si–Al alloy smelting process] // *Rasplavy*. 2003. № 6. P. 63–68. [In Russian].
7. Malyshev V.V., Kushkhov H.B., Shapoval V.I. High-temperature electrochemical synthesis of carbides, silicides and borides of VI-group metals in ionic melts // *J. Appl. Electrochem*. 2002. **32**. № 5. P. 573–579.
8. Kuznetsova S.V., Kuznetsov S.A. Electrochemical synthesis of hafnium silicides // *Rus. J. Electrochem*. 2009. **45**. № 7. P. 749–755.
9. Medjahed S., Kheloufi A., Bobocioiu E., Kefaifi A., Kerkar F., Lebbou Kh. Quartz ore beneficiation by reverse flotation for silicon production // *Silicon*. 2022. **14**. P. 87–97.
10. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Osobennosti ochistki tekhnicheskogo kremniya pri plavke v gelii s vozdeystviyem na rasplav elektricheskogo polya na molibdenovom i grafitovom elektrod [Features of technical silicon cleaning in melting in helium with impact on electric field melt on molybdenum and graphite electrode] // *Rasplavy*. 2019. № 3. P. 258–264. [In Russian].
11. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electron. Mater*. 1977. **6**. P. 607–643.
12. Rao G.M., Elwell D., Feigelson R.S. Electrodeposition of silicon onto graphite // *J. Electrochem. Soc*. 1981. **128**. P.1708–1711.

13. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S. Kuznetsov S.A. Vol'tamperometricheskoye issledovaniye elektrovosstanovleniya kompleksov kremniya v khlordno-floridnom rasplave [Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt] // *Elektrokhimiya* 2009. **45**. P. 742–748. [In Russian].
14. Plugotarenko N.K., Myasovedova T.N., Grigoryev M.N., Mikhailova T.S. Electrochemical deposition of silicon-carbon films: A study on the nucleation and growth mechanism // *Nanomaterials*. 2019. **9**. P. 1754.
15. Downes N., Cheek Q., Maldonado S. Electroreduction of perchlorinated silanes for Si electrodeposition // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 022503.
16. Chen X., Gerasopoulos K., Guo J., Brown A., Wang Ch., Ghodssi R., Culver J.N. A patterned 3D silicon anode fabricated by electrodeposition on a virus-structured current collector // *Adv. Funct. Mater.* 2011. **21**. P. 380–387.
17. Vasilév Yu.B., Verezub N.A., Mezheny M.V., Prosolovich V.S., Prostomolotov A.I., Reznik V.Ya. Features of defect formation under the thermal treatment of dislocation-free single-crystal large-diameter silicon wafers with the specified distribution of oxygen-containing gettering centers in the bulk // *Rus. Microelectronics*. 2013. **42**. P. 467–476.
18. Zou X., Ji L., Ge J., Sadoway D.R., Yu E.T., Bard A.J. Electrodeposition of crystalline silicon films from silicon dioxide for low-cost photovoltaic applications // *Nature Comm.* 2019. **10**. 5772.
19. Dong Y., Slade T., Stolt M.J., Li L., Girard S.N., Mai L., Jin S. Low-temperature molten-salt production of silicon nanowires by the electrochemical reduction of CaSiO_3 // *Angew. Chem.* 2017. **129**. P. 14645–14649.
20. Zou X., Ji L., Yang X., Lim T., Yu E.T., Bard A.J. Electrochemical formation of a *p-n* junction on thin film silicon deposited in molten salt // *J. Amer. Chem. Soc.* 2017. **139**. P. 16060–16063.
21. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble KF–KCl molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 112502.
22. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava KF–KCl–KI– K_2SiF_6 [Silicon electrodeposition from the KF–KCl–KI– K_2SiF_6 melt] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
23. Chemezov O.V., Vinogradov-Zhabrov O.N., Apisarov A.P., Isakov A.V., Plaksin S.V., Povolotsky I.M., Murzakaev A.M., Malkov V.B., Zaikov Yu.P. Struktura nano- i mikrokristallicheskich osadkov kremniya poluchennykh elektroliticheskim rafinirovaniyem Si v rasplave KCl–SsCl–KF– K_2SiF_6 [Structure of nano- and microcrystalline silicon deposits obtained by electrorefining of Si in a KCl–CsCl–KF– K_2SiF_6 melt] // *Perspektivnye materialy*. 2010. P. 278–283. [In Russian].
24. Gevel T., Zhuk S., Leonova N., Leonova A., Trofimov A., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Electrochemical synthesis of nano-sized silicon from KCl– K_2SiF_6 melts for powerful lithium-ion batteries // *Applied Sciences*. 2021. **11**. 10927.
25. Gevel T.A., Zhuk S.I., Leonova N.M., Leonova A.M., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Electrodeposition of silicon from the KCl–CsCl– K_2SiF_6 melt // *Rus. Met. (Metally)* 2022. № 8). 958–964.
26. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting LiCl–KCl–CsCl melts // *Rus. Met. (Metally)*. 2022. № 8. P. 818–824.
27. 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 the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel // *Atomic Energy*. 2022. **131**. № 4. P. 195–201.
28. Laptsev M.V., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Vorob'ev A.S., Khudorozhkova A.O., Akashev L.A., Zaikov Y.P. Electrodeposition of thin silicon films from the KF–KCl–KI– K_2SiF_6 melt // *J. Electrochem. Soc.* 2020. **167**. 042506.
29. Abdurakhimova R.K., Laptsev M.V., Leonova N.M., Leonova A.M., Schmygalev A.S., Suzdaltsev A.V. Electroreduction of silicon from the NaI–KI– K_2SiF_6 melt for lithium-ion power sources // *Chimica Techno Acta*. 2022. **9**. № 4. 20229424.
30. Islam M.M., Said H., Hamzaoui A.H., Mnif A., Sakurai T., Fukata N., Akimoto K. Study of structural and optical properties of electrodeposited silicon films on graphite substrates // *Nanomaterials* 2022. **12**. P. 363.
31. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. Liquid-tin-assisted molten salt electrodeposition of photoresponsive *n*-type silicon films // *Adv. Funct. Mater.* 2018. **28**. 1703551.
32. Wang F., Li P., Li W., Wang D. Electrochemical synthesis of multidimensional nanostructured silicon as a negative electrode material for lithium-ion battery // *ACS Nano*. 2022. **16**. P. 7689–7700.
33. Leonova A.M., Bashirov O.A., Leonova N.M., Lebedev A.S., Trofimov A.A., Suzdaltsev A.V. Synthesis of C/SiC mixtures for composite anodes of lithium-ion power sources // *Applied Sciences*. 2023. **13**. P. 901.

ФИЛАТОВУ ЕВГЕНИЮ СЕРГЕЕВИЧУ – 75 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0235010623010103, EDN: HBYZNH



6 января 2023 г. исполняется 75 лет доктору химических наук, профессору, главному научному сотруднику Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН Евгению Сергеевичу Филатову.

Евгений Сергеевич родился в г. Березники Пермского края. В 1972 году окончил Уральский политехнический институт им. С.М. Кирова по специальности “Машины и аппараты химических производств”, и после службы в армии в 1974 году поступил на работу в Институт электрохимии Уральского научного центра АН СССР (ныне Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН). Ученик профессора М.В. Смирнова, с 2007 по 2014 г. он возглавлял лабораторию химических и радиохимических процессов в ионных расплавах, с 2015 г. — главный научный сотрудник. Е.С. Филатов сформулировал и реализовал крупную научную программу физико-химических свойств расплавленных солей, разработал новые технологии извлечения и разделения цветных и редких металлов, синтеза ультрадисперсных металлических порошков. в различных высокотемпературных технологиях. По материалам исследований опубликовано более 200 научных работ, сделано около 10 изобретений.

Научно-педагогическая и общественная деятельность Е.С. Филатова широка и разнообразна. Профессор кафедр “Машины и аппараты химических производств” и “Теория металлургических процессов”, под его руководством защищено более 30 вы-

пускных квалификационных работ, член диссертационного совета на базе ИВТЭ УрО РАН, Евгений Сергеевич проводит исследования по грантам российских научных фондов, участвует в выполнении совместных проектов с промышленными предприятиями России.

Научный авторитет и эрудиция, неиссякаемый оптимизм, жизнелюбие, душевная теплота и преданность делу снискали Евгению Сергеевичу признание и уважение среди коллег. Коллектив Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН сердечно поздравляет юбиляра и желает ему новых свершений и успехов во всех направлениях деятельности.