

РАСПЛАВЫ

3

Май - Июнь



2023

СОДЕРЖАНИЕ

Межфазный слой в расслаивающихся ионных расплавах <i>В. П. Степанов</i>	223
Модифицирование оксида лантана La_2O_3 на строение надструктурных единиц в щелочных боратах <i>Б. С. Воронцов, В. В. Москвин, И. А. Бабина</i>	241
Моделирование процесса направленного затвердевания/плавления методом энтальпии-пористости <i>Е. В. Павлюк, Д. В. Александров, Н. В. Кропотин, Л. В. Торопова, И. О. Стародумов</i>	250
Растворимость серебра в жидком цезии и термодинамические свойства этих растворов <i>В. М. Ивенко, В. Ю. Шишкин</i>	267
Влияния добавки стронция на кинетику окисления промышленных литейных алюминиевых сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 <i>Н. С. Олимов, И. Н. Ганиев, М. Ч. Ширинов</i>	274
Теплопроводность расплавленных смесей системы $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) <i>К. О. Боброва, В. Н. Докутович</i>	287
Теплофизические свойства сплавов Al--Ni--Co--P3M ($\text{P3M} = \text{Sm}, \text{Tb}$) в кристаллическом и жидком состояниях <i>Б. А. Русанов, В. Е. Сидоров, Л. Д. Сон, А. А. Сабирзянов</i>	298
Температура ликвидуса и плотность расплавов CsBr--KBr--MoBr_3 <i>А. В. Исаков, А. О. Худорожкова, А. П. Аписаров, А. А. Чернышев, М. В. Лаптев, А. С. Шмыгалева</i>	307
Электрорафинирование урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах $3\text{LiCl--2KCl--UCl}_3$ <i>Д. И. Никитин, И. Б. Половов, О. И. Ребрин</i>	316
Памяти Владимира Александровича Лебедева	329

CONTENTS

Interface in immiscible ionic melts <i>V. P. Stepanov</i>	223
Modification of lanthanum oxide La_2O_3 on the structure of suprastructural units in alkali borats <i>B. S. Vorontsov, V. V. Moskvina, I. A. Babina</i>	241
Modeling of directional solidification/melting by the enthalpy-porosity method <i>E. V. Pavlyuk, D. V. Alexandrov, N. V. Kropotina, L. V. Toropova, I. O. Starodumov</i>	250
Solubility of silver in liquid cesium and thermodynamic properties of these solutions <i>V. M. Ivenko, V. Y. Shishkin</i>	267
Influence of strontium addition on oxidation kinetics of industrial cast aluminum alloys AL2, AL4 and AL9 <i>N. S. Olimov, I. N. Ganiev, M. Ch. Shirinov</i>	274
The thermal conductivity of molten mixtures of $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K, Cs}$) systems <i>K. O. Bobrova, V. N. Dokytovich</i>	287
Thermophysical properties of Al--Ni--Co--R ($\text{R} = \text{Sm, Tb}$) alloys in crystalline and liquid states <i>B. A. Rusanov, V. E. Sidorov, L. D. Son, A. A. Sabirzyanov</i>	298
Liquidus temperature and density of CsBr--KBr--MoBr_3 melts <i>A. V. Isakov, A. O. Khudorozhkova, A. P. Apisarov, A. A. Chernyshev, M. V. Laptev, A. S. Shmygalev</i>	307
Electrorefining of uranium alloys containing palladium and neodymium in $3\text{LiCl--2KCl--UCl}_3$ melts <i>D. I. Nikitin, I. B. Polovov, O. I. Rebrin</i>	316
In memory of Vladimir Alexandrovich Lebedev	329

УДК 541.1-38-143:532.613.4

МЕЖФАЗНЫЙ СЛОЙ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ ИОННЫХ РАСПЛАВАХ

© 2023 г. В. П. Степанов*

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 05.02.2023 г.

В статье обобщены результаты исследования свойств межфазного слоя в расслаивающихся смесях LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr, LiCl + AgI и NaCl + AgI. Установлено, что толщина межфазного слоя увеличивается с ростом температуры, стремясь к бесконечности вблизи критической температуры смешивания. При равных температуре и соотношении размеров ионов толщина межфазного слоя в расплавах, содержащих галогениды серебра, оказалась меньшей, чем в смесях галогенидов щелочных металлов. Энергия образования поверхности для смесей галогенидов щелочных металлов уменьшается по мере увеличения температуры, подчиняясь в окрестностях критической температуры смешивания степенному уравнению с критической экспонентой, равной 1/5. Критическая экспонента для Гальвани-потенциала для смесей, содержащих галогенид серебра, оказалась на 18% меньше критической экспоненты для межфазного натяжения, что связано с особенностями химической связи галогенидов серебра. Показано, что при одинаковой температуре рост разности в размерах смешиваемых ионов приводит к увеличению энергии и уменьшению диффузности переходного слоя вследствие уменьшения взаимной растворимости компонентов в этом направлении.

Ключевые слова: ионный расплав, несмешиваемость, критичность, межфазный слой

DOI: 10.31857/S0235010623030106, **EDN:** PSIJXS

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время внимание исследователей привлечено к двухфазным ионным системам, являющимся перспективными рабочими средами для ряда современных технологий [1–7]. Практически важными направлениями применения двухфазных систем являются экстракция, гетерофазный катализ, коллоидная химия, которые связаны с переходом вещества через межфазную границу из одной фазы в другую. Для эффективного осуществления этих процессов весьма чувствительной является проблема строения и свойств границы раздела фаз. Относительно подробные сведения, касающиеся этой проблемы, содержатся в большом количестве оригинальных статей и обзоров, посвященных растворам органических и неорганических солей в средах с большой диэлектрической постоянной [8–14]. В указанных работах обсуждены результаты исследования строения межфазной границы, ее электрохимические аспекты, особенности ионного межфазного переноса.

Специального внимания заслуживают высокотемпературные расслаивающиеся системы на основе солей галогенидов металлов, не содержащие молекулярного растворителя [15, 16]. Особенности химической связи упомянутых объектов выражаются,

в частности, в их высокой стойкости к радиационному излучению, что делает их пригодными для использования в атомной энергетике [17–19].

Экстракционные возможности двухфазных систем продемонстрированы для солевых смесей $\text{KNO}_3 + \text{AgCl}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{AgCl}$, $\text{KNO}_3 + \text{AgBr}$, $\text{KNO}_3 + (\text{Li}, \text{Na}, \text{K})_2\text{CO}_3$ и $\text{LiCl} + \text{KAlCl}_4$ [20–23]. Данные по распределению, полученные в этих работах, показывают, что благодаря различной растворимости компонентов в сосуществующих фазах, может быть достигнуто успешное их разделение. Показано, например, что концентрация хлорида цезия в легкой фазе, обогащенной KAlCl_4 , оказалась в 18 раз больше, чем концентрация хлорида цезия в нижней фазе, обогащенной хлоридом лития [22]. Если действительно удастся получить достаточно концентрированный раствор этих продуктов в одной из фаз, появляется возможность их последующего выделения из фазы путем, например, электролиза. На пути реализации этой идеи предстоит решить множество проблем. Одна из них связана с поиском ответа на вопрос, влияет ли растворимое вещество на устойчивость исходной двухфазной системы. Если такое влияние имеет место, то какое количество растворимого вещества можно концентрировать в фазах, которое приведет к слиянию фаз. К настоящему времени, например, известно о существенном влиянии добавок KCl и CsCl на критическую температуру смешивания расплавленной смеси $\text{LiF} + \text{KBr}$ [24].

Для понимания особенностей массопереноса в двухфазных солевых системах необходимы сведения о свойствах границы раздела фаз. В предлагаемой работе обобщены результаты исследования энергии образования и протяженности межфазного слоя применительно к двум семействам расслаивающихся систем галогенидов щелочных металлов и серебра. Выбор объектов обусловлен различной химической природой этих веществ. Щелочные галогениды широко известны как яркие представители солей, взаимодействие между частицами которых с высокой вероятностью может быть сведено к кулоновскому притяжению и отталкиванию ионов.

Галогениды серебра занимают промежуточное положение между соединениями с ионными и чисто ковалентными химическими связями. Об этом свидетельствуют следующие факты:

- температуры плавления щелочных галогенидов, для которых размер катиона был близок к размеру иона серебра, были выше, чем у галогенида серебра (935 К для NaI против 831 для AgI [25]);
- экспериментальные значения изменения объема при температурах плавления для галогенидов серебра намного меньше, чем для щелочных галогенидов [26];
- эффект Холла ионов наблюдался в расплавленном AgI , в то время как сигнал Холла отсутствует в расплавленном NaCl [27].

Нелишне напомнить также, что катионы серебра в присутствии анионов галогенидов могут образовывать ковалентные гибридные орбитали [28], катионы же щелочных металлов этим свойством не обладают. Согласно подробному анализу теоретических и экспериментальных работ, связанных со структурными особенностями солей [29], галогениды серебра плавятся в четырех-координатную структуру, тогда как в жидких щелочных галогенидах каждый ион окружен шестью ионами противоположного заряда. В этом исследовании будет рассмотрено, в том числе, влияние характеристик химической связи на поведение границы раздела фаз.

ТОЛЩИНА МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

С теоретической точки зрения, интересным является вопрос, насколько плавно меняются свойства системы в переходном слое между двумя фазами, находящимися в условиях термодинамического равновесия. Гуттенгейм [30] полагал, что между гомогенными фазами находится промежуточный слой, свойства которого меняются в направлении, нормальном к плоскости разделяющей границы. По мнению Гуттенгейма,

этот слой заключен между двумя параллельными плоскостями, в окрестностях которых свойства системы не отличаются от свойств соответствующих объемных фаз. Для жидкостей с Ван-дер-Ваальсовым типом межчастичного взаимодействия толщина его не превышает 10^{-6} см из-за малости радиуса действия межмолекулярных сил.

Методами статистической механики Русанову [31] удалось получить строгие соотношения, описывающие изменение плотности жидкости и тангенциальной составляющей тензора давления от расстояния до граничной поверхности, из которых можно рассчитать эффективную толщину межфазного слоя. Оказалось, что для молекулярных жидкостей толщина слоя различна для разных свойств и меняется от единиц до нескольких десятков молекулярных слоев.

Ткачев и Кобелев [32] в рамках модели заряженных твердых сфер рассмотрели поведение границы раздела применительно к расплавленным солям, характеризующимся преимущественно кулоновским межчастичным взаимодействием. Теория предсказывает увеличение диффузности межфазного слоя при приближении температуры к критической точке, причем толщина слоя оказалась зависимой от размеров ионов, входящих в состав расплава.

Удобным способом для экспериментального изучения межфазного слоя является зондирование двухфазной системы на разных удалениях от границы раздела при разных температурах вплоть до критической точки смешивания и при разном соотношении размеров смешиваемых ионов. В работе [33] при измерении скорости звука в двухфазных смесях фторида лития с бромидом калия было показано, что между равновесными фазами есть промежуточный слой толщиной в несколько миллиметров. Для получения более полной информации о параметрах межфазного слоя в зависимости от температуры и природы солевого расплава проведены специальные измерения электросопротивления смесей $\text{LiF} + \text{KBr}$, $\text{LiF} + \text{RbBr}$, $\text{LiF} + \text{CsBr}$, $\text{LiF} + \text{RbI}$, $\text{LiF} + \text{CsI}$, $\text{LiF} + \text{CsCl}$, $\text{LiF} + \text{AgI}$, $\text{LiCl} + \text{AgI}$, $\text{LiBr} + \text{AgI}$, $\text{NaCl} + \text{AgI}$, составы которых близки к вершине купола несмешиваемости, а компоненты существенно различаются размерами своих ионов [33–40].

Для решения поставленной задачи сконструирована установка, позволяющая измерять электросопротивление на любой глубине расплавленной двухфазной системы. При фиксированных температуре и глубине погружения измерительных электродов в расплав измеряли комплексный импеданс электродной системы с использованием станции Zahner electric IM6E и потенциостата-гальваностата Parstat 2273 в интервале частот от 1 Гц до 1 МГц. Обработкой импеданса системы по стандартной методике находили сопротивление электролита. Абсолютная ошибка определения составила 0.5%. Воспроизводимость результатов была лучше 0.1%.

Измерения проводили при шаговом погружении электродов в расплавы. На рис. 1 в качестве примера приведены зависимости значений удельной электропроводности, κ , расплава $\text{AgI} + \text{NaCl}$ от глубины погружения L при разных температурах. Как видно, для каждой из фаз при постоянной температуре на некотором расстоянии от границы раздела сопротивление остаются постоянными независимо от положения электродов в пространстве. В переходной зоне вблизи границы раздела значения сопротивления меняются плавно при переходе от одной фазы к другой. Повышение температуры приводит к тому, что ширина переходной зоны увеличивается. Для системы, указанной выше, при 1065 К наблюдается переход от двухфазной системы к однофазной, при этом электросопротивление на любой глубине погружении электродов в расплав остается постоянным при устоявшейся температуре.

Графики (рис. 2) показывают, как меняется протяженность переходного слоя L в зависимости от температуры для семейства галогенидов щелочных металлов. Следует подчеркнуть, что, скорее всего, влияние границы раздела распространяется на бесконечно большое число слоев. Поэтому речь может идти об эффективной толщине слоя, в котором в пределах ошибок измерения еще можно уловить разницу величин

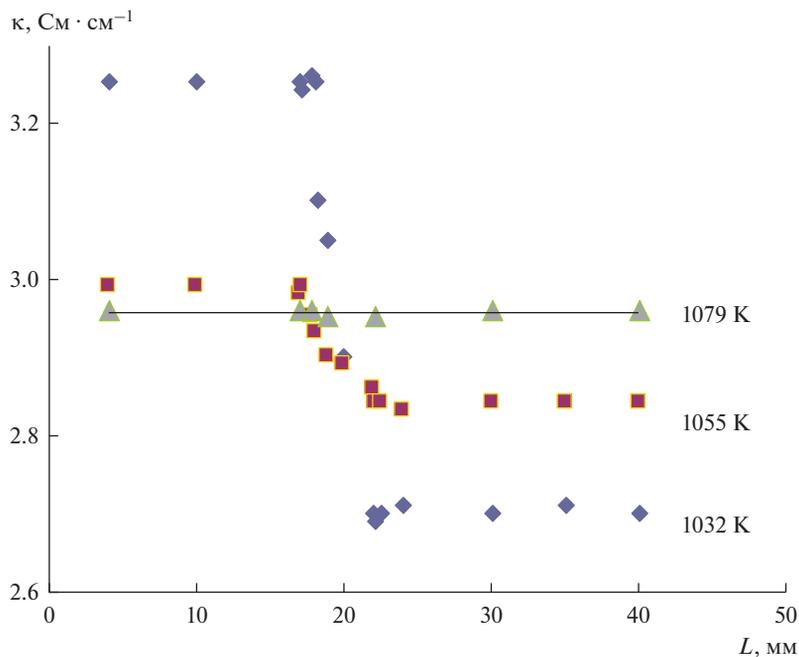


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности, κ , расплава AgI + NaCl от глубины погружения L при разных температурах.

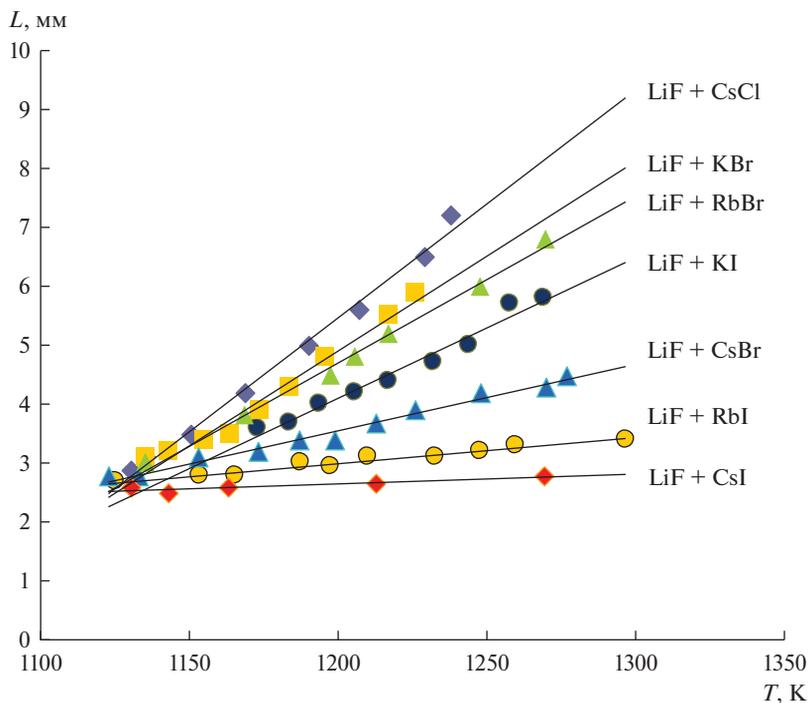


Рис. 2. Зависимость эффективной толщины межфазного слоя для расплаивающихся смесей галогенидов щелочных металлов от температуры.

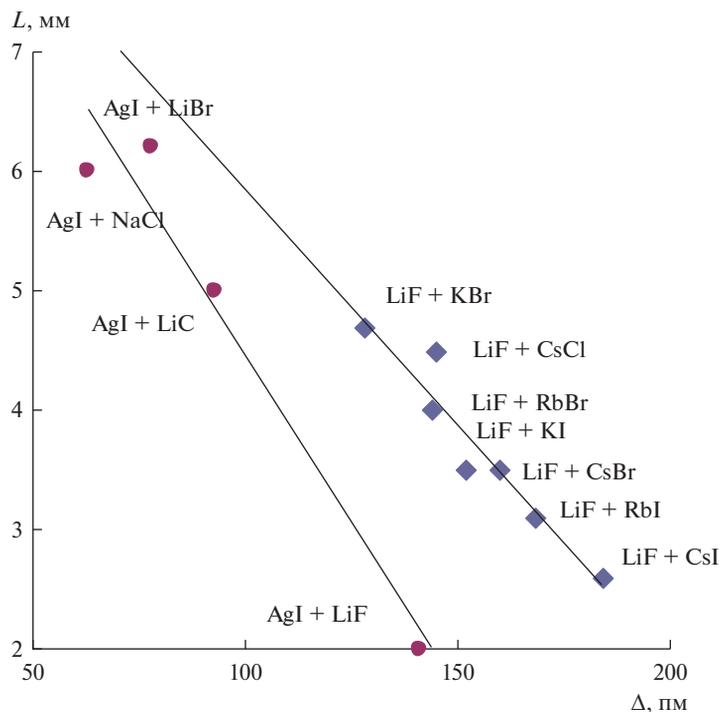


Рис. 3. Зависимость эффективной толщины межфазного слоя от размерного фактора для смесей LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiF + AgI при 1175 К, LiCl + AgI, NaCl + AgI при 1170 К, LiBr + AgI при 970 К.

электросопротивления фазы и прилегающей к ней части межфазного слоя. С ростом температуры толщина слоя увеличивается, что находится в согласии с теоретическими выводами [32]. Для всех изученных расплавов температурная зависимость L вдали от критической точки смешивания практически линейна. Обращает на себя внимание меняющийся температурный наклон толщины слоя для расплавов разного состава. Он наименьший у смеси LiF + CsI, сумма радиусов катиона и аниона тяжелого галогенида которой составляет 387 пм, и наибольший у расплава LiF + KBr, где эта сумма существенно меньше (333 пм) [41].

Аналогичные температурные зависимости толщины межфазной границы получены для смесей галогенидов щелочных металлов с галогенидами серебра.

Диффузность слоя, как показывают измерения, зависит от соотношения размеров ионов, входящих в состав смесей. В этом убеждает рис. 3, где эффективная толщина межфазного слоя L отложена относительно размерного фактора Δ , представляющего собой разность сумм радиусов ионов компонентов для стабильной диагонали изученных систем. При одной и той же температуре толщина слоя между соприкасающимися фазами наименьшая в системе LiF + CsI, увеличиваясь для семейства галогенидов щелочных металлов по мере замены большего катиона или аниона на меньший ион. Эта тенденция заметна и для расплавов с иодидом серебра. Вместе с тем, в поведении этих двух семейств расплавов имеется заметное отличие. Графики рис. 3 показывают, что при одинаковом соотношении размеров смешиваемых ионов диффузность межфазного слоя в системах с галогенидом серебра существенно меньше той, которая ха-

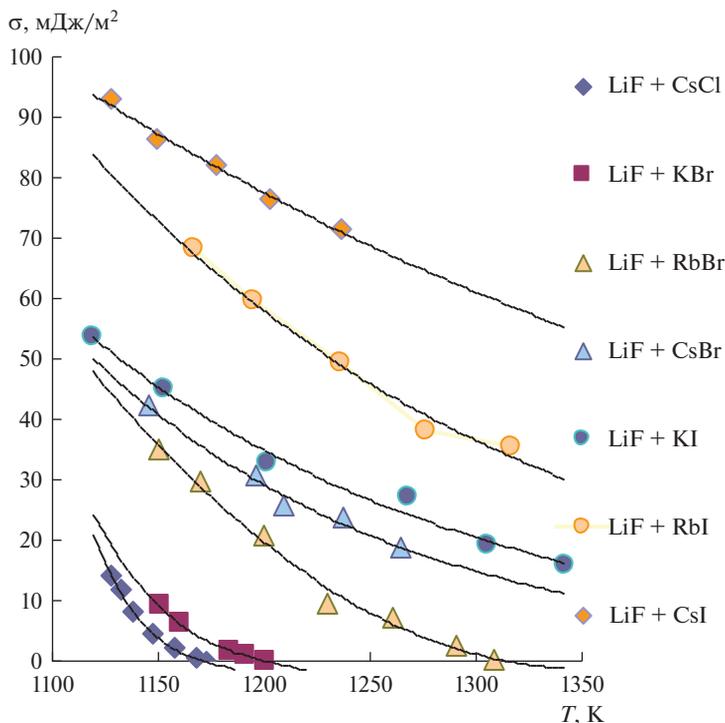


Рис. 4. Величины межфазного натяжения для расплавленных взаимных смесей галогенидов щелочных металлов в зависимости от температуры.

рактерна для смесей галогенидов щелочных металлов. Этот экспериментальный факт нуждается в дополнительных исследованиях. Одной из причин эффекта может быть разная природа химической связи в указанных системах [29].

ЭНЕРГИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МЕЖФАЗНОГО СЛОЯ

Важнейшей характеристикой устойчивости гетерофазной системы является энергия образования границы раздела фаз: чем больше энергия, тем стабильнее ведет себя система при изменении внешних факторов. В рамках комплексного исследования расслаивающихся систем заметное место занимает поиск закономерностей в изменении межфазного натяжения в месте контакта двух взаимно насыщенных расплавов галогенидов щелочных металлов и установление характера зависимости натяжения от температуры, в том числе в окрестностях критической точки смешивания.

Межфазное натяжение измерено методами веса мениска и отрыва. Экспериментальная установка и методика эксперимента подробно описаны в работах [42–45].

На рис. 4 приведены экспериментальные величины межфазного натяжения для расплавленных взаимных смесей галогенидов щелочных металлов в зависимости от температуры. Анализ полученных результатов показывает, что межфазное натяжение на границе двух жидких сред, σ , для всех исследованных смесей оказывается существенно меньше суммы поверхностных натяжений компонентов системы на границе с собственным паром, σ_1 и σ_2 [46]. Так, например, межфазное натяжение для смеси LiF + RbBr при 1150 К равно 35.0 мДж/м², тогда как величины поверхностного натя-

Таблица 1. Соотношение между работой адгезии и концентрационным интервалом несмешиваемости для смесей галогенидов щелочных металлов

Система	LiF + CsCl	LiF + KBr	LiF + RbBr	LiF + CsBr	LiF + KI	LiF + RbI	LiF + CsI
W , мДж/м ²	305	308	278	264	255	232	211
x_{LiF}	0.33–0.96	0.22–0.95	0.17–0.97	0.09–0.99	0.08–0.99	0.04–0.995	0.01–0.999

жения жидких LiF и RbBr равны при этой температуре 236.8 и 76.3 мДж/м² соответственно. Причиной этого экспериментального факта является, по-видимому, адгезия, W , возникающая в результате межчастичного взаимодействия в плоскости контакта фаз. Соотношение между величинами поверхностного натяжения каждого компонента смеси на границе с его паром и их межфазным натяжением передается уравнением Дюпре $W = \sigma_1 + \sigma_2 - \sigma$. Рассчитанные величины работы адгезии при 1150 К для изученных систем с использованием экспериментальных значений поверхностного натяжения солей [46] приведены в табл. 1. Здесь же указан интервал концентраций фторида лития, x_{LiF} (в мольных долях), ограничивающий купол несмешиваемости на линии кристаллизации [15].

Как видно, имеется четкая корреляция между работой адгезии и взаимной растворимостью компонентов в сосуществующих фазах, а именно, увеличение адгезии сопровождается ростом растворимости. Для указанных выше систем найдено также, что работа адгезии увеличивается с ростом температуры, т.е. по мере приближения к температуре полного смешивания компонентов. Совокупность этих двух фактов свидетельствует о том, что работу адгезии следует рассматривать в качестве важного критерия устойчивости двухфазных жидких систем. Действительно, чем адгезия больше, тем значительнее взаимодействие разнородных частиц, так что в конечном итоге межчастичные силы в каждой из соприкасающихся фаз уже не в состоянии препятствовать переходу частиц через межфазную границу. Таким образом, условие полной смешиваемости двух расплавов заключается в том, чтобы работа адгезии стала равной сумме свободных энергий образования поверхности каждого расплава, граничащего с насыщенным паром этого расплава.

Полученные экспериментальные данные, приведенные на рис. 4, фиксируют уменьшение межфазного натяжения с увеличением температуры для всех исследуемых расплавов. Аналогичная зависимость найдена также для поверхностного натяжения расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей [46], что вызвано в основном интенсификацией теплового движения частиц. Однако более тщательный анализ этих данных показывает, что температурный наклон межфазного натяжения существенно превышает таковой, найденный для поверхностного натяжения однофазных расплавов. Так, изменение температуры на 100 К сопровождается изменением поверхностного натяжения однофазных расплавов на 5.5–9.8 мДж/м² в зависимости от сорта соли, тогда как межфазное натяжение меняется при этом на 19–30 мДж/м². Дополнительным фактором, влияющим на изменение энергии поверхности, является концентрирование на межфазной границе компонентов с наименьшей энергией образования собственной поверхности. Из результатов работы [46] следует, что в бинарных смесях галогенидов щелочных металлов с общим катионом поверхностноактивным является наибольший по размеру анион. В смесях с общим анионом поверхностный слой обогащен по сравнению с объемом расплава катионами большего размера. Применительно к рассматриваемым в данной работе взаимным системам без общих ионов в поверхностном слое должны накапливаться как катионы, так и анионы с наибольшими размерами. Когда разность в составах поверхностного слоя и объема расплава достигнет некоторого критического значения, на базе поверхностного

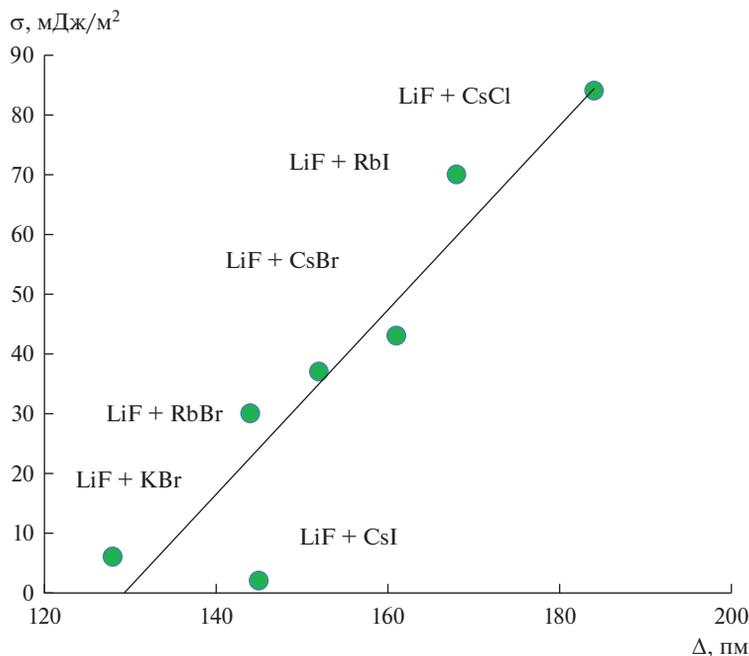


Рис. 5. Зависимость межфазного натяжения в смесях галогенидов щелочных металлов от соотношения размеров ионов при 1160 К.

слоя, обогащенного наиболее тяжелым компонентом, сформируется вторая фаза. Надо упомянуть, что предпосылки к расслаиванию тройных взаимных систем можно увидеть уже при температуре выше критической. Методом молекулярной динамики на примере смеси LiF + KBr показано, что локальная среда благоприятствует формированию такого ближнего порядка, при котором меньшие ионы образуют свою первую координационную сферу вокруг меньших противоионов, а более крупные ионы – из своей первой координационной сферы вокруг более крупных противоионов [47]. Эта тенденция наблюдалась при температурах выше критической точки смешивания, когда система в целом оставалась макроскопически однородной. Ожидаемо, что снижение температуры будет способствовать увеличению микронеоднородности и, в конечном итоге, распаду системы на две фазы. По-видимому, именно по такому сценарию развиваются события в смесях щелочных галогенидов с фторидом лития, для расплава которого поверхностное натяжение максимально из всего ряда этого класса соединений. В соответствии с указанной логикой, из фазы, обогащенной фторидом лития, в максимальной степени должен “выжиматься” галогенид щелочного металла с наибольшими размерами ионов. Это действительно имеет место в изученных расплавленных системах.

На рис. 5 значения межфазного натяжения при 1160 К отложены относительно размерного фактора Δ . Из представленных графиков следует, что межфазное натяжение в расплавленных смесях фторида лития с бромидом и иодидами щелочных металлов возрастает с увеличением радиуса катиона щелочного металла в ряду $K^+ < Rb^+ < Cs^+$. Аналогичным образом меняется энергия границы раздела фаз с размером аниона при одном и том же катионе: она наибольшая в расплавах, содержащих иодид цезия, и уменьшается при переходе к смесям с бромидом и далее с хлоридом цезия ($Cl^- < Br^- < I^-$).

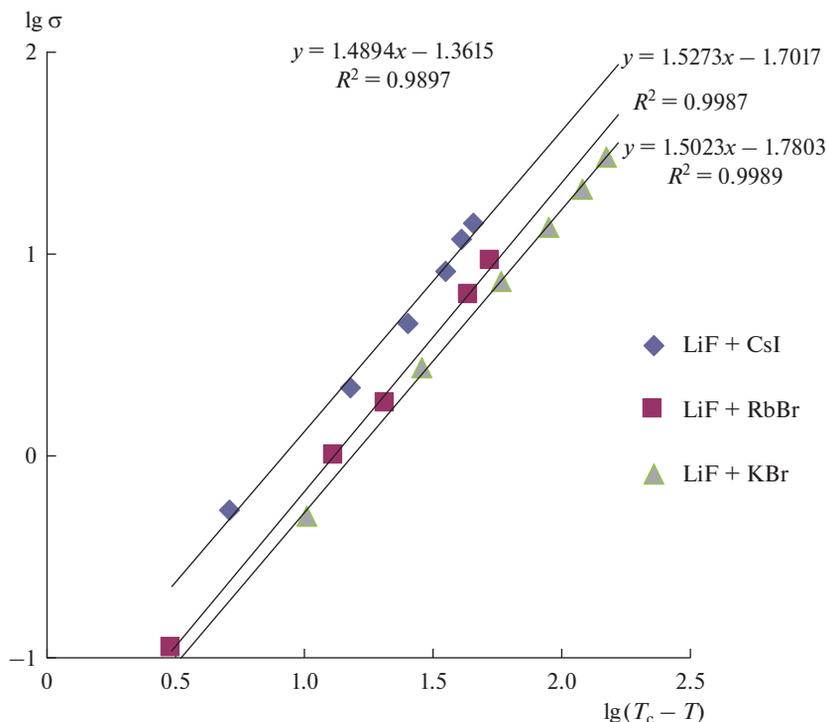


Рис. 6. Температурная зависимость межфазного натяжения для двухфазных расплавов LiF + CsCl, LiF + KBr и LiF + RbBr в логарифмических координатах.

В рамках современной теории фазовых переходов и критических явлений [48] показано, что вблизи критической точки T_c межфазное натяжение изменяется в зависимости от температуры согласно степенному закону $\sigma \approx (T_c - T)^\mu$. Как оказалось, критическая экспонента μ здесь равна $5/4$ для систем с короткодействующими силами между частицами и близка $3/2$ для систем с длиннодействующим кулоновским взаимодействием частиц. Оценить критическую экспоненту для ионных расслаивающихся расплавов удалось не для всех систем. Лишь в экспериментах с системами LiF + CsCl, LiF + KBr и LiF + RbBr удалось максимально приблизиться к температурам (1176, 1208 и 1318 К соответственно), когда межфазное натяжение достигает нулевого значения. Указанные выше значения температур близки к температурам максимума купола не смешиваемости [15], являющимся критическими температурами фазового перехода жидкость–жидкость, T_c . Вблизи критической точки температурная зависимость межфазного натяжения с хорошим приближением описывается уравнением Ван-дер-Ваальса $\sigma \approx (T_c - T)^{3/2}$ (рис. 6). Среднеполевой тип критичности жидких взаимных смесей галогенидов щелочных металлов установлен также в исследованиях плотности [7] и скорости звука [5] в окрестности критической точки смешивания. Для остальных смесей галогенидов не удалось приблизиться к температурам полной смешиваемости компонентов из-за сложностей с выбором конструкционных материалов. Они, по-видимому, лежат существенно выше приведенных выше значений.

МЕЖФАЗНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ В РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СОЛЕВЫХ СМЕСЯХ

Согласно классическим представлениям о капиллярности, энергия межфазной границы определяется градиентом плотности и локального давления в месте контакта фаз [49]. Эта аксиома, однако, в полной мере справедлива применительно к молекулярным системам. Специфика ионных систем предполагает, что, наряду с градиентом плотности, в поверхностном слое имеет место также пространственное разделение зарядов, обусловленное различными размерами и зарядами ионов. Анализ имеющихся экспериментальных данных о поверхностном натяжении расплавленных щелочных галогенидов с учетом различных размеров ионов показал, что величина натяжения хорошо коррелирует с размерной асимметрией соответствующих солей [50]. Оказалось, что максимальное поверхностное натяжение наблюдалось для солей с ионами близкого размера (RbBr, CsI). Наибольшие отклонения от этого максимального значения наблюдались для солей, содержащих ионы с наибольшими различиями в ионных радиусах (LiI и CsF). Причиной эффекта может быть существование контактного потенциала Гальвани на границе между расплавом и его паром, который вносит свой вклад в энергию образования поверхностного слоя. В окрестности критической температуры асимметричного электролита Дебая–Хюккеля такая контактная разность потенциалов возникает за счет различных потенциалов ионной атмосферы, которые действуют на катионы и анионы сосуществующих фаз [32]. Было показано, что для жидких галогенидов щелочных металлов этот контактный потенциал пропорционален размерной асимметрии их ионов. Подобный скачок потенциала существует не только на границе электролит–пар, но и на границе раздела двух несмешивающихся электролитов [51–54]. В работах показано, что знак и амплитуда межфазного потенциала на структуру пограничного слоя, скорость межфазного переноса вещества и т.п. Для некоторых систем приведены величины скачка потенциала [51, 55], укладывающиеся в интервале 10–130 мВ. В расплавах хлорида серебра с нитратами щелочных металлов найдено [55], что межфазный потенциал уменьшается с ростом температуры. Из-за ничтожно малой взаимной растворимости компонентов в этих системах не удалось приблизиться к критической температуре смешивания. Столь скудный материал относительно поведения межфазного потенциала в окрестностях критической точки объясняется сложностью при его измерениях. Дело в том, что с термодинамической точки зрения измерение разности внутренних потенциалов фаз возможно, если их химический состав одинаков и если система находится в равновесии. В системах с расплавленными солями возникает также проблема с организацией равновесных рабочих электродов. В определенной мере эти сложности удалось преодолеть в исследованиях температурной зависимости межфазного потенциала в расслаивающихся расплавленных смесях галогенидов серебра с хлоридами лития и натрия [56, 57].

Контактный потенциал, E , на границе между равновесными фазами для ограниченно смешивающихся расплавленных систем $\text{AgI} + \text{NaCl}$, $\text{AgI} + \text{LiCl}$ и $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ был найден путем измерения электродвижущей силы (ЭДС) ячейки с двумя серебряными электродами.

$\text{Ag} | x'\text{AgX} + (1 - x')\text{LiCl}$ (или NaCl) $| x''\text{AgX} + (1 - x'')\text{LiCl}$ (или NaCl) $| \text{Ag}$ в диапазоне температур от точки плавления до температуры, максимально близкой к критической температуре смешивания (здесь X^- это I^- или Br^-). Значения межфазного потенциала для изученных жидких систем показаны в зависимости от температуры на рис. 7. Как видно, для всех расплавов имеет место отрицательный температурный коэффициент для скачка потенциала на границе между равновесными фазами. Опытные кривые температурной зависимости для E имеют кривизну, подобную кривизне, найденной для температурных зависимостей межфазного натяжения в несмешивающихся смесях расплавов галогенидов щелочных металлов (рис. 4). Экстраполяция кривых на ось

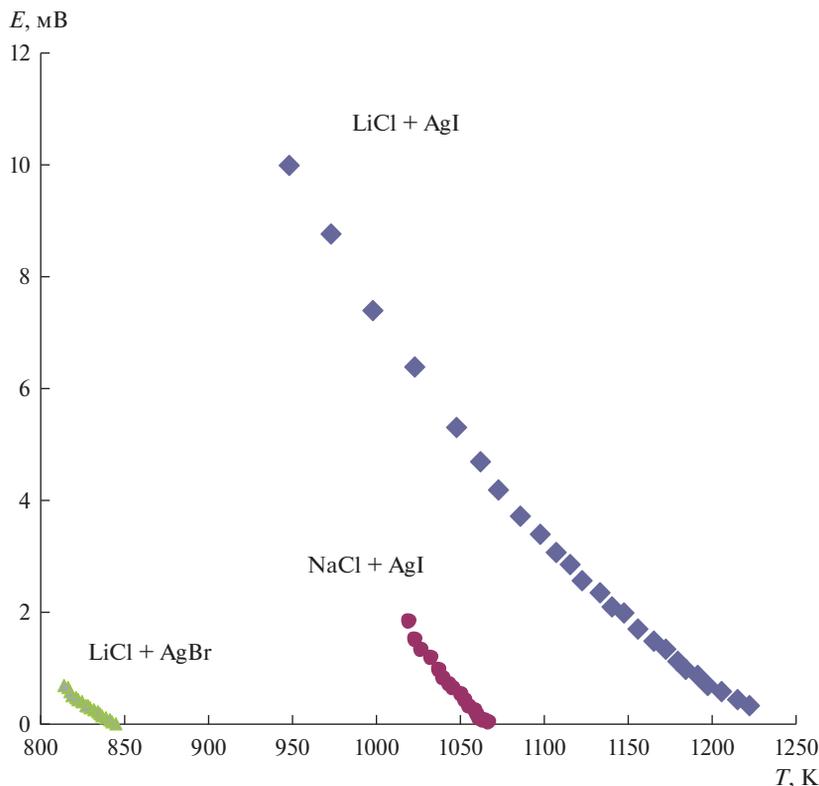


Рис. 7. Температурная зависимость межфазного потенциала для расплавов $\text{AgI} + \text{NaCl}$, $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ и $\text{AgI} + \text{LiCl}$.

температуры дает возможность определить температуру, при которой скачок потенциала на межфазной границе исчезает. Точки пересечения экспериментальных кривых с осью температур составляли 843, 1067 и 1248 К для расплавов $\text{AgBr} + \text{LiCl}$, $\text{AgI} + \text{NaCl}$ и $\text{AgI} + \text{LiCl}$, соответственно. Эти значения хорошо согласуются с координатами максимальных точек купола несмешиваемости [16] исследуемых систем. Тот факт, что температура, при которой межфазный потенциал равен нулю, соответствует верхней критической точке смешивания, T_c , позволяет рассматривать межфазный потенциал как удобный параметр порядка при изучении особенностей фазовых переходов в ионных конденсированных системах. Следуя основным положениям теоремы о соответственных состояниях, знание критических точек, T_c , дает возможность классифицировать фазовый переход жидкость–жидкость в исследуемых системах. Для этого была проанализирована температурная зависимость межфазного потенциала в виде универсального уравнения $E \approx T^{*n}$, где $T^* = (T_c - T)/T_c$. Характер этой зависимости для указанных расплавов в логарифмических координатах показан на рис. 8. Как видно, экспериментальные точки хорошо укладываются на прямой линии с наклоном равным 1.228 (достоверность аппроксимации $R^2 = 0.992$).

Имеет смысл сравнить полученное значение критического показателя для межфазного потенциала с найденным для температурной зависимости межфазного натяжения. Для смесей галогенидов щелочных металлов критическая экспонента, как следу-

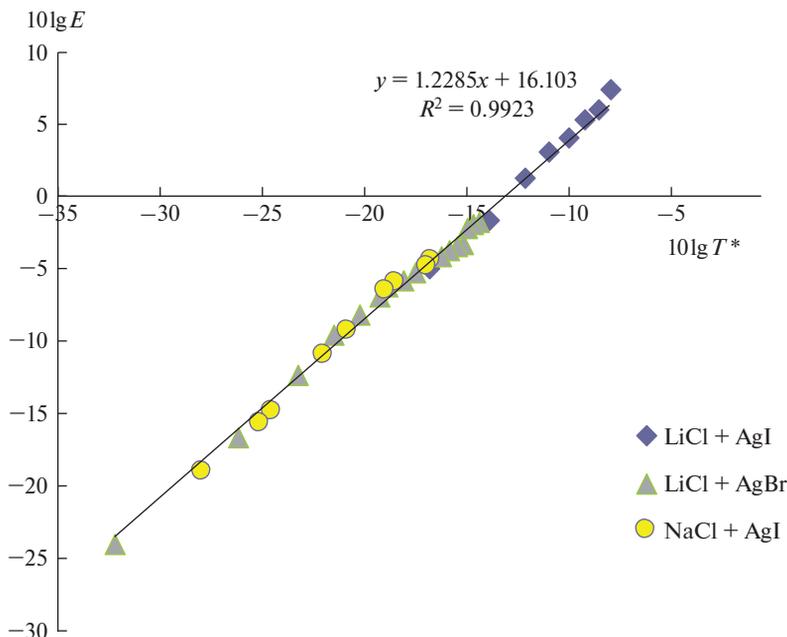


Рис. 8. Межфазный потенциал как функция приведенной температуры в логарифмических координатах для двухфазных смесей $\text{AgI} + \text{NaCl}$, $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ и $\text{AgI} + \text{LiCl}$.

ет из рис. 6, равна 1.5. Если представить межфазное натяжение σ в виде суммы двух членов $\sigma = \sigma_d + \sigma_e$ (первый член, σ_d , связан с изменением плотности в переходной зоне между фазами, а второй член, σ_e , обусловлен наличием электрического потенциала на границе раздела асимметричных электролитов), логичным представляется наличие корреляции между характерами их температурных зависимостей. Рисунки 6 и 8 показывают, что критический показатель для межфазного потенциала на 18% меньше критической экспоненты для межфазного натяжения. Эти различия в критических показателях могут быть связаны как с особенностью влияния температуры на энергию поверхности, вызванную электрическим полем, так и различной природой химической связи в исследуемых объектах, обсужденной во введении. Более ранние исследования плотности [7] и скорости звука [5] двухфазных смесей галогенидов щелочных металлов друг с другом и с галогенидами серебра показали, что для первых характерны классические критические показатели, в то время как для расплавов, содержащих галогенид серебра, критические показатели оказались на 13% меньше. Отсюда следует, что природа химической связи между ионами действительно играет важную роль в поведении ионных систем вблизи критической точки. Чтобы установить причину расхождения в критических показателях для межфазного натяжения и межфазного потенциала, необходимы прямые измерения температурной зависимости межфазного натяжения в двухфазных расплавах, содержащих галогенид серебра.

В теоретическом анализе систем, проявляющих кулоновские взаимодействия между ионами в рамках модели заряженных твердых сфер произвольного диаметра, с учетом исключенного объема, показано, что свойства фаз на линии насыщения жестко связаны с размером ионов [58]. Согласно этой модели, взаимная растворимость солей уменьшается с увеличением разницы в размерах смешиваемых ионов. На рис. 7 можно видеть влияние фактора размера на межфазный потенциал для исследованных рас-

плавов. Как видно, для этого семейства расплавов замена аниона брома ионом йода приводит к значительному повышению критической температуры полного смешивания компонентов. Также заметно, что разница в составах контактирующих фаз при одной и той же температуре увеличивается с увеличением разницы в размерах анионов. Например, при 1070 К скачок потенциала на границе раздела фаз в системе $\text{AgI} + \text{LiCl}$ составляет 4 мВ, в то время как расплавленные смеси $\text{AgI} + \text{NaCl}$ и $\text{AgBr} + \text{LiCl}$ уже являются монофазной в этих условиях. Исходя из этого, по-видимому, можно говорить об универсальности влияния размерного фактора на свойства фаз на линии насыщения для ионных расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследования межфазной границы расслаивающихся солевых смесей $\text{LiF} + \text{KBr}$, $\text{LiF} + \text{CsCl}$, $\text{LiF} + \text{RbBr}$, $\text{LiF} + \text{KI}$, $\text{LiF} + \text{CsBr}$, $\text{LiF} + \text{RbI}$, $\text{LiF} + \text{CsI}$, $\text{LiF} + \text{AgI}$, $\text{LiCl} + \text{AgI}$, $\text{NaCl} + \text{AgI}$ и $\text{LiBr} + \text{AgI}$ в широком интервале температур состоят в следующем:

- эффективная толщина слоя между равновесными фазами увеличивается с ростом температуры и уменьшением размерного фактора, представляющего собой разность сумм ионных радиусов для компонентов стабильной диагонали систем;
- при равных температуре и соотношении размеров ионов толщина переходного слоя в расплавах, содержащих галогениды серебра, оказалась меньше, чем в смесях галогенидов щелочных металлов из-за различия природы химической связи компонентов;
- межфазное натяжение уменьшается по мере увеличения температуры, подчиняясь в окрестностях критической температуры полного смешивания универсальному степенному уравнению с классической критической экспонентой, равной 1.5;
- при одинаковой температуре для смесей фторида лития с галогенидами щелочных металлов межфазное натяжение возрастает с увеличением радиуса как катиона щелочного металла в ряду $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ так и аниона галогена в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$;
- найдено, что критическая экспонента для Гальвани-потенциала на 18% меньше критической экспоненты для межфазного натяжения, что может быть связано с наличием ковалентной составляющей в химической связи галогенидов серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fisher M.E. The story of coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
2. Stell S. Criticality and phase transitions in ionic fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
3. Schröder W. Criticality of ionic liquids in solution // In: D. Henderson (Ed.), *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Berlin: Springer-Verlag. 2005. P. 143–180.
4. Domańska U., Marciniak A. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion // *J. Chem. Thermodyn.* 2005. **37**. P. 523–625.
5. Stepanov V.P. Ultrasound velocity in stratified salt melts on the saturation curve // *High Temperature*. 2020. **58**. P. 324–332.
6. Stepanov V.P. Adiabatic compressibility of biphasic salt melts // *Z. Naturforschung A*. 2021. **76**. P. 723–730.
7. Stepanov V.P. Density of separating salt melts in the two-phase region // *Russian Metallurgy*. 2022. **8**. P. 830–836.
8. Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions // *Electrochim. Acta*. 1988. **12**. P. 189–192.
9. Murtomäki L., Kontturi K., Schiffrin D.J. Some remarks on the double layer correction to the kinetics of ion transfer at the interface of immiscible electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **474**. P. 89–93.
10. Huber T., Pecina O., Schmickler W. The influence of the ions on the capacity of liquid/liquid interfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **467**. P. 203–206.

11. Reymond F., Fermin D., Lee H.J., Girault H.H. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 2647–2662.
12. Laforge F.O., Sun P., Mirkin M.V. Shutting mechanism of ion transfer at the interface between two immiscible liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**. P. 15019–15025.
13. Lockett V., Sedeq R., Harmer S., Ralston J., Horn M., Rodopoulos T. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 13816–13827.
14. Mareček V., Samec Z. Ion transfer kinetics at the interface between two immiscible electrolyte solutions supported on a thick-wall micro-capillary // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. **1**. P. 133–139.
15. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility gaps in fused salts // *Z. Naturforsch.* 1973. **28A**. P. 1329–1334.
16. Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // *Z. Naturforsch.* 1982. **37A**. P. 1068–1072.
17. Mecham N.J., Jonke A.A. Commercial aspects of fuel processing // *Reactor Fuel Proc.* 1966. **9**. P. 137–146.
18. Игнатъев В.В., Фейнберг О.С., Загнитко А.В., Мерзляков А.В., Суренков А.И., Панов А.В., Субботин В.Г., Афоничкин В.К., Хохлов В.А., Кормилицын М.В. Жидкосольевые реакторы: новые возможности, проблемы и решения // *Атомная энергия*. 2012. **112**. С. 135–143.
19. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Melchakov S.Yu., Yamshchikov L.F., Novoselova A.V., Smolenski V.V. Separation of Lanthanides and Actinides in a Chloride Melt-Liquid Metal System: The Effect of Phase Composition // *ECS Transactions*. 2016. **75**. P. 397–408.
20. Kennedy J.H. Distribution of thallium chloride between KNO_3 and AgCl and between $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and AgCl // *J. Phys. Chem.* 1961. **65**. P. 1030–1033.
21. Kennedy J.H. Distribution of TlBr between KNO_3 and AgBr // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 95–98.
22. Moore R.H. Distribution coefficients for certain actinide and fission product chlorides in the immiscible salt system LiCl-KAlCl_4 // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 502–505.
23. Kojima T., Nomura K., Kageyama H. Molten salt liquid-liquid immiscibility, KNO_3 – $(\text{Li}_{0.435}\text{Na}_{0.315}\text{K}_{0.25})_2\text{CO}_3$ at 773 K and cation distribution between two liquids // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. H584–H587.
24. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Peshkin D.S. The effect of KCl and CsCl on the electrical conductivity of molten LiF-KBr at the critical composition // *J. Chem. Eng. Data*. 2012. **57**. P. 2309–2312.
25. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts // *National Standard Reference Data*, NBS. 1968. **15**. P. 1–168.
26. Schinke H., Sauervald F. Über die Volumenänderung beim Schmelzen und den Schmelzprozess bei Salzen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956. **287**. P. 313–324.
27. Gagliardi L., Bonella S. Charge transport in superionic and melted AgI under a magnetic field studied via molecular dynamics // *Phys. Rev. B*. 2016. **94**. 134426.
28. Puddephatt R.J. *The Chemistry of Gold*. Amsterdam: Elsevier Scientific. 1978.
29. Wilson M., Madden P.A., Costa-Cabral B.J. Quadrupole polarization in simulations of ionic systems: application to AgCl // *J. Phys. Chem.* 1996. **100**. P. 1227–1237.
30. Guggenheim E.A. *Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. 1950.
31. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л.: Химия. 1967.
32. Ткачев Н.К., Кобелев М.А. Околокритическая поверхность жидкость-пар несимметричного по размерам дебай-хюккелевского электролита // *Расплавы*. 2002. **2**. С. 70–81.
33. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound velocity in dissolving alkali halide melts // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 467–470.
34. Бабушкина Л.М., Докашенко С.И., Степанов В.П. Электропроводность расплавов фторида лития с бромидом калия в области расслаивания // *Расплавы*. 2008. **3**. С. 35–39.
35. Бабушкина Л.М., Докашенко С.И., Степанов В.П., Щербаков К.Н. Электропроводность расслаивающихся расплавов фторидов и бромидов щелочных металлов на линии насыщения // *Расплавы*. 2010. **1**. С. 23–28.
36. Бабушкина Л.М., Щербаков К.Н., Докашенко С.И., Степанов В.П. Conductivity of fused mixtures of lithium fluoride with cesium halides in the stratification region // *Russian J. Electrochem.* 2010. **46**. P. 627–632.
37. Бабушкина Л.М., Докашенко С.И., Степанов В.П., Щербаков К.Н. Электропроводность жидких фаз на линии насыщения в системах фторида лития с иодидами калия, рубидия и цезия // *Расплавы*. 2010. **5**. С. 62–67.
38. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + liquid equilibrium in mixtures of lithium fluoride with potassium and rubidium halides // *J. Chem. Thermodyn.* 2012. **51**. P. 12–16.
39. Stepanov V.P. Electrical conductivity of biphasic mixtures of molten silver iodide and lithium fluoride, chloride, and bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.

40. Stepanov V.P. Electric conductivity of delaminated AgI + NaCl mixture // Russian J. Electrochem. 2018. **54**. P. 101–105.
41. Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides // J. Phys. Chem. Solids. 1964. **25**. P. 31–43.
42. Рукавишникова И.В., Локетт В.Н., Степанов В.П. Методика измерения межфазного натяжения в расслаивающихся ионных расплавах // Расплавы. 2005. **6**. С. 61–68.
43. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Burukhin A.S., Stepanov V.P. The density and surface tension of high-temperature stratifying mixtures of alkali metal bromides and lithium fluoride // Russian J. Phys. Chem. 2006. **80**. P. 1902–1906.
44. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Interphase tension at the boundary of stratifying lithium fluoride-cesium halide melts // Russian J. Phys. Chem. 2009. **83**. P. 1285–1288.
45. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial tension in immiscible mixtures of alkali halides // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. **12**. P. 1139–1144.
46. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // Electrochim. Acta. 1982. **27**. P. 1551–1563.
47. Kobelev M. Molecular dynamics simulation of the reciprocal fused LiF–KBr mixture: local structure and self-diffusion coefficients // Molecular Simulation. 2013. **39**. P. 868–874.
48. Yasnow D. Renormalisation group theory of interface // In Phase Transitions and Critical Phenomena, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London and Orland. 1986. **10**. P. 269–363.
49. Adamson A.W. Physical chemistry of surfaces. N.Y.: Wiley-Interscience Publication, 1976.
50. Tkachev N.K., Kobelev M.A., Stepanov V.P. Surface tension in molten alkali halides as a function of the ion size // Russian J. Electrochemistry. 2002. **38**. P. 571–575.
51. Markin V.S., Volkov A.G. Potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions // Adv. Colloid Interface Sci. 1990. **31**. P. 111–152.
52. Jensen H., Devaud V., Josserand J., Girault H.H. Contact Galvani potential differences at liquid | liquid interfaces: Part I: Experimental studies on single salt distribution at liquid | liquid interfaces using a streaming technique // J. Electroanalytical Chem. 2002. **537**. P. 77–84.
53. Wandlowski T., Mareček V., Samec Z. Galvani potential scales for water–nitrobenzene and water–1,2-dichloroethane interfaces // Electrochim. Acta. 1990. **35**. P. 1173–1175.
54. Reid J.D., Melroy O.R., Buck R.P. Double layer charge and potential profiles at immiscible liquid/liquid electrolyte interfaces // J. Electroanalytical Chem. 1983. **147**. P. 71–82.
55. Лесных Д.С., Кокаровцева И.Г. Электропроводность и ЭДС расплавленных солевых систем с расслоением // В сб. Физико-химический анализ солевых систем. 1962. С. 175–182.
56. Stepanov V.P., Kulik N.P. Phase-boundary potential in the two-liquid-phase (AgI + NaCl) system // J. Chem. Thermodyn. 2015. **90**. P. 24–27.
57. Stepanov V.P., Kulik N.P. Galvani potential at liquid | liquid interfaces for dissolving AgBr + LiCl and AgI + LiCl melts // Ionics. 2018. **24**. P. 2851–2856.
58. Качев Н.К. Ограниченная растворимость солевых расплавов и различия в размерах ионов // Расплавы. 1999. **5**. С. 90–94.

INTERFACE IN IMMISCIBLE IONIC MELTS

V. P. Stepanov

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

The results of the study of the interface properties for immiscible mixtures LiF + KBr, LiF + CsCl, LiF + RbBr, LiF + KI, LiF + CsBr, LiF + RbI, LiF + CsI, LiCl + AgBr, LiCl + AgI и NaCl+AgI are summarized. It is established that the thickness of the interface increases when the temperature grows, tending to infinity near the critical mixing temperature. At equal temperature and the ratio of ion sizes, the layer thickness for melts containing silver halides turned out to be less than in mixtures of alkali metal halides. The surface energy for mixtures of alkali metal halides decreases as the temperature increases, obeying a power equation with a critical exponent equal to 1.5 in the vicinity of the critical mixing temperature. The critical exponent for the galvanic potential for mixtures containing silver halide turned out to be 18% less than the critical exponent for interfacial tension, which is due to the peculiarities of the chemical bond of silver halides. It is shown that at the same temperature, an increase in the size difference of the mixed ions leads to an increase in the energy and a decrease in the diffusivity of the transition layer due to a decrease in the mutual solubility of the components in this direction.

Keywords: ionic melt, immiscibility, criticality, interface

REFERENCES

1. Fisher M.E. The story of coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
2. Stell S. Criticality and phase transitions in ionic fluids // *J. Stat. Phys.* 1995. **78**. P. 197–238.
3. Schröder W. Criticality of ionic liquids in solution // In: D. Henderson (Ed.), *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Berlin: Springer-Verlag. 2005. P. 143–180.
4. Domańska U., Marciniak A. Liquid phase behaviour of 1-hexyloxymethyl-3-methyl-imidazolium-based ionic liquids with hydrocarbons: The influence of anion // *J. Chem. Thermodyn.* 2005. **37**. P. 523–625.
5. Stepanov V.P. Ultrasound velocity in stratified salt melts on the saturation curve // *High Temperature*. 2020. **58**. P. 324–332.
6. Stepanov V.P. Adiabatic compressibility of biphasic salt melts // *Z. Naturforschung A*. 2021. **76**. P. 723–730.
7. Stepanov V.P. Density of separating salt melts in the two-phase region // *Russian Metallurgy*. 2022. **8**. P. 830–836.
8. Koryta J. Electrochemical polarization phenomena at the interface of two immiscible electrolyte solutions // *Electrochim. Acta*. 1988. **12**. P. 189–192.
9. Murtomäki L., Kontturi K., Schiffrin D.J. Some remarks on the double layer correction to the kinetics of ion transfer at the interface of immiscible electrolytes // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **474**. P. 89–93.
10. Huber T., Pecina O., Schmickler W. The influence of the ions on the capacity of liquid/liquid interfaces // *J. Electroanal. Chem.* 1999. **467**. P. 203–206.
11. Reymond F., Fermin D., Lee H.J., Girault H.H. Electrochemistry at liquid/liquid interfaces: methodology and potential applications // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 2647–2662.
12. Laforge F.O., Sun P., Mirkin M.V. Shutting mechanism of ion transfer at the interface between two immiscible liquids // *J. Am. Chem. Soc.* 2006. **128**. P. 15019–15025.
13. Lockett V., Sedev R., Harmer S., Ralston J., Horn M., Rodopoulos T. Orientation and mutual location of ions at the surface of ionic liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 13816–13827.
14. Mareček V., Samec Z. Ion transfer kinetics at the interface between two immiscible electrolyte solutions supported on a thick-wall micro-capillary // *Current Opinion in Electrochemistry*. 2017. **1**. P. 133–139.
15. Margheritis Ch., Flor G., Sinistri C. Miscibility gaps in fused salts // *Z. Naturforsch.* 1973. **28A**. P. 1329–1334.
16. Flor G., Margheritis Ch., Vigano G.C., Sinistri C. Miscibility gap in fused salts. XI. Systems formed with silver halides and lithium or sodium halides // *Z. Naturforsch.* 1982. **37A**. S. 1068–1072.
17. Mecham, N.J., Jonke, A.A. Commercial aspects of fuel processing // *Reactor Fuel Proc.* 1966. **9**. P. 137–146.
18. Ignatiev V.V., Feinberg O.S., Zagnitko A.V., Merzlyakov A.V., Surenkov A.I., Panov A.V., Subbotin V.G., Afonichkin V.K., Khokhlov V.A., Kormilitsyn M.V. Liquid salt reactors: new opportunities, problems and solutions // *Atomic energy*. 2012. **112**. P. 157–154.
19. Volkovich V.A., Maltsev D.S., Melchakov S.Yu., Yamshchikov L.F., Novoselova A.V., Smolenski V.V. Separation of Lanthanides and Actinides in a Chloride Melt–Liquid Metal System: The Effect of Phase Composition // *ECS Transactions*. 2016. **75**. P. 397–408.
20. Kennedy J.H. Distribution of thallium chloride between KNO_3 and AgCl and between $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ and AgCl // *J. Phys. Chem.* 1961. **65**. P. 1030–1033.
21. Kennedy J.H. Distribution of TlBr between KNO_3 and AgBr // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 95–98.
22. Moore R.H. Distribution coefficients for certain actinide and fission product chlorides in the immiscible salt system $\text{LiCl}-\text{KAlCl}_4$ // *J. Chem. Eng. Data*. 1964. **9**. P. 502–505.
23. Kojima T., Nomura K., Kageyama H. Molten salt liquid-liquid immiscibility, $\text{KNO}_3-(\text{Li}_{0.435}\text{Na}_{0.315}\text{K}_{0.25})_2\text{CO}_3$ at 773 K and cation distribution between two liquids // *J. Electrochem. Soc.* 2016. **163**. P. H584–H587.
24. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Peshkin D.S. The effect of KCl and CsCl on the electrical conductivity of molten $\text{LiF}-\text{KBr}$ at the critical composition // *J. Chem. Eng. Data* 2012. **57**. P. 2309–2312.
25. Janz G.J., Dampier F.W., Lakshminarayan G.R., Lorenz P.K., Tomkins R.P.T. Molten salts. *National Standard Reference Data*, NBS. 1968. **15**. P. 1–168.

26. Schinke H., Sauervald F. Über die Volumenänderung beim Schmelzen und den Schmelzprozess bei Salzen // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1956. **287**. P. 313–324.
27. Gagliardi L., Bonella S. Charge transport in superionic and melted AgI under a magnetic field studied via molecular dynamics // *Phys. Rev. B*. 2016. **94**. 134426.
28. Puddephatt R.J. *The Chemistry of Gold*. Amsterdam: Elsevier Scientific. 1978.
29. Wilson M., Madden P.A., Costa-Cabral B.J. Quadrupole polarization in simulations of ionic systems: application to AgCl // *J. Phys. Chem.* 1996. **100**. P. 1227–1237.
30. Guggenheim E.A. *Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland Publishing Company. 1950.
31. Rusanov A.I. Fazovyye ravnovesiya i poverkhnostnyye yavleniya [Phase equilibria and surface phenomena]. L.: Khimiya. 1967. [In Russian].
32. Tkachev N.K., Kobelev M.A. Okolokriticheskaya poverkhnost' zhidkost'-par nesim-metrichnogo po razmeram debay-khyukkelevskogo elektrolita [The near-critical surface of a liquid-vapor of a Debay-Hückel electrolyte that is asymmetrical in size] // *Rasplavy*. 2002. **2**. P. 70–81. [In Russian].
33. Stepanov V.P., Minchenko V.I. Ultrasound velocity in dissolving alkali halide melts // *J. Chem. Thermodynamics*. 2011. **43**. P. 467–470.
34. Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Elektroprovodnost' rasplavov florida litiya s bromidom kaliya v oblasti rasslaivaniya [Electrical conductivity of melts of lithium fluoride with potassium bromide in the delaminating region] // *Rasplavy*. 2008. **3**. P. 35–39. [In Russian].
35. Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Stepanov V.P., Shcherbakov K.N. Elektroprovodnost' rasslaivayushchikhnya rasplavov floridov i bromidov shchelochnykh metallov na li-nii nasyscheniya [Electrical conductivity of delaminating melts of fluorides and alkali bromides at the saturation line] // *Rasplavy*. 2010. **1**. P. 23–28. [In Russian].
36. Babushkina L.M., Shcherbakov K.N., Dokashenko S.I., Stepanov V.P. Conductivity of fused mixtures of lithium fluoride with cesium halides in the stratification region [Conductivity of fused mixtures of lithium fluoride with cesium halides in the stratification region] // *Russian J. Electrochem.* 2010. **46**. P. 627–632. [In Russian].
37. Babushkina L.M., Dokashenko S.I., Stepanov V.P., Shcherbakov K.N. Elektroprovodnost' zhidkikh faz na linii nasyscheniya v sistemakh florida litiya s iodidami kaliya, rubidiya i tseziya [Electrical conductivity of liquid phases at the saturation line in lithium fluoride with potassium, rubidium and caesium iodides systems] // *Rasplavy*. 2010. **5**. P. 62–67. [In Russian].
38. Stepanov V.P., Babushkina L.M., Dokashenko S.I. Liquid + liquid equilibrium in mixtures of lithium fluoride with potassium and rubidium halides // *J. Chem. Thermody.* 2012. **51**. P. 12–16.
39. Stepanov V.P. Electrical conductivity of biphasic mixtures of molten silver iodide and lithium fluoride, chloride, and bromide // *Ionics*. 2017. **23**. P. 2055–2060.
40. Stepanov V.P. Electric conductivity of delaminated AgI + NaCl mixture // *Russian J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 101–105.
41. Fumi F.G., Tosi M.P. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides // *J. Phys. Chem. Solids*. 1964. **25**. P. 31–43.
42. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Metodika izmereniya mezhfazno-go natyazheniya v rasslaivayushchikhnya ionnykh rasplavakh [Method of measuring interfacial tension in delaminating ionic melts] // *Rasplavy*. 2005. **6**. P. 61–68. [In Russian].
43. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Burukhin A.S., Stepanov V.P. The density and surface tension of high-temperature stratifying mixtures of alkali metal bromides and lithium fluoride // *Russian J. Phys. Chem.* 2006. **80**. P. 1902–1906.
44. Rukavishnikova I.V., Lockett V.N., Stepanov V.P. Interphase tension at the boundary of stratifying lithium fluoride-cesium halide melts // *Russian J. Phys. Chem.* 2009. **83**. P. 1285–1288.
45. Lockett V.N., Rukavishnikova I.V., Stepanov V.P., Tkachev N.K. Interfacial tension in immiscible mixtures of alkali halides // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010. **12**. P. 1139–1144.
46. Smirnov M.V., Stepanov V.P. Density and surface tension of molten alkali halides and their binary mixtures // *Electrochim. Acta*. 1982. **27**. P. 1551–1563.
47. Kobelev M. Molecular dynamics simulation of the reciprocal fused LiF–KBr mixture: local structure and self-diffusion coefficients // *Molecular Simulation*. 2013. **39**. P. 868–874.
48. Yasnow D. Renormalisation group theory of interface // In *Phase Transitions and Critical Phenomena*, ed. C. Domb and J.L. Lebowitz, Academic Press, London and Orland. 1986. **10**. P. 269–363.
49. Adamson A.W. *Physical chemistry of surfaces*. N.Y.: Wiley-Interscience Publication. 1976.
50. Tkachev N.K., Kobelev M.A., Stepanov V.P. Surface tension in molten alkali halides as a function of the ion size // *Russian J. Electrochemistry*. 2002. **38**. P. 571–575.

51. Markin V.S., Volkov A.G. Potentials at the interface between two immiscible electrolyte solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1990. **31**. P. 111–152.
52. Jensen H., Devaud V., Josserand J., Girault H.H. Contact Galvani potential differences at liquid | liquid interfaces: Part I: Experimental studies on single salt distribution at liquid | liquid interfaces using a streaming technique // *J. Electroanalytical Chem.* 2002. **537**. P. 77–84.
53. Wandlowski T., Mareček V., Samec Z. Galvani potential scales for water-nitrobenzene and water-1,2-dichloroethane interfaces // *Electrochim. Acta.* 1990. **35**. P. 1173–1175.
54. Reid J.D., Melroy O.R., Buck R.P. Double layer charge and potential profiles at immiscible liquid/liquid electrolyte interfaces // *J. Electroanalytical Chem.* 1983. **147**. P. 71–82.
55. Lesnykh D.S., Kokarovtseva I.G. Elektroprovodnost' i EDS rasplavlennykh solevykh sistem s rassloeniem [Electrical conductivity and EMF of molten salt systems with stratification] // *V sb. Fiziko-khimicheskiy analiz solevykh sistem.* 1962. P. 175–182. [In Russian].
56. Stepanov V.P., Kulik N.P. Phase-boundary potential in the two-liquid-phase (AgI + NaCl) system // *J. Chem. Thermodyn.* 2015. **90**. P. 24–27.
57. Stepanov V.P., Kulik N.P. Galvani potential at liquid | liquid interfaces for dissolving AgBr + LiCl and AgI + LiCl melts // *Ionics.* 2018. **24**. P. 2851–2856.
58. Tkachev N.K. Ogranichennaya rastvorimost' solevykh rasplavov i razlichiya v razme-rakh ionov [Limited solubility of salt melts and differences in ion sizes] // *Rasplavy.* 1999. **5**. P. 90–94. [In Russian].

УДК 666.1:681.3.06

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ОКСИДА ЛАНТАНА La_2O_3 НА СТРОЕНИЕ НАДСТРУКТУРНЫХ ЕДИНИЦ В ЩЕЛОЧНЫХ БОРАТАХ© 2023 г. Б. С. Воронцов^а, В. В. Москвин^а, И. А. Бабина^{б, *}^аКурганский госуниверситет, Курган, Россия^бГОУ ВПО Южно-Уральский государственный университет
(национальный исследовательский университет), Челябинск, Россия

*e-mail: babina_inga@mail.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 03.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Показано существенное изменение структурно-чувствительных свойств в эксперименте модифицирования расплава (или стекла) системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ оксидом лантана La_2O_3 с разрушением надструктурных единиц при попадании атомов лантана, так как небольшие добавки оксидов редкоземельных металлов приводят к существенному изменению свойств расплавов щелочных боратов. Молекулярные модели некоторых из надструктурных единиц, строение и свойства которых рассчитывались полуэмпирическими квантовохимическими методами с параметрами MNDO и PM7: в результате процедуры оптимизации оба метода приводят к качественно близким, но отличающимся по длинам связей моделям, и практически одинаковое значение теплоты образования. Надструктурная единица рассмотренного типа сохраняется, при этом ее характеристики изменяются: возрастает занимаемый объем, вновь образованная связь становится менее прочной и увеличивается степень ее ионности.

Ключевые слова: структурные фрагменты, атом лантана, молекулярные модели, модифицирование, надструктурные единицы, модельный эксперимент

DOI: 10.31857/S0235010623030118, **EDN:** PRFFNS

ВВЕДЕНИЕ

Аномалию некоторых структурно-чувствительных свойств щелочных боратов закономерно объясняют наличием в них, так называемых надструктурных единиц [1–3]. Общеизвестно, что небольшие добавки оксидов редкоземельных металлов приводят к существенному изменению свойств расплавов щелочных боратов [4, 5]. В этой статье мы предположили, что такое модифицирование влияет на количество, состав и строение надструктурных единиц и, таким образом, приводит к изменению свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Данное предположение проверялось на молекулярных моделях структурных фрагментов оксидов системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ с модификатором La_2O_3 . Были построены молекулярные модели некоторых из надструктурных единиц, строение и свойства которых рассчитывались полуэмпирическими квантовохимическими методами с параметрами MNDO и PM7 [6].

Далее проведен эксперимент, поставленный с целью ответа на следующие вопросы:

1. Способствует ли замена атомов бора в тройной координации на трехкоординированный лантан формированию надструктурных единиц или наоборот их разрушению?

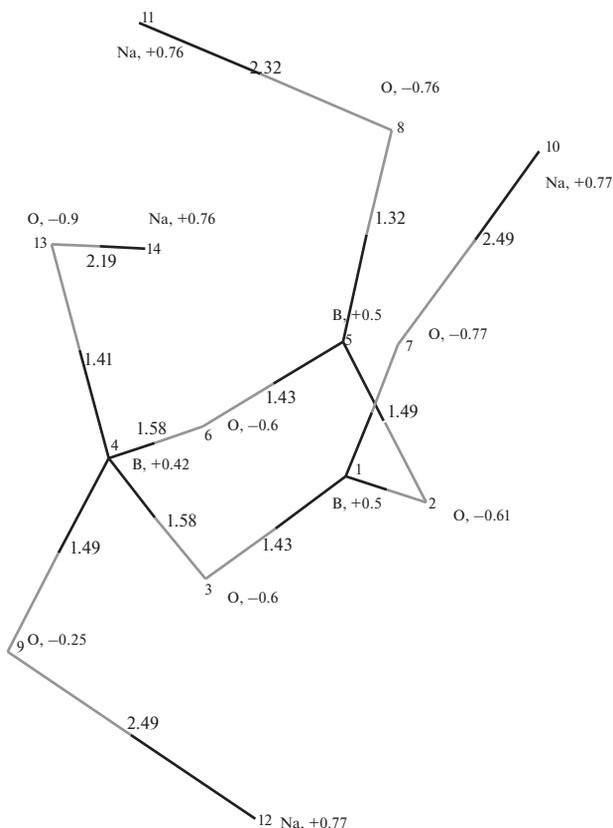


Рис. 1. Распределение заряда и длины связей в модели $B_3Na_4O_7$.

2. Способствует ли замена атомов бора в положениях с четверной координацией на атомы лантана стабилизации надструктурных единиц?

При эксперименте был использован квантовохимический полуэмпирический метод PM7 для расчета геометрии элементарной ячейки, так как данный подход более адаптирован к моделированию кристаллических структур, и только в нем имеются параметры для атомов лантана. Неэмпирические методы также не могут быть применены в виду отсутствия для них базисных функций атомов редкоземельных элементов.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Первая из моделей соответствует надструктурной единице с формулой $B_3Na_4O_7$ – триборатная единица. Названия и формулы атомарного строения надструктурных единиц соответствуют работам [1–3].

Структура построена присоединением к борксолевому кольцу дополнительного фрагмента $-O-Na$, так что в модели появляется один четырехкоординированный атом бора. Модель после оптимизации со значениями длин связей и зарядами на атомах показана на рис. 1.

Полученные в расчете данные свидетельствуют о том, что присоединение дополнительного фрагмента $-O-Na$ (иначе увеличение координации бора от трех до четырех) возмущает только часть модели, непосредственно связанную с атомом $B(IV)$. Увели-

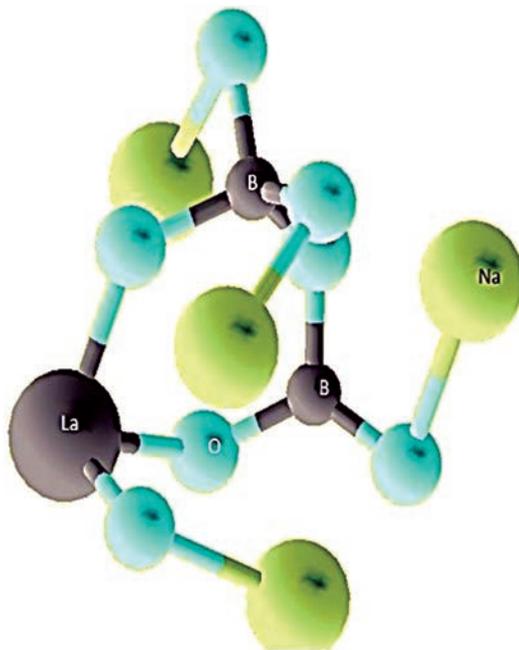


Рис. 2. Надструктурная единица, полученная после замены B-La в $\text{B}_3\text{O}_7\text{Na}_4$.

чиваются длины мостиковых связей B(IV)-O-(B(III)) до 1.58 \AA и часть электронной плотности (-0.4 заряда электрона) перетекает от VO_4 на мостиковые связи в кольце.

В результате замены трехкоординированного атома бора на атом лантана во фрагменте структуры $\text{B}_3\text{O}_7\text{Na}_4$ и последующей оптимизации получена модель, показанная на рис. 2.

В результате этой замены изменяется только окружение того “узла”, в котором произведена замена. Окружающие его атомы кислорода стягивают с атома лантана заряд 1.65 (вместо 0.5 в случае бора). Теплота образования в результате замены уменьшается на 123 кДж/моль .

Таким образом, в данном примере надструктурная единица рассмотренного типа сохраняется, при этом ее характеристики изменяются. Возрастает, занимаемый ей объем, а вновь образованная связь менее прочна и больше степень ее ионности.

Замена в данной модели четырехкоординированного бора на атом лантана приводит к разрушению кольца. Длина одной из связей B(IV)-O-(B(III)) — возрастает до 5.34 \AA , при том же объеме, что и в модели на рис. 2.

Пентаборатная группировка, как видно из рис. 3 достаточно симметрична. В ней длины однотипных связей примерно одинаковы и равны в среднем: B(IV)-O-(B(III)) — 1.47 ; B(III)-O-(B(III)) — 1.40 ; B-O-(Na) — 1.32 \AA . Исключение составляют связи O-Na . Три из них примерно одинаковы и равны в среднем 2.46 \AA , четвертая же (на рис. 3 вверху, справа) равна 4.25 \AA . По существу, четвертый атом натрия удален от основной группировки и не связан с ней химически. Действительно, заряды всех атомов натрия примерно одинаковы и равны $+0.81$; заряды атомов кислорода в коротких связях O-Na равны в среднем -0.81 , а в длинной связи — 0.18 .

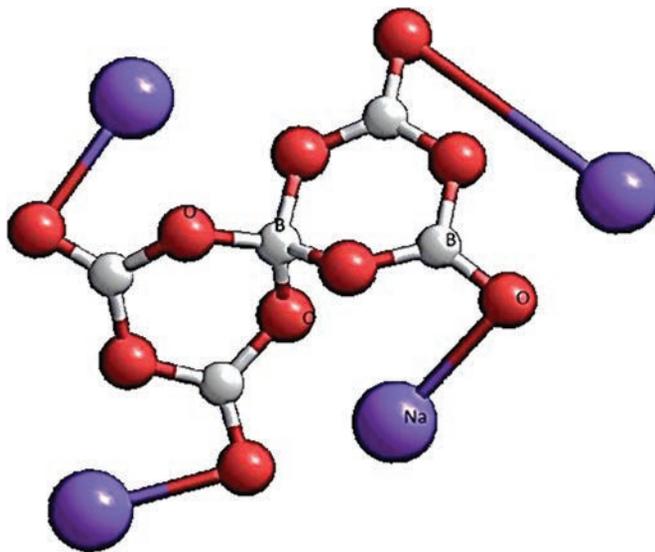


Рис. 3. Пентаборатная надструктурная единица $B_5O_{10}Na_4$.

Замена в пентаборатной группировке четырех-координированного атома бора на атом лантана фактически приводит к разрушению четверной координации с сохранением только одного трехчленного кольца (рис. 4).

Различные ракурсы шаровой модели этой группировки (рис. 5), построенной с учетом атомных радиусов, однозначно свидетельствуют о тройной координации по кислороду, как атома лантана, так и всех атомов бора.

Для сохранения симметрии в модели, приведенной на рис. 3, на лантан были заменены два атома бора с тройной координацией (№ 1 и № 14 на рис. 4).

В результате модель качественно сохранилась, но произошла ее трансформация. Объем модели увеличился на 25%, теплота образования снизилась на 270 кДж/моль; существенно увеличилась степень ионности связей, потенциал ионизации при этом остался практически неизменным.

Возможность образования дипентаборатной надструктурной единицы проверялась двумя полуэмпирическими методами: MNDO и PM7. После процедуры оптимизации оба метода приводят к качественно близким, но отличающимся по длинам связей моделям. Оба метода дают практически одинаковое значение теплоты образования 4100 кДж/моль. На рис. 6 показана модель с нумерацией атомов, полученная методом PM7.

После замены в модели на рис. 6 атома B4 на атом лантана La и последующей оптимизации получена модель, показанная в двух ракурсах на рис. 7.

Если в исходной модели имелась выделенная плоскость бороксольных колец, то после замены модель становится практически сферической. Эта сферическая область ограничена пятью положительно заряженными атомами натрия и также положительно заряженным атомом лантана.

Внутри этой области все атомы бора четко трех-координированы по кислороду. До замены атом бора № 4 (рис. 6) имел заряд +0.5, у находящихся вблизи него на расстояниях примерно 1.5 Å атомов кислорода заряд был равен -0.6.

В этом же узле заряд атома лантана +1.9. Координируемые им 4 атома кислорода удаляются на расстояние 2.2 Å, и их заряд увеличивается до -0.94. Заряды атомов бо-

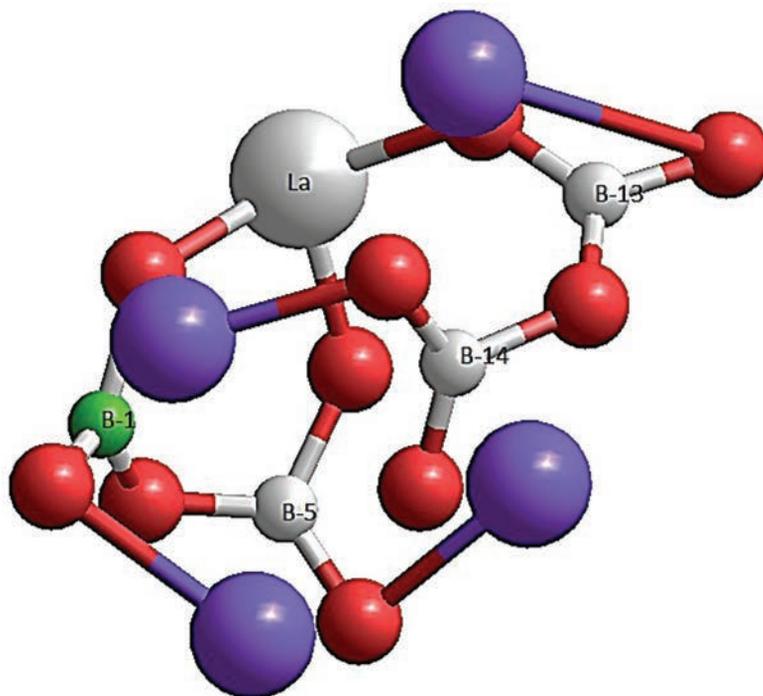


Рис. 4. Оптимизированная геометрия пентаборатной группировки после замены четырех-координированного бора на лантан (шаро-стержневая модель с нумерацией атомов бора).

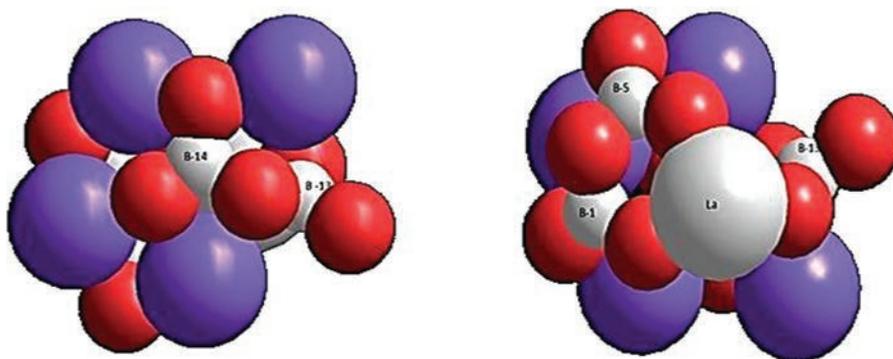


Рис. 5. Шаровая модель пентаборатной группировки после замены четырех-координированного атома бора на атом лантана.

ра, находящихся в следующей координационной сфере, при этом практически не изменяются в результате замены. Эти данные свидетельствуют об увеличении степени ионности вновь образованных связей. Теплота образования данной надструктурной единицы при этом уменьшается на 140 кДж/моль (3.5%). Замена второго четырех-ко-

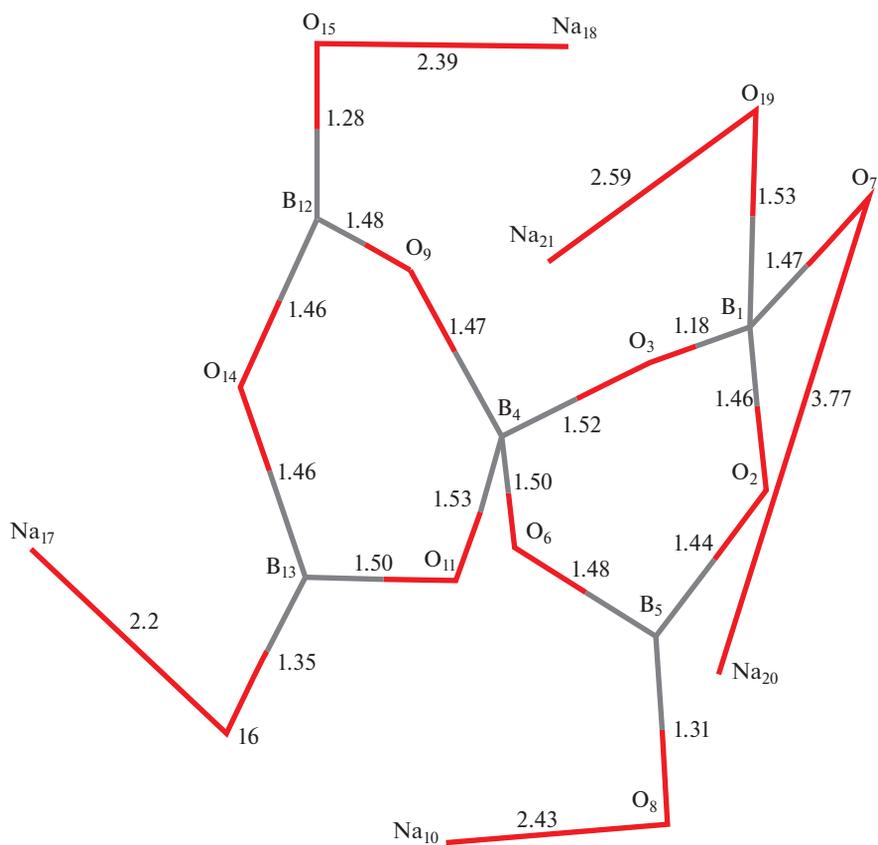


Рис. 6. Штриховая модель дипентаборатной группировки с нумерацией атомов и длинами связей в ангстремах (параметры РМ7).

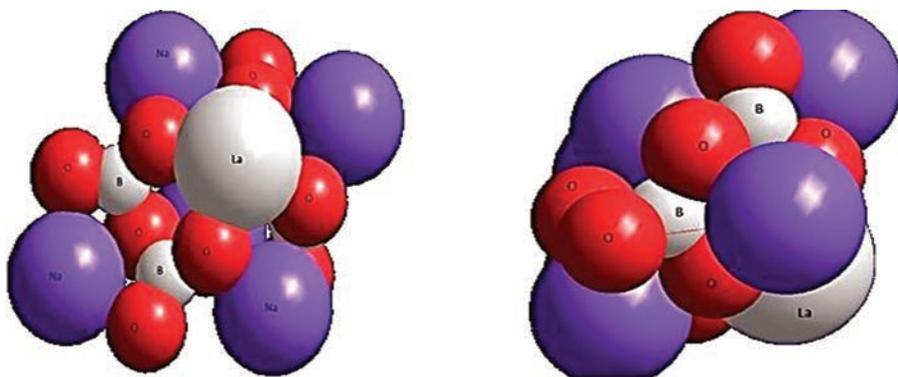


Рис. 7. Два ракурса дипентаборатной группировки после замены 4-х-координированного атома бора № 4 на атом лантана.

ординированного атома бора (атом № 1 на рис. 2) на атом лантана приводит к дальнейшему снижению теплоты образования (на 1.8%). При этом модель становится при этом более “рыхлой” – ее размер увеличивается и утрачивается сферическая симметрия.

При замене трех-координированного атома бора, который расположен напротив четырех-координированного атома бора, дипентаборатная надструктурная единица сохраняется, Теплота ее образования уменьшается на 58 кДж/моль, объем возрастает на 4%, потенциал ионизации не изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, проведенный эксперимент показывает, что при модифицировании расплава (или стекла) системы $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ оксидом лантана La_2O_3 привело к существенному изменению структурно-чувствительных свойств разрушение надструктурных единиц при попадании атомов лантана в позиции четырех-координированных атомов бора. Расчет полуэмпирическими квантовохимическими методами с параметрами MNDO и PM7 показал, что в результате процедуры оптимизации оба метода приводят к качественно близким, но отличающимся по длинам связей моделям, и практически одинаковое значение теплоты образования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 45–54.
2. Wright A.C., Sinclair R.N., Crimley D.I., Hulme R.A., Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Hannon A.C., Feller S.A., Meyer B.M., Royle M.L., Wilkerson D.L. Borate glasses, superstructural units and the random network theory 1 // *Glass Physics and Chemistry*. 1996. **22**. № 4. P. 268–278.
3. Осипова Л.М., Осипов А.А., Быков В.Н. Структура высоко-щелочных расплавов литиево-боратной системы по данным колебательной спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 2007. **33**. № 5. С. 669–677.
4. Истомин С.А., Хохряков А.А., Иванов А.В., Ченцов В.П., Рябов В.В., Корчемкина Н.В. Плотность натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd) // *Тр. XII Российского семинара “Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов”*, Курган. 2014. С. 84–85.
5. Рябов В.В., Истомин С.А., Иванов А.В., Пайвин А.С. Вязкость натриевоборатных расплавов, содержащих механоактивированные добавки оксидов РЗЭ (La, Ce, Pr, Nd, De, Ho) // *Тр. XII Российского семинара “Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов”*. Курган. 2014. С. 87–88.
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
7. Большая энциклопедия нефти и газа. <http://ngpedia.ru>.
8. Справочник химика. <http://chem21.info/info/1003278>.
9. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. of Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 46–54.
10. Uchida N., Maekawa T., Yokokawa T. An application of MNDO calculation to borate polyhedral // *J. Non-crystalline Solids*. 1985. **74**. P. 25–36.
11. Vorontsov B.S., Solodovnikov V.M., Usanin Y.M. MNDO investigation of electronic parameters in silicate and boroxol molecular groups // *Summaries of X National scientific and technical conference “Glass and fine ceramics”*. Bulgaria. Varna. 1990. P. 143–144.
12. De war M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters // *J. Amer. Chem. Soc.* 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. of Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.

14. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computation Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.

MODIFICATION OF LANTHANUM OXIDE La_2O_3 ON THE STRUCTURE OF SUPRASTRUCTURAL UNITS IN ALKALI BORATES

B. S. Vorontsov¹, V. V. Moskvina¹, I. A. Babina²

¹*Kurgan State University, Kurgan, Russia*

²*South Ural State University (National Research University), Chelyabinsk, Russia*

It shows a significant change in structurally sensitive properties in the experiment of modifying a melt (or glass) of the $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Na}_2\text{O}$ system with lanthanum oxide La_2O_3 with the destruction of superstructural units when lanthanum atoms hit, since small additions of rare earth metal oxides lead to a significant change in the properties of alkali borate melts. Molecular models of some of the superstructural units, the structure and properties of which were calculated by semi-empirical quantum chemical methods with MNDO and PM7 parameters: as a result of the optimization procedure, both methods lead to models that are qualitatively close, but differ in bond lengths, and practically the same value of heat of formation. The superstructural unit of the considered type is preserved, while its characteristics change: the volume occupied by it increases, the newly formed bond is less strong and its ionic degree is greater.

Keywords: structural fragments, lanthanum atom, molecular models, modification, superstructural units, model experiment

REFERENCES

1. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 45–54.
2. Wright A.C., Sinclair R.N., Crimley D.I., Hulme R.A., Vedishcheva N.M., Shakhmatkin B.A., Hannon A.C., Feller S.A., Meyer B.M., Royle M.L., Wilkerson D.L. Borate glasses, superstructural units and the random network theory 1 // *Glass Physics and Chemistry*. 1996. **22**. № 4. P. 268–278.
3. Osipova L.M., Osipov A.A., Bykov V.N. Struktura vysoko-shchelochnykh rasplavov litiyevoboratnoy sistemy po dannym kolebatel'noy spektroskopii [The structure of high-alkaline melts of the lithium-borate system according to vibrational spectroscopy data] // *Fizika i khimiya stekla*. 2007. **33**. № 5. P. 669–677. [In Russian].
4. Istomin S.A., Khokhryakov A.A., Ivanov A.V., Chentsov V.P., Ryabov V.V., Korchemkina N.V. Plotnost' natriyevoboratnykh rasplavov, soderzhashchikh mekhanoaktivirovannyye dobavki oksidov RZE (La, Ce, Pr, Nd) [Density of sodium borate melts containing mechanically activated additives of REE oxides (La, Ce, Pr, Nd)] // *Tr. XII Rossiyskogo seminar "Komp'yuternoye modelirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov"*, Kurgan. 2014. P. 84–85. [In Russian].
5. Ryabov V.V., Istomin S.A., Ivanov A.V., Payvin A.S. Vyazkost' natriyevoboratnykh rasplavov, soderzhashchikh mekhanoaktivirovannyye dobavki oksidov RZE (La, Ce, Pr, Nd, De, Ho) [Viscosity of sodium borate melts containing mechanically activated additives of REE oxides (La, Ce, Pr, Nd, De, Ho)] // *Tr. XII Rossiyskogo seminar "Komp'yuternoye modelirovaniye fiziko-khimicheskikh svoystv stekol i rasplavov"*, Kurgan. 2014. P. 87–88. [In Russian].
6. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // *J. Molecular Modeling*. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
7. Bol'shaya entsiklopediya nefti i gaza [Big encyclopedia of oil and gas]. <http://ngpedia.ru> [In Russian].
8. Spravochnik khimika [Handbook of a chemist] <http://ngpedia.ru> [In Russian].
9. Krogh-Moe J. Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses // *Phys. Chem. of Glasses*. 1965. **6**. № 2. P. 46–54.
10. Uchida N., Maekawa T., Yokokawa T. An application of MNDO calculation to borate polyhedral // *J. Non-crystalline Solids*. 1985. **74**. P. 25–36.

11. Vorontsov B.S., Solodovnikov V.M., Usanin Y.M. MNDO investigation of electronic parameters in silicate and boroxol molecular groups // Summaries of X National scientific and technical conference "Glass and fine ceramics". Bulgaria. Varna. 1990. P. 143–144.
12. Dewar M.J.S., Thiel W. Ground states of molecules. The MNDO method. Approximations and parameters // J. Amer. Chem. Soc. 1977. **99**. № 15. P. 4899–4907.
13. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semi-empirical methods VI: more modifications to the NDDO approximations and re-optimization of parameters // J. Molecular Modeling. 2013. **19**. № 1. P. 1–32.
14. Stewart J.J.P. MOPAC 2012 // Stewart Computation Chemistry. Colorado Springs, CO, USA. 2012. <http://OpenMOPAC.net>.

УДК 536.421.4

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
НАПРАВЛЕННОГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ/ПЛАВЛЕНИЯ
МЕТОДОМ ЭНТАЛЬПИИ-ПОРИСТОСТИ**

© 2023 г. **Е. В. Павлюк^а, Д. В. Александров^{а, *}, Н. В. Кропотин^б,
Л. В. Торопова^а, И. О. Стародумов^а**

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

^б*АО НПО “МКМ”, Ижевск, Россия*

**e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 28.01.2023 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 10.02.2023 г.

Исследование направлено на разработку математических моделей и программного обеспечения на их базе, позволяющего симулировать комплексные процессы структурно-фазовых превращений для материалов нового поколения, таких как материалы с фазовыми переходами (PCM), биомедицинские материалы, материалы для аддитивных производств, а также материалы для космической отрасли. В работе выполнено математическое описание модели энтальпии-пористости. Для описания движения жидкости во времени и пространстве использованы уравнения гидродинамики вязкой жидкости. Выполнен анализ необходимых ограничений и допущений в модели, связанных с рассмотрением ламинарных течений и ньютоновской модели жидкости. Выполнена постановка вычислительной задачи в терминах метода конечных объемов, а также дискретизация вычислительной области и уравнений гидродинамики. Для расчетов использовалось программное обеспечение OpenFOAM, открытая интегрируемая платформа для численного моделирования задач механики сплошных сред. С ее помощью построен вычислительный алгоритм OpenFOAM для анализа физического состояния системы с учетом начальных и граничных условий в случае кондуктивного и конвективного теплопереноса. Проведены симуляции таяния галлия и произведена верификация модели для кондуктивного и конвективного случаев. Показано, что в кондуктивном случае плавление материала происходит равномерно вдоль источников тепла, в то время как различные скорости конвекционных потоков оказывают значительное влияние на формирование границы плавления. Развитие в рамках исследования математические модели, а также выведенные на их основе аналитические зависимости и проведенные компьютерные симуляции могут быть применены для описания реальных экспериментальных данных о росте кристаллов в пересыщенных растворах и переохлажденных расплавах.

Ключевые слова: теплоперенос, термодинамика, теплообмен, энтальпия, моделирование

DOI: 10.31857/S0235010623030088, **EDN:** PSIKOS

ВВЕДЕНИЕ

Направленная и объемная кристаллизация лежат в основе многих технологий, действующих в традиционных и новых отраслях производства (металлургия, энергетика, аэрокосмическая техника, электроника, производство лекарств и пищевых добавок), и описывают естественные явления (образование льдов, затвердевание магмы, рост кристаллов в природе). Несмотря на давнюю историю изучения кристаллизации,

многие ее аспекты остаются неясными. Важным является формирование различных типов микро- и макроструктур в твердых телах и жидкостях, физические механизмы которых остаются в большой степени неописанными.

Часто кристаллизация изучается в рамках классической модели Стефана со свободными фронтальными границами фазового превращения [1, 2]. В этой модели предполагается, что жидкая и твердая фазы разделены четко выраженной однородной поверхностью (плоской, цилиндрической, сферической и т.д.), теплоперенос осуществляется с помощью закона теплопроводности Фурье, а скорость фронта кристаллизации контролируется поглощением тепла твердой фазой. Математическая формулировка, описывающая такую физическую модель, относится к классу сильно нелинейных задач с движущимися границами. Вопреки достаточному прогрессу, достигнутому в исследовании таких задач, в последнее время стало ясно, что такой подход имеет ограниченное применение. Это связано с экспериментальным исследованием материалов с определенными свойствами, которые требуют изучения ряда новых динамических явлений, типичных для процесса кристаллизации. Эти явления включают, например, формирование ячеистых и дендритных структур, образование переходной двухфазной области, разделяющей кристалл и жидкую фазу [3, 4].

Становится очевидным, что дальнейшее развитие теоретических и экспериментальных исследований невозможно без изучения различных неустойчивостей, ответственных за образование кристаллов внутри жидкости и за зарождение сложных структур на границе раздела фаз. Кроме этого, важным является обстоятельство, что для объяснения реальных структур твердой фазы необходимо учитывать существующее переохлаждение жидкости и последствия появления метастабильности. Подобные задачи могут быть решены с помощью реализации программного комплекса, адаптированного к расчету реальных процессов фазовых превращений в метастабильных расплавах и растворах.

МЕТОД ЭНТАЛЬПИИ-ПОРИСТОСТИ ДЛЯ ЗАДАЧ СТЕФАНА

Целью данного исследования является математическое моделирование направленного затвердевания/плавления методом энтальпии, которое учитывает пористость.

Для описания движения жидкости во времени и пространстве используются уравнения гидродинамики вязкой жидкости. Этими уравнениями являются уравнение неразрывности, уравнение сохранения импульса, также известное как уравнение Навье–Стокса, которое представляет собой второй закон Ньютона, примененный к динамике жидкости, и уравнение теплопереноса в жидкости. Вместе они образуют систему из скалярных нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, которые можно сформулировать следующим образом

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot (\rho \vec{u}), \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho \vec{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{u} \vec{u}) = -\nabla P + \rho \vec{g} + \nabla \cdot (\mu \vec{u}), \quad (2)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u} H) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T), \quad (3)$$

где (1) – уравнение непрерывности, (2) – уравнение Навье–Стокса, а (3) – уравнение энергии. Здесь введены следующие обозначения: ρ – плотность жидкости, \vec{u} – вектор скорости жидкости, P – статическое давление, \vec{g} – ускорение свободного падения, μ – кинематическая вязкость, H – удельная энтальпия, κ – теплопроводность жидкости, T – ее температура, t – время, а ∇ – оператор набла.

В связи со спецификой решаемой задачи, принимаются следующие ограничения и допущения в модели:

1. Ламинарный режим, поскольку число Рейнольдса достаточно мало для учета турбулентных эффектов, т.е.

$$R_L = \frac{\rho UL_C}{\mu} \ll 1, \quad (4)$$

где L_C – характерная длина, а U – скорость жидкости.

2. Теплопроводность κ , удельная теплоемкость c_p и коэффициент теплового расширения β считаются постоянными теплофизическими параметрами системы и являются независимыми от температуры из-за незначительного влияния их изменения на результаты расчетов в задачах с небольшим диапазоном температур.

3. Плотность считается постоянной величиной и независимой от скорости, давления и температуры.

4. Рассматривается ньютоновская жидкость, что означает вязкость жидкости постоянна, т.е.

$$\frac{\partial \mu}{\partial t} = \nabla \mu = 0.$$

Вышеупомянутые ограничения и допущения в модели позволяют сформулировать систему уравнений в следующем виде

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}\vec{u}) = -\nabla P + \vec{g} + \nu \Delta \vec{u}, \quad (6)$$

$$\frac{\partial H}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}H) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T), \quad (7)$$

где ν – динамическая вязкость.

Исторически сложилось так, что процессы плавления/затвердевания, математическая модель которых известна как задача Стефана, были довольно сложными для решения из-за наличия подвижной границы раздела между твердой и жидкой фазами, смещающейся с неизвестной скоростью. В течение многих лет для решения задач, связанных с плавлением, кристаллизацией и затвердеванием материалов, применялись различные подходы. Согласно работе Брент и др. [5] существуют три группы методик, разработанных для решения такого рода задач: эмпирические, классические и энтальпийные. Метод энтальпии-пористости является частью последнего типа подходов и представляет собой достаточно простой физический способ решения задач такого рода [6, 7]. Данный метод заключается в описании фронта кристаллизации с помощью модели с фиксированной сеткой, которая представляет энтальпию следующим образом

$$H = h + \Delta H, \quad (8)$$

где $h = cT$ – выделившаяся теплота и ΔH – скрытая теплота, сумма которых является функцией температуры и может принимать следующие значения

$$H = f(T) = \begin{cases} L, & T > T_l \\ L \cdot f, & T_s \leq T \leq T_l \\ 0, & T < T_s, \end{cases} \quad (9)$$

где f – доля жидкой фазы, T_l – наименьшая температура, при которой доля твердой фазы равна нулю, а T_s – наибольшая температура, при которой доля твердой фазы

равна единице. Таким образом, уравнение (9) определяет три области, образующиеся во время процесса плавления/затвердевания, а именно:

- твердая фаза ($\Delta H = 0$),
- жидкая фаза ($\Delta H = L$),
- двухфазная зона ($0 < \Delta H < L$), которая является промежуточной областью между твердой и жидкой фазами.

Последним важным аспектом, который необходимо учитывать, является поле скоростей, которое будет зависеть от состояния вещества следующим образом

$$u = \begin{cases} u_l, & T > T_l \\ u_l \cdot f, & T_s \leq T \leq T_l \\ 0, & T < T_s, \end{cases} \quad (10)$$

где u_l – скорость потока жидкости.

Систему уравнений (5)–(7) можно модифицировать двумя различными способами.

1. Приближение Буссинеска.

Модель включает в себя уравнение Навье–Стокса, уравнение теплопроводности и уравнение несжимаемости. Основная идея приближения состоит в особенности учета зависимости плотности от температуры

$$\rho(T) = \rho_0 + \frac{\partial \rho}{\partial T} \Delta T. \quad (11)$$

Аналогично, функция плотности может быть записана в зависимости от коэффициента объемного расширения жидкости

$$\rho = \rho_0 (1 - \beta(T - T_m)), \quad (12)$$

где T – температура в расчетной области, T_m – температура плавления, ρ_0 – первоначальная плотность и β – коэффициент теплового расширения, который можно записать в виде

$$\beta = \frac{-1}{\rho} \frac{\partial \rho}{\partial T}. \quad (13)$$

Далее в приближении Буссинеска можно записать слагаемое, которое учитывает гравитационную (естественную) конвекцию в уравнении импульса в следующем виде

$$\overline{S}_b = -\bar{g}\beta(T - T_m). \quad (14)$$

2. Закон Дарси.

Закон Дарси определяет закон фильтрации жидкости в пористой среде. Закон Дарси в двухфазной зоне имеет следующую форму

$$\vec{u} = -(K/\mu) \cdot \nabla P, \quad (15)$$

где K обозначает коэффициент проницаемости и является функцией доли твердой фазы. Закон Дарси дает следующий вклад в уравнение импульса:

$$\overline{S}_u = -A\vec{u}, \quad (16)$$

где A – параметр, определяющий влияние пористого слоя на поле скоростей. Параметр A является функцией пористости или доли жидкой фазы. Производной формой закона Дарси является хорошо известное уравнение Кармана–Консени, которое используется для моделирования двухфазной зоны для неизотермического случая (когда

изменение фазы происходит не при постоянной температуре, что приводит к появлению двухфазной области). Параметр A можно записать в виде

$$A = -C \frac{(1 - \lambda^2)}{(\lambda^3 + q)}, \quad (17)$$

где C – константа, зависящая от морфологии двухфазной зоны, которая обычно колеблется между 10^4 и 10^7 , λ – пористость или доля жидкости ($\lambda = f$), и, наконец, $q \approx 0.001$ это константа, введенная для избегания нулевого значения знаменателя, когда значение пористости стремится к нулю. Поскольку параметр A известен, слагаемое, описывающее влияние двухфазной зоны в уравнении импульса, выглядит следующим образом

$$\overline{S_u} = -C \frac{(1 - \lambda^2)}{(\lambda^3 + q)} \cdot \vec{u}. \quad (18)$$

Таким образом, из уравнения (18) следует, что поле скоростей в двухфазной зоне является возрастающей функцией пористости. В случае, когда значение пористости стремится к нулю, поле скорости будет максимальным, в то время как когда пористость стремится к единице, вклад Дарси принимает очень большое значение, что приводит к уменьшению поля скорости до нуля.

Как уже отмечалось, далее необходимо модифицировать уравнение энергии и учесть теплоперенос, возникающий при фазовом переходе. Наиболее простой способ в этом случае – это модифицировать уравнение (8) следующим образом

$$H = \rho(1 - f) \int_{T_{\text{ref}}}^T c_s(T^*) dT^* + \rho f \int_{T_{\text{ref}}}^T c_l(T^*) dT^* + \rho f L. \quad (19)$$

Поскольку параметры c_s и c_l (удельная теплоемкость в твердой и жидкой фазах), а также T_{ref} (исходная температура) считаются постоянными, их можно записать через удельную теплоемкость c_p в виде

$$c_p = (1 - f)c_s + fc_l. \quad (20)$$

Теперь подставим формулы (19) и (20) в уравнение (3) и запишем следующее выражение

$$\frac{\partial \rho c_p T}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u} \rho c_p T) = \nabla \cdot (\kappa \nabla T) - \rho L \left(\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla f \right). \quad (21)$$

Новое слагаемое в правой части этого уравнения учитывает энтальпию в уравнении энергии. В этом слагаемом можно выделить пространственную и временную производную от доли жидкой фазы. Это обусловлено изменением доли жидкой фазы в пространстве и времени. Для упрощения вычислений примем, что конвективные слагаемые в жидкой фазе пренебрежимо малы по сравнению с изменениями во времени [8]

$$\frac{\partial f}{\partial t} \frac{L_b}{\vec{u} \cdot \nabla f t_c u_c} \text{St} \gg 1, \quad (22)$$

где L_b означает характерную длину на границе раздела фаз, t_c и u_c – характерные время и скорость, соответственно, а St – число Струхала. Принимая во внимание все допущения и уравнение неразрывности для несжимаемых жидкостей (5), получаем

$$S_h = \frac{-\delta H^* \partial f}{\rho \partial t} = -\delta H \frac{\partial f}{\partial t}, \quad (23)$$

где слагаемое $\frac{df}{dt}$ необходимо дискретизировать. Далее будем использовать подход, предложенный Воллером и Свамминатаном [9].

Уравнение энергии запишем с помощью итерационного метода, так как внутренняя нелинейность, обусловленная зависимостью энтальпии от температуры, учитывается в методе Эйлера с обратной дискретизацией по времени как

$$a_p T_p^{m+1} = \sum_{nb} a_{nb} T_{nb}^{m+1} + d_p [H_p^m + H_p^{m+1}] + b, \quad (24)$$

где a , b и d – коэффициенты в дискретном уравнении. Подстрочные и надстрочные индексы p , nb и m означают текущую ячейку, соседние ячейки и значение на предыдущей итерации, соответственно. Таким образом, из уравнения (24) можно выразить слагаемое источника энтальпии следующим образом

$$S_h = d_p [H_p^m - H_p^{m+1}]. \quad (25)$$

Принимая во внимание уравнение (9), уравнение (25) можно записать как

$$S_h = d_p [f_p^m - f_p^{m+1}]. \quad (26)$$

Далее разложим в ряд Тейлора слагаемое f_p^{m+1} в виде

$$f_p^{m+1} = f_p^m + \frac{df}{dT} [T_p^{m+1} - F^{-1}(f_p^m)], \quad (27)$$

где $F^{-1}(f_p^m)$ – обратная функция доли жидкой фазы. Линеаризируем теперь уравнение (26) следующим образом

$$S_h = S_p T_p^{m+1} + S_c, \quad (28)$$

где

$$S_p = -d_p \frac{df}{dT} T_p^{m+1} \quad (29)$$

и

$$S_c = d_p [f_p^m - f_p^{m+1}] + S_p F^{-1}(f_p^m). \quad (30)$$

Таким образом, итерационная схема теперь записывается в виде

$$(a_p - S_p) T_p^{m+1} = \sum_{nb} a_{nb} T_{nb}^{m+1} + S_c + b. \quad (31)$$

Следуя уравнению (31), итерационная процедура для одного временного шага записывается следующим образом:

1. На первом шаге предполагается, что доля жидкой фазы на текущем временном шаге равна доле жидкости на предыдущем шаге $f^{t+\Delta t} = f^t$.

2. Вычисляется температурное поле T_{m+1} из уравнения (31) с учетом коэффициентов S_p , S_c и $\frac{df^m}{dT}$.

3. При значении температуры T_{m+1} рассчитывается доля жидкой фазы с учетом коэффициента релаксации

$$f_p^{m+1} = f_p^m + \gamma [F(T_p^{m+1}) - f_p^m], \quad (32)$$

где γ – параметр, принимающий значения $0 \leq \gamma \leq 1$.

Шаги 2 и 3 повторяются пока поле температуры не станет соответствовать температуре текущей доли жидкой фазы. В ходе вычислений применяется линейная форма доли жидкости f , которая зависит только от температуры [6, 7] следующим образом

$$f(T) = \begin{cases} 0, & T > T_l \\ \left(\frac{T - T_s}{T_l - T_s}\right)\beta, & T_s \leq T \leq T_l \\ 1, & T < T_s. \end{cases} \quad (33)$$

С учетом всех вышеупомянутых ограничений и допущений система гидродинамических уравнений с учетом формулы энтальпии-пористости может быть записана следующим образом

$$\nabla \cdot \vec{u} = 0, \quad (34)$$

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\vec{u}\vec{u}) = -\nabla p_m + \nu \Delta \vec{u} + \vec{S}_b + \vec{u}S_u, \quad (35)$$

$$\frac{\partial c_p T}{\partial t} + \vec{u} \cdot \nabla (c_p T) = \nabla \cdot \left(\frac{\kappa}{\rho} \nabla T \right) + S_h. \quad (36)$$

ОПИСАНИЕ ЧИСЛЕННЫХ МЕТОДОВ

Уравнения движения жидкости, даже после некоторых упрощений, обычно имеют форму нелинейных дифференциальных уравнений, что вызывает большие сложности при нахождении аналитического решения. По этой причине применяются различные численные методы для решения задач такого рода. Однако, для того, чтобы их можно было применить, сначала необходимо дискретизировать вычислительную область. В настоящее время для решения уравнений гидродинамики в основном используются три метода дискретизации динамических уравнений:

1. Метод конечных объемов (МКО). Это метод дискретизации, при котором интегральная формулировка законов сохранения дискретизируется непосредственно в физическом пространстве. Область делится на объемы или ячейки, в которых принимаются средние значения переменных [10].

2. Метод конечных элементов (МКЭ). Как и в МКО, вычислительная область делится на элементы, и в качестве отправной точки используется интегральная формулировка. МКЭ имеет и другие особенности, например, выбор неструктурированной сетки и параметрическое представление неизвестных в каждом элементе. В первые годы своего существования этот метод в основном использовался для решения задач в области линейных и нелинейных структур. Тем не менее, вскоре этот метод стал использоваться для решения задач в непрерывных полях [11].

3. Метод конечных разностей (МКР). Это метод дискретизации, основанный на разложении в ряд Тейлора для того, чтобы перевести производные в алгебраические соотношения, которые легко обрабатываются компьютером. В отличие от МКО и МКЭ, область делится на набор точек, каждая из которых является переменной. Это самый простой в реализации метод, который часто используется в однородных сетках.

ПОСТАНОВКА ВЫЧИСЛИТЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ОБЪЕМОВ

Дискретизация вычислительной области

Вычислительная область преобразуется в объемные ячейки, называемые контрольными объемами (КО), которые могут образовывать как нерегулярные, так и регулярные сетки при условии отсутствия перекрытия между ячейками. Каждая объемная

ячейка имеет центральную или расчетную точку p , в которой ищется решение. Эта точка p должна удовлетворять уравнению

$$\int_{V_p} (\bar{x} - \bar{x}_p) dV = 0, \quad (37)$$

где V_p – объем КО, который ограничен рядом граней, каждая из которых граничит только с другим КО. Эти грани делятся на внутренние грани, то есть те, которые разделяют две КО, и граничные грани, которые принадлежат одной КО и соприкасаются с одной из границ домена. Существует одна степень свободы при проектировании сетки для МКО. В зависимости от того, как сетка связана с контрольными объемами, она может быть определена двумя методами:

- подход, ориентированный на ячейки, где неизвестные определяются в центрах ячеек сетки, а объемы и поверхности определяются линиями сетки. Значение переменных потока определяются как среднее значение этой переменной в ячейке и в дальнейшем уравнение (39) описывает вычисление этого среднего значения.

- подход, ориентированный на вершины, при котором в данном случае неизвестные рассматриваются в вершинах сетки. Его преимущество в том, что он позволяет создавать более гибкие геометрии.

В данной задаче выбран подход, ориентированный на ячейки, поскольку именно он используется в рабочем программном обеспечении OpenFOAM.

Далее представлены различные параметры ячейки контрольного объема V_p :

- Центр контрольного объема V_p – это точка p .
- Вектор, который связывает центр контрольного объема (например, p) с центром смежного контрольного объема (например, N), называется d .
- Грани контрольного объема обозначаются буквой f , которая также является центром грани.
- Пересечение вектора d с гранью обозначается f_i .
- Вектор S_f расположен в центре каждой грани, направлен наружу контрольного объема и имеет значение, равное площади поверхности перпендикулярной к ней.
- Вектор, направленный из точки p в точку f , обозначается pf .

Дискретизация уравнений гидродинамики

Уравнение переноса тепла или движения жидкости может быть усреднено по Рейнольдсу, и в этом случае уравнение имеет вид [12]

$$\int_{V_p} \frac{\partial \rho \phi}{\partial t} dV + \int_{V_p} \nabla \cdot (\rho \bar{u} \phi) dV = \int_{V_p} \nabla \cdot (\rho \Gamma_\phi \nabla \phi) dV + \int_{V_p} S_\phi dV, \quad (38)$$

Временной терм
Конвективный терм
Диффузионный терм
Терм источника

где ϕ является скалярной (температура) или векторной (скорость течения) переменной, Γ_ϕ описывает диффузию ϕ в объеме, а S_ϕ – источник/сток ϕ . В табл. 1 приведены параметры уравнения переноса, которые позволяют свести его к уравнениям непрерывности, импульса и теплопереноса. Важно подчеркнуть, что в МКО свойства жидкости определяются в контрольном объеме следующим образом

$$\phi = \phi_p = \frac{1}{V_p} \int_{V_p} \phi(x) dV. \quad (39)$$

Как видно из уравнения (39), в методе конечных объемов параметры жидкости определяются в центре ячейки.

Таблица 1. Параметры для уравнения переноса

Уравнение	ϕ	Γ_ϕ	S_ϕ
Непрерывность	1	0	0
Импульс	$\bar{u}i$	ν	$-\nabla p$
Энергия	$c_p T$	κ	0

Интерполяция значения центра ячеек ϕ , вычисляемая как линейное разложение функции в ряд Тейлора, записывается следующим образом

$$\phi_P = \phi_f + (\bar{x} - \bar{x}_f) \nabla \phi_f. \quad (40)$$

Для того, чтобы полностью дискретизировать схему, необходима дискретизация слагаемого $\nabla \phi_f$.

Дискретизация градиента грани $\nabla \phi_f$. При моделировании необходимо выполнить схему ортогональной коррекции

$$\nabla \phi_f = f_x \nabla \phi_P + (1 - f_x) \nabla \phi_N. \quad (41)$$

Для того, чтобы полностью дискретизировать схему, необходимо выполнить дискретизацию $\nabla \phi_P$ и $\nabla \phi_N$.

Дискретизация градиента центральной ячейки $\nabla \phi$. Наиболее распространенная дискретизация выполняется с помощью теоремы Гаусса

$$\int_{V_P} \nabla \cdot \vec{E} dV = \int_{S_f} \vec{E} \cdot d\vec{S}, \quad (42)$$

где \vec{E} – векторное поле, которое в гидродинамике определяется либо конвективным ($\rho \bar{u} \phi$), либо диффузионным потоком ($\rho \Gamma_\phi \nabla \phi$). Схемы, выбранные для интерполяции $\nabla \phi_f$ и $\nabla \phi$, имеют разные значения для определения конвективного и диффузионных потоков.

Выполняя вышеописанную дискретизацию для каждого из слагаемых уравнения (38), получим следующее выражение

$$\int_t^{t+\Delta t} \left[\int_{V_P} \left(\frac{\partial \rho \phi}{\partial t} \right)_P dV_P + \sum_f (\rho \bar{u} \phi)_f \bar{S}_f \right] dt = \int_t^{t+\Delta t} \left[\sum_f (\rho \Gamma_\phi \nabla \phi)_f \bar{S}_f + S_{\phi, P} V_P \right] dt. \quad (43)$$

Затем, учитывая независимость плотности и диффузии тепла во времени, запишем уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\rho_P \phi_P^{n+1} - \rho_P \phi_P^{n+1}}{\Delta t} V_P + \left(\sum_f (\rho \bar{u} \phi)_f^{n+1} \cdot \bar{S}_f + (\rho \Gamma_\phi \nabla \phi)_f^{n+1} \bar{S}_f \right) = \\ = \frac{1}{2} \left(\sum_f (\rho \bar{u} \phi)_f^n \cdot \bar{S}_f + \sum_f (\rho \Gamma_\phi \nabla \phi)_f^{n+1} \bar{S}_f \right) + S_{\phi, P} V_P. \end{aligned} \quad (44)$$

Из последнего уравнения можно получить решение для ϕ_P в момент времени t_{n+1} . Для этого необходимо решить следующее уравнение

$$a_P \phi_P^{n+1} + \sum_{nc} a_{nc} \phi_{nc}^{n+1} = b_\phi, \quad (45)$$

где a – коэффициент, зависящий от конвективного и диффузионного потоков в контрольном объеме P , индекс nc обозначает центр соседних ячеек, b_ϕ обозначает все

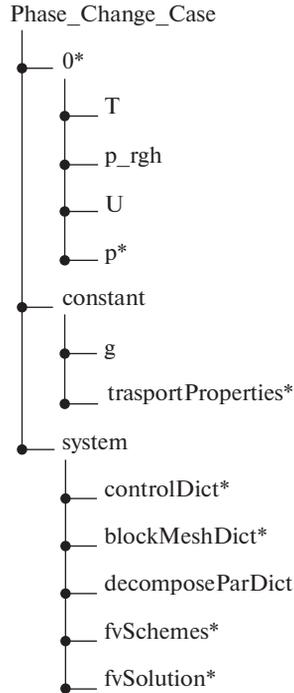


Рис. 1. Общая структура OpenFOAM.

слагаемые, которые считаются известными и вычисленными на предыдущих итерациях. Это уравнение справедливо для центра каждой ячейки. Наконец, уравнение, позволяющее рассчитать значение ϕ_p^{n+1} , запишем в виде

$$\mathbf{A}\vec{x} = \vec{b}, \quad (46)$$

где \mathbf{A} – матрица коэффициентов a .

МЕТОД КОНЕЧНЫХ ОБЪЕМОВ OpenFOAM

Для расчетов, выполненных в ходе исследования, было выбрано программное обеспечение OpenFOAM (англ. Open Source Field Operation And Manipulation CFD ToolBox) – открытая интегрируемая платформа для численного моделирования задач механики сплошных сред. В основе кода лежит набор библиотек, предоставляющих инструменты для решения систем дифференциальных уравнений в частных производных как в пространстве, так и во времени. На рис. 1 представлена общая структура алгоритма с соответствующими файлами для решения задачи, которая изучалась в ходе данного исследования.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ OpenFOAM

К наиболее важным аспектам моделирования относится вычислительный алгоритм, представленный на рис. 2. Алгоритм использует операции в определенном порядке, выполняемые на вычислительной области для получения решения, исходя из граничных и начальных условий и физического состояния изучаемой вычислитель-

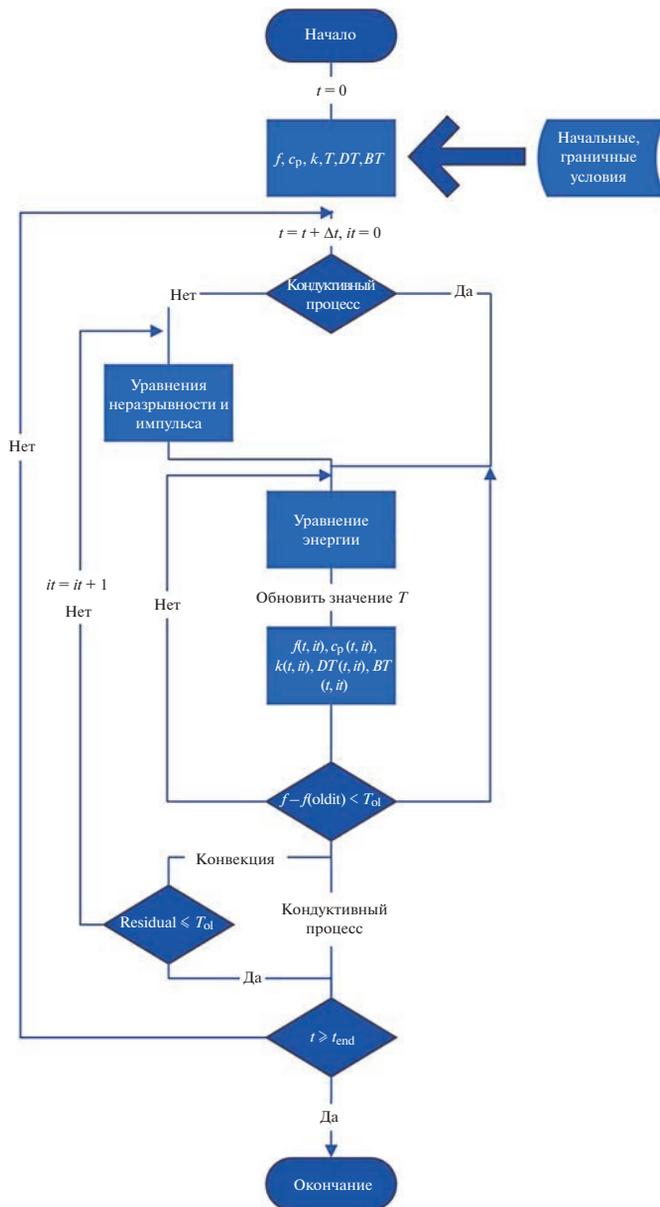


Рис. 2. Блок-схема численного алгоритма OpenFOAM.

ной области во времени. Описание данного процесса, основано на математической модели, представленной выше. На рис. 2 показана общая схема алгоритма, реализованного для описания процессов плавления/затвердевания с использованием метода энтальпии-пористости.

Алгоритм начинается с вычисления начальных и граничных условий во всей вычислительной области. Этими параметрами являются температура T , с помощью которой

можно рассчитать долю жидкой фазы f . Затем, учитывая долю жидкой фазы, рассчитываются конвективные члены и определяются физические свойства материала.

После того, как все начальные условия заданы, алгоритм переходит к первому временному шагу для вычисления соответствующих решений в данный момент времени. Сначала алгоритм выбирает один из двух путей в зависимости от того, является ли изучаемый процесс кондуктивным ($g = 0$) или конвективным ($g \neq 0$).

Кондуктивный случай: когда конвекцией можно пренебречь. В этом случае решение будет получено только с помощью диффузионного уравнения теплопереноса со слагаемым, учитывающим энтальпию скрытого тепла. Для решения кондуктивного уравнения алгоритм входит в итерационный цикл в зависимости от среднего изменения доли жидкой фазы по отношению к предыдущему значению, то есть алгоритм начинает решать уравнение теплопроводности выбранным методом перебора чисел, пока не достигнет значения в пределах допустимого.

Если значение вычисленной доли жидкой фазы f^{n+1} минус значение доли жидкости на предыдущем шаге f^n (или на предыдущем временном шаге, если это первая итерация) равно или меньше допустимого значения, то решение считается построенным. Если нет, то уравнение теплового баланса решается снова с обновленными полями свойств и долей жидкости, и процесс повторяется до тех пор, пока не будет достигнута сходимость. Как только решение сходится, алгоритм переходит к следующему временному шагу. Весь процесс повторяется для каждого временного шага, пока алгоритм не достигнет предельного времени моделирования.

Конвективный случай: предполагает наличие конвективного переноса тепла и массы, которыми нельзя пренебречь. Поскольку необходимо учесть движение жидкости, то требуется решить полную систему уравнений переноса (импульса, неразрывности и энергии). Алгоритм начинается с решения уравнения Навье-Стокса со значениями переменных с предыдущей итерации/времени, затем вычисляются градиенты скорости течения и давления. Затем решается уравнение неразрывности и вычисляются компоненты скорости, давления и доли твердой и жидкой фаз. Сразу после этого алгоритм рассчитывает цикл, зависящий от доли жидкой фазы, и решает уравнение для тепла, которое связано с уравнением для импульса. Затем точно так же, как в уравнении для тепла, этот процесс повторяется, обновляя различные поля и источники на каждой итерации, до тех пор, пока поля температуры и доли жидкости не достигнут значений в пределах допустимых.

Тем не менее, в данном случае, как только значение доли жидкой фазы удовлетворяет условиям, начинается проверка уравнений импульса и непрерывности. Если решение не соответствует допустимому значению, то алгоритм запускается заново с уравнения для импульса. Если же решение соответствует допустимому значению, алгоритм переходит к следующему временному шагу и повторяет процесс до тех пор, пока не будет достигнут временной предел.

ПРОВЕДЕНИЕ КОМПЬЮТЕРНЫХ СИМУЛЯЦИЙ

Для верификации вычислительной модели, описанной в предыдущих секциях, была проведена серия компьютерных симуляций по плавлению галлия, с использованием параметров материала, указанных в табл. 2.

Моделировалось плавление квадрата 1×1 см с толщиной 0.1 мм. Источников тепла два – на рис. 3–7 это левая и правая стороны. Вычислительная область разделена на 200×200 ячеек. Начальная температура материала $T_0 = 301.78$ К, температура источника тепла $T_{inlet} = 353.78$ К.

Таблица 2. Параметры материала галлия, использованные для проведения компьютерных симуляций

Параметр	Значение
Плотность, ρ	6093 кг/м ³
Теплопроводность, κ	32 Вт/м · К
Удельная теплоемкость, c_p	381.5 Дж/кг · К
Скрытая теплота, L	80 160 Дж/кг
Число Струхала, St	0.046
Число Прандтля, Pr	0.0216
Коэффициент теплового расширения, β	$1.2 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$
Динамическая вязкость, μ	$1.81 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м} \cdot \text{с}$
Температура плавления, T_m	302.78 К

На рисунках 3, 4, 6 с количеством жидкой фазы красным цветом показана жидкая фаза (значение функции 0), синим – твердая фаза (значение функции 1), белым – переходная фаза.

На рисунках 5, 7 со скоростями потока красным цветом показаны области высоких скоростей, синим – области низких скоростей. Максимальные скорости не превышают порядка $2 \cdot 10^{-2} \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$.

На всех рисунках гравитация направлена вниз.

Кондуктивный случай:

На рис. 3 показано, что материал расплавился около источников тепла, а в центре еще остается твердым. Плавление происходит равномерно вдоль источников.

Конвективный случай:

На рис. 4 проиллюстрировано, что материал расплавился около источников, а в центре еще остается твердым. На начальных стадиях плавление происходит равномерно вдоль источников.

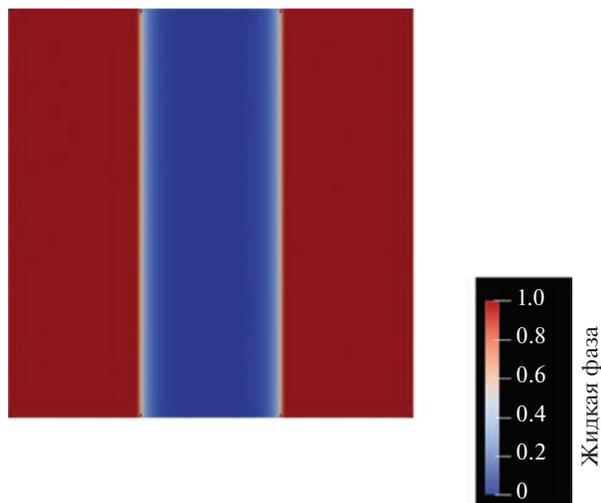


Рис. 3. Количество жидкой фазы. 1с (кондуктивный случай).

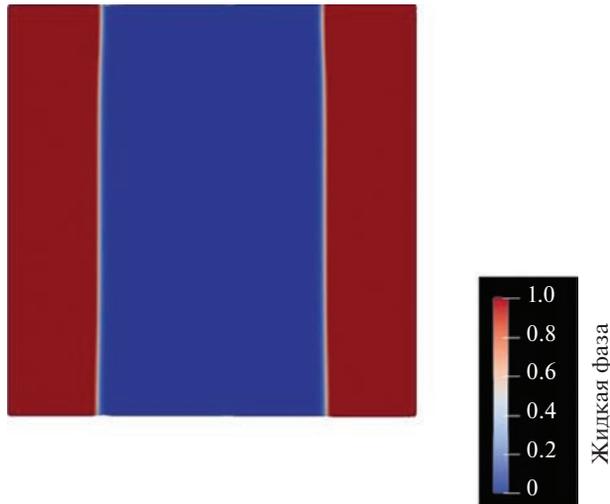


Рис. 4. Количество жидкой фазы. 1с (конвективный случай).

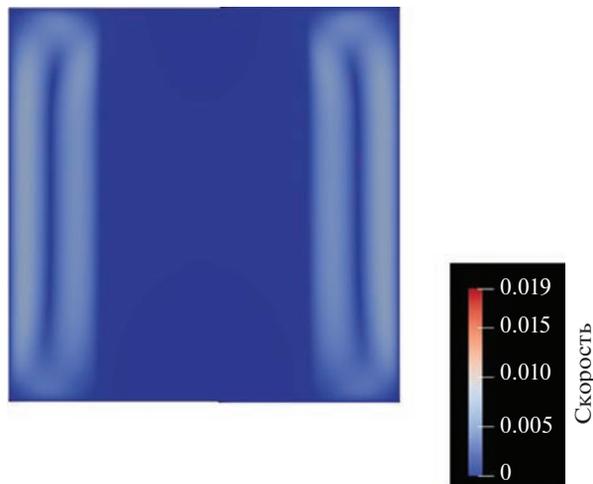


Рис. 5. Скорость. 1с (конвективный случай).

На рис. 5 максимальные скорости достигают $0.7 \cdot 10^{-2}$ м/с. Видно, что скорости выше около источников, в месте нахождения жидкой фазы.

На рис. 6 показано влияние конвекционных потоков на формирование границы плавления – в целом, вверху, куда поднимается теплая жидкость, скорость плавления выше.

На рис. 7 можно наблюдать частичное разделение потоков на верхний и нижний циклы. Максимальные скорости – $1.9 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Качественно вид полученных симуляций совпадает с ожидаемым, что показывает правильность модели. В будущем предстоит провести детальную количественную верификацию модели в различных условиях плавления для разных материалов.

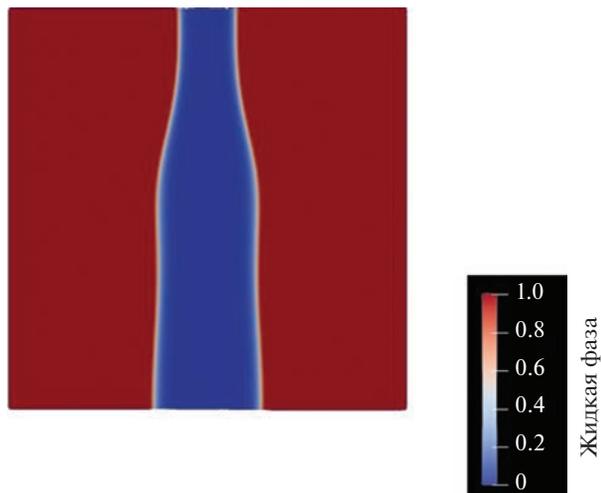


Рис. 6. Доля жидкой фазы. 3с (конвективный случай).

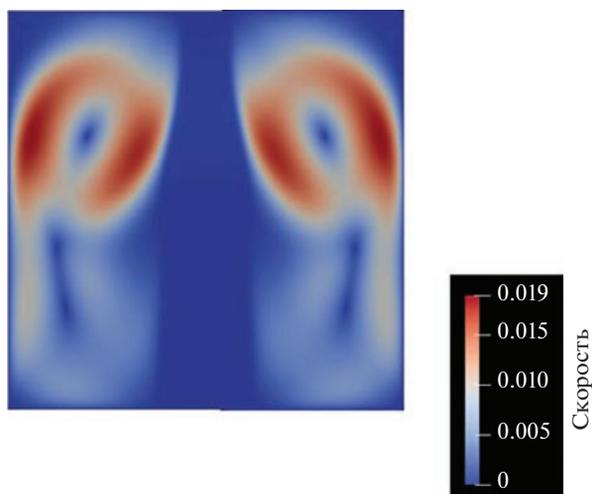


Рис. 7. Скорость. 3с (конвективный случай).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Математическое описание модели энтальпии-пористости и постановка вычислительной задачи в терминах метода конечных объемов, представленные в работе, позволяют разработать на базе свободного программного обеспечения OpenFOAM программный комплекс для расчета динамики фазовых переходов при наличии различных конвективных течений (естественная и вынужденная конвекция).

Действительно, проведенные симуляции таяния галлия и верификация модели для кондуктивного и конвективного случаев показывают значительное влияние конвективных потоков на формирование границы плавления. В целом методы и подходы,

развиваемые в настоящем исследовании применимы для описания многих физико-химических явлений, в которых важную роль играет тепломассоперенос при наличии неравновесных фазовых переходов [13–15]. Таким образом, проведенные исследования являются актуальными, перспективными и обусловленными широким применением как в науке, экономике, так и в металлургии, химической промышленности, биотехнологической сфере и различных областях прикладной физики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 21-79-10012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Олейник О.А. Об одном методе решения общей задачи Стефана // Доклады Академии наук. 1960. **135**. № 5. С. 1054–1057.
2. Alexiades Y., Solomon A.D. *Mathematical Modeling of Melting and Freezing Process*. Washington: Hemisphere, 1993.
3. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification* 3rd ed. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ., 1989.
4. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. *Metastable Solids from Undercooled Melts*. Amsterdam: Elsevier, 2007.
5. Brent A.D., Voller V.R., Reid K.T. // *J. Numer. Heat Transf. A*. 1988. **13**. № 3. P. 297–318. <https://doi.org/10.1080/10407788808913615>
6. Voller V.R., Prakash C. // *Int. J. Heat Mass Transf.* 1987. **30**. № 8. P. 1709–1719. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(87\)90317-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(87)90317-6)
7. Voller V.R., Cross M., Markatos N.C. // *Int. J. Numer. Methods Eng.* 1987. **24**. № 1. P. 271–284. <https://doi.org/10.1002/nme.1620240119>
8. Hannoun N., Alexiades V., Mai T.Z. // *Numer. Heat Transf. B: Fundam.* 2003. **44**. № 3. P. 253–276. <https://doi.org/10.1080/713836378>
9. Swaminathan C.R., Voller V.R. // *Metall. Trans. B*. 1992. **23**. № 5. P. 651–664. <https://doi.org/10.1007/BF02649725>
10. Hirsch C. *Numerical computation of internal and external flows: The fundamentals of computational fluid dynamics*. Elsevier, 2007.
11. Zienkiewicz O.C., Cheung Y.K. *Finite elements in the solution of field problems* // *The Engineer*. 1965. **220**. № 5722. P. 507–510.
12. Jasak H. *Error analysis and estimation for the finite volume method with applications to fluid flows*. PhD thesis. London, 1996.
13. Alexandrov D.V., Toropova L.V. // *Sci. Rep.* 2022. **12**. № 1. 17857. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22786-w>
14. Alexandrov D.V., Galenko P.K., Toropova L.V. // *Crystals*. 2022. **12**. № 12. 1686. <https://doi.org/10.3390/cryst12121686>
15. Toropova L.V., Galenko P.K., Alexandrov D.V. // *Crystals*. 2022. **12**. № 7. 965. <https://doi.org/10.3390/cryst12070965>

MODELING OF DIRECTIONAL SOLIDIFICATION/MELTING BY THE ENTHALPY-POROSITY METHOD

E. V. Pavlyuk¹, D. V. Alexandrov¹, N. V. Kropotin², L. V. Toropova¹, I. O. Starodumov¹

¹*Ural Federal University Named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

²*Joint Stock Company Scientific and Production Association “MKM”, Izhevsk, Russia*

The research is focused on the development of mathematical models and software based on them to simulate complex processes of structural-phase transformations for new-generation materials, such as materials with phase transitions (PCM), biomedical materials, materials for additive manufacturing, and materials for the space industry. The mathematical description of the enthalpy-porosity model is performed in this work. The equations of viscous fluid hydrodynamics are used to describe fluid motion in time and space. The analysis of necessary restrictions and assumptions in the model related to consideration of laminar flows and Newtonian fluid model is performed. The computational problem is formulated in terms of the finite volume method and the computational domain and hydrodynamic equations are

discretized. The OpenFOAM software, an open integrated platform for numerical simulation of continuum mechanics problems, was used for the computations. The computational algorithm OpenFOAM was developed to analyze the physical state of the system taking into account the initial and boundary conditions in the case of conductive and convective heat transfer. The simulations of gallium melting are performed and the model is verified for the conductive and convective cases. It is shown that in the conductive case the material melting occurs uniformly along the heat sources, while different velocities of convection flows have a significant influence on the formation of the melting boundary. The mathematical models developed in the study, as well as the analytical dependences and the computer simulations are applied to describe real experimental data on crystal growth in supersaturated solutions and supercooled melts.

Keywords: heat transfer, thermodynamics, heat exchange, enthalpy, modeling

REFERENCES

1. Oleinik O.A. Ob odnom metode resheniya obshchey zadachi Stefana [On one method for solving the general Stefan problem] // Doklady Akademii nauk. 1960. **135**. № 5. P. 1054–1057. [In Russian].
2. Alexiades Y., Solomon A.D. Mathematical Modeling of Melting and Freezing Process. Washington: Hemisphere, 1993.
3. Kurz W., Fisher D.J. Fundamentals of Solidification 3rd ed. Aedermannsdorf: Trans Tech Publ., 1989.
4. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable Solids from Undercooled Melts. Amsterdam: Elsevier, 2007.
5. Brent A.D., Voller V.R., Reid K.T. // J. Numer. Heat Transf. A. 1988. **13**. № 3. P. 297–318. <https://doi.org/10.1080/10407788808913615>
6. Voller V.R., Prakash C. // Int. J. Heat Mass Transf. 1987. **30**. № 8. P. 1709–1719. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(87\)90317-6](https://doi.org/10.1016/0017-9310(87)90317-6)
7. Voller V.R., Cross M., Markatos N.C. // Int. J. Numer. Methods Eng. 1987. **24**. № 1. P. 271–284. <https://doi.org/10.1002/nme.1620240119>
8. Hannoun N., Alexiades V., Mai T.Z. // Numer. Heat Transf. B: Fundam. 2003. **44**. № 3. P. 253–276. <https://doi.org/10.1080/713836378>
9. Swaminathan C.R., Voller V.R. // Metall. Trans. B. 1992. **23**. № 5. P. 651–664. <https://doi.org/10.1007/BF02649725>
10. Hirsch C. Numerical computation of internal and external flows: The fundamentals of computational fluid dynamics. Elsevier, 2007.
11. Zienkiewicz O.C., Cheung Y.K. Finite elements in the solution of field problems // The Engineer. 1965. **220**. № 5722. P. 507–510.
12. Jasak H. Error analysis and estimation for the finite volume method with applications to fluid flows. PhD thesis. London, 1996.
13. Alexandrov D.V., Toropova L.V. // Sci. Rep. 2022. **12**. № 1. 17857. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-22786-w>
14. Alexandrov D.V., Galenko P.K., Toropova L.V. // Crystals. 2022. **12**. № 12. 1686. <https://doi.org/10.3390/cryst12121686>
15. Toropova L.V., Galenko P.K., Alexandrov D.V. // Crystals. 2022. **12**. № 7. 965. <https://doi.org/10.3390/cryst12070965>

УДК 541.123.2.034.6–143

**РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЕБРА В ЖИДКОМ ЦЕЗИИ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭТИХ РАСТВОРОВ**© 2023 г. В. М. Ивенко^а, *, В. Ю. Шишкин^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: V.Ivenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.01.2023 г.

После доработки 28.01.2023 г.

Принята к публикации 04.02.2023 г.

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН на протяжении ряда лет проводятся определения растворимости серебра в зависимости от температуры как в индивидуальных калии и цезии, так и с добавками к этим щелочным металлам их галогенидов. В начале исследования предполагались как коррозионные, вследствие сложившегося мнения в литературе о малой растворимости серебра в калии и еще меньшей в цезии. В данной работе показано, что растворимость серебра в цезии больше чем в калии. Здесь представлены измерения растворимости серебра в жидком цезии при температурах от 500 до 900 °С. Средняя для каждой температуры величина растворимости изменялась от 0.94 до 11.1 мол. % Ag соответственно. Экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии аппроксимированы полиномом второй степени. $N_{\text{Ag}} = 6.066 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.966 \cdot 10^{-2} \cdot T + 15.58$, где N_{Ag} – растворимость серебра в мол. %, T – температура в °С. В данной статье, используя данные по растворимости серебра в цезии и уравнение идеальной растворимости Шредера, были получены значения коэффициентов активности серебра и парциальные энтальпия смешения серебра и его парциальная избыточная энтропия в данных растворах. Они соответственно равны: $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}} = 38154.8$ Дж/моль и $\overline{\Delta S}_{\text{избAg}} = 14.215$ Дж/(моль · К). Уравнение Шредера использовалось в предположении независимости энтальпии плавления серебра от температуры. Значения логарифма коэффициента активности серебра от температуры аппроксимированы уравнением: $\ln(y_{\text{Ag}}) = 4589 \cdot 1/T - 1.7097$. Погрешность аппроксимации $R^2 = 0.9818$.

Ключевые слова: расплавы, растворимость, серебро, цезий, коэффициенты активности, парциальные термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0235010623030040, **EDN:** PRYZRK

ВВЕДЕНИЕ

Растворимость металлов в жидких щелочных металлах изучена недостаточно. Это вызвано как заметной агрессивностью щелочных металлов, так и их летучестью, что требует подбора материалов не взаимодействующих как со щелочными, так и с исследуемыми металлами, и изготовление герметичных, находящихся в изотермических условиях, приборов [1]. В литературе сложилось мнение о малой растворимости серебра в калии и еще меньшей в цезии [2–4]. Имеется работа по растворимости многих металлов в жидких щелочных металлах при одной температуре 873 К [5], значение растворимости серебра в калии из которой для этой температуры совпадает с нашими данными [6]. Существуют работы, в которых также имеются сведения о взаимодей-

ствии калия и цезия с серебром [7–10]. Сведения о растворимости серебра в данных средах интересны также с точки зрения понимания причин возникновения таких растворов. Кроме того, серебро используют в качестве электродов при электрохимических исследованиях, и при определенных потенциалах возможна его коррозия при взаимодействии с выделившимся щелочным металлом. Ранее нами было показано, что растворимость серебра в расплавах Cs–CsCl при одинаковой температуре больше, чем в расплавах K–KCl [11]. Подтверждение линейной зависимости растворимости серебра от концентрации калия и цезия в расплаве позволяет предсказать растворимость серебра в галогенидах калия и цезия с концентрацией щелочных металлов выше 10 мол. %, определяя растворимость серебра лишь в индивидуальном щелочном металле.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все измерения растворимости серебра в калиевых и цезиевых расплавах проводились методом изотермического насыщения твердого серебра в расплаве щелочного металла в течение 8 ч. После чего насыщенный раствор серебра выливался из взвешенного предварительно стакана с закрепленным в нем серебром и по убыли массы стакана рассчитывали концентрацию серебра в расплаве. Перед этим стакан помещался в герметичный прибор, в который в вакууме перегонялось известное количество щелочного металла. После чего прибор герметизировался под вакуумом сваркой. Стакан и прибор изготавливались из нержавеющей стали 12Х18Н9Т. В исследовании использовались цезий высокой чистоты по ТУ 48-03-56-75 (основные примеси K, Rb в сумме не более 0.01 мас. %) и стерженьки серебра чистотой 99.99 мас. %.

Ниже приведены полученные экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии методом насыщения. Видно, что погрешности определения растворимости серебра в цезии заметно превышают погрешности определения растворимости серебра в калии [6]. С чем это может быть связано. Одна из причин это разность в атомных массах щелочных металлов. Они различаются в 3.4 раза. Т.е. одно и тоже количество щелочного металла в граммах и в молях различаются в 3.4 раза.

Также была изменена методика выливания раствора серебра из стаканов. Для калиевых растворов стаканы переворачивались вместе с печью. Цезиевые растворы выливались после вытаскивания приборов из печи в течении 1.5–2 с. Часть приборов с цезиевыми растворами при высоких температурах разгерметизировалась по сварке тонкостенной трубки из-за больших давлений щелочного металла (при 900°C давление цезия 5.8 атм, калия – 3.1). При температурах выше 800°C пришлось разгружать приборы противодавлением аргона в 1.5–2 атм. В табл. 1 приведены основные экспериментальные данные.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показана зависимость растворимости серебра в цезии от температуры. Там же для сравнения показана растворимость серебра в калии.

Из рисунка видно, что растворимость серебра в расплавленном цезии больше, чем в расплавленном калии.

Экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии в зависимости от температуры были аппроксимированы полиномом второй степени.

$$N_{\text{Ag}} = 6.066 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5.966 \cdot 10^{-2} \cdot T + 15.58, \quad R^2 = 0.9988, \quad (1)$$

где N_{Ag} – растворимость серебра в мол. %; T – температура в °C, R^2 – погрешность аппроксимации.

Таблица 1. Экспериментальные данные для разных температур

Температура	500°C			600°C		650°C	
	1	2	3	1	2	1	2
Было, г	22.7360	27.1302	21.5561	27.9246	29.0835	27.8551	29.5295
Стало, г	22.7061	27.1045	21.5286	27.8838	29.019	27.774	29.5144
Разница, г	0.0299	0.0257	0.0275	0.0408	0.0645	0.0811	0.0151
Ag, моль	0.00028	0.00024	0.00025	0.00038	0.0006	0.00075	0.00014
Cs, моль	0.02685	0.0294	0.02526	0.02928	0.0325	0.02852	0.00614
Cs, г	3.5683	3.9075	3.3566	3.8913	4.3192	3.7910	0.8154
N_{Ag} , %	1.02	0.80	1.00	1.28	1.81	2.57	2.23
Среднее	0.942			1.54		2.40	
Отклонение	0.080	-0.138	0.057	-0.266	0.266	0.169	-0.169
%	8.5	-14.7	6.1	-17.2	17.2	7.0	-7.0

Температура	700°C			750°C		
	1	2	3	1	2	3
Было, г	22.8864	27.2765	21.6703	27.8638	27.5204	28.9927
Стало, г	22.736	27.1302	21.5656	27.6776	27.3657	28.8137
Разница, г	0.1504	0.1463	0.1047	0.1862	0.1547	0.1790
Ag, моль	0.00139	0.00136	0.00097	0.00173	0.00143	0.00166
Cs, моль	0.03175	0.04094	0.02802	0.02971	0.02887	0.02936
Cs, г	4.2193	5.4413	3.7238	3.9491	3.8372	3.9022
N_{Ag} , %	4.21	3.21	3.35	5.49	4.73	5.35
Среднее	3.59			5.19		
Отклонение	0.620	-0.381	-0.239	0.300	-0.458	0.159
%	17.3	-10.6	-6.7	5.8	-8.8	3.1

Температура	800°C		850°C		900°C	
	1	2	1	2	1	2
Было, г	23.1463	21.8835	28.7910	28.1842	28.3680	29.4948
Стало, г	22.8883	21.679	28.5052	27.8626	27.9289	29.0857
Разница, г	0.258	0.2045	0.2858	0.3216	0.4391	0.4091
Ag, моль	0.00239	0.0019	0.00265	0.00298	0.00407	0.00379
Cs, моль	0.03113	0.03042	0.02815	0.0316	0.03192	0.03107
Cs, г	4.1373	4.0433	3.7419	4.2002	4.2430	4.1292
N_{Ag} , %	7.14	5.87	8.60	8.62	11.31	10.88
Среднее	6.50		8.61		11.09	
Отклонение	0.634	-0.634	-0.010	0.010	0.215	-0.215
%	9.8	-9.8	-0.1	0.1	1.9	-1.9

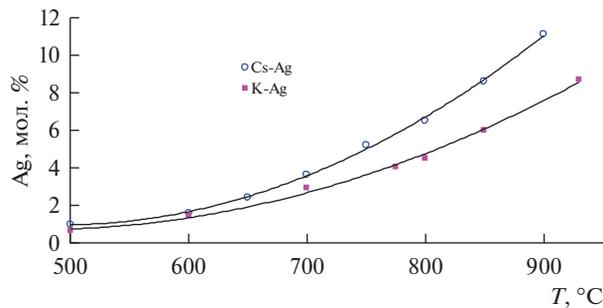


Рис. 1. Растворимость серебра в расплавленном цезии и калии в зависимости от температуры.

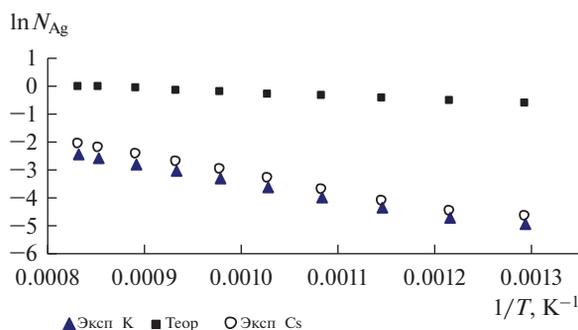


Рис. 2. Зависимость идеальной и экспериментальной растворимости серебра в цезии и калии от температуры.

Для расчета термодинамических функций растворенного серебра было использовано уравнение Шредера [12]. Уравнение выведено для идеальных растворов в предположении независимости энтальпии плавления растворяемого металла от температуры.

$$\ln N_{\text{Ag}} = \Delta H_{\text{пл,Ag}} / R \cdot (1/T_{\text{пл,Ag}} - 1/T). \quad (2)$$

В уравнение Шредера для идеальной растворимости серебра входят две константы, ($\Delta H_{\text{пл,Ag}} = 11\,296$ Дж/моль, $T_{\text{пл,Ag}} = 1234.93$ К) и универсальная газовая постоянная $R = 8.31441$ Дж/(моль · К), взятые из работы [15]. Сравнено с данными работ [13, 14].

Из данных по растворимости серебра в цезии и рассчитанных по уравнению Шредера можно получить значения коэффициентов активности серебра как отношения значений растворимости в идеальных растворах к значениям растворимости в реальных растворах.

$$N_{\text{Agид.р-р}} / N_{\text{Ag}} = y_{\text{Ag}}. \quad (3)$$

Вид зависимостей идеальной и экспериментальной растворимости серебра в цезии и калии от температуры показан на рис. 2.

Видно, что в идеальном растворе серебра растворяется больше. Рассчитанные по уравнению (2) значения коэффициента активности серебра логарифмировали и получили зависимость логарифма коэффициента активности серебра от температуры. Они приведены на рис. 3. Из рис. 3 видно, что наиболее сильно отличаются от аппроксимирующей прямой значения коэффициента активности серебра при низких темпера-

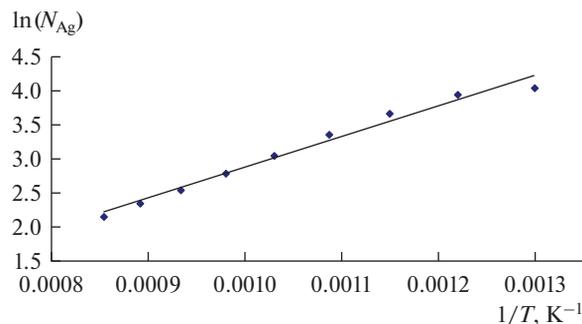


Рис. 3. Зависимость коэффициента активности растворенного в цезии серебра от температуры.

турах. Значения логарифма коэффициента активности серебра от температуры можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\ln(y_{\text{Ag}}) = 4589 \cdot 1/T - 1.7097, \quad R^2 = 0.9818. \quad (4)$$

Коэффициент активности серебра связан с парциальными избыточными термодинамическими функциями следующим образом:

$$\overline{\Delta G}_{\text{избAg}} = R \cdot T \cdot \ln y_{\text{Ag}} = \overline{\Delta H}_{\text{Ag}} - T \cdot \overline{\Delta S}_{\text{избAg}}, \quad (5)$$

$$\ln y_{\text{Ag}} = \overline{\Delta H}_{\text{Ag}} / (R \cdot T) - \overline{\Delta S}_{\text{избAg}} / R. \quad (6)$$

Используя уравнения (4) и (6) можно рассчитать $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}}$ и $\overline{\Delta S}_{\text{избAg}}$. Они соответственно равны: $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}} = 38154.8$ Дж/моль и $\overline{\Delta S}_{\text{избAg}} = 14.215$ Дж/(моль · К).

ВЫВОДЫ

Получены экспериментальные данные по растворимости серебра в цезии и показано, что они больше чем данные по растворимости серебра в калии. Их температурная зависимость аппроксимирована полиномом второй степени.

Используя эти данные и уравнение Шредера, были рассчитаны коэффициенты активности серебра в цезии.

Получено аппроксимирующее уравнение для температурной зависимости коэффициента активности серебра.

Из этого уравнения были рассчитаны: парциальная энтальпия смешения серебра в цезии и парциальная избыточная энтропия смешения серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ивенко В.М. Исследование взаимодействия серебра и меди с расплавами К–KCl и К–KI // Расплавы. 2008. № 6. С. 32–39.
2. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Лякишева Н.П. М.: Машиностроение. 1996. 1. № 37. С. 56–57.
3. Pelton A.D. The Ag–K (silver–potassium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 223.
4. Pelton A.D. The Ag–Cs (silver–cesium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 222.
5. Borgstedt H.U., Guminski C. Solubilities and solutions chemistry in liquid alkali metals // Monatshefte für Chemie. 2000. 131. P. 917–930.
6. Ивенко В.В., Шишкин В.Ю. Растворимость твердого серебра в жидком калии // Расплавы. 2020. № 2. С. 205–207.

7. Денисов В.М., Истомин С.А., Белоусова Н.В., Денисова Л.Т., Пастухов Э.А. Серебро и его сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2011.
8. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справ. изд. М.: Металлургия, 1986.
9. Никитин В.И. Физико-химические явления при воздействии жидких металлов на твердые. М.: Атомиздат: 1967.
10. Локшин Э.П., Воскобойников Н.Б. Рубидий и цезий. Апатиты, 1996.
11. Ивенко В.В., Шишкин В.Ю. Растворимость серебра в расплаве К–KCl // Расплавы. 2015. № 4. С. 54–56.
12. Козин Л.Ф. Амальгамная пирометаллургия. Алма-ата: Наука Казахской ССР, 1973.
13. Благородные металлы. Справ. изд. /под ред. Савицкого Е.М. М.: Металлургия, 1984.
14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH. 2002.
15. Barin I. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. 1995.

SOLUBILITY OF SILVER IN LIQUID CESIUM AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF THESE SOLUTIONS

V. M. Ivenko¹, V. Y. Shishkin¹

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

For a number of years, the Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences has been determining the solubility of silver depending on temperature both in individual potassium and cesium, and with additions to these alkali metals of their halides. At the beginning of the study, they were assumed to be corrosive due to the prevailing opinion in the literature about the low solubility of silver in potassium and even less in cesium. In this work, it is shown that the solubility of silver in cesium is greater than in potassium. Here are measurements of the solubility of silver in liquid cesium at temperatures from 500 to 900°C. The average value of solubility for each temperature varied from 0.94 to 11.1 mol % Ag, respectively. Experimental data on the solubility of silver in cesium are approximated by a polynomial of the second degree. $N_{\text{Ag}} = 6.066 \cdot 10^{-5}T_2 - 5.966 \cdot 10^{-2}T + 15.58$, where N_{Ag} is silver solubility in mol %, T is temperature in °C. In this article, using data on the solubility of silver in cesium and the ideal Schroeder solubility equation, the values of the activity coefficients of silver and the partial enthalpy of mixing of silver and its partial excess entropy in these solutions were obtained. They are respectively equal: $\overline{\Delta H}_{\text{Ag}} = 38154.8 \text{ J/mol}$ and $\overline{\Delta S}_{\text{exAg}} = 14.215 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$. The Schroeder equation was used under the assumption that the enthalpy of silver melting is independent of temperature. The values of the logarithm of the silver activity coefficient versus temperature are approximated by the equation: $\ln(\gamma_{\text{Ag}}) = 4589 \cdot 1/T - 1.7097$. Approximation error $R^2 = 0.9818$.

Keywords: melts, solubility, silver, cesium, activity coefficients, partial thermodynamic properties

REFERENCES

1. Ivenko V.M. Issledovaniye vzaimodeystviya serebra i medi s rasplavami K–KCl i K–KI [Investigation of the interaction of silver and copper with K–KCl and K–KI melts] // Rasplavy. 2008. № 6. P. 32–39. [In Russian].
2. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem [State diagrams of binary metallic systems] / Ed. Lyakisheva N.P. M.: Mashinostroyeniye.1996. I. № 37. P. 56–57. [In Russian].
3. Pelton A.D. The Ag–K (silver-potassium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 223.
4. Pelton A.D. The Ag–Cs (silver-cesium) system // Bulletin of alloy phase diagrams. 1986. 7. № 3. P. 222.
5. Borgstedt H.U., Guminski C. Solubilities and solutions chemistry in liquid alkali metals // Monatshefte für Chemie. 2000. 131. P. 917–930.

6. Ivenko V.V., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' tverdogo serebra v zhidkom kalii [Solubility of solid silver in liquid potassium] // Rasplavy. 2020. № 2. P. 205–207. [In Russian].
7. Denisov V.M., Istomin S.A., Belousova N.V., Denisova L.T., Pastukhov E.A. Serebro i yego splavy [Silver and its alloys]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2011. [In Russian].
8. Drits M.Ye., Zusman L.L. Splavy shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov [Alloys of alkali and alkaline earth metals]. Sprav. izd. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
9. Nikitin V.I. Fiziko-khimicheskiye yavleniya pri vozdeystvii zhidkikh metallov na tverdyye [Physico-chemical phenomena during the action of liquid metals on solid ones]. M.: Atomizdat. 1967. [In Russian].
10. Lokshin E.P., Voskoboynikov N.B. Rubidii i tseziy [Rubidium and cesium]. Apatity, 1996. [In Russian].
11. Ivenko V.V., Shishkin V.Yu. Rastvorimost' serebra v rasplave K–KCl [Silver solubility in K–KCl melt] // Rasplavy. 2015. № 4. P. 54–56. [In Russian].
12. Kozin L.F. Amal'gannaya pirometallurgiya [Amalgam pyrometallurgy]. Alma-ata: Nauka Kazhskoy SSR, 1973. [In Russian].
13. Blagorodnyye metally [Noble metals]. Ref. ed. / ed. Savitsky E.M. M.: Metallurgiya, 1984. [In Russian].
14. Binnewies M., Milke E. Thermochemical data of elements and compounds. Wiley-VCH. 2002.
15. Barin I. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim. 1995.

УДК 691.771

**ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СТРОНЦИЯ НА КИНЕТИКУ ОКИСЛЕНИЯ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ЛИТЕЙНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ АЛ2, АЛ4 И АЛ9**© 2023 г. Н. С. Олимов^а, И. Н. Ганиев^{б, *}, М. Ч. Ширинов^а^аТаджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Душанбе, Таджикистан^бИнститут химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана,
Душанбе, Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 28.12.2022 г.

После доработки 30.01.2023 г.

Принята к публикации 09.02.2023 г.

При плавке литейных алюминиевых сплавов наблюдаются их угар или точнее, окисление газовой фазой печи. Для выбора оптимального режима плавки сплавов необходимо знание физико-химических закономерностей данного процесса, которые мало изучены. Для изучения кинетики окисления металлических расплавов используется метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов. Механизм взаимодействия жидких металлов с кислородом близок по природе к высокотемпературной газовой коррозии твердых металлов. В обоих случаях имеет место адсорбция газовых молекул на поверхности металла, зарождение, а затем рост пленки оксида. В работе методом термогравиметрии исследована кинетика окисления модифицированных стронцием расплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 кислородом воздуха. Показано, что добавки стронция до 0.1 мас. % повышают окисляемость расплавов. Рост температуры способствует увеличению скорости окисления указанных расплавов. Процесс окисления исследуемых расплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг/м² · с. Кажущаяся энергия активации окисления в зависимости от количества модификаторов в сплавах составляет: для сплава АЛ2 – 56.52–43.75 кДж/моль, сплава-АЛ4 59.74–37.09 кДж/моль, сплава-АЛ9 61.40–39.90 кДж/моль. Установлен механизм влияния стронция на кинетику окисления расплавов АЛ-2, АЛ-4 и АЛ-9. Доминирующую роль в формировании защитной оксидной пленки играет оксид алюминия Al₂O₃.

Ключевые слова: термогравиметрия, алюминиевые сплавы АЛ2, АЛ4 и АЛ9, кинетика окисления, кажущаяся энергия активации, кинетические и энергетические параметры, параболический закон

DOI: 10.31857/S0235010623030064, EDN: PSHMPN

ВВЕДЕНИЕ

Для улучшения структуры, а следовательно повышения показателей прочности и пластичности литейных алюминиевых сплавов применяют известные методы модифицирования фтористыми и хлористыми солями щелочных металлов. Наиболее признанным модификатором в настоящее время считают натрий металлический и его соединения, дающие стабильный эффект измельчения эвтектического кремния в силуминах. В литейных цехах широко используют так называемые универсальные флюсы, которые обеспечивают одновременно и рафинирование (очистку от газов и примесей), и самомодифицированные структуры. На машиностроительных предприятиях

расплав силумина АЛ4 обрабатывают жидким флюсом состава 40% KCl, 35% NaCl, 15% Na₃AlF и 10% NaF в количестве 1.0–1.5% от массы плавки [1].

Однако, модифицированию натрием и его солями присущи известные недостатки: а) опасность получения неполностью модифицированной или перемодифицированной структуры; б) снижение текучести расплава; в) повышение склонности к газопоглощению; г) ограниченное время выдержки расплава после ввода модификатора, что связано с большим испарением и окислением натрия [2]. Обычно уже через 30–40 мин выдержки модифицирующий эффект исчезает. Последнее обстоятельство особенно неблагоприятно для серийного и массового производства литья из раздаточных печей, в которых обработанный натрийсодержащими флюсами расплав обеспечивает полностью модифицированную структуру лишь в начальный период разлива. По мере расходования металла положительное действие натрия постепенно ослабевает и для последних порций расплава теряется вовсе [3–5].

В связи с этим выполнен ряд работ по вынесению возможности замены натрия и его солей другими модификаторами. Среди многих изученных элементов, добавленных в расплав силуминов, наиболее обнадеживающим оказался стронций [6]. Он подобно натрию обеспечивает хорошее измельчение алюминиево-кремниевой эвтектики, но главное эффект модифицирования сохраняется при длительном выстаивании расплава (до 6 ч) и многократном (3–4 раза) переплаве модифицированного сплава [6–8].

Тем не менее, широкое применение стронция как модификатора алюминиево-кремниевых сплавов задерживается по ряду причин. Введение стронция в металлическом виде затруднено из-за его самовозгорания, токсичности паров, необходимости повышения температуры расплава, небольшая добыча из природных ресурсов также ограничивают применение этого металла [6].

В настоящее время разработан ряд методов получения стронций-содержащих составов в виде лигатур, солей, оксидов и т.д. [6].

Стронцийсодержащие лигатуры АС_T10, АС_T35 и АС_T45K15 рекомендуются для предприятий автотракторной, машино- и станко-, приборостроительной и других отраслей промышленности, производящих серийное и массовое литье из алюминиевых сплавов.

Цель настоящей работы состоит в исследовании влияния модифицирующей добавки стронция на кинетику окисления промышленных сплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9, в жидком состоянии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сплавов для исследования массой 30 г получали в вакуумной печи СНВЛ-1.31/16-М2 в корундовых тиглях под атмосферой гелия. Взвешивание шихты производилось на аналитических весах АРВ-200 с точностью $0.1 \cdot 10^{-6}$ кг. Шихтовка сплавов проводилось с учетом угара металлов. В дальнейшем исследовались сплавы, масса которых отличалась от массы шихты не более чем на 1–2 отн. %.

Для изучения кинетики окисления жидких сплавов нами была собрана установка, принцип работы которой описан в работах [9–13]. Схема установки показан на рис 1. Установка состоит из печи Таммана 1 с чехлом из оксида алюминия 2 для создания контролируемой атмосферы. Верхний конец чехла закрывается охлаждающими крышками 7 с подачей воды 9, имеющими отверстие для газопроводящей трубки 3, термопары 5, тигля 4 с расплавом для исследования, подвешиваемого на платиновой нити 6 к пружине из молибденовой проволоки 12. Предварительно откалиброванную пружину помещали в баллон из молибденового стекла 11 с притертой крышкой 14. Во избежание вибрации и сотрясения чехол с пружиной укрепляется на независимой

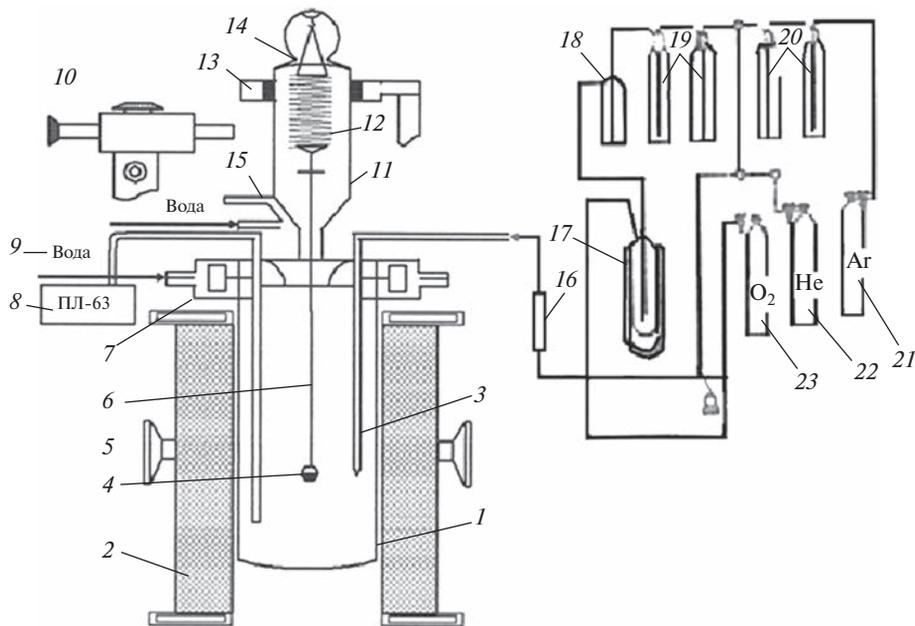


Рис. 1. Схема установки для изучения окисления металлов: 1 – печь Таммана, 2 – чехол из алюминия, 3 – газопроводящая трубка, 4 – тигель, 5 – термопара, 6 – платиновая нить, 7 – водоохлаждаемые крышки, 8 – потенциометр, 9 – вода, 10 – катетометр, 11 – чехол из молибденового стекла, 12 – пружина из молибденовой проволоки, 13 – подставка, 14 – крышка, 15 – холодильник, 16 – реометр, 17 – низкотемпературная ловушка, 18 – склянки Тищенко, 19–20 – сосуды Дрекселя, 21–23 – газовые баллоны.

от печи подставке 13. Для защиты весов от теплового излучения печи использовали трон и холодильник 15, который помещался на нижнем конце стеклянного баллона.

Изменение массы фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из окиси алюминия диаметром 18–20 мм высотой 25–26 мм. Тигли перед опытом подвергались прокаливанию при температуре 1273–1473 К в окислительной среде в течение 1.5 ч до постоянного веса.

Тигель с исследуемым металлом помещался в изотермической зоне печи. Разогрев и расплавление металла выполняли в атмосфере чистого аргона. Увеличение температуры производили со скоростью 2–3°C/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точку отсчета и в течение нагрева контролировали изменение массы. При достижении заданного режима записывали новую точку отсчета. Исследование проводили в атмосфере воздуха.

Для очистки инертных газов 21–23 от паров воды применялась установка, состоящая из сосуда Дрекселя с концентрированной серной кислотой 19 и склянки Тищенко с гранулированным гидроксидом калия 18. Кроме того, на выходе ставили низкотемпературную ловушку 17. Расход газа регулировали по показаниям реометра 16. Температуру измеряли платино–платинородиевой термопарой 5, горячий спай, который находился на уровне поверхности расплава. Термопару помещали в чехол из окиси алюминия. Для стабильности показаний температуры холодный спай термостатировали при 0°C с помощью нуля-термостата марки “Ноль-В”. Для очистки аргона от кислорода использовали раствор серноокислого вещества с цинковой амальгамой 20 [10, 11].

После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность. Затем образовавшуюся оксидную пленку снимали с поверхности образца и изучали ее структуру.

Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления K :

$$K = \frac{g}{S \cdot t}, \quad (1)$$

где g – масса образца, S – поверхность, t – время, мин.

Относительная ошибка в оценке складывается из суммы относительных ошибок:

$$\Delta K/K = \Delta g/g + (\Delta S/S)^2 + \Delta t/t. \quad (2)$$

Точность измерения температуры принимали равной ± 2 К. Ошибка в измерениях составила при этом:

$$\Delta T/T = 2 \cdot 100/900 = 0.22\%. \quad (3)$$

Вычисленная относительная ошибка эксперимента по уравнению (2) составляет:

$$\Delta K/K = (2.71)^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\% [10, 11]. \quad (4)$$

Нагрузку печи регулировали теристорами, что позволило поддержать заданную температуру с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63 8. После окончания опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и определяли реакционную поверхность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Кремний в сплавах АЛ2, АЛ4, АЛ9 и др. образует эвтектику при содержании 11.7% Si. Сплавы АЛ4 и АЛ9 близки к эвтектическим и поэтому характеризуются высокими литейными свойствами. Однако, двойные сплавы алюминия с кремнием не обеспечивают достаточно высокой прочности изделий, так как кремней не образует с алюминием упрочняющих соединений. Поэтому в сплавы на основе системы Al–Si вводят растворимые элементы, например, магний, который образует с кремнием соединение Mg_2Si [1, 4].

В процессе термической обработки магний и кремний образуют твердый раствор и свойства таких сплавов могут быть значительно повышены. Сплавы на основе алюминий – кремний позволяют получить отливки, работающие под давлением. В зависимости от прочности и чистоты сплава, условий кристаллизации, толщины стенок и других параметров отливки могут выдерживать гидростатическое давление до 30–45 МПа и больше [1, 4].

Сплав АЛ2 имеет отличные литейные свойства. Как и все сплавы системы, сплав АЛ2 склонен к газовой пористости. Механические свойства средние. Коррозионная стойкость во влажной атмосфере удовлетворительная. Сплав плохо поддается анодированию, поэтому его следует защищать грунтом АЛГ1 с последующей горячей сушкой [14].

Кинетику окисления расплава АЛ2 исследовали при температурах 973 К, 1023 К и 1073 К. Характер кинетических кривых (рис. 2а) свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, который лимитируется диффузионными процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $3.0 \cdot 10^{-4}$ кг/м² · с при температуре 973 К до $5.20 \cdot 10^{-4}$ кг/м² · с при температуре 1023 К. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении равняется 32 мг/см², минимальная – 20 мг/см². Кажущаяся энергия активации окисления составляет 56.52 кДж/моль (табл. 1).

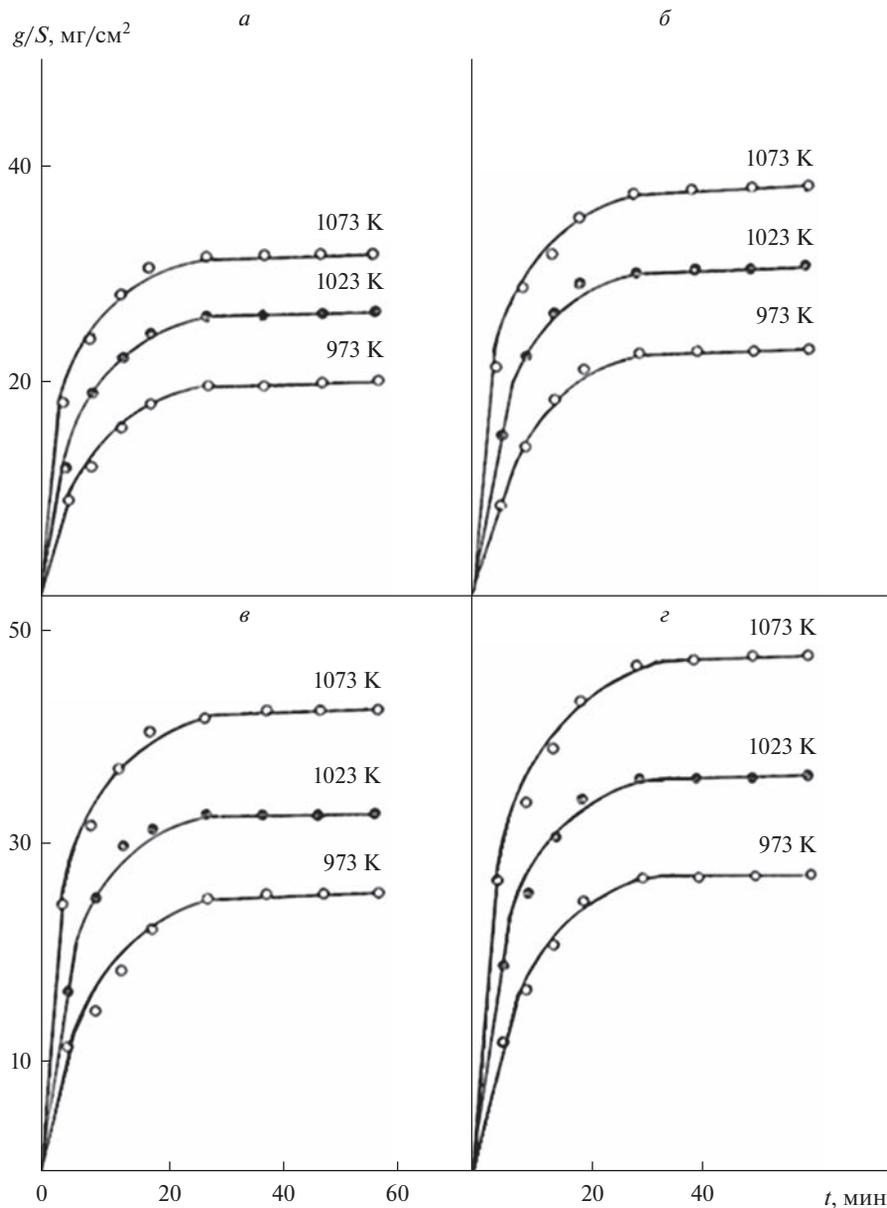


Рис. 2. Кинетические кривые окисления расплава АЛ2 (*а*), модифицированного стронцием, мас. %: 0.01 (*б*); 0.03 (*в*); 0.05 (*г*).

Модифицирование расплава АЛ2 0.01 мас. % стронцием способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления от $3.0 \cdot 10^{-4}$ до $5.50 \cdot 10^{-4}$ кг/м² · с и соответственно, уменьшению энергии активации окисления до 53.04 кДж/моль. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону (рис. 2б). С увеличением температуры скорость окисления увеличивается. Формирование защитной оксидной

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплава АЛ2, модифицированного стронцием

Содержание стронция в сплаве, мас. %	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	973	3.00	56.52
	1023	3.80	
	1073	5.20	
0.01	973	3.00	53.04
	1023	4.10	
	1073	5.50	
0.03	973	3.70	50.57
	1023	5.00	
	1073	7.50	
0.05	973	3.80	49.40
	1023	5.20	
	1073	8.00	
0.1	973	5.40	43.75
	1023	8.30	
	1073	8.80	

пленки завершается к 25-й минуте. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении равняется 37 мг/см^2 .

На рис. 2*в* приведены кинетические кривые окисления расплава АЛ2, легированного 0.03 мас. % стронцием при температурах 973, 1023 и 1073 К. Окисление данного сплава отличается от предыдущего более высокими скоростями окисления в течение первых 10-ти минут, и по мере образования защитной пленки над жидким сплавом процесс окисления прекращается. Таким образом, процесс протекает с диффузионными затруднениями. Значения истинной скорости окисления изменяется от $3.70 \cdot 10^{-4}$ до $7.50 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Энергия активации окисления достигает 50.57 кДж/моль .

Кинетика окисления расплава АЛ2, модифицированного 0.05 мас. % стронцием, исследовалась при температурах 973, 1023, 1073 К (рис. 2*г*). Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 25-й минуте. При температуре 1073 К максимальный привес составляет 48 мг/см^2 , а его минимальное значение -28 мг/см^2 , что соответствует температуре 973 К. Значение истинной скорости окисления изменяется от $3.80 \cdot 10^{-4}$ до $8.0 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Кажущаяся энергия активации равняется 49.40 кДж/моль .

Окисление расплава АЛ2, модифицированного 0.1 мас. % стронцием при температурах 973, 1023 и 1073 К, отличается от предыдущего расплава более интенсивной первоначальной скоростью окисления в течение 10–15 мин. По мере образования защитной оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной оксидной поверхности заканчивается к 30-ой минуте. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении расплава равняется 52 мг/см^2 , при температуре 1073 К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет величину 43.75 кДж/моль (табл. 1).

Сплав АЛ4 характеризуется хорошими литейными, а также сравнительно высокими механическими свойствами. Коррозионная стойкость во влажной атмосфере удовле-

Таблица 2. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления расплава АЛ4, модифицированного стронцием

Содержание стронция в расплаве, мас. %	Температура, окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	973	3.80	59.74
	1023	4.40	
	1073	7.20	
0.01	973	4.70	57.06
	1023	5.10	
	1073	8.30	
0.03	973	5.00	42.91
	1023	5.50	
	1073	8.60	
0.05	973	5.80	38.89
	1023	6.50	
	1073	11.00	
0.1	973	6.60	37.09
	1023	7.21	
	1073	11.60	

творительна. Детали из сплава АЛ4 следует защищать грунтом АЛГ1 с последующей горячей сушкой. Этот сплав плохо поддается анодированию. Недостатком сплава АЛ4 является повышенная склонность к газовой пористости [14].

Окисление расплава АЛ4 исследовали при температурах 973, 1023 и 1073 К. Характер кинетических кривых (рис. 3а) свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Отличительный характер процесса окисления расплава АЛ4 от АЛ2 в том, что расплав АЛ4 более активно окисляется по сравнению с расплавом АЛ2. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $3.80 \cdot 10^{-4}$ при температуре 973 К до $7.20 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$ при температуре 1073 К. Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении составляет 59.74 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления расплава АЛ4, модифицированного 0.01 мас. % стронцием, исследовались при температурах 973, 1023 и 1073 К (рис. 3б). Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Скорость окисления изменяется от $4.70 \cdot 10^{-4}$ до $8.30 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$ (табл. 2). Формирование оксидной пленки заканчивается к 30-ти минутам взаимодействия с кислородом воздуха. При увеличении продолжительности окисления до 60 мин увеличение привеса $\Delta g/S$ не наблюдается. Максимальный привес данного расплава составляет 40 мг/см^2 . Энергия активации окисления исследуемого расплава равняется 57.06 кДж/моль (табл. 2).

Характер кривых окисления (рис. 2б) показывает, что процесс окисления расплава с 0.03 мас. % стронцием протекает по параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяется от $5.00 \cdot 10^{-4}$ до $8.60 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 42.91 кДж/моль (табл. 2).

На рис. 3г приведены кинетические кривые окисления расплава АЛ4, модифицированного 0.05 мас. % стронцием. Исследование проводили при температурах 973, 1023

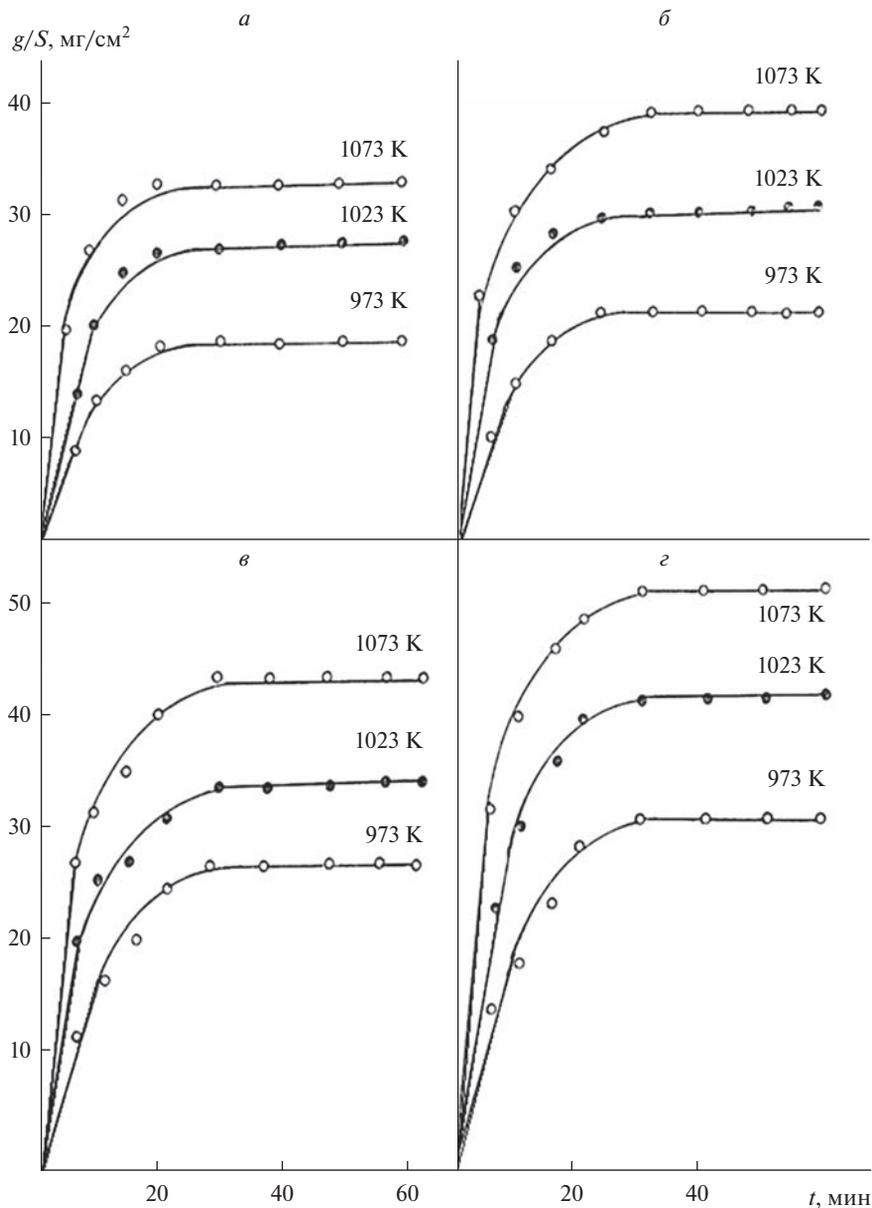


Рис. 3. Кинетические кривые окисления расплава АЛ4 (а) модифицированного стронцием, мас. %: 0.01 (б); 0.03 (в); 0.05 (г).

и 1073 К. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца $\Delta g/S$ в зависимости от времени. При температуре 1073 К максимальная величина привеса $\Delta g/S$ равна $52 \text{ mg}/\text{cm}^2$, минимальный привес $32 \text{ mg}/\text{cm}^2$, соответствует температуре 973 К. Кажущаяся энергия активации окисления составляет $38.89 \text{ kJ}/\text{mole}$ (табл. 2).

Таблица 3. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидкого расплава АЛ9, легированного стронцием

Содержание стронция в расплаве, мас. %	Температура, окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления, $K \cdot 10^4$, $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0.0	973	3.50	61.40
	1023	5.30	
	1073	6.00	
0.01	973	3.70	52.33
	1023	6.00	
	1073	7.10	
0.03	973	4.00	49.11
	1023	6.30	
	1073	8.00	
0.05	973	4.50	42.53
	1023	6.50	
	1073	8.30	
0.1	973	5.70	39.90
	1023	6.80	
	1073	10.80	

Исследованию подвергался также и расплав АЛ4, модифицированный 0.1 мас. % стронцием. Окисление проводилось при температурах 973, 1023 и 1073 К. Процесс характеризуется высокими скоростями окисления. В начале окисления (10–15 мин) процесс протекает по линейному закону. Далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной поверхности заканчивается к 35 мин. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от $6.60 \cdot 10^{-4}$ до $11.60 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Кажущаяся энергия активации окисления составляет 37.09 кДж/моль (табл. 2).

Сплав АЛ9 имеет хорошие литейные свойства. Механические свойства средние. Сплав склонен к естественному старению, поэтому через один–два месяца механические свойства закаленного сплава приближаются к свойствам искусственно состаренного сплава. Коррозионная стойкость удовлетворительная. Для защиты применяется грунт АЛГ1 с последующей горячей сушкой. Используется для литья деталей средней загруженности, но сложной формы [14].

Окисление расплава АЛ9 исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073 К. Привес массы расплава протекает по параболическому закону окисления, о чем свидетельствуют кинетические кривые окисления, приведенные на рис. 4а. С повышением температуры наблюдается рост удельной массы образца $\Delta g/S$ в зависимости от времени. Скорость окисления расплава АЛ9 при температурах 973 и 1023 К составляет от $3.50 \cdot 10^{-4}$ до $6.00 \cdot 10^{-2}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 61.40 кДж/моль (табл. 3).

Расплав АЛ9, модифицированный 0.01 мас. % стронцием исследовали при температурах 973, 1023 и 1073 К. Стронций способствует некоторому увеличению истинной скорости окисления (до $7 \cdot 10^{-4}$ $\text{кг/м}^2 \cdot \text{с}$ при 1073 К), и соответственно, уменьшению энергии активации окисления до 52.33 кДж/моль. Окисление данного расплава подчиняется параболическому закону (рис. 4б). С увеличением температуры от 973 до

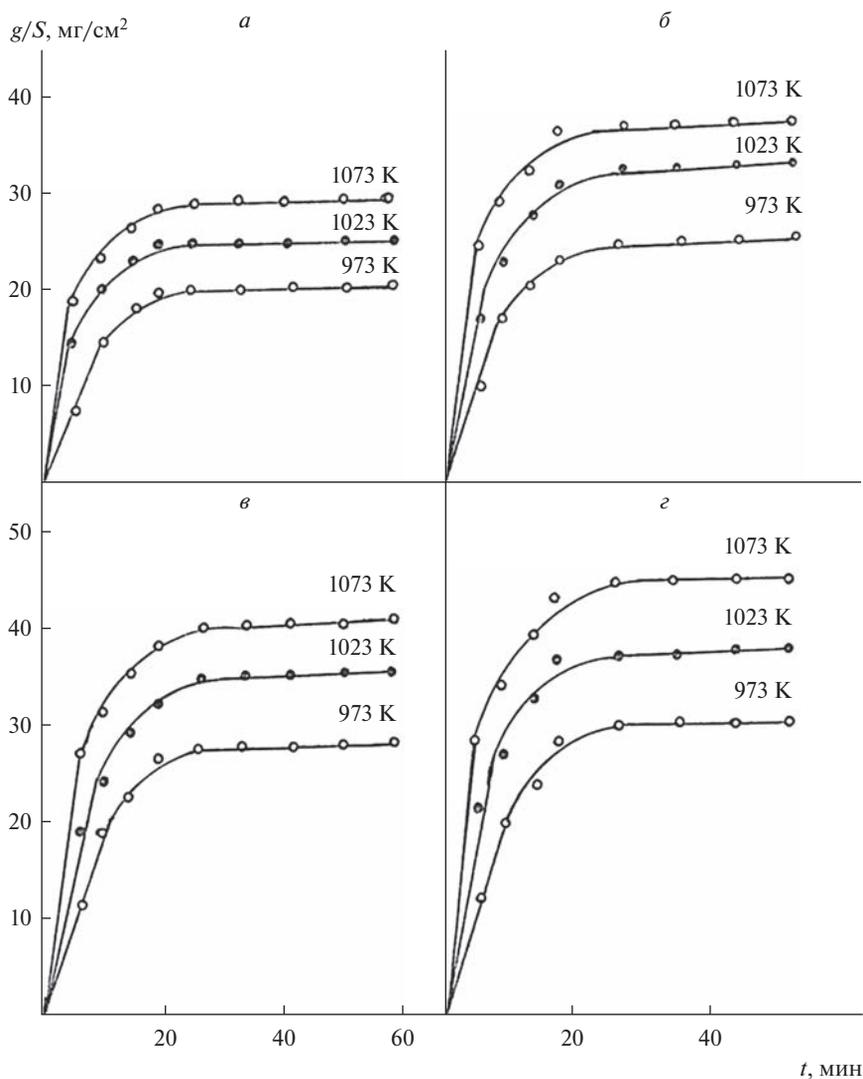


Рис. 4. Кинетические кривые окисления алюминиевого расплава АЛ9 (а), модифицированного стронцием, мас. %: 0.01 (б); 0.03 (в); 0.05 (г).

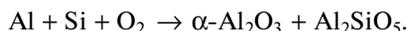
1073 К скорость окисления увеличивается. Если при 973 К процесс формирования защитного оксидного слоя на расплаве завершается при 35-й минуте, то при температуре 1073 К этот процесс значительно ускоряется и завершается в течение 15–20 мин (рис. 4б).

Окисление расплава АЛ9, модифицированного 0.03 мас. % стронцием, исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073 К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами (рис. 4в). Скорость окисления данного расплава изменяется от $4.00 \cdot 10^{-4}$ до $8.00 \cdot 10^{-4}$ кг/м² · с (табл. 3). Кажущаяся энергия активация окисления расплава данного состава составляет 49.11 кДж/моль.

На рис. 4г приведены кинетические кривые окисления расплава АЛ9, модифицированного 0.05 мас. % стронцием. Начальный этап окисления, особенно при низких температурах очень высок. Процесс формирования оксидных пленок над расплавом начинается с 15–20-ти минут и заканчивается к 30–35-ти минутам. При более высоких температурах формирование оксидных пленок над расплавом идет быстрее и с минимальным количеством кислородных вакансий. Максимальный привес g/S при окислении равняется 45 мг/см^2 , минимальный 30 мг/см^2 . Кажущаяся энергия активации окисления данного расплава составляет 42.53 кДж/моль (табл. 3).

Окисление расплава АЛ9, модифицированного 0.1 мас. % стронцием исследовалось при температурах 973, 1023 и 1073 К. Характер кинетических кривых свидетельствует о параболическом законе взаимодействия расплава с газовой фазой, лимитирующего диффузионными процессами. Скорость окисления в зависимости от температуры изменяется от $5.70 \cdot 10^{-4}$ до $10.80 \cdot 10^{-4} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$. Кажущаяся энергия активации составляет 39.90 кДж/моль (табл. 3).

Окисление расплавов АЛ2, АЛ4 и АЛ9 протекает по схеме:



Методом РФА показано, что продуктами окисления указанных сплавов являются $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Al_2SiO_5 .

ВЫВОДЫ

Проведённые исследования свидетельствуют, что добавки стронция, как модификатора литейных алюминиевых сплавов, в некоторой степени увеличивают окисляемость их расплавов. Это объясняется ухудшением структуры защитного оксидного слоя, формирующегося над поверхностью расплава при окислении в результате модифицирования стронцием. В свою очередь, ухудшение структуры защитного оксидного слоя и увеличение его дефектности способствует доступу водорода в глубь расплава и увеличению пористости отливок при литье, что зачастую наблюдается у модифицированных стронцием расплавов [6].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Строганов Г.Б., Ротенберг В.А., Гершман Г.Б. Сплавы алюминия с кремнием. М.: Металлургия, 1977.
2. Ершов Г.С., Черняков В.А. Строение и свойства жидких и твердых металлов. М. Металлургия, 1978.
3. Луц А.Р., А.А. Суслина. Алюминий и его сплавы. Самара: Изд. Самарский Государственный технический университет, 2013.
4. Золотаревский В.С., Белов Н.А. Металловедение литейных алюминиевых сплавов. М.: Изд-во МИСиС, 2005.
5. Белецкий В.И., Киров Г.А. Алюминиевые сплавы (состав, свойства, технология, применения): справочник / Под ред. И.Н. Фридляндера. Киев: КОМИНТЕХ, 2005.
6. Ганиев И.Н., Вахобов А.В., Джураев Г.Д., Каляева В.Г. Модифицирование Al–Si-сплавов стронцием // Литейное производство. 1975. № 1. С. 33–34.
7. Куценок Н.Л., Андрушевич А.А., Ганнев И.Н., Янчук В.Н. Технологические особенности модифицирования силуминов алюминий-стронциевыми лигатурами // Технология автомобилестроения. 1983. № 8. С. 7–10.
8. Залинова И.М., Гудченко А.П., Алеев Р.Н., Панов Л.Б. Влияние стронция и натрия на поверхностное натяжение силуминов // Литейное производство. 1975. № 2. С. 23–24.
9. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Ширинов М.Ч. Окисления сплавов системы Al–Ge в жидком состоянии // Расплавы. 2015. № 4. С. 19–26.
10. Лепинских Б.М., Киташев А.С., Белоусов А.А. Окисление жидких металлов и сплавов. М.: Наука, 1973.
11. Лепинских Б.М., Киселёв В.М. Об окислении жидких металлов кислородом из газовой фазы // Изв. Ан СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51–54.

12. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6% Li, модифицированного церием // *Металлы*. 2018. № 3. С. 33–38.
13. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // *Металлы*. 2018. № 3. С. 39–47.
14. Альтман М.Б., Стромская Н.П. Повышение свойств стандартных литейных алюминиевых сплавов. М.: *Металлургия*. 1984.

INFLUENCE OF STRONTIUM ADDITION ON OXIDATION KINETICS OF INDUSTRIAL CAST ALUMINUM ALLOYS AL2, AL4 AND AL9

N. S. Olimov¹, I. N. Ganiev², M. Ch. Shirinov¹

¹*Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, Dushanbe, Tajikistan*

²*Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan*

When melting cast aluminum alloys, their waste is observed, or more precisely, oxidation by the gas phase of the furnace. To select the optimal regime for melting alloys, it is necessary to know the physicochemical laws of this process, which are little studied. To study the kinetics of oxidation of metal melts, the method of continuous sample weighing is used, which is usually used in the study of high-temperature corrosion of solid metals. The mechanism of interaction of liquid metals with oxygen is similar in nature to high-temperature gas corrosion of solid metals. In both cases, adsorption of gas molecules on the metal surface, nucleation, and then growth of an oxide film take place. The kinetics of oxidation of strontium-modified AL2, AL4, and AL9 melts with atmospheric oxygen was studied by thermogravimetry. It is shown that the addition of strontium up to 0.1 wt % increases the oxidizability of melts. An increase in temperature promotes an increase in the rate of oxidation of these melts. The process of oxidation of the investigated melts obeys the parabolic law. The true rate of oxidation is on the order of 10^{-4} kg/m² · s. The apparent activation energy of oxidation, depending on the amount of modifiers in the alloys, is: for AL2 alloy – 56.52–43.75, for AL4 alloy 59.74–37.09, for AL9 alloy 61.40–39.90 kJ/mol. The mechanism of influence of strontium on the kinetics of oxidation of melts AL-2, AL4 and AL9 has been established. Aluminum oxide Al₂O₃ plays a dominant role in the formation of a protective oxide film.

Keywords: thermogravimetry, aluminum alloys AL2, AL4 and AL9, oxidation kinetics, apparent activation energy, kinetic and energy parameters, parabolic law

REFERENCES

1. Stroganov G.B., Rotenberg V.A., Gershman G.B. *Splavy alyuminiya s kremniyem* [Alloys of aluminum with silicon]. M.: *Metallurgiya*, 1977. [In Russian].
2. Yershov G.S., Chernyakov V.A. *Stroyeniye i svoystva zhidkikh i tvordykh metallov* [Structure and properties of liquid and solid metals]. M. *Metallurgiya*, 1978. [In Russian].
3. Luts A.R., Suslina A.A. *Alyuminiy i yego splavy* [Aluminum and its alloys]. Samara: *Izd. Samarskiy Gosudarstvennyy tekhnicheskiy universitet*. 2013. [In Russian].
4. Zolotarevskiy V.S., Belov N.A. *Metallovedeniye liteynykh alyuminiyevykh splavov* [Metal science of cast aluminum alloys]. M.: *Izd-vo MISiS*. 2005. [In Russian].
5. Beletskiy V.I., Kirov G.A. *Alyuminiyevyye splavy (sostav, svoystva, tekhnologiya, primeneniya)* [Aluminum alloys (composition, properties, technology, applications)]: *spravochnik pod obshchey redaktsiyey akademika I.N. Fridlyandera*. Kiyev: *KOMINTEKH*. 2005. [In Russian].
6. Ganiev I.N., Vakhobov A.V., Dzhurayev G.D., Kalyayeva V.G. *Modifitsirovaniye Al–Si-splavov strontsiyem* [Modification of Al–Si alloys with strontium] // *Liteynoye proizvodstvo*. 1975. № 1. P. 33–34. [In Russian].
7. Kutsenok N.L., Andrushevich A.A., Ganiev I.N., Yanchuk V.N. *Tekhnologicheskiye osobennosti modifitsirovaniya siluminov alyuminiy-strontsiyevymi ligaturami* [Technological features of modifying silumins with aluminum-strontium ligatures] // *Tekhnologiya avtomobilestroyeniya*. 1983. № 8. P. 7–10. [In Russian].
8. Zalinova I.M., Gudchenko A.P., Aleyev R.N., Panov L.B. *Vliyaniye strontsiya i natriya na pov-erkhnostnoye natyazheniye siluminov* [Influence of strontium and sodium on the surface tension of silumins] // *Liteynoye proizvodstvo*. 1975. № 2. P. 23–24. [In Russian].

9. Olimov N.S., Ganiev I.N., Shirinov M.Ch., Okisleniya splavov sistemy Al–Ge v zhidkom sostoyanii [Oxidation of alloys of the Al–Ge system in a liquid state] // Rasplavy. 2015. № 4. P. 19–26. [In Russian].
10. Lepinskikh B.M., Kitashev A.S., Belousov A.A. Okisleniye zhidkikh metallov i splavov [Oxidation of liquid metals and alloys]. M.: Nauka, 1973. [In Russian].
11. Lepinskikh B.M., Kiselov V.M. Ob okislenii zhidkikh metallov kislorodom iz gazovoy fazy [On the oxidation of liquid metals by oxygen from the gas phase]. // Izv. An SSSR. Metally. 1974. № 5. P. 51–54. [In Russian].
12. Nazarov Sh.A., Ganiev I.N., Eshov B.B., Ganieva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6 % Li, modifitsirovannogo tseriyem [Oxidation kinetics of Al + 6% Li alloy modified with cerium] // Metally. 2018. № 3. P. 33–38. [In Russian].
13. Ganiev I.N., Ganieva N.I., Eshova D.B. Osobennosti okisleniya alyuminiyevykh rasplavov s redkozemel'nyimi metallami [Features of the oxidation of aluminum melts with rare earth metals] // Metally. 2018. № 3. P. 39–47. [In Russian].
14. Al'tman M.B., Stromskaya N.P. Povysheniye svoystv standartnykh liteynykh alyuminiyevykh splavov [Improving the properties of standard cast aluminum alloys]. M.: Metallurgiya. 1984. [In Russian].

УДК 546.791.4:536.2.081.7

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ СИСТЕМЫ $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$ ($M = \text{Li, Na, K, Cs}$)

© 2023 г. К. О. Боброва^а, *, В. Н. Докутович^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ksuymbobrova@gmail.com

Поступила в редакцию 25.01.2023 г.

После доработки 01.02.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

В работе представлены экспериментальные данные по теплопроводности расплавленных солевых смесей $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$, где $M = \text{Li, Na, K, Cs}$. Концентрация трихлорида церия варьируется от 0.25 к 0.75 мольных процентов с шагом 0.25. Исходные соли хлоридов щелочных металлов были аттестованы методом ДСК. Полученные значения температур плавления хорошо согласуются с литературными данными. Безводный трихлорид церия был получен из оксида церия(IV) в 2 этапа: получение кристаллогидрата церия и удаление кристаллизационной воды. Измерения проведены стационарным методом коаксиальных цилиндров в никелевом приборе в интервале температур, индивидуально подобранных для каждого состава. Относительная погрешность измерения не превышает 5%. В работе были оценены конвективный и радиационный вклады в теплоперенос. Значение произведения Прандтля и Грасгофа меньше 1000, что подтверждает отсутствие конвекции. Рассчитанный радиационный вклад в перенос тепла не превышает 2.4%. Теплопроводность всех исследованных расплавов растет с увеличением температуры. Были получены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов. Теплопроводность уменьшается при переходе от Li к Cs, что обусловлено ростом радиуса катиона щелочного металла и, как следствие, ростом межионного расстояния.

Ключевые слова: теплопроводность, трихлорид церия, хлорид щелочного металла, расплавленная соль, метод коаксиальных цилиндров, перенос тепла

DOI: 10.31857/S0235010623030027, EDN: PRRQTA

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) является одной из важнейших проблем атомной энергетики, актуальной для многих стран, в том числе и для России. На данный момент оксидное отработавшее ядерное топливо перерабатывают по гидрометаллургической схеме, имеющей название PUREX-процесс. Однако используемая в настоящее время гидрометаллургия имеет ряд существенных недостатков: длительная выдержка ОЯТ до процесса переработки, большое количество воды, загрязненной радионуклидами, а также риск распространения радиоактивных материалов [1]. В свою очередь перспективным способом возможного обращения с отходами ядерных реакторов является пирохимическая технология. Поскольку основной процесс состоит в электрохимическом растворении ОЯТ в расплавленных солях, пирохимическая технология обладает рядом преимуществ в сравнении с гидрометаллургией: сокращение времени охлаждения ОЯТ, минимальный риск распространения радиоактивных материалов, высокая радиационная стойкость расплавов солей [2–6]. Основной целью пирохимического способа является извлечение и переработка урана и актиноидов из ОЯТ. Поскольку уран – основной элемент ядерного топливного цикла, то для того,

чтобы максимизировать скорость обработки на стадии электрорафинирования, необходимо проанализировать и предсказать кинетическое поведение урана в расплавленной соли [7].

Поскольку работа с радиоактивными элементами имеет очень серьезные требования по безопасности и требует специального разрешения, использование другого, менее токсичного нерадиоактивного элемента с аналогичными свойствами позволяет изучать электрохимические свойства расплавленных солевых смесей, имитирующие расплавы, содержащие уран. Одним из распространенных элементов, который используют в качестве имитатора урана, является церий. Он имеет такой же ионный радиус, его восстановительный потенциал ближе к урану, чем у других лантанидов [8]. Расплавы хлоридных смесей щелочных металлов и церия также применяют для получения электролизом металлического церия [9, 10]. Следует отметить, что в литературе большой объем исследований посвящен электрохимическим свойствам хлоридов редкоземельных элементов (РЗЭ) [11–15], в том числе электропроводности [16]. Рассмотрены также термодинамические свойства бинарных систем $\text{LnX}_3\text{—MX}$, где $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Gd}$; $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{Cs}$, $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ и Br [17–21]. Однако крайне скудны или совсем отсутствуют данные о теплопроводности трихлорида церия в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Теплопроводность является важным теплофизическим свойством, однако экспериментальное изучение зависимости теплопроводности расплавленных солевых смесей от их состава и температуры до сих пор является очень трудоемким процессом. На основе данных по теплопереносу можно углубить понимание процессов теплообмена. Кроме того, такие данные можно использовать для инженерных расчетов.

Целью работы является получение надежных экспериментальных данных по теплопроводности расплавов $\text{CeCl}_3 + \text{MCl}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. Концентрация трихлорида церия варьируется от 0.25 к 0.75 мольных процентов с шагом 0.25 в интервале температур.

РЕАКТИВЫ И ИХ ПОДГОТОВКА

- Хлорид лития LiCl безводный фабричного производства марки “х. ч.” (чистота 99.8%).

- Хлориды натрия, калия и цезия (NaCl , KCl , CsCl) марки “ос. ч.” предварительно сушили для удаления воды, а затем подвергали трехкратной зонной перекристаллизации для удаления остаточного количества примесей.

Все хлориды щелочных металлов были аттестованы методом ДСК. На рис. 1, 2 в качестве примера представлены кривые ДСК хлоридов лития и цезия. Полученные температуры плавления были сопоставлены с литературными данными [22] в табл. 1.

- Хлорид церия (CeCl_3) был получен из своего диоксида CeO_2 (чистота 99.99%). Синтез был проведен в два этапа. На первом этапе исходный оксид церия(IV) загружали в кварцевую лодочку и помещали в горизонтальную печь сопротивления. Хлорирование проводили в токе аргона, насыщенного парами CCl_4 при температуре 650°C . Общее время хлорирования достигало 30 ч. В результате была получена смесь продуктов, содержащая кроме трихлорида церия, как исходный диоксид церия, так и промежуточный продукт – оксихлорид церия CeOCl . Полученную смесь растворяли в соляной кислоте, затем отфильтровывали нерастворившийся CeO_2 , а полученный прозрачный раствор упаривали до получения кристаллогидрата состава $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. На втором этапе проводили удаление воды из кристаллогидрата. Для этого $\text{CeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ загружали в кварцевую лодочку и помещали в горизонтальную печь. Удаление воды проводилось в токе аргона, насыщенного четыреххлористым углеродом, при ступенчатом нагревании до 200°C с выдержкой при температурах удаления кристаллизационной воды [27, 28]. После этого реактор нагревали до 650°C и выдерживали в течение 12 ч для хлорирования возможных продуктов гидролиза. Полученную соль в лодочке

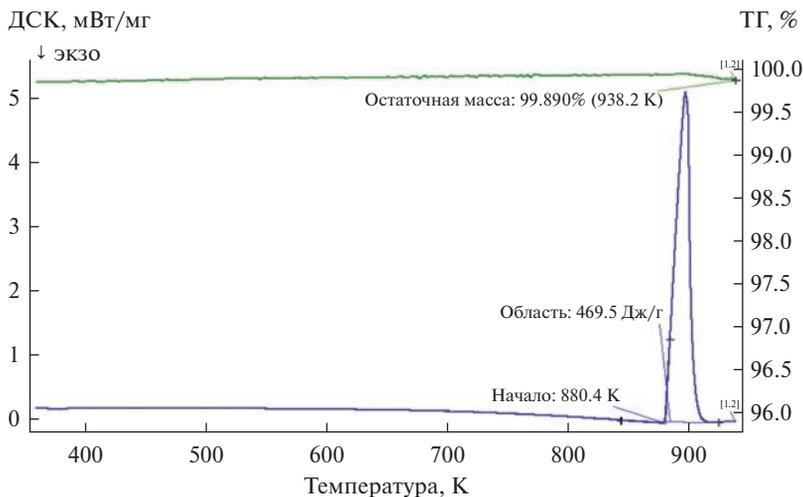


Рис. 1. Аттестация LiCl методом ДСК.

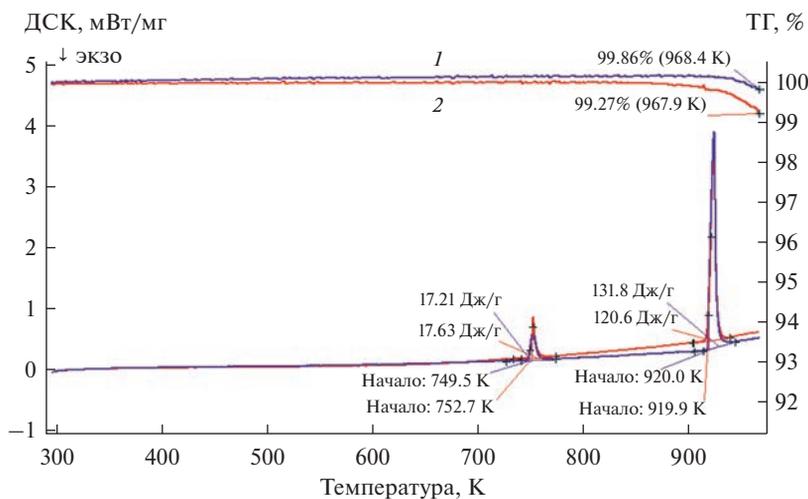


Рис. 2. Аттестация CsCl методом ДСК.

при температуре 250–300°C перемещали из реактора в пробирку, откачивали внутреннюю атмосферу и остужали до комнатной температуры. После чего заполняли пробирку аргоном особой чистоты и переносили ее в перчаточный бокс с инертной атмосферой, где расфасовывали и хранили безводный трихлорид церия.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ

Для измерения теплопроводности расплавов использовали прибор, состоящий из двух коаксиально расположенных никелевых цилиндров, конструкция которого предложена в работе [29]. Реализация стационарного теплового режима в приборе с коаксиальными цилиндрами позволяет измерить с большой точностью теплопроводность солевого расплава.

Таблица 1. Сравнение экспериментальных данных и справочных данных

соли	Наши данные		[22]		Наши данные		[22]	
	первый пик		первый пик		второй пик		второй пик	
	$T_{ф.п.}, K$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$	$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$	$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$	$T_{ф.п.}, ^\circ C$	$\Delta H_{ф.п.}, \text{кДж/моль}$
LiCl	880.4 ± 2	19.9 ± 0.1	883 ± 1	19.75 ± 0.2	–	–	–	–
NaCl	1072.4 ± 2	28.0 ± 0.8	1074 ± 1	28.2 ± 0.2	–	–	–	–
KCl	1046.3 ± 2	27.2 ± 0.8	1044 ± 1	26.32 ± 0.2	–	–	–	–
CsCl*	751 ± 2	2.93 ± 0.1	743 ± 1	2.93 ± 0.4	919.9 ± 2	21.25 ± 0.6	919 ± 1	20.38 ± 0.4

* – Первый пик – температура полиморфного превращения [23, 24], второй пик описывают температуру плавления хлорида цезия [25, 26].

Перенос тепла осуществляется путем теплопроводности (кондуктивной), конвекции и излучения, поэтому необходимо учитывать совместное действие всех видов переноса тепла [30]. Следует отметить, что вклады этих составляющих могут меняться в зависимости от условий проведения эксперимента. Для оценки конвекции обычно используют следующее соотношение [31, 32]:

$$\lambda^*/\lambda = f(Gr, Pr, \xi), \quad (1)$$

где λ^* – экспериментально найденная теплопроводность, λ – теплопроводность в отсутствие конвекции, Gr – число Грасгофа, Pr – число Прандтля, ξ – симплекс, характеризующий геометрию системы для цилиндрической симметрии, равный отношению r_2/r_1 .

Отношение радиусов внешней и внутренней границ солевого слоя в методе коаксиальных цилиндров приблизительно равно единице. Таким образом формула преобразуется в следующий вид: $\lambda^*/\lambda = f(Gr \cdot Pr)$.

Произведение чисел Грасгофа и Прандтля напрямую связано с физическими свойствами расплава следующим выражением:

$$Gr \cdot Pr = \frac{g \cdot \rho \cdot \alpha \cdot \Delta T \cdot \delta^3}{\eta \cdot a}, \quad (2)$$

где g – ускорение свободного падения, ρ – плотность, α – коэффициент термического расширения, δ – толщина слоя, η – динамическая вязкость, a – температуропроводность.

При условии $Gr \cdot Pr < 1000$ можно считать конвекцию несущественной [31].

Следующим важным вкладом в процесс теплопереноса является радиационный вклад. Его влияние нельзя исключить полностью (особенно при высоких температурах), однако можно минимизировать и оценить. Для учета количества тепла, переносимого в результате переизлучения поверхностей солевого слоя, использовали следующее соотношение [30]:

$$Q_{\text{рад}} = S \cdot \sigma \cdot (\varepsilon \cdot T_2^4 - \alpha T_1^4), \quad (3)$$

где S – площадь поверхности слоя, σ – постоянная Стефана-Больцмана, ε – эмиссивность излучаемой поверхности при температуре T_2 , α – коэффициент поглощения поверхности, имеющей температуру T_1 .

В случае коаксиальных никелевых цилиндров уравнение 3 принимает следующий вид:

$$Q_{\text{рад}} = S \cdot \sigma \cdot \varepsilon_{\text{пр}} (T_2^4 - T_1^4), \quad (4)$$

$\varepsilon_{\text{пр}}$ – приведенная степень черноты, характеризующая систему.

Никель был выбран в качестве материала цилиндров по двум основным причинам:

- он устойчив к воздействию расплавленных галогенидов щелочных металлов при высоких температурах.
- степень черноты его поверхности меняется в относительно узких пределах от 0.05 при комнатной температуре до 0.19 при 1000°C [30], что существенно снижает радиационный перенос тепла за счет переизлучения по сравнению с другими материалами (графит, молибден, сталь).

При условии полировки поверхности, тщательной подготовки солей и создании инертной атмосферы отражательная способность его поверхности не претерпевает ощутимых изменений в течение длительного контакта с этими расплавами.

Измерения проводили последовательно, изменяя температуру с шагом, обеспечивающим не менее пяти измерений, через промежутки времени, необходимые для термостатирования расплава и проведения измерений. Исследуемый температурный интервал составил 200 градусов. При заданных значениях температуры производили не менее шести замеров разности температур на границах солевого зазора. Теплопроводность рассчитывали по формуле:

$$\lambda = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2 \cdot \pi \cdot h} \cdot \frac{i^2 \cdot R}{\Delta T}, \quad (5)$$

где λ – теплопроводность расплава; r_1 и r_2 – радиусы внешнего и внутреннего цилиндров, соответственно; h – высота внутреннего цилиндра; i – сила тока, подаваемого на нагреватель; R – сопротивление нагревателя; ΔT – разность температур на границах солевого расплава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Температурные зависимости теплопроводности расплавов CeCl_3 и $\text{CeCl}_3 + \text{MCl}$, где $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, были измерены стационарным методом коаксиальных цилиндров в интервале температур, который подбирался для каждого состава индивидуально. Начальная точка измерения теплопроводности расплава была при температуре близкой к температуре плавления, а интервал измерений варьировался от 150 до 200 градусов. Для всех полученных значений теплопроводности был учтен вклад радиационного теплопереноса за счет переизлучения стенок цилиндров, предполагая, что все исследуемые расплавы прозрачны в области инфракрасного излучения (0.5–10 мкм).

На рис. 3 в качестве примера приведена температурная зависимость теплопроводности расплавленного трихлорида церия. Как видно из рисунка, теплопроводность возрастает с ростом температуры. Для каждого значения приведен коридор ошибки (относительная общая погрешность измерения теплопроводности методом коаксиальных цилиндров не превышает 5%).

Для этого расплава были оценены конвективный и радиационный вклады в теплоперенос. Используя литературные данные по плотности [33], кинематической вязкости [34], молярной теплоемкости [35] и наши экспериментальные данные по теплопроводности были рассчитаны для температуры 1173 К удельная теплоемкость, динамическая вязкость, мольный объем, коэффициент термического расширения, температуропроводность. Все эти величины были использованы для расчета произве-

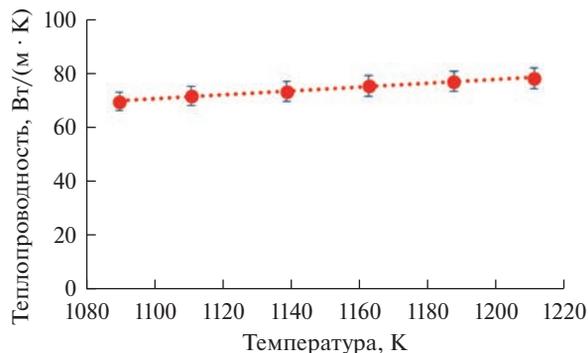


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности расплавленного трихлорида церия.

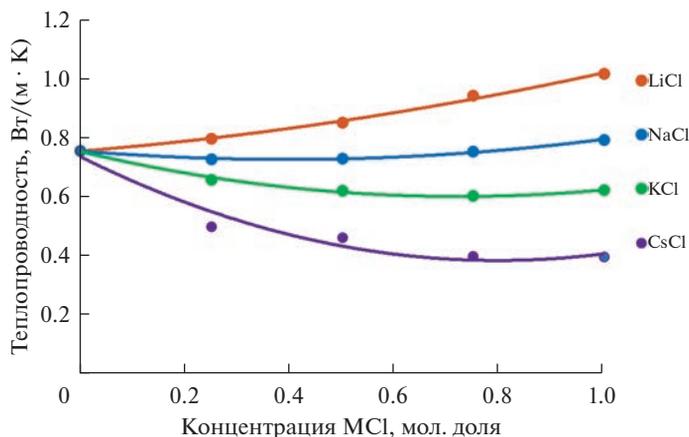


Рис. 4. Концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при 1173 К.

дение Грасгофа и Прандтля по ур. (1). Значение произведения равно 7.35, оно меньше 1000, что позволяет сделать вывод, что конвективный вклад незначителен [31].

По ур. (2) оценили количество тепла, переносимого в результате переизлучения поверхностей коаксиальных никелевых цилиндров. $Q_{\text{рад}} = 0.110$ Вт, что составляет 2.4% от задаваемого теплового потока при максимальной температуре 1173 К.

Таким образом, при измерении теплопроводности конвективным вкладом мы пренебрегли, а радиационный был учтен.

Температурные зависимости теплопроводности исследованных смесей могут быть аппроксимированы линейным уравнением вида:

$$\lambda = a + b \cdot T,$$

где λ – теплопроводность; a , b – коэффициенты уравнения; T – температура.

Полученные коэффициенты для смесей различных составов приведены в табл. 2. Коэффициенты температурной зависимости a и b рассчитаны из экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

На рис. 4 представлены концентрационные зависимости расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при температуре 1173 К. Как видно из рисунка,

Таблица 2. Коэффициенты уравнения температурной зависимости теплопроводности расплавленных смесей хлоридов церия с щелочными металлами

	$\lambda = a + b \cdot T$, Вт/(м · К)	
	a , Вт/(м · К)	$b \cdot 10^4$, Вт/(м · К ²)
CeCl ₃	-0.082	7.16
0.75 LiCl–0.25 CeCl ₃	-0.003	8.07
0.50 LiCl–0.50 CeCl ₃	-0.028	7.51
0.25 LiCl–0.75 CeCl ₃	-0.054	7.27
0.75 NaCl–0.25 CeCl ₃	-0.213	8.25
0.50 NaCl–0.50 CeCl ₃	-0.165	7.63
0.25 NaCl–0.75 CeCl ₃	-0.122	7.26
0.75 KCl–0.25 CeCl ₃	-0.225	7.07
0.50 KCl–0.50 CeCl ₃	-0.171	6.76
0.25 KCl–0.75 CeCl ₃	-0.124	6.67
0.75 CsCl–0.25 CeCl ₃	-0.043	3.77
0.50 CsCl–0.50 CeCl ₃	-0.050	4.36
0.25 CsCl–0.75 CeCl ₃	-0.054	4.73

теплопроводность уменьшается при переходе от Li к Cs, что обусловлено ростом радиуса катиона щелочного металла и, как следствие, ростом межионного расстояния.

Известно, что расплавленные хлориды щелочных металлов являются слабоассоциированными ионными жидкостями, которые содержат малоустойчивые автокомплексные группировки MCl_4^{3-} [36]. При добавлении трихлорида церия к хлориду щелочного металла начинается процесс комплексообразования с появлением комплексных анионов $CeCl_6^{3-}$ и катионов щелочного металла M^+ , с ростом радиуса которых происходит увеличение межионного расстояния и уменьшение теплопроводности. При дальнейшем добавлении трихлорида церия происходит объединение комплексных частиц с постепенным образованием рыхлой трехмерной сетки, характерной для расплавов галогенидов РЗМ [37].

ВЫВОДЫ

Впервые были получены температурные зависимости теплопроводности расплавов $CeCl_3$ и $CeCl_3 + MCl$, где $M = Li, Na, K, Cs$ в индивидуальных для каждого состава интервалах температур. На примере расплавленного трихлорида церия были оценены конвективный и радиационный вклады в теплопроводность. Показано, что конвективный вклад пренебрежимо мал, а радиационный не превышает 2.4%. При этом общая относительная погрешность измерения была оценена в 5%.

Полученные концентрационные зависимости теплопроводности расплавленных смесей хлоридов церия и щелочных металлов при температуре 1173 К объясняются изменением структуры расплава при переходе от слабоструктурированных ионных расплавов хлоридов щелочных металлов к трехмерной сетчатой структуре расплава трихлорида церия. Уменьшение теплопроводности при переходе от Li к Cs происходит из-за увеличения радиуса катиона и соответствующего увеличения межионного расстояния в расплавленной смеси.

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. Ogawa T., Igarashi M. Pyrochemical process in advanced nuclear programs – with emphasis on management of long-lived radionuclides, in: M. Gaune-Escard (Ed.) // *Advances in Molten Salts. From Structural Aspects to Waste Processing*, Begell House Inc., New York, Wallingford, 1999. P. 454–463.
3. Inoue T., Sakamura Y., Iizuka M., Kinoshita K., Usami T., Kurata M., Yokoo T. Actinides recycle by pyrometallurgy in nuclear fuel cycle // *Molten Salts XIII. Proc of Int. Symp. Electrochemical Society. Proceedings 2002–19*. 2002. P. 553–562.
4. Uozumi K., Sakamura Y., Kinoshita K., Hijikata T., Inoue T., Koyama T. Development of pyro-partitioning process to recover minor actinide elements from high level liquid waste // *Energy Procedia*. 2011. 7. P. 437–443.
5. Venneri F., Bowman C. Accelerator-driven systems and fast reactors in advanced nuclear fuel cycles // *A Comparative Study*, Rep. OCDE/NEA. 2002.
6. Kormilitsyn, M.V., Bychkov, A.V., and Ishunin, V.S., in Proc. GLOBAL'2003, New Orleans (USA), November 16–20. 2003. P. 782–783.
7. Kim G.-Y., Yoon D., Paek S., Kim S.-H., Kim T.-J., Ahn D.-H. A study on the electrochemical deposition behavior of uranium ion in a LiCl–KCl molten salt on solid and liquid electrode // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2012. **682**. P. 128–135.
8. Marsden K.C., Pesic B. Evaluation of the electrochemical behavior of CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic utilizing metallic Ce as an anode // *J. The Electrochemical Society*. 2011. **159**. № 6. F111.
9. Смоленский В.В., Новоселова А.В., Бове А.Л. Получение металлического церия высокой чистоты электролизом расплава LiCl–KCl– CeCl_3 // Научно-практическая конференция “Перспективы развития металлургии и машиностроения с использованием завершенных фундаментальных исследований и НИОКР”. Екатеринбург. 2020. С. 142–145.
10. Jiang K., Shao Y., Smolenski V., Novoselova A., Liu Q., Xu M., Yan Y., Yu J., Zhang M., Wang J. Electrochemical study of reduction Ce(III) ions and production of high purity metallic cerium by electrorefining in fused LiCl–KCl eutectic // *J. Electroanalytical Chemistry*. 2020. **878**. 114691.
11. Kim S., Lee S.-H. Electrochemical properties of NdCl_3 and CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic salt // *Appl. Sci*. 2020. **10**. 7252.
12. Misra M., Raja K.S., Jaques A., Baral S. Effect of addition of multi-component lanthanides to LiCl–KCl eutectic on thermal and electrochemical properties // *ECS Transactions*. 2010. **33**. № 7. P. 351–360.
13. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // *Radiochemistry*. 2013. № 3. **55**. P. 243–256.
14. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // *Chemistry for Sustainable Development*. 2004. **12**. P. 105–111.
15. Yoon D., Phongikaroon S. Electrochemical properties and analyses of CeCl_3 in LiCl–KCl eutectic salt // *J. Electrochemical Society*. 2015. **162**. № 10. P. 237–243.
16. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. The electrical conductivity of model melts based on LiCl–KCl, used for the processing of spent nuclear fuel // *Electrochimica Acta*. 2017. **257**. P. 510–515.
17. Takagi R., Rycerz L., Gaune-Escard M. Phase equilibrium in the LnCl_3 – $m\text{Cl}$ mixtures (Ln = Lanthanide; M = Alkali): Thermodynamics and electrical conductivity of the M_3LnCl_6 compounds // *ECS Proceedings Volumes*. 1996. 7. P. 439–467.
18. Gong W., Gaune-Escard M., Rycerz L. Thermodynamic assessment of LiCl– NdCl_3 and LiCl– PrCl_3 quasi-binary systems // *J. Alloys Compd*. 2005. № 396. P. 92–99.
19. Rycerz L., Gaune-Escard M. Mixing enthalpies of TbBr_3 – MBr liquid mixtures // *Z. Nat. A*. 2001. № 56. P. 859–864.
20. Kapała J., Rutkowska I. Thermodynamic properties of the pseudo-binary CsCl – LnCl_3 (Ln = Ce, Pr, Nd) systems // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2004. **28**. P. 275–279.
21. Papatheodorou G.N., Kleppa O.J. Thermodynamic studies of binary charge unsymmetrical fused salt systems. Cerium(III) chloride-alkali chloride mixtures // *The J. Physical Chemistry*. 1974. **78**. № 2. P. 178–181.
22. Глушко В.П., Гурвич Л.В. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. Л.: Наука, 1982.
23. Макарова Л.И., Алой А.С., Ступин Д.Ю. Изучение влияния CsBr на фазовый переход CsCl эманационным методом // *Радиохимия*. 1969. **11**. С. 116–119.
24. Arell A., Roiha M., Aaltonen M. Direct determination of the transition energy of CsCl at 470°C // *Phys. Kondens. Mater*. 1967. № 6. P. 140–144.
25. Бухалова Г.А., Мардиросова И.В. Диаграмма состояния двойных систем из метафосфатов и хлоридов щелочных металлов // *Журн. неорганической химии*. 1967. № 12. С. 2199–2204.

26. Вержбицкий Ф.Р., Василевская М.М., Буров Г.В., Смирнов М.В. Исследование температурной зависимости электрических свойств ионных кристаллов высокочастотным бесконтактным методом // Труды института электрохимии, Уральский научный центр АН СССР. 1971. № 17. С. 7–10.
27. Ashcroft S.J., Mortimer C.T. The thermal decomposition of lanthanide(III) chloride hydrates // *J. Less-Common Metals*. 1968. P. 14–17.
28. Hong Vu Vu, Sundstrom Johan. The dehydration schemes of rare-earth chlorides // *Thermochimica Acta*. 1997. **307**. P. 37–43.
29. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // *Electrochimica Acta*. 1987. **32**. № 7. P. 1019–1026.
30. Зигель Р., Хауэлл Дж. Теплообмен излучением. М.: Мир, 1975.
31. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Госиздат, 1952.
32. Осипова В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1968.
33. Mellors G.W., Senderoff S. The density and electrical conductance of the molten system cerium–cerium chloride // *J. Phys. Chem.* 1960. **64**. № 3. P. 294–300.
34. Потапов А.М. Транспортные свойства расплавленных хлоридов лантанидов и их бинарных смесей с хлоридами щелочных металлов. Дис. ... докт. хим. наук.
35. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. Heat capacity of LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 // *J. Alloys Compd.* 1996. **235**. P. 176–181.
36. Tosi M.P. Ordering in metal halide melts // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1993. **44**. P. 173–211.
37. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: $\text{LnBr}_3\text{--KBr}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and $\text{NdCl}_3\text{--AlCl}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.

THE THERMAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN MIXTURES OF $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) SYSTEMS

K. O. Bobrova¹, V. N. Dokytovich¹

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

The paper presents experimental data on the thermal conductivity of molten salt mixtures $\text{CeCl}_3\text{--MCl}$, where $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$. The concentration of cerium trichloride varies from 0.25 to 0.75 mole percent in 0.25 increments. The initial salts of alkali metal chlorides were certified by DSC. The obtained values of melting temperatures are in good agreement with the literature data. Anhydrous cerium trichloride was obtained from cerium(IV) oxide in 2 stages: preparation of cerium crystalline hydrate and removal of water of crystallization. The measurements were carried out by the stationary method of coaxial cylinders in a nickel device in the temperature range individually selected for each composition. The relative measurement error does not exceed 5%. In this work, the convective and radiative contributions to heat transfer were estimated. The value of the product of Prandtl and Grashof numbers is less than 1000, which confirms the absence of convection. The calculated radiative contribution to heat transfer does not exceed 2.4%. The thermal conductivity of all investigated melts increases with increasing temperature. The concentration dependences of molten mixtures of cerium and alkali metal chlorides were obtained. The thermal conductivity decreases upon passing from Li to Cs, which is due to an increase in the radius of the alkali metal cation and, as a consequence, an increase in the interionic distance.

Keywords: thermal conductivity, cerium trichloride, alkali metal chloride, molten salt, coaxial cylinder method, heat transfer

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. Ogawa T., Igarashi M. Pyrochemical process in advanced nuclear programs – with emphasis on management of long-lived radionuclides, in: M. Gaune-Escard (Ed.) // *Advances in Molten Salts. From Structural Aspects to Waste Processing*, Begell House Inc., New York, Wallingford, 1999. P. 454–463.

3. Inoue T., Sakamura Y., Iizuka M., Kinoshita K., Usami T., Kurata M., Yokoo T. Actinides recycle by pyrometallurgy in nuclear fuel cycle // *Molten Salts XIII. Proc of Int. Symp. Electrochemical Society. Proceedings 2002-19.* 2002. P. 553–562.
4. Uozumi K., Sakamura Y., Kinoshita K., Hijikata T., Inoue T., Koyama T. Development of pyro-partitioning process to recover minor actinide elements from high level liquid waste // *Energy Procedia.* 2011. 7. P. 437–443.
5. Venneri F., Bowman C. Accelerator-driven systems and fast reactors in advanced nuclear fuel cycles // *A Comparative Study, Rep. OCDE/NEA.* 2002.
6. Kormilitsyn M.V., Bychkov A.V., Ishunin V.S., in Proc. GLOBAL'2003, New Orleans (USA), November 16–20. 2003. P. 782–783.
7. Kim G.-Y., Yoon D., Paek S., Kim S.-H., Kim T.-J., Ahn D.-H.. A study on the electrochemical deposition behavior of uranium ion in a LiCl–KCl molten salt on solid and liquid electrode // *J. Electroanalytical Chemistry.* 2012. **682**. P. 128–135.
8. Marsden K.C., Pesic B. Evaluation of the electrochemical behavior of CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic utilizing metallic Ce as an anode // *J. Electrochemical Society.* 2011. **159**. № 6. F111.
9. Smolenskiy V.V., Novoselova A.V., Bove A.L. Polucheniye metallicheskogo tseriya vysokoy chistoty elektrolizom raspava LiCl–KCl– CeCl_3 [Obtaining high-purity metal cerium by electrolysis of LiCl–KCl– CeCl_3 melt] // *Nauchno-prakticheskaya konferentsiya “Perspektivy razvitiya metallurgii i mashinostroyeniya s ispol'zovaniyem zavershonnykh fundamental'nykh issledovaniy i NIOKR”.* Yekaterinburg. 2020. P. 142–145. [In Russian].
10. Jiang K., Shao Y., Smolenski V., Novoselova A., Liu Q., Xu M., Yan Y., Yu J., Zhang M., Wang J. Electrochemical study of reduction Ce(III) ions and production of high purity metallic cerium by electrorefining in fused LiCl–KCl eutectic // *J. Electroanalytical Chemistry.* 2020. **878**. 114691
11. Kim S., Lee S.-H. Electrochemical properties of NdCl_3 and CeCl_3 in molten LiCl–KCl eutectic salt // *Appl. Sci.* 2020. **10**. 7252.
12. Misra M., Raja K.S., Jaques A., Baral S. Effect of addition of multi-component lanthanides to LiCl–KCl eutectic on thermal and electrochemical properties // *ECS Transactions.* 2010. **33**. № 7. P. 351–360.
13. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // *Radiochemistry.* 2013. № 3. **55**. P. 243–256.
14. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // *Chemistry for Sustainable Development.* 2004. **12**. P. 105–111.
15. Yoon D., Phongikaroon S. Electrochemical properties and analyses of CeCl_3 in LiCl–KCl eutectic salt // *J. Electrochemical Society.* 2015. **162**. № 10. P. 237–243.
16. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. The electrical conductivity of model melts based on LiCl–KCl, used for the processing of spent nuclear fuel // *Electrochimica Acta.* 2017. **257**. P. 510–515.
17. Takagi R., Rycerz L., Gaune-Escard M. Phase equilibrium in the LnCl_3 – $m\text{Cl}$ mixtures (Ln = Lanthanide; M = Alkali): Thermodynamics and electrical conductivity of the M_3LnCl_6 compounds // *ECS Proceedings Volumes.* 1996. 7. P. 439–467.
18. Gong W., Gaune-Escard M., Rycerz L. Thermodynamic assessment of LiCl– NdCl_3 and LiCl– PrCl_3 quasi-binary systems // *J. Alloys Compd.* 2005. № 396. P. 92–99.
19. Rycerz L., Gaune-Escard M. Mixing enthalpies of TbBr_3 –MBr liquid mixtures // *Z. Nat. A.* 2001. № 56. P. 859–864.
20. Kapała J., Rutkowska I. Thermodynamic properties of the pseudo-binary CsCl– LnCl_3 (Ln = Ce, Pr, Nd) systems // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry.* 2004. **28**. P. 275–279.
21. Papatheodorou G.N., Kleppa O.J. Thermodynamic studies of binary charge unsymmetrical fused salt systems. Cerium(III) chloride-alkali chloride mixtures // *The J. Physical Chemistry.* 1974. **78**. № 2. P. 178–181.
22. Glushko V.P., Gurvich L.V. et al. *Termodinamicheskiye svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnoye izdaniye* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference edition]. L.: Nauka, 1982. [In Russian].
23. Makarova L.I., Aloy A.S., Stupin D.Yu. Izucheniye vliyaniya CsBr na fazovyy perekhod CsCl emanatsionnym metodom [Study of the effect of CsBr on the phase transition of CsCl by the emanation method] // *Radiokhimiya.* 1969. **11**. P. 116–119. [In Russian].
24. Arell A., Roiha M., Aaltonen M. Direct determination of the transition energy of CsCl at 470°C // *Phys. Kondens. Mater.* 1967. № 6. P. 140–144.
25. Bukhalova G.A., Mardirosova I.V. Diagramma sostoyaniya dvoynnykh sistem iz metafosfatov i khloridov shchelochnykh metallov [State diagram of binary systems from metaphosphates and alkali metal chlorides] // *Zhurnal neorganicheskoy khimii.* 1967. № 12. P. 2199–2204. [In Russian].
26. Verzhbitskiy F.R., Vasilevskaya M.M., Burov G.V., Smirnov M.V. Issledovaniye temperaturnoy zavisimosti elektricheskikh svoystv ionnykh kristallov vysokochastotnym beskontaktnym metodom [Investigation of the temperature dependence of the electrical properties of ionic crystals by a high-

- frequency non-contact method] // Trudy instituta elektrokhemii, Ural'skiy nauchnyy tsentr AN SSSR. 1971. № 17. P. 7–10. [In Russian].
27. Ashcroft S.J., Mortimer C.T. The thermal decomposition of lanthanide(III) chloride hydrates // *J. Less-Common Melts*. 1968. P. 14–17.
 28. Hong Vu Vu, Sundstrom Johan. The dehydration schemes of rare-earth chlorides // *Thermochimica Acta*. 1997. **307**. P. 37–43.
 29. Smirnov M.V., Khokhlov V.A., Filatov E.S. Thermal conductivity of molten alkali halides and their mixtures // *Electrochimica Acta*. 1987. **32**. № 7. P. 1019–1026.
 30. Siegel R., Howell J. Teploobmen izlucheniym [Heat transfer by radiation]. M.: Mir, 1975. [In Russian].
 31. Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti [Theory of heat conduction]. M.: Gosizdat, 1952. [In Russian].
 32. Osipova V.A. Eksperimental'noye issledovaniye protsessov teploobmena [Experimental study of heat transfer processes]. M.: Energy, 1968. [In Russian].
 33. Mellors G.W., Senderoff S. The density and electrical conductance of the molten system cerium–cerium chloride // *J. Phys. Chem.* 1960. **64**. № 3. P. 294–300.
 34. Potapov A.M. Transportnyye svoystva rasplavlennykh khloridov lantanidov i ikh binarnykh smesey s khloridami shchelochnykh metallov [Transport properties of molten lanthanide chlorides and their binary mixtures with alkali metal chlorides]. Diss.. degree of Dr. Chem. Sciences. [In Russian].
 35. Gaune-Escard M., Bogacz A., Rycerz L., Szczepaniak W. Heat capacity of LaCl_3 , CeCl_3 , PrCl_3 , NdCl_3 , GdCl_3 , DyCl_3 // *J. Alloys Compd.* 1996. **235**. P. 176–181.
 36. Tosi M.P. Ordering in metal halide melts // *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1993. **44**. P. 173–211.
 37. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: $\text{LnBr}_3\text{--KBr}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Gd}$) and $\text{NdCl}_3\text{--ACl}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.

УДК 538.9

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ Al–Ni–Co–PЗМ (PЗМ = Sm, Tb)
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ**© 2023 г. Б. А. Русанов^{a, *}, В. Е. Сидоров^{a, b}, Л. Д. Сон^{a–c}, А. А. Сабирзянов^d^aУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия^bУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия^cИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^dУральский государственный университет путей сообщения, Екатеринбург, Россия

*e-mail: rusfive@mail.ru

Поступила в редакцию 18.12.2022 г.

После доработки 15.01.2023 г.

Принята к публикации 27.01.2023 г.

Экспериментальные исследования плотности и электрического сопротивления сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$ (PЗМ = Sm, Tb) проведены в широком температурном интервале, включая кристаллическое и жидкое состояния. Плотность измеряли методом проникающего гамма-излучения, а электросопротивление – бесконтактным методом во вращающемся магнитном поле. Определены температуры солидус, ликвидус, коэффициенты теплового расширения и относительные изменения плотности и сопротивления при плавлении. Рассчитаны молярные объемы сплавов. Установлено, что исследованные составы характеризуются широкой областью двухфазного состояния, в которой температурные зависимости плотности и электросопротивления имеют нелинейный вид. При температуре ликвидус обнаружено скачкообразное увеличение плотности и уменьшение электросопротивления. Установлено, что тербий увеличивает плотность сплавов и снижает их удельное сопротивление больше, чем самарий. В жидком состоянии при $T \leq 1300\text{--}1350$ К зафиксирован гистерезис плотности и показано его отсутствие на политермах сопротивления. Это может свидетельствовать о процессах распада крупномасштабных неоднородностей, которые не влияют на параметры электронной подсистемы сплавов, но играют важную роль при аморфизации. Обнаруженные особенности свойств позволят оптимизировать процесс подготовки расплавов перед быстрой закалкой для получения качественных аморфных и нанокристаллических образцов.

Ключевые слова: алюминиевые сплавы, плотность, электрическое сопротивление, стеклообразующая способность

DOI: 10.31857/S023501062303009X, EDN: PSHUSO

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные и нанокристаллические сплавы Al–3d-переходный металл–редкоземельный металл (Al–ПМ–PЗМ) активно исследуются благодаря их малой плотности, высоким механическим и коррозионным свойствам. Известно, что частичная кристаллизация таких составов и выделение нано-частиц ГЦК–Al приводит к еще большему повышению их механических свойств [1–5].

На сегодняшний день нет общего мнения о причинах формирования нано-частиц алюминия и перераспределении компонентов, которые предшествует первой стадии кристаллизации аморфных сплавов Al–ПМ–PЗМ [6]. Кроме того, в работах [7–9] показано, что такие сплавы являются неоднородными системами даже выше температу-

ры ликвидус и в процессе быстрой закалки расплава могут “наследовать” особенности жидкого состояния. Например, сплавы Al–4 ат. % Ni–4 ат. % Co – PЗМ имеют сложный вид температурных зависимостей теплофизических свойств выше ликвидуса и определенные структурные превращения происходят в них при нагреве [9, 10]. Однако при проведении термического анализа указанных составов (например, методами ДСК или ДТА) в области высоких температур зафиксировать такие превращения невозможно, потому что отсутствуют какие-либо термические эффекты. Таким образом, можно заключить, что исследование теплофизических свойств сплавов на основе алюминия, склонных к аморфизации, важно для понимания стеклообразования в этих системах и оптимизации процессов подготовки расплавов перед закалкой.

В настоящей работе исследованы плотность и электрическое сопротивление сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2PЗМ_6$ в широком температурном интервале, включая жидкое состояние.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сплавы составов $Al_{86}Ni_6Co_2PЗМ_6$ (PЗМ = Sm, Tb) получены путем переплавки исходных компонентов (Al – 99.999%, Ni – 99.98%, Co – 99.98%, Sm – 99.5%, Tb – 99.5%) электродуговой плавкой в охлаждаемой медной изложнице в атмосфере аргона. Переплавка каждого сплава проводилась 4 раза для обеспечения равномерного перемешивания компонентов и получения гомогенных по объему слитков. Химический анализ полученных сплавов анализировали с использованием атомно-абсорбционного спектрометра Spectrum Flame Modula S. Оказалось, что состав полученных сплавов совпадает с номинальным с точностью 0.1 ат. %. Фазовый состав полученных образцов оказался следующим: ГЦК-Al, Al_9Co_2 , Al_3Ni и $Al_3PЗМ$. В интерметаллиде Al_9Co_2 часть атомов кобальта может быть замещена атомами никеля. Перед исследованиями теплофизических свойств образцы повторно переплавлены в печи сопротивления в цилиндрических тиглях из оксида бериллия для придания им цилиндрической формы при температуре 1400 К в течение получаса. Отсутствие газовых пузырей и пор контролировалось сканированием тигля по высоте от дна до поверхности расплава.

Плотность (d) сплавов измерена на автоматизированной установке, реализующей абсолютный вариант метода проникающего гамма-излучения в температурном интервале от комнатной температуры до 1550 К в режиме непрерывного нагрева и последующего охлаждения со скоростью 2 К/мин в атмосфере высокочистого гелия [11]. Относительная погрешность определения плотности составила $\pm 1\%$. На основе полученных данных рассчитаны молярные объемы и коэффициенты термического расширения сплавов.

Электрическое сопротивление (ρ) сплавов измерено на автоматизированной экспериментальной установке, реализующей бесконтактный метод во вращающемся магнитном поле [12]. В качестве эталонного образца использовался монокристалл молибдена. Эксперименты проводили в режиме ступенчатого нагрева и последующего охлаждения с шагом по температуре 15–20 К и изотермическими выдержками в течение 15 мин. Относительная погрешность определения электрического сопротивления составила $\pm 4\%$. На основе полученных данных рассчитаны значения температурного коэффициента сопротивления (ТКС) кристаллических образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости плотности сплавов $Al_{86}Ni_6Co_2PЗМ_6$ (PЗМ = Sm, Tb), полученные в режимах нагрева и последующего охлаждения, представлены на рис. 1.

Установлено, что исследованные составы характеризуются наличием широкой двухфазной области, в которой плотность нелинейно уменьшается. Окончание процесса плавления при температуре ликвидус сопровождается скачкообразным возрастанием плотности в узком температурном интервале. В жидком состоянии выше $T =$

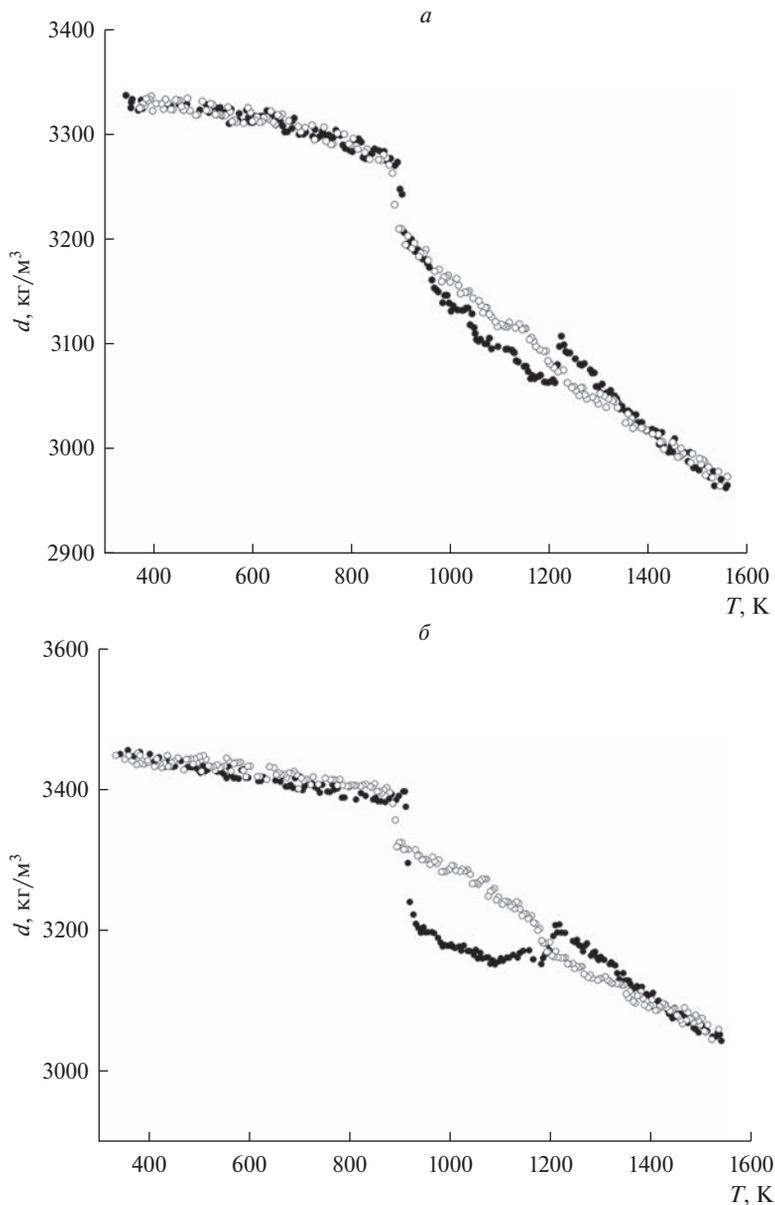


Рис. 1. Температурные зависимости плотности сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{P}_3\text{M}_6$ (P3M: *a* – Sm, *б* – Tb). ● – Нагрев, ○ – охлаждение.

= 1300–1350 K температурные зависимости плотности имеют линейный вид. При охлаждении сплавов обнаружено несовпадение политерм плотности – гистерезис, который начинается ниже указанных температур и заканчивается при температуре солидус.

Таблица 1. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений плотности сплавов Al–Ni–Co–R в кристаллическом и жидком состояниях

Композиция	d_r , кг/м ³	d_{Liq} , кг/м ³	$\alpha_S \cdot 10^{-5}$, К ⁻¹	$\alpha_L \cdot 10^{-5}$, К ⁻¹	Δd_S , %	Δd_L , %
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Sm ₆	3332 ± 11	3109 ± 12	3.4 ± 0.2	11.6 ± 0.2	2.2	1.6
Al ₈₆ Ni ₆ Co ₂ Tb ₆	3455 ± 7	3209 ± 16	3.2 ± 0.1	13.8 ± 0.2	5.7	1.7

Температурные зависимости плотности в кристаллическом и жидком состояниях (выше температуры гистерезиса и при охлаждении) могут быть описаны линейными функциями вида

$$d_S = d_r (1 - \alpha_S (T - T_r)), \quad d_L = d_{\text{Liq}} (1 - \alpha_L (T - T_L)),$$

где d_S и d_L – плотность сплавов в кристаллическом и жидком состояниях при температуре T ; d_r и d_{Liq} – плотность сплавов при комнатной температуре ($T_r = 300$ К) и при температуре ликвидус, α_S , α_L – коэффициенты теплового расширения сплавов в кристаллическом и жидком состояниях соответственно.

Объемные коэффициенты теплового расширения рассчитаны из экспериментальных данных по уравнениям:

$$\alpha_S = \frac{1}{d_r} \frac{\partial d}{\partial T}, \quad \alpha_L = \frac{1}{d_{\text{Liq}}} \frac{\partial d}{\partial T}.$$

Кроме того, обнаруженный в наших экспериментах скачок плотности при температуре ликвидус может быть описан величиной относительного изменения плотности Δd_L (при температуре солидус Δd_S) согласно выражениям:

$$\Delta d_L = \frac{d_{L2} - d_{L1}}{d_{L1}} \cdot 100\%, \quad \Delta d_S = \frac{d_{S1} - d_{S2}}{d_{S1}} \cdot 100\%,$$

где d_{L2} и d_{L1} – значения плотности в конце и начале скачка при переходе из двухфазного состояния в жидкое, соответственно, d_{S1} и d_{S2} – значения плотности в начале и конце скачка при переходе из кристаллического состояния в двухфазное, соответственно. Данные о величине относительного изменения плотности при плавлении/кристаллизации важны для различных промышленных приложений.

Коэффициенты аппроксимирующих уравнений плотности и значения относительного изменения плотности при плавлении/кристаллизации приведены в табл. 1.

Плотность является важной физической характеристикой металлических сплавов, которая используется в практических приложениях, однако с точки зрения фундаментальных исследований и возможности использования для определения других характеристик, более важен молярный объем [12].

На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны значения молярного объема сплавов:

$$V_{\text{exp}} = \frac{M_{\text{alloy}}}{d_{\text{exp}}},$$

где M_{alloy} – молярная масса сплава, d_{exp} – значения плотности сплава, полученные из эксперимента.

Проведено сравнение экспериментальных значений с аддитивным расчетом:

$$V_{\text{id}} = \sum_{i=1}^n \frac{c_i M_i}{d_i},$$

где c_i – концентрация компонента сплава i , имеющего молярную массу M_i и плотность d_i .

Таблица 2. Молярные объемы сплавов Al–Ni–Co–Sm(Tb)

Композиция	$V_{\text{exp}} \cdot 10^{-5}, \text{ м}^3/\text{моль}$	$V_{\text{id}} \cdot 10^{-5}, \text{ м}^3/\text{моль}$	$\gamma_d, \%$
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$	1.11 ± 0.01	1.03 ± 0.01	6.8 ± 0.1
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$	1.08 ± 0.01	1.02 ± 0.01	5.1 ± 0.1

Значения молярных объемов сплавов, а также относительное отклонение экспериментальных значений от расчетных (γ_d) приведены в табл. 2.

Экспериментальные значения молярных объемов V_{exp} оказались выше расчетных, что может свидетельствовать о наличии в структуре сплавов “рыхлой” фазы (фаз).

Температурные зависимости электрического сопротивления сплавов Al–Ni–Co–РЗМ приведены на рис. 2.

Установлено, что в кристаллическом состоянии сопротивление сплавов линейно растет до температуры солидус (T_S), что характерно для алюминиевых сплавов. В двухфазной области и жидком состоянии температурные зависимости электрического сопротивления имеют сложный вид и не могут быть описаны линейными функциями. Характерной особенностью изученных сплавов является скачкообразное уменьшение электросопротивления при температуре ликвидус, что хорошо согласуется с результатами измерений плотности. Однако, обнаружено, что на политермах сопротивления отсутствует гистерезис ниже температур $T = 1300\text{--}1350 \text{ К}$.

Температурные зависимости электросопротивления в кристаллическом состоянии могут быть описаны линейными функциями вида

$$\rho = \rho_0 (1 + \beta(T - T_r)),$$

где ρ_0 – электросопротивление при комнатной температуре T_r , β – температурный коэффициент сопротивления. Кроме того, на основе экспериментальных данных рассчитаны значения относительного изменения электросопротивления при температуре солидус $\Delta\rho_S$ – величины, важной для ряда технологических процессов:

$$\Delta\rho_S = \frac{\rho_{S2} - \rho_{S1}}{\rho_{S1}} \cdot 100\%,$$

где ρ_{S1} и ρ_{S2} – значения электросопротивления при температуре солидус в начале и конце скачка, соответственно.

Результаты линейной аппроксимации электросопротивления изученных сплавов в кристаллическом состоянии приведены в табл. 3.

Если сравнить свойства исследуемых в данной работе составов со свойствами сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Sm}_6$ и $\text{Al}_{86}\text{Ni}_4\text{Co}_4\text{Tb}_6$ [13], то изменение содержания никеля с 4 до 6 ат. % приводит к:

- увеличению плотности на 3–4% как в твердом, так и в жидком состояниях (температурные коэффициенты при этом остаются практически одинаковыми);
- снижению значений удельного электрического сопротивления на 11–12% в твердом состоянии и на 5–6% в жидком;
- незначительному повышению температуры ликвидус при постоянстве температуры солидус.

Установлено, что при использовании тербия плотность сплавов увеличивается в большей степени, чем при использовании самария. Отчасти это может быть связано с тем, что тербий имеет плотность на 10% большую, чем самарий. В случае же электросопротивления ситуация обратная – тербий снижает удельное сопротивление сплавов больше, чем самарий. По-видимому, это связано с тем, что тербий химически менее активен, чем самарий, и в сплавах образует меньше ковалентных связей. Кроме того,

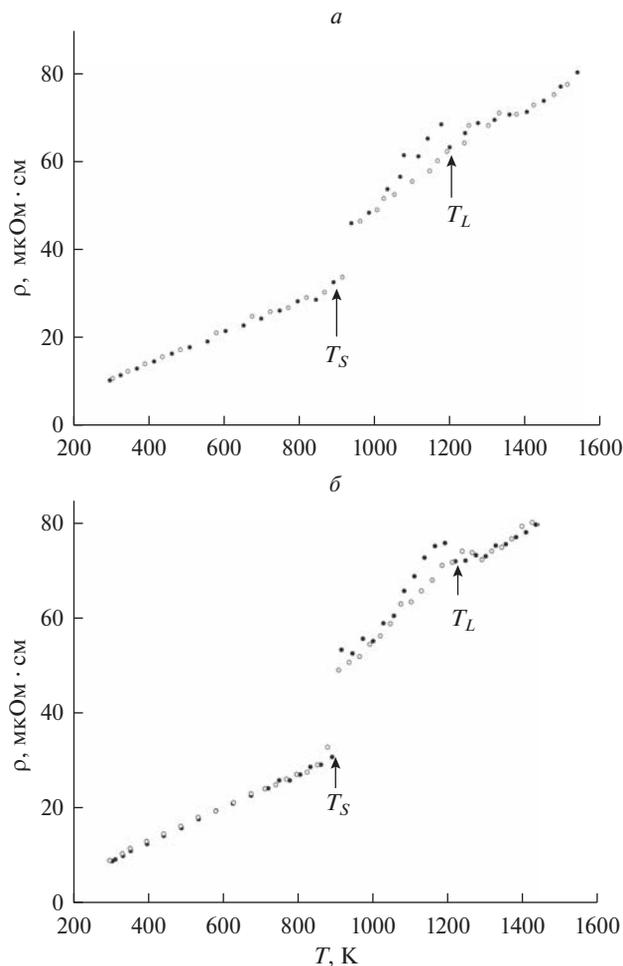


Рис. 2. Температурные зависимости электросопротивления сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{PЗМ}_6$ (PЗМ: *a* – Sm, *б* – Tb). ● – нагрев, ○ – охлаждение. T_S – солидус, T_L – ликвидус.

в нем больше $4f$ -электронов, которые частично становятся электронами проводимости в сплавах.

Резкий рост плотности при температуре ликвидус может быть связан с плавлением интерметаллида Al_9Co_2 , структура которого в твердом состоянии достаточно “рыхлая”. Аналогичная ситуация имеет место и в сплавах с другим соотношением $3d$ -переходных металлов [13].

Таблица 3. Коэффициенты аппроксимирующих уравнений электросопротивления и величины $\Delta\rho_S$ сплавов Al–Ni–Co–PЗМ

Композиция	ρ_0 , мкОм · см	$\beta \cdot 10^{-4}$, K^{-1}	$\Delta\rho_S$, %
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Sm}_6$	9.9 ± 0.1	34 ± 1	1.4
$\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Tb}_6$	9.2 ± 0.2	37 ± 1	1.7

Аномальные особенности политерм плотности и удельного сопротивления, обнаруженные в настоящей работе, могут свидетельствовать о процессах распада крупномасштабных неоднородностей, происходящих в сплавах выше температуры ликвидус. Наличие гистерезиса плотности и его отсутствие на политермах удельного сопротивления можно объяснить следующим образом.

При $\rho = 60\text{--}75 \text{ мкОм} \cdot \text{см}$ (при температурах выше температуры ликвидус) длина свободного пробега электронов проводимости равна нескольким межатомным расстояниям, т.е. электронные свойства расплавов определяются преимущественно локальным порядком. Отсутствие гистерезиса на кривых удельного сопротивления свидетельствует о том, что значительных изменений в структуре расплава на уровне локального порядка не происходит, а процессы, приводящие к гистерезису, имеют место в более крупных масштабах. Наличие гистерезиса свидетельствует о том, что эти процессы, во-первых, являются длительными, а во-вторых, их характерное время резко уменьшается при достижении температуры начала гистерезиса. Можно найти два возможных объяснения этого явления в расплавах на основе алюминия, содержащих РЗМ. Оба они основаны на релаксационной динамике двух пространственных переменных – локальной концентрации $c(r)$ и объемной доли $\phi(r)$ “недоплавленной” мелкодисперсной твердой фазы. В первом случае [14] было показано, что исключение переменной $\phi(r)$ из уравнений динамики приводит к тому, что эффективный термодинамический потенциал для оставшейся переменной $c(r)$ оказывается близким к критической точке, так что вблизи двухфазной области имеет место нелинейная долговременная релаксация концентрации за счет крупномасштабных околоскритических флуктуаций. Во втором случае [15], наоборот, переменная $c(r)$ исключается. В то же время эффективная динамика для $\phi(r)$ демонстрирует долговременную устойчивость неравновесных крупномасштабных неоднородностей – мелкодисперсных “облаков” недоплавленной твердой фазы, если, как и в облаке, удалось создать достаточную избыточную концентрацию последнего. Мы полагаем, что в исследованных системах реализуется второй сценарий, поскольку флуктуационные процессы в ходе экспериментов не наблюдались. У поверхности образца образуется избыточная концентрация мелкодисперсной твердой фазы, поскольку она является поверхностно-активной. Разрушение неоднородностей с повышением температуры, возможно, связано с изменением структуры мелкодисперсной фазы от $\text{Al}_3\text{РЗМ}$ к $\text{Al}_2\text{РЗМ}$, поскольку температура гистерезиса находится вблизи соответствующей тройной точки на диаграмме $\text{Al}\text{--}\text{РЗМ}$.

Обнаруженные особенности могут позволить оптимизировать процесс подготовки расплавов перед быстрой закалкой для получения качественных аморфных образцов - требуется их предварительный перегрев выше $T = 1300\text{--}1350 \text{ К}$ для перевода в более однородное состояние.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные исследования плотности и электрического сопротивления сплавов $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$ ($\text{R} = \text{Sm}, \text{Tb}$) проведены в широком температурном интервале, включая кристаллическое и жидкое состояния. При температурах ниже $T = 1300\text{--}1350 \text{ К}$ обнаружен гистерезис плотности и показано его отсутствие на политермах сопротивления, что может свидетельствовать о процессах распада крупномасштабных неоднородностей, которые не вызывают изменений в электронной подсистеме сплавов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-23-00177.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inoue A., Kimura H. // J. Light Met. 2001. 1. P. 31–41.
[https://doi.org/0.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/0.1016/S1471-5317(00)00004-3)

2. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. **27**. № 9. L1579–L1582.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L736>
3. Wang L., Ma L., Kimura H., Inoue A. // *Mat. Lett.* 2002. **52**. № 1–2. P. 47–52.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00364-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00364-0)
4. Rusanov B., Sidorov V., Svec P., Janickovic D., Moroz A., Son L., Ushakova O. // *J. Alloys and Comp.* 2019. **787**. P. 448–451.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
5. Svec P., Rusanov B., Moroz A., Petrova S., Janickovic D., Sidorov V., Svec P. Sr. // *J. Alloys and Comp.* 2021. **876**. 160109.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160109>
6. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. // *Metals*. 2022. **12**. P. 332–342.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
7. Uporov S.A., Uporova N.S., Sidorov V.E. et al. // *High Temp.* 2012. **50**. P. 611–615.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X12040207>
8. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Maslov V.V., Nosenko V.K., Mashira V.A. Viscosity of glass forming $\text{Al}_{86}\text{Ni}_8(\text{La/Ce})_6$, $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{Gd}_4(\text{Y/Tb})_2$ melts // *Phys. and Chem. of Liq.* 2008. **46**. № 1. P. 71–77.
<https://doi.org/10.1080/00319100701488508>
9. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Volkov V.A. // *Met. Sci. and Heat Treat.* 2007. **49**. № 5–6. P. 236–239.
<https://doi.org/10.1007/s11041-007-0042-5>
10. Rusanov B., Sidorov V., Svec P., Janickovic D. // *Phys. B: Cond. Matt.* 2021. **619**. 413216.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413216>
11. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. // *High Temp.* 2018. **56**. P. 439–443.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18020190>
12. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. *Liquid Metal Processing: Application to Aluminum Alloys Production* / Taylor and Francis, New York, 2002.
13. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Moroz A.I., Svec P., Sr., Janickovic D. // *Tech. Phys. Lett.* 2021. **47**. № 8. P. 777–779.
<https://doi.org/10.1134/S1063785021080101>
14. Vasin M.G., Menshikova S.G., Ivshin M.D. // *Physica A*. 2016. **449**. P. 64–73.
<https://doi.org/10.1016/j.physa.2015.12.085>
15. Son L.D. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. **86**. P. 145–149.
<https://doi.org/10.3103/S1062873822020289>

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF Al–Ni–Co–R (R = Sm, Tb) ALLOYS IN CRYSTALLINE AND LIQUID STATES

B. A. Rusanov¹, V. E. Sidorov^{1, 2}, L. D. Son^{1–3}, A. A. Sabirzyanov⁴

¹*Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

³*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

⁴*Ural State University of Railway Transport, Yekaterinburg, Russia*

Experimental investigations of density and electrical resistivity of $\text{Al}_{86}\text{Ni}_6\text{Co}_2\text{R}_6$ (R = Sm, Tb) alloys were carried out in a wide temperature range, including crystalline and liquid states. Density was measured by gamma-penetrating method, and electrical resistance – by contactless method in rotating magnetic field. The solidus and liquidus temperatures were determined, the coefficients of volume expansion and the relative changes in density and resistivity during melting were calculated. The molar volumes of the alloys were calculated. It was found that the alloys are characterized by a wide two-phase zone where density and resistivity dependences show nonlinear behavior. At liquidus temperature an abrupt increase in density and a decrease in electrical resistivity were found. It has been established that terbium increases density of the alloys and reduces their resistivity more than samarium. In liquid phase at temperatures below $T = 1300\text{--}1350$ K density hysteresis was detected, and its absence on resistivity curves was shown. This may indicate the processes of large-scale inhomogeneities decay that do not cause changes in the electronic subsystem of the alloys but play a significant role in amorphization. The revealed features of the properties will make it

possible to optimize the process of melts preparing before rapid quenching in order to obtain high-quality amorphous and nanocrystalline samples.

Keywords: Aluminum alloys, density, electrical resistivity, glass-forming ability

REFERENCES

1. Inoue A., Kimura H. // *J. Light Met.* 2001. **1**. P. 31–41.
[https://doi.org/0.1016/S1471-5317\(00\)00004-3](https://doi.org/0.1016/S1471-5317(00)00004-3)
2. Inoue A., Ohtera K., Tsai A.P. // *Jap. J. Appl. Phys.* 1988. **27**. № 9. L1579–L1582.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.27.L736>
3. Wang L., Ma L., Kimura H., Inoue A. // *Mat. Lett.* 2002. **52**. № 1–2. P. 47–52.
[https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(01\)00364-0](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(01)00364-0)
4. Rusanov B., Sidorov V., Svec P., Janickovic D., Moroz A., Son L., Ushakova O. // *J. Alloys and Comp.* 2019. **787**. P. 448–451.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.02.058>
5. Svec P., Rusanov B., Moroz A., Petrova S., Janickovic D., Sidorov V., Svec P. Sr. // *J. Alloys and Comp.* 2021. **876**. 160109.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160109>
6. Abrosimova G., Chirkova V., Pershina E., Volkov N., Sholin I., Aronin A. // *Metals*. 2022. **12**. P. 332–342.
<https://doi.org/10.3390/met12020332>
7. Uporov S.A., Uporova N.S., Sidorov V.E. et al. // *High Temp.* 2012. **50**. P. 611–615.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X12040207>
8. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Maslov V.V., Nosenko V.K., Mashira V.A. Viscosity of glass forming $Al_{86}Ni_8(La/Ce)_6, Al_{86}Ni_6Co_2Gd_4(Y/Tb)_2$ melts // *Phys. and Chem. of Liq.* 2008. **46**. № 1. P. 71–77.
<https://doi.org/10.1080/00319100701488508>
9. Lad'yanov V.I., Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Volkov V.A. // *Met. Sci. and Heat Treat.* 2007. **49**. № 5–6. P. 236–239.
<https://doi.org/10.1007/s11041-007-0042-5>
10. Rusanov B., Sidorov V., Svec P., Janickovic D. // *Phys. B: Cond. Matt.* 2021. **619**. 413216.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2021.413216>
11. Rusanov B.A., Baglasova E.S., Popel P.S., Sidorov V.E., Sabirzyanov A.A. // *High Temp.* 2018. **56**. P. 439–443.
<https://doi.org/10.1134/S0018151X18020190>
12. Brodova I.G., Popel P.S., Eskin G.I. *Liquid Metal Processing: Application to Aluminum Alloys Production* / Taylor and Francis, New York, 2002.
13. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Moroz A.I., Svec P., Sr., Janickovic D. // *Tech. Phys. Lett.* 2021. **47**. № 8. P. 777–779.
<https://doi.org/10.1134/S1063785021080101>
14. Vasin M.G., Menshikova S.G., Ivshin M.D. // *Physica A*. 2016. **449**. P. 64–73.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physa.2015.12.085>
15. Son L.D. // *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2022. **86**. P. 145–149.
<https://doi.org/10.3103/S1062873822020289>

УДК 544.35

ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ CsBr–KBr–MoBr₃

© 2023 г. А. В. Исаков^{а, *}, А. О. Худорожкова^а, А. П. Аписаров^а,
А. А. Чернышев^а, М. В. Лаптев^а, А. С. Шмыгалев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Исследовано плавление расплавов 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %) методом синхронного термического анализа и кривых охлаждения. Зарегистрирована концентрационная зависимость температуры ликвидуса расплавов CsBr–KBr–MoBr₃. Установлено, что увеличение концентрации MoBr₃ от 0 до 16 мас. % приводит к повышению температуры ликвидуса от 841 до 951 К. Показано, что увеличение концентрации MoBr₃ с 2 до 16 мас. % приводит к росту относительной потери массы с 3 до 13 мас. %. Методом рентгенофазового анализа показано, что MoBr₃ кристаллизуется из расплава CsBr–KBr–MoBr₃ в виде отдельной фазы. Методом гидростатического взвешивания исследована плотность расплавов 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %). Установлено, что повышение концентрации MoBr₃ с 2 до 8 мас. % в расплавах CsBr–KBr–MoBr₃ приводит к увеличению плотности. Плотность расплавов 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %) снижается с увеличением температуры. Показано, что плотность расплавов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–8 мас. %) варьируется в пределах 2.69–3.20 г/см³ в температурном диапазоне 871–1071 К.

Ключевые слова: бромид цезия, бромид калия, бромид молибдена, температура ликвидуса, плотность, термический анализ, гидростатическое взвешивание

DOI: 10.31857/S0235010623030039, **EDN:** PRXWXO

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы бромидов щелочных металлов являются перспективными средами для реализации электролитических процессов получения материалов. Эвтектические расплавы бромидов щелочных металлов дают возможность реализовать электролиз в диапазоне температур вплоть до 623 К. В последнее время важным направлением становится получение металлов электролизом бромидных расплавов [2, 3]. Бромидные расплавы на основе LiBr–KBr–CsBr–UBr₃ являются перспективными для электроосаждения урана. В работе [2] исследовано электровосстановление урана из расплавов LiBr–KBr–CsBr–UBr₃ при 623 К. Получены компактные осадки урана электролизом. Отмечено, что эвтектические смеси бромидов по порядку свойств, таких как давление паров, электропроводность не уступают хлоридным эвтектическим расплавам. Применение бромидных систем потенциально способно обеспечить новые условия электроосаждения за счет снижения температуры плавления.

Расплавы бромидов щелочных металлов открывают новые возможности для повышения эффективности процессов высокотемпературной гальванопластики. В работе [3] продемонстрировано, что в расплавах 57CsBr–43KBr–NbBr₃ (мол. %) могут быть достигнуты более высокие скорости электролитического осаждения по сравнению с

хлоридными расплавами за счет стабилизации ниобия в состоянии Nb^{2+} . Продемонстрированы скорости осаждения сплошного покрытия 130 мкм/ч при катодной плотности тока 0.1 А/см². Стабилизация степени окисления +2 для тугоплавких металлов позволяет существенно сократить время электролиза для получения толстостенных изделий.

Молибден широко используется в промышленности в качестве термостойкого материала из-за высокой температуры плавления и прочности [4, 5]. Методом высокотемпературной гальванопластики в хлоридных расплавах могут быть получены безшовные молибденовые изделия для выращивания монокристаллов тугоплавких соединений, процессов спекания и твердофазного синтеза [1]. Переход к использованию бромидных расплавов при условии стабилизации более низкой степени окисления позволит существенно сократить время процесса получения покрытий [4].

Перспективными расплавами являются $CsBr-KBr-MoBr_3$ содержащие соединения молибдена. Однако данные по плотности и температурам ликвидуса $CsBr-KBr-MoBr_3$ расплавов отсутствуют. Фазовая диаграмма $CsBr-KBr$ представляет собой диаграмму эвтектического типа. Эвтектика 60CsBr–40KBr (мол. %) обладает температурой плавления около 841 К. В работе [6] обобщены данные по плотности расплавов $CsBr-KBr$ полученные методом гидростатического взвешивания в диапазоне 983–1188 К.

Целью данной работы было определение температурных зависимостей плотности расплавов $CsBr-KBr-MoBr_3$ и температур ликвидуса. Эти данные необходимы для организации процессов синтеза и электролиза $CsBr-KBr-MoBr_3$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления электролитов использовали индивидуальные соли CsBr, KBr квалификации “х. ч.” с чистотой 99.5 мас. % по основному веществу (“Вектон”). Расплавы 60CsBr–40KBr (мол. %) подготовлены сплавлением индивидуальных солей в атмосфере инертного газа. Солевою смесь предварительно сушили в стеклоуглеродном (СУ) тигле под разряжением с постепенным повышением температуры до 673 К в течение 2 ч. Затем ячейку заполняли аргоном, температуру повышали до 1023 К, а газообразный бром продували через расплав в течение 8 ч для удаления кислородсодержащих примесей. Подготовленный расплав $CsBr-KBr$ охлаждали до комнатной температуры и хранили в сухом боксе. Перед бромированием слитки разбивали и растирали в порошок в боксе с инертной атмосферой.

В полученный расплав $CsBr-KBr$ задавали $MoBr_3$ бромированием порошка металлического молибдена. На рис. 1 представлена схема установки для бромирования молибденового порошка.

Бромирование порошка молибдена производили в порошковой смеси 60CsBr–40KBr (мол. %) металлического молибдена. Шихту размещали в стеклоуглеродном тигле внутри кварцевой реторты. Затем устанавливали трубку для пропускания брома и герметизировали. Реторту через уплотнения соединяли с колбой с бромом посредством фторопластового канала (фторопласт 4), снабженной нагревателями. Колбу с бромом устанавливали во фторопластовый стакан, заполненный водой. Фторопластовый стакан размещали на греющей поверхности.

После этого реторту нагревали до 753 К. Затем температуру воды во фторопластовом стакане доводили до 353 К для того что бы нагреть бром. После чего включали нагреватели фторопластовой трубки для того, чтобы газообразный бром не конденсировался по ходу подачи в реторту. Далее газообразный бром начинал поступать в реторту. Таким образом бромирование происходило в то время как шихта из солей и

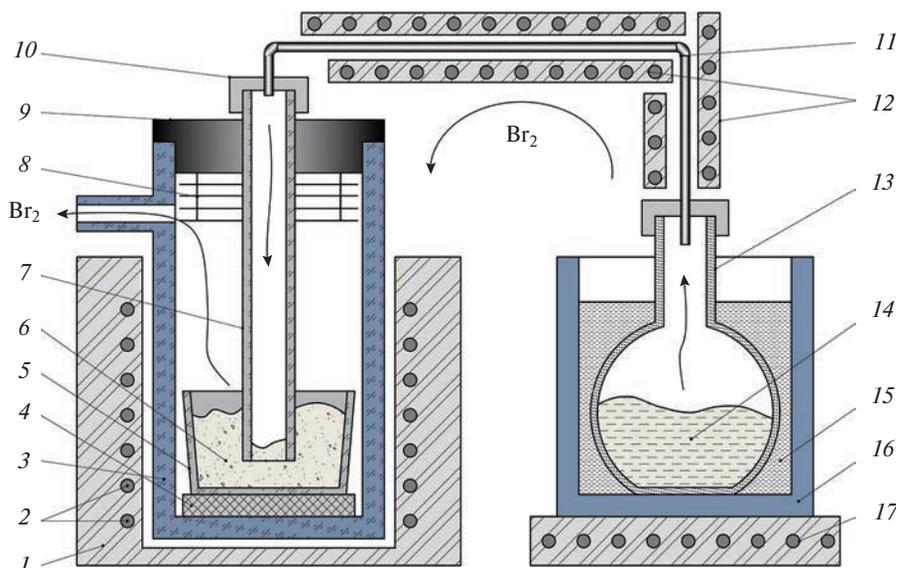


Рис. 1. Схема установки получения солей CsCl–KCl–MoBr₃ бромированием порошка Mo: 1 – печь сопротивления; 2 – нагреватели; 3 – кварцевая реторта; 4 – графитовый подпятник; 5 – стеклогуглеродный тигель; 6 – смесь CsCl–KCl–Mo; 7 – стеклогуглеродная труба; 8 – графитовые экраны; 9 – пробка; 10 – резиновые уплотнения; 11 – трубка из фторопласта; 12 – греющая оплетка; 13 – кварцевая колба; 14 – бром; 15 – вода; 16 – фторопластовый стакан; 17 – греющая поверхность.

порошка молибдена находилась в твердом виде. В стеклогуглеродном тигле достигались условия для протекания реакции [7]:



После окончания процесса бромирования шихту переплавляли в атмосфере брома и получали слиток – концентрат CsBr–KBr–MoBr₃. После этого слиток анализировали. Затем слиток дробили и производили сплавление расплава CsBr–KBr–MoBr₃ требуемого состава. После этого слиток направляли на исследование. Данные рентгенофазового анализа CsBr–KBr–MoBr₃ представлены на рис. 2. Выявлено, что слиток после приготовления состоял из 3 фаз: MoBr₃, CsBr, KBr. Во всех опытах использовали расплав с 60CsBr–40KBr (мол. %) в качестве растворителя MoBr₃.

Закономерности изменения плотности проводили методом гидростатического взвешивания. Метод заключается в регистрации изменения веса платинового груза сферической формы, погружаемого в расплав. Методика измерений и схема установки подробно описана в литературе [8].

Ячейка для измерения плотности представляла собой кварцевую реторту, закрытую пробкой из вакуумной резины, которая была соединена с пространством электронных весов “Mettler AT20”. Платиновый груз подвешивали на платиновую проволоку, длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами.

Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. Реторту устанавливали на специальном подвесе, снабженном микровинтами. Это позволяло перемещать контейнер с расплавом коаксиально с шагом 50 мкм. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона 99.999% (“Уралкриогаз”). Платиновый сферический груз

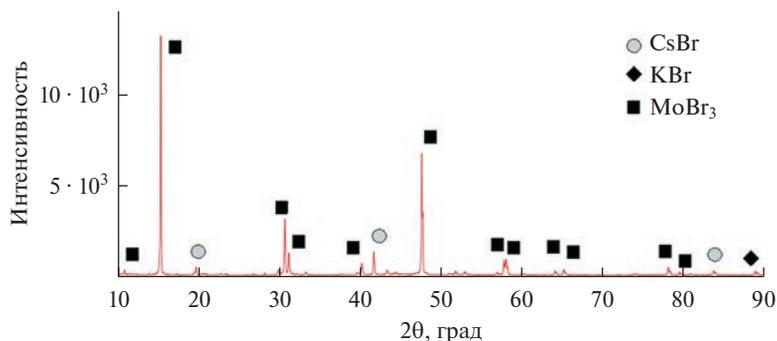


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа расплава 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %).

последовательно взвешивали в газовой атмосфере, а затем в исследуемой расплавленной соли. Разность масс груза в газовой атмосфере и в расплаве, отнесенная к объему груза, позволяет найти плотность расплава солей.

Температуры кристаллизации и других фазовых переходов определяли термического анализа на основе регистрации тепловых эффектов. Временные зависимости термо-ЭДС регистрировались с использованием мультиметра APPA 502 (APPA Technology Corp., Тайвань) как при нагреве, так и при охлаждении расплавов. Измерение температуры осуществлялось автоматически каждую секунду. Средние значения скорости охлаждения и нагрева составляли соответственно, 4.8 и 7.1 К/мин. Разница в значениях температуры в точках фазовых переходов, полученных в обоих температурных циклах, не превышала погрешности измерения (~5 К).

Синхронный термический анализ (СТА) производили на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Синхронный термический анализ включал дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию образца производимые одновременно. Скорость нагрева образцов составляла 10 К/мин. Исследование проводили в инертной атмосфере аргона 99.999% (“Уралкриогаз”).

Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполнено исследование расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ методом синхронного термического анализа. Исследование расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ (до 16 мас. %) выполняли в диапазоне температур 307–1073 К. На рис. 3 представлены типичные данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии расплава 60CsBr–40KBr (мол. %) с добавкой 2 мас. % MoBr₃.

В расплавах CsBr–KBr–MoBr₃ (до 16 мас. %) выявлен один эндотермический пик, соответствующий началу плавления расплавленных смесей. Показано, что увеличение концентрации MoBr₃ с 2 до 16 мас. % приводит к росту относительной потери массы с 3 до 13 мас. %. При этом потеря массы образцов начинается до температуры плавления смесей. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа синтезированных образцов, где бромид молибдена(III) после переплава кристаллизуется в виде отдельной фазы, а не комплексной соли.

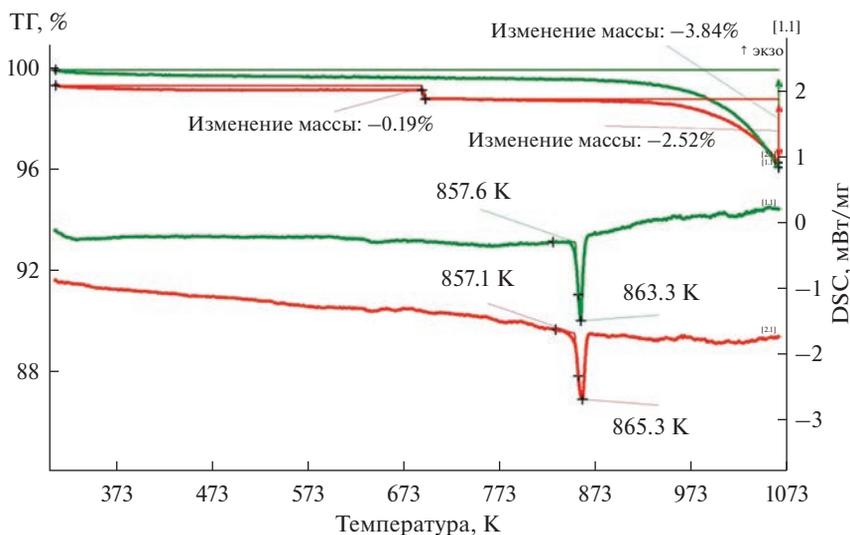


Рис. 3. Данные синхронного термического анализа расплава 60CsBr–40KBr (мол. %) с добавкой 2 мас. % MoBr_3 .

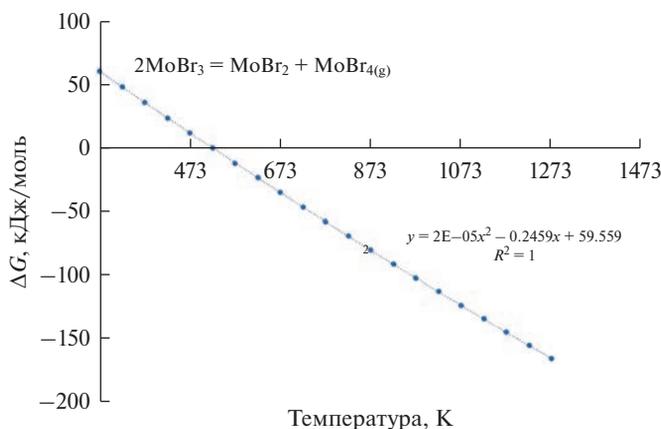


Рис. 4. Результаты расчета изобарно-изотермического потенциала реакции (2) разложения MoBr_3 .

Потеря массы расплава предположительно связана с протеканием процесса разложения:



Вывод подкрепляют наличие продуктов реакции MoBr_4 (с температурой кипения 620 К [9]) в возгонах (конденсате в холодных частях измерительных систем) и результаты термодинамического анализа равновесия (2) (рис. 4).

Расчеты изобарно-изотермического потенциала реакции (2) (рис. 4) показывают, что ΔG взаимодействия становится отрицательным после 523 К. С ростом температуры значения ΔG монотонно убывают согласно полиному второй степени (рис. 4).

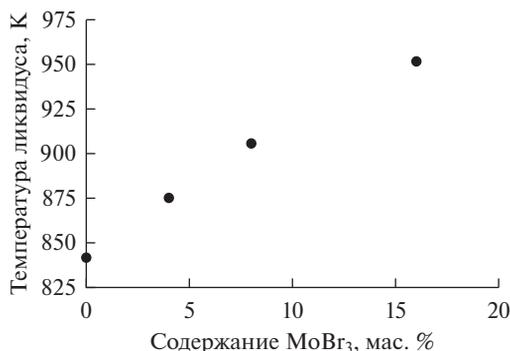


Рис. 5. Температура ликвидуса расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ в зависимости от содержания бромид молибдена.

Таким образом, химическая реакция (2) способствует стабилизации степени окисления +2 для молибдена в составе расплава. Это подтверждает предположение о том, в бромидных расплавах может быть реализована более высокая скорость осаждения за счет стабилизации более низкой степени окисления [3].

Выполнено исследование температур ликвидуса и плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃. На рис. 5 представлена зависимость температуры ликвидуса расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ от содержания MoBr₃.

Установлено, что добавки от 2 до 16 мас. % MoBr₃ к расплаву CsBr–KBr–MoBr₃ приводят к повышению температуры ликвидуса. Температура ликвидуса расплава 60CsBr–40KBr (мол. %) при добавлении MoBr₃ возрастает с 841 до 951 К (табл. 1).

Зарегистрированы температурные зависимости плотности расплавов CsBr–KBr–(2–8 мас. %)MoBr₃. Выполнено исследование влияния добавок MoBr₃ на плотность расплавов CsBr–KBr. Температурные зависимости плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ представлены на рис. 6.

Установлено, что добавки плотность MoBr₃ в расплав CsBr–KBr приводят к возрастанию плотности. Увеличение содержания MoBr₃ от 2 до 8 мас. % в расплаве CsBr–KBr–MoBr₃ также приводит к увеличению плотности. Показано, что плотность расплавов CsBr–KBr–(2–8 мас. %)MoBr₃ уменьшается с увеличением температуры.

Таблица 1. Температуры ликвидуса расплавов (CsBr–KBr)_{эвт}–(0–16 мас. %)MoBr₃

Расплав	Содержание MoBr ₃ , мас. %	Температура ликвидуса, К
CsBr–KBr	–	841
CsBr–KBr–MoBr ₃	2	871
	4	875
	8	905
	16	951

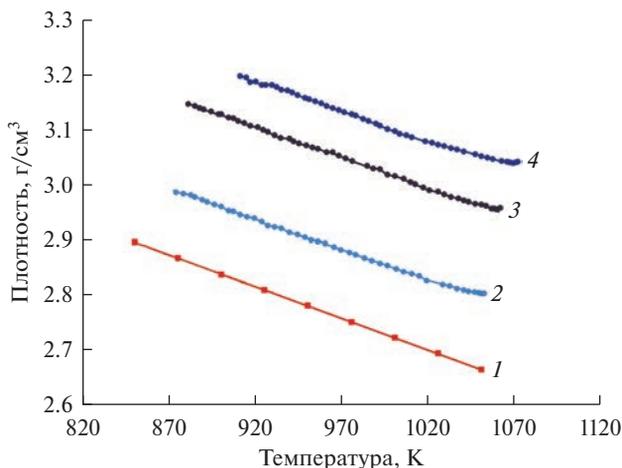


Рис. 6. Температурные зависимости плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃, MoBr₃: 1 – 0 [6]; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8 мас. %.

Анализ зависимостей плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ показал, что в представленном диапазоне температур зависимости могут быть аппроксимированы линейными уравнениями:

$$\rho = a - b \cdot T, \quad (3)$$

где ρ – плотность, г/см³; T – температура, К.

Коэффициенты a и b (уравнение (3)) для расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ представлены в табл. 2.

Увеличение плотности связано с появлением и увеличением содержания в составе расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ бромида молибдена обладающего наибольшей плотностью среди компонентов смеси. Кроме того, ионы молибдена обладают большим ионным моментом, соответственно являются мощным комплексообразователем, что несомненно сказывается на структуре расплава и его свойствах.

Таблица 2. Коэффициенты температурных зависимостей плотности расплавов, измеренные температуры ликвидуса и CsBr–KBr–MoBr₃

Расплав	Содержание MoBr ₃ , мас. %	Коэффициенты уравнения $\rho = a - b \cdot T$		R^2	Диапазон применимости, К	T_{liq} , К
		a	$b \cdot 10^3$			
CsBr–KBr–MoBr ₃	2	3.9169	1.06	0.9980	871–1052	871
	4	4.1045	1.08	0.9987	875–1061	875
	8	4.1144	1.01	0.9917	905–1071	905

ВЫВОДЫ

Выполнено исследование температур ликвидуса и плотности расплавов системы CsBr–KBr–MoBr₃ для составов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–16 мас. %). Установлено, что температура ликвидуса расплава (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–16 мас. %) возрастает с увеличением содержания MoBr₃. Установлено, что температурные зависимости плотности расплавов могут быть аппроксимированы линейными уравнениями. Показано, что плотность расплавов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–16 мас. %) возрастает с уменьшением температуры и увеличением концентрации бромида молибдена. Плотность расплавов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–8 мас. %) варьируется в пределах 2.69–3.20 г/см³ в температурном диапазоне 871–1071 К.

Исследования выполнены в рамках темы “Высокотемпературная гальванотехника и электролизация материалов в расплавах солей”, номер государственной регистрации 122020100288-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов-Жабров О.Н., Межуев В.А., Потоскаев Г.Г., Калантырь В.И., Курсков В.С., Волков М.Ф., Панов Г.А. Способ получения изделий из молибдена электролизом расплавов. Патент РФ, RU 2124074. опубли. 27.12.1998, приор. 24.11.1997.
2. Tang H., Du, Y., Li, Y., Wang, M., Wang, H., Yang, Z., Li B., Gao R. Electrochemistry of UBr₃ and preparation of dendrite-free uranium in LiBr–KBr–CsBr eutectic melts // J. Nuclear Materials. 2018. **508**. P. 403–410.
3. Chernyshev A., Apisarov A., Shmygalev A., Pershin P., Kosov A., Grishenkova O., Isakov A., Zaikov Yu. Electrodeposition of niobium from the CsBr–KBr–NbBr₃ melt // J. Electrochemical Society. 2021. 168. 7. P. 072501.
4. Барабошкин А.Н. Электрoкристаллизация металлов из расплавленных солей. М. Наука. 1976.
5. Tabernig B., Reheis N. Joining of molybdenum and its application // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2010. **28**. № 6. P. 728–733.
6. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург, УрО РАН, 2008.
7. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 5. М.: Мир. 1985. С. 1509–1865.
8. Худорожкова А.О., Исаков А.В., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Плотность расплавов KF–KCl–KI // Расплавы. 2020. № 3. С. 291–301.
9. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermodynamic Europe (SGTE), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 1999.

LIQUIDUS TEMPERATURE AND DENSITY OF CsBr–KBr–MoBr₃ MELTS

A. V. Isakov¹, A. O. Khudorozhkova¹, A. P. Apisarov¹,
A. A. Chernyshev¹, M. V. Laptev¹, A. S. Shmygalev¹

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

The melting of 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (mol %) melts was investigated by synchronous thermal analysis and analysis of cooling curves. The concentration dependence of the liquidus temperature of CsBr–KBr–MoBr₃ melts was recorded. It was found that increase of the MoBr₃ concentration from 0 to 16 wt % leads to increase in the liquidus temperature from 841 to 951 K. It was shown that increase of the MoBr₃ concentration from 2 to 16 wt % leads to increase in the relative mass loss of CsBr–KBr–MoBr₃ from 3 to 13 wt %. It was found, that MoBr₃ crystallizes from CsBr–KBr–MoBr₃ melt as a separate phase by X-ray phase analysis. Investigation of density of 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (mol %) melt was performed by hydrostatic weighing method. It was shown, that increase in the concentration of MoBr₃ from 2 to 8 wt % in CsBr–KBr–MoBr₃ melts result in to increase of density. The density of the 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (mol %) melt decreases with temperature. It is shown that the

density of melts (60 mol % CsBr–40 mol % KBr)–MoBr₃ (0–8 wt %) varies within 2.69–3.20 g/cm³ in the temperature range 871–1071 K.

Keywords: cesium bromide, potassium bromide, molybdenum bromide, liquidus temperature, density, thermal analysis, hydrostatic weighing

REFERENCES

1. Vinogradov-Zhabrov O.N., Mezhuiev V.A., Potoskaev G.G., Kalantyr V.I., Kurskov V.S., Volkov M.F., Panov G.A. Sposob polucheniya izdeliy iz molibdena elektrolizom rasplavov [Method for obtaining products from molybdenum by electrolysis of melts] // Patent RF, RU 2 124 074. pub. 27.12.1998, priority 24.11.1997. [In Russian].
2. Tang H., Du, Y., Li, Y., Wang, M., Wang, H., Yang, Z., Li B., Gao R. Electrochemistry of UBr₃ and preparation of dendrite-free uranium in LiBr–KBr–CsBr eutectic melts // J. Nuclear Materials. 2018. **508**. P. 403–410.
3. Chernyshev A., Apisarov A., Shmygalev A., Pershin P., Kosov A., Grishenkova O., Isakov A., Zaikov Yu. Electrodeposition of niobium from the CsBr–KBr–NbBr₃ melt // J. Electrochemical Society. 2021. **168**. 7. P. 072501.
4. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M. Nauka. 1976. [In Russian].
5. Tabernig B., Reheis N. Joining of molybdenum and its application // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2010. **28**. № 6. P. 728–733.
6. Minchenko V.I., Stepanov V.P. Ionnyye rasplavy: uprugiy i kaloricheskiye svoystva [Ionic melts: elastic and caloric properties]. Yekaterinburg, UrO RAN, 2008. [In Russian].
7. Brauer G. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu [Guide to inorganic synthesis]: In 6 vol. Vol. 5. M.: Mir. 1985. P. 1509–1865. [In Russian].
8. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Plotnost' rasplavov KF–KCl–KI [Density of KF–KCl–KI melts] // Rasplavy. 2020. № 3. P. 291–301. [In Russian].
9. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermo- data Europe (SGTE), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 1999.

УДК 621.039.59

**ЭЛЕКТРОРАФИНИРОВАНИЕ УРАНОВЫХ СПЛАВОВ,
СОДЕРЖАЩИХ ПАЛЛАДИЙ И НЕОДИМ
В РАСПЛАВАХ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$**

© 2023 г. Д. И. Никитин^а, *, И. Б. Половов^а, О. И. Ребрин^а

^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: house.freshone@ya.ru

Поступила в редакцию 25.12.2022 г.

После доработки 02.02.2023 г.

Принята к публикации 07.02.2023 г.

Технология пирохимической переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего топлива, реализуемая на опытно-демонстрационном энергетическом комплексе площадки Сибирского химического комбината включает несколько определенных операций с конечной целью выделения целевых продуктов деления. Предпоследней стадией переработки планируется использовать электрорафинирование продуктов предыдущей стадии – металлизированного отработавшего ядерного топлива. Для реализации электролитического рафинирования необходимо определить процессы и технологические режимы электролитического рафинирования сплавов, моделирующих продукт этой стадии модуля переработки. В настоящей работе представлены результаты электрорафинирования модельных сплавов (моделирующих сырье стадии электрорафинирующей переработки) на укрупненном лабораторном электролизере. Начальные параметры процессов рафинирования урана в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ были определены ранее. Базовыми параметрами рафинирования являлось использование электролита $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) и проведение экспериментов при 550°C . Урановые сплавы, содержащие палладий и неодим, были приготовлены прямым сплавлением металлического урана, порошков металлического палладия марки ПдАП-1 и металлического неодима (99.99%) в среде высокочистого аргона (99.998%). Полученные данные показали, что при температуре 550°C катодные осадки представляют из себя типичные дендритные формы альфа-урана в ромбической сингонии со склонностью к иглообразованию при увеличении катодной плотности тока. Увеличение времени кампании и катодной плотности тока приводит к снижению выхода по току вследствие короткого замыкания электродов иглами катодного осадка или осыпания металла с катода. В результате проведения электрорафинирования экспериментально уточнены режимы катодного процесса. При электрорафинировании сплавов U–Pd(1.59 мас. %), U–Pd(1.62 мас. %), U–Pd(1.54 мас. %), U–Pd(1.58 мас. %)—Nd(5.64 мас. %), U–Pd(1.84 мас. %)—Nd(6.49 мас. %), U–Pd(1.79 мас. %)—Nd(6.54 мас. %), были получены катодные осадки урана, которые подвергли химическому анализу, показавшему высокую чистоту получаемого металлического урана, а также отсутствие в нем металлического палладия и молибдена. Коэффициент очистки по палладию превышает 5000, коэффициент очистки по неодиму свыше 1000, что соответствует требованиям, предъявляемым к очистке от продуктов деления на данном этапе пирохимической переработки отработавшего топлива. Палладий накапливается в анодных шламах, в то время как основная масса неодима переходит в расплавленный электролит.

Ключевые слова: электрорафинирование, анодное растворение, катодная плотность тока, урановые сплавы, гальваностатическое растворение, переработка ОЯТ

DOI: 10.31857/S0235010623030052, **EDN:** PSFAND

ВВЕДЕНИЕ

Одной из важнейших целей развития атомной энергетики является замыкание ядерного топливного цикла. Для достижения данной цели необходимо иметь химическую технологию переработки отработавшего ядерного топлива. В настоящее время существует технология переработки ОЯТ с использованием экстракционного процесса PUREX. Данная технология позволяет перерабатывать ОЯТ, но при этом генерирует большое количество жидких радиоактивных отходов. Тем не менее сейчас в мире активно развиваются пирохимические технологии, позволяющие в будущем заменить или дополнить PUREX процесс [1]. Одной из таких технологий является электрорафинирование металлизированного ОЯТ в расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия. На текущий момент параметры подобного процесса получения целевых компонентов ОЯТ (урана и плутония) были подробно изучены в лабораторном масштабе различными авторами [1–21]. Авторы в качестве катода использовали твердые [1–14] и жидкие материалы [13–17], а также имеются опыты с совместным использованием твердых и жидких электродов [13, 14]. Эксперименты с масштабированием процесса электроосаждения урана в расплавленной соли на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ были подробно описаны в нескольких работах [7–9, 12], например, в работе [9] авторами представлено проведение экспериментов в ванне, рассчитанной на получение 1000 кг урана в год. Тем не менее представленных данных недостаточно для организации процесса, необходимого для пирохимической переработки ОЯТ, основные исследования сфокусированы на электровыделении урана и плутония в лабораторных масштабах [14]. В настоящее время в литературе недостаточно данных об электровыделении урана из материалов моделирующих ОЯТ, содержащих благородные металлы и РЗМ, в расплаве на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$.

Задачей настоящей работы было экспериментальное подтверждение полученных ранее параметров электрорафинирования урана для сплавов, содержащих палладий и неодим.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве рабочих солей-растворителей в экспериментах использовали хлорид калия (99.8%) и хлорид лития (99+%). Отдельные хлориды щелочных металлов сушили в вакууме при 300°C в течение 3–5 ч. После этого соли расплавляли и продували смесью хлора и хлористого водорода в течение 5 ч. Дальнейшая обработка заключалась в продувке аргоном высокой чистоты (99.998%) для удаления растворенных хлорирующих агентов. Затем расплавленные соли заливали в алуновы тигли и охлаждали в эксикаторе. Полученные таким образом соли хранили в сухом боксе, заполненном высокочистым аргоном (с контролем влаги и кислорода <10 ppm). Смеси хлоридов лития и калия требуемого состава готовили в боксе с инертной атмосферой путем тщательного перемешивания очищенных индивидуальных солей непосредственно перед экспериментами. Урансодержащие хлоридные расплавы готовили по процедуре, подробно описанной в предыдущих работах [18].

Урановые сплавы, содержащие благородные металлы (БМ) и РЗМ, синтезировали в печи резистивного нагрева прямым сплавлением металлического урана в виде брусков и металлических порошков БМ и РЗМ чистоты не ниже 99.9% в цилиндрическом тигле из оксида бериллия в среде высокочистого аргона (99.998%). Полученный слиток отделяли от тигля и перемещали в перчаточный бокс с инертной атмосферой, в котором слитки из уранового сплава хранили до использования в экспериментах. Фотографии полученных урановых сплавов, содержащих палладий и неодим представлены на рис. 1.

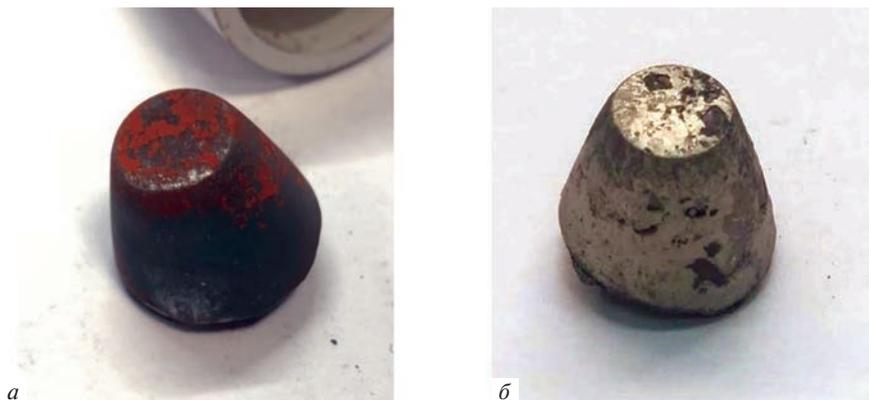


Рис. 1. Внешний слитков урановых сплавов: *а* – сплав U–Pd, *б* – сплав U–Pd–Nd.

Опыты по электрорафинированию проводили на укрупненном лабораторном электролизере (загрузка электролита в ванну до 1000 г) из нержавеющей стали. Детали конструкции электролизера приведены на рис. 2.

Для устранения потенциальной неравномерности электрических полей использовали анодный узел особой конструкции. На несущий токоподвод, выполненный из молибденового стержня (пруток диаметром 4 мм из молибдена марки МЧ, 99.98%), закреплены, закрученные на концах в спираль, три молибденовые проволоки диаметром 1 мм. Спиральное окончание проволок служило контейнерами для трех частей рафинируемого сплава, что обеспечивало симметричное расположение анодного материала относительно центрального катода (рис. 3).

Анодный узел заполняли слитками уранового сплава из расчета того, чтобы анодная плотность тока не превышала 0.01 А/см^2 . Процесс рафинирования осуществляли в тигле-контейнере из стеклоуглерода объемом 2 литра, куда загружали расчетное количество электролита $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3).

В качестве катода использовали цилиндрические прутки из металлического молибдена (рис. 4). Площадь поверхности катодов составляла 10 см^2 . Токоподвод к катоду на границе расплава и газовой фазы защищали трубкой из оксида бериллия.

После сборки аппарат вакуумировали и 2–3 раза промывали высокочистым аргоном (99.998%). В ходе экспериментов в рабочем пространстве аппарата постоянно поддерживалась инертная атмосфера высокочистого аргона (99.998%). Дополнительные меры очистки инертного газа не применяли. Нагрев рабочей зоны электролизера осуществляли шахтной электропечью СШО-Л-8/11. Необходимая температура задавалась и поддерживалась высокоточным температурным контроллером с ПИД регулятором ТС4У. Температуру расплава контролировали с помощью кабельной термопары типа хромель–алюмель, связанной с цифровым вольтметром АК ИП-2101–ПриСТ. После расплавления электролита в расплав последовательно опускали анодную корзину и кварцевый чехол с термопарой. После сборки катодного узла его помещали в шлюзовую камеру электролизера, которую вакуумировали и промывали аргоном 2–3 раза, после чего открывали шибер и опускали катод в электролит. После прогрева катода и стабилизации температуры включали электрический ток. В процессе опыта контролировали температуру электролита, ток электролиза, напряжение на ванне и потенциал катода при снятии токовой нагрузки. После прохождения заданного количества электричества ток электролиза отключали, катод осторожно поднимали в шлюзовую камеру электролизера, закрывали шибер и производили разборку катодного узла. Извлеченный из электролизера электрод с осадком фотографировали, взвешивали и отмывали металл.

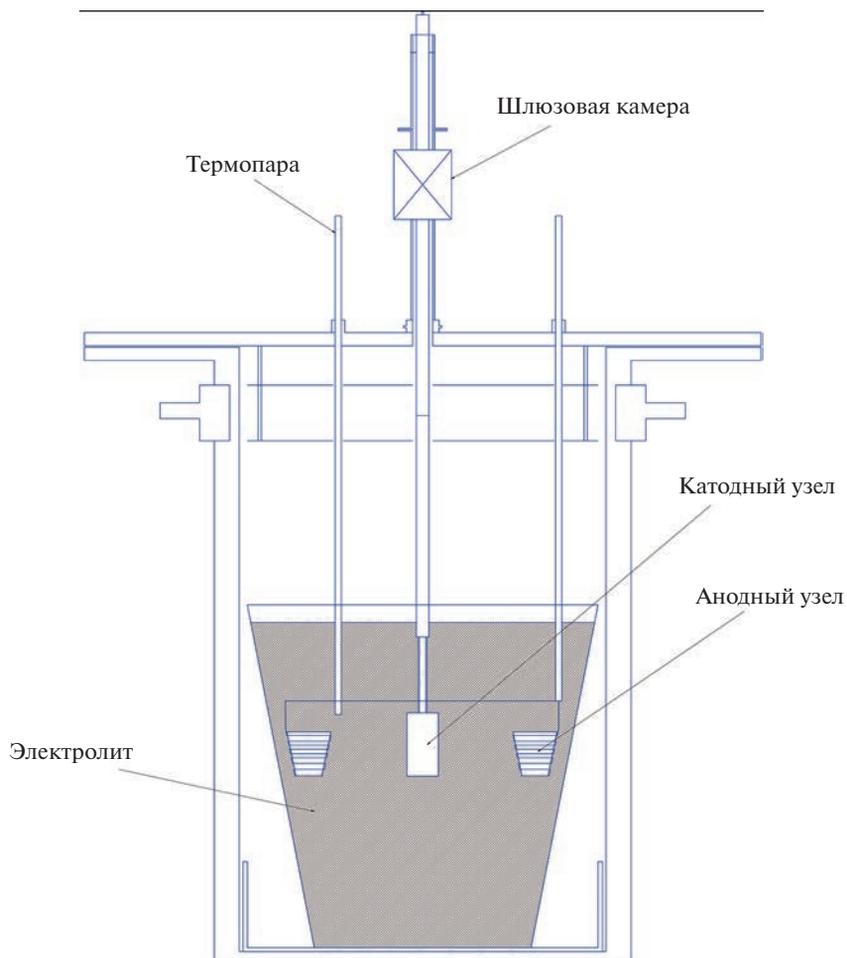


Рис. 2. Конструкция электролизера для рафинирования урановых сплавов.

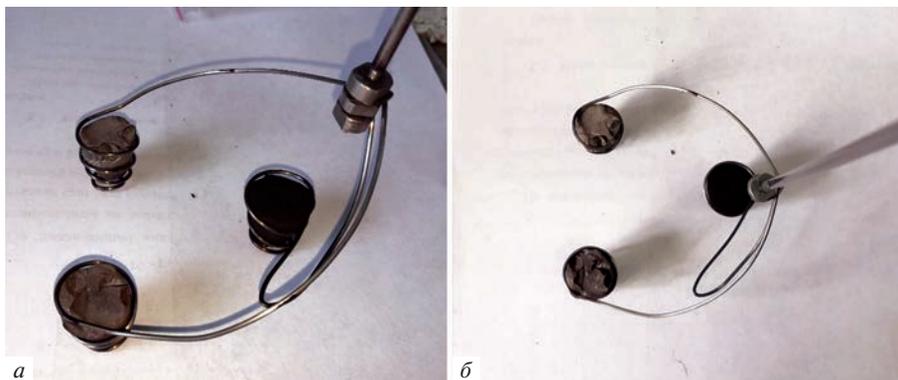


Рис. 3. Молибденовая корзина с загруженными образцами: *а* – вид сбоку, *б* – вид сверху.



Рис. 4. Внешний вид катодной сборки (катод – слева).



Рис. 5. Внешний вид отмытого катодного урана, направляемого в инертный бокс.

Обработку катодного осадка производили следующим образом. Катод с осадком опускали в раствор 1 М азотной кислоты (ХЧ, ГОСТ 4461-77) на непродолжительное время – 5–10 мин. По окончании растворения электролита с поверхности катода, катодный осадок количественно отделяли механически с помощью гребка, изготовленного из никелевой полосы марки НП1 (99.9%). Затем операцию повторяли до полного удаления осадка с катода. Далее осадок отмывали в растворе 1 М азотной кислоты до получения прозрачного раствора. Затем осадок промывали дистиллированной водой, а контрольную промывку производили в этиловом спирте (95% раствор). По окончании отмывки спирт декантировали, а осадок урана помещали в пакет из полиэтилена (рис. 5) и перемещали на сушку в шлюзовую камеру инертного бокса MBraun Unilab, где выдерживали осадок под вакуумом не менее 2 часов.

Таблица 1. Загрузка U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. %

Номер образца	Масса сплава, г	Pd, мас. %	U _{мет} , г	Pd _{мет} , г
1	50.52	1.59	49.72	0.80
2	46.68	1.62	45.92	0.76
3	66.18	1.54	65.16	1.02

По окончании сушки шлюзовую камеру наполняли высокочистым аргоном (99.998%), открывали шлюз и осадок перемещали на хранение в инертный бокс MBraun Unilab, в котором содержание примесей кислорода и влаги находилось на уровне ниже 10 ppm. Хранение и дальнейшее обращение с катодными осадками урана, производили только при постоянной контролируемой инертной атмосфере.

После извлечения электрода с осадком шлюз электролизера использовали для установки специального узла для отбора пробы электролита и определения содержания компонентов в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электрорафинирование сплавов урана с благородными металлами (сплав уран–палладий)

Были изготовлены аноды различной массы (табл. 1) из U–Pd сплавов. Здесь и далее в скобках указано среднее содержание палладия в общей анодной массе экспериментов.

Фотографии полученных катодных осадков приведены на рис. 6, а параметры проведения процессов вместе с основными характеристиками электролиза сведены в табл. 2.



Рис. 6. Фотографии катодных осадков, полученных в ходе электрорафинирования U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. % при различных начальных катодных плотностях тока: *a* – 0.1; *б* – 0.2; *в* – 0.4 А/см².

Таблица 2. Результаты опытов по электрорафинированию U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. % при варьировании катодной плотности тока (удельное количество электричества $1 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$)

Номер опыта	Начальная плотность тока, $\text{A}/\text{см}^2$	Захват электролита катодом, мас. %	Выход по току, %
1	0.1	24.5	92.0
2	0.2	24.8	93.3
3	0.4	36.6	75.1

Таблица 3. Результаты химического анализа содержания основных примесей электрорафинированного продукта, полученного из U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. % при концентрации UCl_3 в электролите 10.1 мас. %, температуре процесса 550°C , начальной катодной плотности $0.2 \text{ A}/\text{см}^2$, а также удельном количестве пропущенного электричества $1.0 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{см}^2$

Элемент	Содержание, мас. %
Pd	$5.0 \cdot 10^{-5}$
Mo	$5.0 \cdot 10^{-4}$
Li	<0.001

Химический анализ катодного осадка (табл. 3) и электролита после серии опытов (табл. 4) показал высокую чистоту полученного катодного урана, а также отсутствие процесса растворения палладия.

Полученные анодные шламы были подвергнуты гидromеталлургической обработке и направлены на рентгенофазовый анализ.

Выполненный химический анализ показал присутствие палладия в виде металла и интерметаллида Pd_3U . Также в шламе присутствует 0.425 мас. % металлического молибдена и металлический уран. Наличие урана в шламе связано с двумя факторами: не растворением интерметаллида Pd_3U , который присутствует в сплаве (анодном материале) и осыпается механически из корзины, а также осыпанием катодного металла в экспериментах с относительно высокой плотностью тока.

Таким образом показано, что введенный в состав анода палладий не переходит в электролит и катодный продукт, а практически полностью концентрируется в анодных шламах.

Таблица 4. Содержание примесей в электролите после проведения экспериментов электрорафинирования U–Pd сплава с содержанием Pd в общей массе анода 1.58 мас. %

Элемент	Содержание, мас. %
Na	0.11
Br	$2.2 \cdot 10^{-2}$
Rb	$2.0 \cdot 10^{-3}$
Cs	$1.0 \cdot 10^{-3}$
Ba	$8.0 \cdot 10^{-4}$
La	$1.2 \cdot 10^{-4}$
Nd	$3.3 \cdot 10^{-4}$
Pd	—
Mo	—

Таблица 5. Загрузка U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода в анодный узел перед рафинированием

Номер образца	Масса сплава, г	Pd, мас. %	Nd, мас. %	U _{мет} , г	Pd _{мет} , г	Nd _{мет} , г
1	62.11	1.58	5.64	57.63	0.98	3.50
2	53.93	1.84	6.49	49.44	0.99	3.50
3	52.48	1.79	6.54	48.11	0.94	3.43

Начальная катодная плотность позволившая достичь высоких показателей выхода по току, при этом минимальные показатели по захвату электролита составила 0.2 A/cm^2 .

*Электрорафинирование урановых сплавов,
содержащих благородные металлы и неодим (уран–БМ–РЗЭ сплавов)*

Были изготовлены аноды различной массы (табл. 5) из U–Pd–Nd сплавов. Здесь и далее в скобках указано среднее содержание палладия в общей анодной массе экспериментов.

Фотографии полученных катодных осадков показаны на рис. 7, а параметры проведения процессов вместе с основными характеристиками электролиза сведены в таблицу 6.

Химический анализ катодного осадка (табл. 3) и электролита после серии опытов (табл. 4) показал высокую чистоту полученного катодного урана, а также отсутствия процессов растворения палладия.

По окончании экспериментов из установки был извлечен анодный узел, в котором, как и ожидалось, не осталось анодной массы (рис. 8). Цилиндры из сплава U–Pd–Nd находились в молибденовой спирали, что позволяло осыпаться анодным шламам в процессе проведения экспериментов на дно тигля.



Рис. 7. Катодные осадки, полученные в ходе электрорафинирования U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода при различных начальных катодных плотностях тока: *а* – 0.1 ; *б* – 0.2 ; *в* – 0.4 A/cm^2 .

Таблица 6. Результаты опытов по электрорафинированию сплава U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода при варьировании начальной катодной плотности тока (удельное количество электричества 1.0 А · ч/см²)

Номер опыта	Начальная плотность тока, А/см ²	Захват электролита катодом, мас. %	Выход по току, %
1	0.1	33.9	78.8
2	0.2	18.4	96.3
3	0.4	41.0	68.1

Таблица 7. Результаты химического анализа продукта, полученного в ходе электрорафинирования сплава U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода

Характеристики	Pd, мас. %	Nd, мас. %	Mo, мас. %
0.1 А/см ²	<0.001	0.001	<0.001
0.2 А/см ²	<0.001	0.004	<0.001
0.4 А/см ²	<0.001	0.005	<0.001

В боксе была отделена донная шламовая часть электролита. Ее растворяли в 1 М азотной кислоте (HNO₃, х. ч., ГОСТ 4461–77). Полученный таким образом осадок (анодные шламы) в виде порошка черного цвета в дальнейшем промывали в 95% этиловом спирте (ГОСТ 5962–2013). Выполненный рентгенофазовый анализ анодных шламов показал присутствие в шламе палладия в виде металла и интерметаллида Pd₃U, металлического урана, металлического неодима, металлического молибдена. Распределение масс компонентов (табл. 9) показало, что весь палладий в виде металла и интерметаллида Pd₃U оказался в анодном шламе.

Основываясь на данных рентгенофазового анализа, предположили, что наличие урана в шламе может быть связано с двумя факторами:

- осыпание катодного осадка на дно корзины;
- осыпание нерастворимого интерметаллида U₃Pd [19];
- осыпание урана с анода в следствии механического захвата при осыпании интерметаллида.

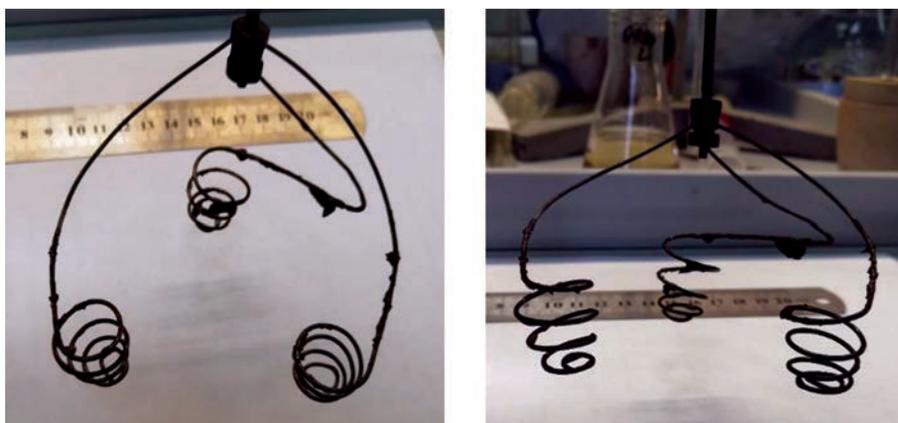


Рис. 8. Вид анодного узла после цикла электрорафинирования.

Таблица 8. Содержание примесей в электролите после электрорафинирования U–Pd–Nd сплава с содержанием Pd 1.7 мас. % и Nd 6.6 мас. % в общей массе анода

Элемент	Содержание, мас. %
Nd	0.43
Pd	<0.001
Mo	<0.001

Таблица 9. Материальный баланс компонентов уранового сплава в процессе электрорафинирования

Элемент	Анодная масса, г	Катодная масса, г	Электролит, г	Анодный шлам, г
Pd	2.91	–	–	2.91
Nd	7.49	0.08	4.11	3.30

Основная масса металлического неодима, введенного в анодный материал, распределилась между электролитом и шламом. Очевидно, что осыпание интерметаллида происходит с захватом не только металлического урана, но и неодима. Вследствие чего часть неодима осыпается на дно ванны вместе с интерметаллидами уран–палладий, а также ураном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышение начальной катодной плотности тока приводит к смене морфологии катодного осадка. Осадок приобретает игольчатую форму, что, с одной стороны, существенно облегчает его съём с катода, но, с другой стороны, увеличивает захват электролита до 40%. Ограничения при использовании режимов повышенной плотности тока связаны с ростом игл осадка по направлению силовых линий, что приводит к замыканию катода и анода ванны и соответствующему снижению выхода по току.

Из представленных данных видно, что полученные катодные осадки свободны от примесей палладия и молибдена. Коэффициент очистки по палладию превышает 5000. Палладий накапливается в анодном шламе, при этом даже при полной выработке анодного урана концентрация его в катодном осадке не превышает 0.001 мас. %. Несмотря на увеличение концентрации неодима в электролите его содержание в катодном продукте не превышает 0.005 мас. %, что соответствует коэффициентам очистки при выбранных параметрах электрорафинирования свыше 1000. Данные значения соответствуют требованиям, предъявляемым к очистке от редкоземельных продуктов деления на этапе электрорафинирования продукта предыдущей операции модуля переработки опытно-демонстрационного энергетического комплекса на площадке Сибирского химического комбината.

Таким образом показано, что при электрорафинировании U–Pd–Nd сплава в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при 550°C , а также при начальной катодной плотности $0.2 \text{ A}/\text{cm}^2$, удельном количестве электричества $1.0 \text{ A} \cdot \text{ч}/\text{cm}^2$ при полной выработке анодной массы, выделяется катодный осадок урана с выходом по току превышающем 90%, и достижении требуемых коэффициентов очистки для данной стадии на МП ОДЭК СХК.

Работа была выполнена при финансовой поддержке АО “Прорыв”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nawada H.P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2005. **66**. № 2–4. P. 647–651.
2. Driggs F.H., Lilliendahl W.C. Preparation of metal powders by electrolysis of fused salts: I—Ductile Uranium // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1930. **22**. № 5. P. 516–519.
3. Kolodney M. Production of plutonium by electrolysis // *Los Alamos National Laboratory Report*. 1944. LA-148.
4. Kolodney M. Preparation of the first electrolytic plutonium and of uranium from fused chlorides // *J. Electrochemical Society*. 1982. **129**. P. 2438.
5. Marzano C., Noland R.A. The electrolytic refining of uranium // *Argonne National Laboratory Report*. 1953. ANL-5102.
6. Niedrach L.W., Glamm A.C. Uranium purification by electrorefining // *J. Electrochemical Society*. 1956. **103**. № 9. P. 521–528.
7. Boisdie G., Chauvin G., Coriou H., Hure J. Contribution a la connaissance du mecanisme de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus // *Electrochimica Acta*. 1961. **5**. № 1–2. P. 54–71.
8. Chauvin G., Coriou H., Simenauer A., Phenomene de concentration du fer au voisinage de la cathode au cours de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus // *Electrochimica Acta*. 1963. **8**. № 5. P. 323–332.
9. Chauvin G., Coriou H., Jabot P., Laroche A. Production d'uranium de haute purete par electroaffinage en bains de sels fondus // *J. Nuclear Materials*. 1964. **11**. № 2. P. 183–192.
10. Kang Y.H., Lee J.H., Hwang S.C., Shim J.B., Kim E.H., Park S.W. Electrodeposition characteristics of uranium by using a graphite cathode // *Carbon*. 2006. **44**. P. 3142.
11. Lee J.H., Kang Y.H., Hwang S.C., Shim J.B., Kim E.H., Park S.W. Application of graphite as a cathode material for electrorefining of uranium // *Nuclear Technology*. 2008. **162**.
12. Nikitin D.I., Zolotarev D.A., Mukhametdyanov A.D., Volkovich V.A., Polovov I.B. Uranium electrorefining in 3LiCl–2KCl based melts // *ECS Transactions*. 2020. **98**. № 10. P. 443–451.
13. Tomczuk Z., Ackerman J.P., Wolson R.D., Miller W.E. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel // *J. Electrochemical Society*. 1992. **139**. № 12. P. 3523–3528.
14. Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E. Electrorefining of uranium and plutonium – A literature review // *J. Nuclear Materials*. 1992. **195**. № 3. P. 229–249.
15. Kuratal M., Yahagi N., Kitawaki S., Nakayoshi A., Fukushima M. Sequential electrolysis of U–Pu alloy containing a small amount of Am to recover U- and U–Pu–Am products // *J. Nuclear Science and Technology*. 2009. **46**. № 2. P. 175–183.
16. Kitawaki S., Shinozaki T., Fukushima M., Usami T., Yahagi N., Kurata M. Recovery of U–Pu alloy from MOX using a pyroprocess series // *J. Nuclear Materials*. 2007. **162**. № 2. P. 118–123.
17. Jang J., Kim T., Kim G.-Y., Yoon D., Lee S. Uranium recovery via electrochemical deposition with a liquid zinc cathode followed by electrochemical oxidation of rare earth metals // *J. Nuclear Materials*. 2019. **520**. P. 245–251.
18. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin D.B., Vladykin E.N. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl–KCl–CsCl eutectic melt // *J. Nuclear Materials*. 2015. **467**. P. 956–963.
19. Кесикопулос В.А., Потапов А.М., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П., Изготовление интерметаллида UPd₃ и исследование его термодинамических характеристик // Сб. тр. семинара “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике”. Нальчик. 2022. С. 224–226.

**ELECTROREFINING OF URANIUM ALLOYS CONTAINING PALLADIUM
AND NEODYMIUM IN 3LiCl–2KCl–UCl₃ MELTS**

D. I. Nikitin¹, I. B. Polovov¹, O. I. Rebrin¹

¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The technology of pyrochemical processing of mixed nitride uranium–plutonium spent fuel, realizable at the experimental and demonstration energy complex of the site of the Siberian Chemical Plant, includes several operations with the ultimate goal of isolating the target fission products. It's planned to use the electrofining of the products of the previous stage, metallized spent nuclear fuel, as the penultimate stage of processing. It's necessary to determine the processes and technological modes of electrolytic refining of alloys modeling the product of this stage of the processing module to implement electrolytic refining. This paper presents the results of electrofining of model alloys (simulating the raw materials of the stage

of electrofining processing) on an enlarged laboratory electrolyzer. The initial parameters of uranium refining processes in melts based on $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ were determined earlier. The basic parameters of refining were the use of electrolyte $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 wt % UCl_3) and conducting experiments at 550°C . Uranium alloys containing palladium and neodymium were prepared by direct fusion of uranium metal, PdAP-1 grade palladium metal powders and neodymium metal (99.99%) in a medium of high-purity argon (99.998%). The data obtained showed that at a temperature of 550°C , cathode precipitates are typical dendritic forms of alpha-uranium in rhombic syngony with a tendency to needle formation with an increase in cathode current density. An increase in the company time and cathode current density leads to a decrease in the current output due to short-circuiting of the electrodes with cathode sediment needles or metal shedding from the cathode. The modes of the cathode process have been experimentally refined as a result of electrofining. When electrofining alloys U-Pd(1.59 wt %), U-Pd(1.62 wt %), U-Pd(1.54 wt %), U-Pd(1.58 wt %)-Nd(5.64 wt %), U-Pd(1.84 wt %)-Nd(6.49 wt %), U-Pd(1.79 wt %)-Nd(6.54 wt %), uranium cathode precipitates were obtained, which were subjected to chemical analysis, which showed the high purity of the resulting metallic uranium, as well as the absence of metallic palladium and molybdenum in it. The palladium purification coefficient exceeds 5000, the neodymium purification coefficient exceeds 1000, which meets the requirements for purification from fission products at this stage of pyrochemical processing of spent fuel. Palladium accumulates in anode slime, while the bulk of neodymium passes into the molten electrolyte.

Keywords: electrofining, anodic dissolution, cathodic current density, uranium alloys, galvanostatic dissolution, spent fuel processing

REFERENCES

1. Nawada H.P., Fukuda K. Role of pyro-chemical processes in advanced fuel cycles // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 2005. **66**. № 2–4. P. 647–651.
2. Driggs F.H., Lilliendahl W.C. Preparation of metal powders by electrolysis of fused salts: I—Ductile Uranium // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1930. **22**. № 5. P. 516–519.
3. Kolodney M. Production of plutonium by electrolysis // Los Alamos National Laboratory Report. 1944. LA-148.
4. Kolodney M. Preparation of the first electrolytic plutonium and of uranium from fused chlorides // *J. Electrochemical Society*. 1982. **129**. P. 2438.
5. Marzano C., Noland R.A. The electrolytic refining of uranium // Argonne National Laboratory Report. 1953. ANL-5102.
6. Niedrach L.W., Glamm A.C. Uranium purification by electrorefining // *J. Electrochemical Society*. 1956. **103**. № 9. P. 521–528.
7. Boisdie G., Chauvin G., Coriou H., Hure J. Contribution a la connaissance du mecanisme de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus // *Electrochimica Acta*. 1961. **5**. № 1–2. P. 54–71.
8. Chauvin G., Coriou H., Simenauer A., Phenomene de concentration du fer au voisinage de la cathode au cours de l'electroraffinage de l'uranium en bains de sels fondus // *Electrochimica Acta*. 1963. **8**. № 5. P. 323–332.
9. Chauvin G., Coriou H., Jabot P., Laroche A. Production d'uranium de haute purete par electroaffinage en bains de sels fondus // *J. Nuclear Materials*. 1964. **11**. № 2. P. 183–192.
10. Kang Y.H., Lee J.H., Hwang S.C., Shim J.B., Kim E.H., Park S.W. Electrodeposition characteristics of uranium by using a graphite cathode // *Carbon*. 2006. **44**. P. 3142.
11. Lee J.H., Kang Y.H., Hwang S.C., Shim J.B., Kim E.H., Park S.W. Application of graphite as a cathode material for electrorefining of uranium // *Nuclear Technology*. 2008. **162**.
12. Nikitin D.I., Zolotarev D.A., Mukhametdyanov A.D., Volkovich V.A., Polovov I.B. Uranium electro refining in $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ based melts // *ECS Transactions*. 2020. **98**. № 10. P. 443–451.
13. Tomczuk Z., Ackerman J.P., Wolson R.D., Miller W.E. Uranium transport to solid electrodes in pyrochemical reprocessing of nuclear fuel // *J. Electrochemical Society*. 1992. **139**. № 12. P. 3523–3528.

14. Willit J.L., Miller W.E., Battles J.E. Electrorefining of uranium and plutonium – A literature review // *J. Nuclear Materials*. 1992. **195**. № 3. P. 229–249.
15. Kuratal M., Yahagi N., Kitawaki S., Nakayoshi A., Fukushima M. Sequential electrolysis of U–Pu alloy containing a small amount of Am to recover U- and U–Pu–Am products // *J. Nuclear Science and Technology*. 2009. **46**. № 2. P. 175–183.
16. Kitawaki S., Shinozaki T., Fukushima M., Usami T., Yahagi N., Kurata M. Recovery of U–Pu alloy from MOX using a pyroprocess series // *J. Nuclear Materials*. 2007. **162**. № 2. P. 118–123.
17. Jang J., Kim T., Kim G.-Y., Yoon D., Lee S. Uranium recovery via electrochemical deposition with a liquid zinc cathode followed by electrochemical oxidation of rare earth metals // *J. Nuclear Materials*. 2019. **520**. P. 245–251.
18. Maltsev D.S., Volkovich V.A., Vasin D.B., Vladykin E.N. An electrochemical study of uranium behaviour in LiCl–KCl–CsCl eutectic melt // *J. Nuclear Materials*. 2015. **467**. P. 956–963.
19. Kesikopulos V.A., Potapov A.M., Dedyukhin A.Ye., Zaykov Yu.P. Izgotovleniye intermetallida UPd₃ i issledovaniye yego termodinamicheskikh kharakteristik [Fabrication of UPd₃ intermetallic compound and study of its thermodynamic characteristics] // *Sb. tr. seminar “Elektrokhimiya v raspredeleynoy i atomnoy energetike”*. Nal’chik. 2022. P. 224–226. [In Russian].

ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА АЛЕКСАНДРОВИЧА ЛЕБЕДЕВА

DOI: 10.31857/S0235010623030076, EDN: PPEUKP



31 декабря 2022 г. ушел из жизни выдающийся ученый и педагог, профессор кафедры металлургии цветных металлов Уральского федерального университета им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, доктор химических наук, член корреспондент РАЕН, Лебедев Владимир Александрович. Стаж работы в УрФУ – более 55 лет.

Владимир Александрович родился 23.01.1939 г. в г. Новая Ляля Свердловской области. Окончил с отличием физико-технический факультет УПИ в 1962 г. В 1978 г. защитил докторскую диссертацию. На кафедре редких металлов прошел путь от инженера-исследователя, ассистента, доцента до профессора (1980 г.). В 1984 г. приглашен заведовать кафедрой металлургии легких металлов. За 30 лет кафедрой подготовлено более 1600 инженеров, бакалавров и магистров.

Он является автором фундаментальных работ по термодинамике сплавов, кинетике и избирательности электрохимических процессов в расплавленных средах, получивших международное признание. Им раскрыто влияние электрокапиллярных явлений на кинетику электродных процессов в жидкой системе металл–соль. На этой основе предложены оригинальные способы интенсификации электролиза импульсным током, неравномерной поляризацией жидкометаллического электрода. Впервые описана поляризация, сопровождающая зарождение твердых фаз на поверхности жидкометаллического катода, показано ее значительное влияние на избирательность электродных процессов. Введено понятие “условный стандартный потенциал сплава”, предложены методы его расчета и экспериментального определения, обоснована целесообразность

применения в электрохимии. Раскрыто существенное влияние природы солевого и жидкометаллического растворителей, температуры, режимов электролиза на эффективность разделения элементов, регенерации облученного ядерного топлива.

Разработанная В.А. Лебедевым технология переработки отходов литий-алюминиевых сплавов в алюминиевых электролизерах внедрена на Уральском, Богословском и Красноярском алюминиевых заводах со значительным экономическим эффектом. Технология переработки уран-алюминиевых сплавов и композиций в солевых расплавах реализована в НИИ атомных реакторов (г. Димитровград).

Владимир Александрович — автор 3 монографий, 7 учебных пособий, более 500 научных работ, 60 изобретений. Им подготовлено 22 кандидатов наук, 6 из которых стали докторами наук. Он активно привлекал к научно-исследовательской работе студентов.

Владимир Александрович участвовал в общественной деятельности, исполнял обязанности председателя месткома УПИ, 5 лет (1980—1985) руководил партийной организацией этого вуза, избирался депутатом районного и городского Советов. Он удостоен знака Минвуза СССР “За отличные успехи в работе”, награжден медалями “За доблестный труд”, “Ветеран труда”, ему присвоены звания “Почетный работник высшего образования России”, “Заслуженный работник высшей школы Российской Федерации”. Но главная его награда — это благодарная память всех, кому посчастливилось работать вместе с этим замечательным человеком.

Сотрудники кафедры металлургии цветных металлов, редколлегия и сотрудники редакции нашего журнала выражают искренние соболезнования родным и близким Владимира Александровича.