

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

---

# ***РАСПЛАВЫ***

# 4

Июль – Август



---

**2024**

---



**НАУКА**

— 1727 —

## СОДЕРЖАНИЕ

Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике»	335
Термический анализ и моделирование фазовых равновесий в системе NaCl–NaBr–Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> <i>Н.Н. Вердиев, А.В. Бурчаков, З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, М.М. Магомедов, И.М. Кондратюк, Л.С. Мурадова</i>	336
Прогнозирование теплофизических свойств аморфных сплавов никеля Ni <sub>2</sub> V, Ni <sub>44</sub> Nb <sub>56</sub> , Ni <sub>62</sub> Nb <sub>38</sub> по данным о компонентах <i>С. В. Терехов</i>	351
Использование межфазных энергий для оценки коэффициентов растекания органических жидкостей по твердой поверхности политетрафторэтилена <i>М.П. Дохов</i>	365
Стационарное и импульсное электроосаждение кремния в расплаве LiCl–KCl–CsCl–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> <i>Ю. А. Парасотченко, А. В. Суздальцев, Ю. П. Зайков</i>	377
3D модель стабильного треугольника LiF–NaBr–KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>    F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> <i>А.В. Бурчаков, И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, У.А. Емельянова, А.А. Финогенов</i>	391
Исследование коррозионного поведения сплава 29НК в расплаве LiCl–KCl при 500 °С в зависимости от содержания Li <sub>2</sub> O и LiOH от 0 до 2 мол. % <i>К.Е. Селиверстов, Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов, А.А. Филатов, А.Е. Дедюхин</i>	405
Расчет коэффициентов распределения кислорода при кристаллизации из расплава фторидов RF <sub>3</sub> (R = La, Gd) со структурой тисонита <i>Н. И. Сорокин</i>	417
Вязкость титанистого шлака разделительной электроплавки металлизированной смеси перовскитового и ильменитового концентратов <i>А.С. Вусихис, С.Н. Тюшняков, Л.Ю. Удоева, С.Н. Агафонов, К.В. Пикулин</i>	430
Моделирование растворения трифторида церия в смеси LiF–NaF–KF <i>Д.О. Закирьянов</i>	442
Отработка режимов лазерного оплавления газо-термического покрытия <i>И.С. Бахтеев, К.И. Олейник, А.В. Шак, Е.Л. Фурман, Р.М. Валиев, А.А. Воннерук</i>	451
Владимиру Юрьевичу Шишкину – 75 лет	466
Владимиру Михайловичу Ивенко – 75 лет	468

## CONTENTS

---

Third All-Russian Conference “Electrochemistry in Distributed and Nuclear Energy”	335
Thermal analysis and modeling of phase equilibria in the NaCl–NaBr–Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> system <i>N.N. Verdiev, A.V. Burchakov, Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, M.M. Magomedov, I.M. Kondratyuk, L.S. Muradova</i>	336
Prediction of the thermal-physical properties of amorphous nickel alloys Ni <sub>2</sub> B, Ni <sub>44</sub> Nb <sub>56</sub> , Ni <sub>62</sub> Nb <sub>38</sub> according to component data <i>S. V. Terekhov</i>	351
The use of interphacial energies to estimate the spreading coefficients of organic liquids by the solid polymer surface of polytetrafluoroethylene <i>M. P. Dokhov</i>	365
Stationary and pulsed electrodeposition of silicon in LiCl–KCl–CsCl–K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> melt <i>Yu. A. Parasotchenko, A. V. Suzdaltsev, Yu. P. Zaikov</i>	377
3D model of a stable triangle LiF–NaBr–KBr four-component reciprocal system Li <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>    F <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> <i>A.V. Burchakov, I.K. Garkushin, E.M. Dvoryanova, U.A. Emelyanova, A.A. Finogenov</i>	391
Investigation of the corrosion behavior of 29NC alloy in LiCl–KCl melt at 500°C depending on the content of Li <sub>2</sub> O and LiOH from 0 to 2 mol.% <i>K.E. Seliverstov, E.V. Nikitina, E.A. Karfidov, A.A. Filatov, A.E. Dedyukhin</i>	405
Calculation of oxygen distribution coefficients of RF <sub>3</sub> (R = La, Gd) fluorides with the tysonite structure during their crystallization from a melt <i>N.I. Sorokin</i>	417
Viscosity of titanium slag in separating electric melting of a metallized mixture of perovskite and ilmenite concentrates <i>A.S. Vusikhis, S.N. Tyushnyakov, L.Y. Udoeva, S.N. Agafonov, K.V. Pikulin</i>	430
Simulation of dissolution of cerium trifluoride in a mixture of LiF–NaF–KF <i>D.O. Zakiryanov</i>	442
Development of laser felling modes of gas-thermal coating <i>I.S. Bakhtev, K.I. Oleinik, A.V. Shak, E.L. Furman, R.M. Valiev, A.A. Vopneruk</i>	451
Vladimir Yuryevich Shishkin is 75 years old	466
Vladimir Mikhailovich Ivenko is 75 years old	468

---

---



## ТРЕТЬЯ ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ЭЛЕКТРОХИМИЯ В РАСПРЕДЕЛЕННОЙ И АТОМНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ»

25–30 июня 2024 года совместно Институтом высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (г. Екатеринбург), Кабардино-Балкарским государственным университетом им. Х.М. Бербекова (г. Нальчик), АО «Прорыв» и АО ТВЭЛ ГК Росатом (г. Москва) была проведена Третья Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Конференция проходила в Приэльбрусье, на базе Эльбрусского учебно-научного комплекса, пос. Эльбрус, Кабардино-Балкарская республика.

В работе конференции приняли участие **116** человек из **38** научно-исследовательских организаций, высших учебных заведений и предприятий.

В ходе работы конференции были представлены актуальные результаты научных исследований и технологических разработок в области электрохимии в приложении к вопросам энергетики (как в виде устных секционных и пленарных очных докладов, так и дистанционно в формате видеоконференции) в секциях по следующим направлениям: Атомная энергетика: прикладные аспекты и переработка отработавшего ядерного топлива; Водородная энергетика: вопросы и решения; Функциональные материалы для распределенной энергетики: фундаментальный и практический аспект.

По результатам работы конференции подготовлен сборник трудов, в котором опубликовано **112** научных работ по востребованным вопросам, рассматривающим применение электрохимических подходов в современной распределенной и атомной энергетике. Библиографическая ссылка на сборник: Электрохимия в распределенной и атомной энергетике. Сборник трудов Третьей Всероссийской конференции, 25–30 июня 2024 г., Нальчик. Издательский Дом «Ажур» – Екатеринбург, 2024, 315 с. (ISBN978-5-91256-656-1). *Скачать электронный вариант сборника можно используя QR-код.*



В рамках конференции также были проведены круглые столы «Робототехника в атомной энергетике нового поколения» и «Технология получения кальция. Направления оптимизации», где представители реального сектора экономики совместно с учеными обсуждали реализуемые и будущие проекты.

Четвертая Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» будет проводиться в 2025 г. (июнь) в пос. Эльбрус на базе ЭУНК КБГУ.

Приглашаем всех читателей принять участие в конференции в будущем году!

УДК: 544.344.4+543.572.3

## ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

© 2024 г. Н. Н. Вердиев<sup>1</sup>\*, А. В. Бурчаков<sup>2</sup>, З. Н. Вердиева<sup>1</sup>,  
А. Б. Алхасов<sup>1</sup>, М. М. Магомедов<sup>1</sup>, И. М. Кондратюк<sup>1</sup>, Л. С. Мурадова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиал Обьединенного института высоких температур Российской академии наук,  
пр. И. Шамиля, 39а, Махачкала, Россия

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 224, Самара, Россия

\*e-mail: verdiev55@mail.ru

Поступила в редакцию 22.01.2024

После доработки 27.05.2024

Принята к публикации 06.06.2024

С использованием экспериментальных и теоретических методов впервые исследован фазовый комплекс трехкомпонентной системы из хлоридов, бромидов и вольфраматов натрия. Установлено, что поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизации NaBr, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, соединения Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> и твердых растворов NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub>. Дифференциальным термическим методом физико-химического анализа (ДТА), выявлены составы и температуры плавления эвтектик в квазибинарной и трехкомпонентной системах NaBr–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> и NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> соответственно. Для установления характера физико-химического взаимодействия в системе во вторичном треугольнике NaCl–NaBr–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> методом ДТА исследованы три состава. На кривых ДТА этих составов не зафиксированы термоэффекты третичной кристаллизации, что является доказательством отсутствия инвариантного состава в симплексе NaCl–NaBr–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>. Для определения состава и температуры плавления инвариантного состава, расположенного в симплексе NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>, исследован политермический разрез, находящийся в поле кристаллизации бромида натрия, и инвариантный разрез, выходящий из полюса кристаллизации бромида натрия, проходящий через точку совместной кристаллизации хлорида натрия и соединения, с постоянным уменьшением содержания бромида натрия в исследуемых составах до наступления инвариантного процесса кристаллизации. В мольных процентах определен состав трехкомпонентной эвтектики E<sup>A</sup>, кристаллизующейся при 560°C, при следующем содержании компонентов: 7.5% NaCl; 38.5% NaBr; 54% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. На основе данных о температурах плавления исходных солей, составах и температурах кристаллизации двух- и трехкомпонентной систем с использованием теоретических методов сформирована 3D-модель фазового комплекса «состав – температура» в диапазоне температур 500–700°C. На базе модели построены изотермы поверхности ликвидуса и T-x диаграмма политермического разреза, для которого проводились экспериментальные исследования. Также,

в качестве примера использования 3D-модели, произведен расчет состава равновесных фаз, выделяющихся при охлаждении произвольно выбранной фигуративной точки в диапазоне температур от 700 до 500°C.

*Ключевые слова:* дифференциальный термический анализ, эвтектика, 3D-модель, твердые растворы, ликвидус, изотермические и политермические сечения, диаграмма материального баланса.

DOI: 10.31857/S0235010624030091

## ВВЕДЕНИЕ

Ионные расплавы солевых систем востребованы во многих технологических процессах. Определяющими факторами для использования солевых расплавов в технологических целях являются: температура кристаллизации, энтальпия плавления, устойчивость к воздействию внешней среды и ряд других специфических свойств. Эти свойства, в свою очередь, зависят от компонентного состава системы. Отличительной особенностью солевых расплавов является наличие широкого температурного интервала кристаллизации, что позволяет выбрать необходимый температурный диапазон. Подбор оптимального состава для создания композиций на их основе требует всестороннего исследования физико-химических и теплофизических свойств.

Объектом исследования является система  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ , которая ранее не исследовалась. Выбор данной системы обоснован тем, что галогениды щелочных металлов легкодоступны, широко распространены в природе, обладают высокими значениями энтальпии фазовых превращений, востребованы в гелио- и ядерной энергетике в качестве теплонакопителей и теплоносителей [1–14], а вольфраматы щелочных металлов являются основой для выращивания монокристаллов, синтеза высокодисперсных порошков, сегнетоэлектриков, электрохимического осаждения вольфрамовых бронз [15–20].

Целями исследования являются выявление фазовых равновесий в системе из хлоридов, бромидов и вольфраматов натрия и поиск низкоплавких смесей, способных аккумулировать тепловую энергию. Эти солевые составы могут быть использованы и в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока.

Двухкомпонентные системы, ограничивающие исследуемый объект, исследованы ранее и имеют следующие характеристики:  $\text{NaCl-NaBr}$  – непрерывный ряд твердых растворов ( $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ) с минимумом при 731°C и 72 мол.% NaBr [21];  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$  – в системе образуется соединение  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  конгруэнтного плавления и две эвтектики при 630 и 662 °C, содержащие 19 и 64.4 мол.% NaCl соответственно [22];  $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4$  – образуется эвтектика при 569°C и 40 мол.% NaBr [23].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях использованы предварительно обезвоженные реактивы квалификации «ч.» с содержанием основного компонента не менее 99 масс. %. Температуры плавления исходных реактивов соответствовали справочным данным [1, 2]. Фазовые равновесные состояния выявлялись дифференциальным термическим методом (ДТА) физико-химического анализа [24]. ДТА проводили на установке синхронного термического анализа «СТА 449 F3 Phoenix фирмы Netzsch» в среде аргона. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10°C/мин, точность измерения температуры –  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ . В исследованиях использованы платиновые тигли и платина-платинородиевые сенсоры, индифферентное вещество –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки «ч.д.а.». Масса навесок – 0.1000–0.2000 г. Навески образцов взвешивались на аналитических весах «Shimadzu AUX 220». Градуировку сенсора ДТА проводили по температурам полиморфных превращений следующих солей квалификации «ос.ч.»:  $\text{KNO}_3$ ;  $\text{RbNO}_3$ ;  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ;  $\text{KClO}_4$ ;  $\text{SrCO}_3$ ;  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{CsCl}$ ;  $\text{BaCO}_3$ . Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis [25].

Эксперимент планировался в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [26]. 3D-модель фазового комплекса системы  $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$  построена в программе КОМПАС-3D [27]. Составы выражены в молекулярных процентах, температуры – в градусах Цельсия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Соединение конгруэнтного плавления  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  разбивает систему  $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$  на два симплекса:  $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  и  $\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  с общей квазибинарной системой  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{NaBr}$ .

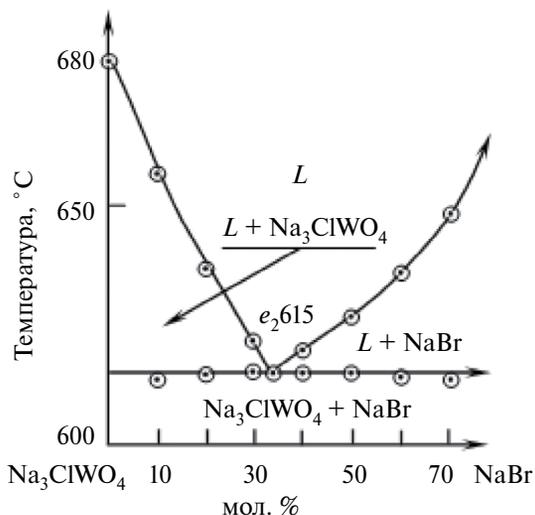


Рис. 1. T-x диаграмма квазибинарной системы  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{NaBr}$ .

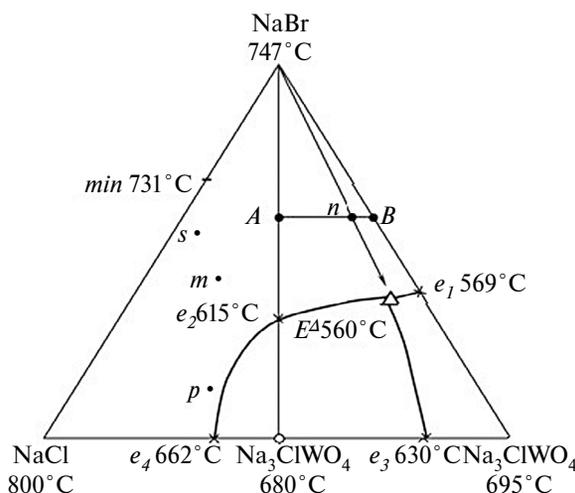


Рис. 2. Проекция фазового комплекса системы  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$  и расположение политермических разрезов  $AB$  и  $\text{NaBr} - n \rightarrow E^A$ .

Система  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4\text{-NaBr}$  исследована авторами, определены характеристики эвтектической точки при 33.3 мол.%  $\text{NaBr}$  и  $615^\circ\text{C}$  (рис. 1).

Данные теоретического анализа ограничивающих элементов исследуемой системы  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$  (рис.2) означают как возможность распада твердых растворов  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$  в симплексе  $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{ClWO}_4$  с образованием эвтектической точки, так и, при отсутствии распада, образование невариантного состава только в симплексе  $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ . Для установления характера физико-химического взаимодействия в системе во вторичном треугольнике  $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{ClWO}_4$  ДТА исследованы составы  $s, m, p$ , с содержанием компонентов соответственно:

$s$ : 45%  $\text{NaCl}$ , 45%  $\text{NaBr}$ , 10%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ;

$m$ : 45%  $\text{NaCl}$ , 35%  $\text{NaBr}$ , 20%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ;

$p$ : 60%  $\text{NaCl}$ , 10%  $\text{NaBr}$ , 30%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

На кривых ДТА этих составов не зафиксированы термоэффекты третичной кристаллизации, что является доказательством отсутствия невариантного состава в симплексе  $\text{NaCl-NaBr-Na}_3\text{ClWO}_4$ .

Для определения состава и температуры плавления невариантного состава, расположенного в симплексе  $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ , методом ДТА исследован одномерный политермический разрез  $AB$  (рис.2), расположенный в поле кристаллизации бромида натрия. Точке  $A$  соответствует состав, содержащий 60%  $\text{NaBr} + 20\% \text{NaCl} + 20\% \text{Na}_2\text{WO}_4$ ; точке  $B$  — 60%  $\text{NaBr} + 40\% \text{Na}_2\text{WO}_4$ . Выбор разреза проводился в соответствии с общими правилами ПТГМ [26].

На разрезе выявлена точка  $n$ , являющаяся центральной проекцией трехкомпонентной эвтектики  $E^A$  (рис.2, 3). Состав трехкомпонентной эвтектики  $E^A$ , кристаллизующейся при  $560^\circ\text{C}$  при следующем содержании компонентов: 7.5%  $\text{NaCl}$ ; 38.5%  $\text{NaBr}$ ; 54%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , — выявлен исследованием методом ДТА разреза  $\text{NaBr} \rightarrow n \rightarrow E^A$ , проходящего из полюса кристаллизации бромида натрия через точку  $n$  до наступления невариантного процесса (рис.2, 4).

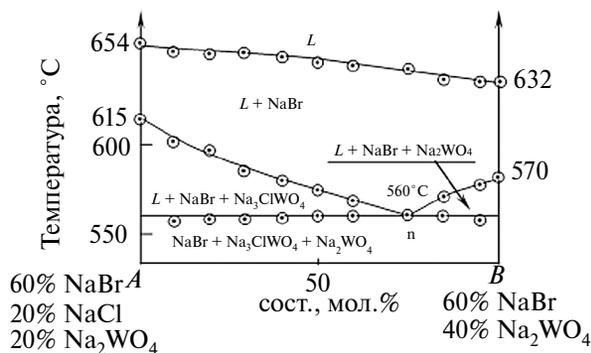


Рис. 3. Т-х диаграмма политермического разреза  $AB$ .

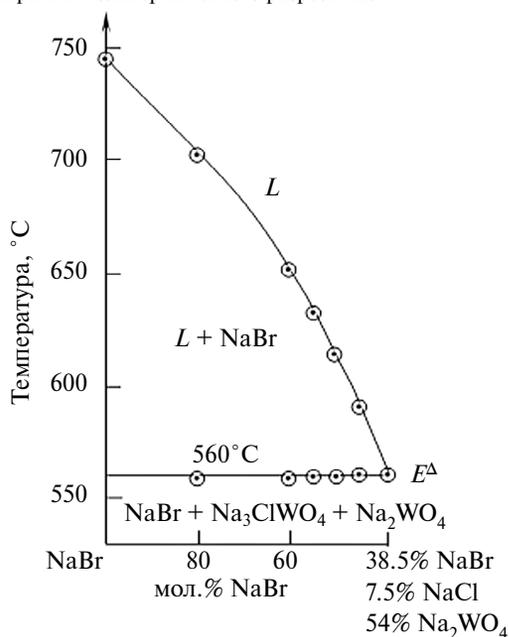


Рис. 4. Т-х диаграмма политермического разреза  $NaBr \rightarrow n \rightarrow E^A$ .

Таким образом, установлено, что в системе  $NaCl-NaBr-Na_2WO_4$  образуется одна эвтектическая точка, находящаяся в симплексе  $NaBr-Na_2WO_4-Na_3ClWO_4$ .

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ $NaCl-NaBr-Na_2WO_4$

На основании данных об элементах ограничения, таких как температура плавления индивидуальных веществ и соединения  $Na_3ClWO_4$ , состав и температура плавления двойных эвтектик и точки минимума, а также тройной эвтектики, для системы  $NaCl-NaBr-Na_2WO_4$  построена 3D-модель фазового комплекса

в координатах «состав–температура» (рис.5). Построение модели выполнено в программе КОМПАС 3D по координатам точек с использованием предложенных методик [27–30]. Компьютерная модель наглядно демонстрирует фазовые превращения в системе. С помощью модели можно прогнозировать процессы кристаллизации для любого состава системы [31]. 3D-модель фазового комплекса позволила спрогнозировать поверхность ликвидуса с изотермами (шаг 25°C), представленными на рис. 6.

Также для сравнения результатов и оценки погрешности между экспериментом и расчетом при помощи 3D-модели спрогнозирован экспериментально изученный политермический разрез АВ. Результаты сравнения показали хорошую сходимость результатов. На диаграмме (рис.7) сплошными линиями изображены линии фазовых равновесий, полученные теоретическим моделированием, пунктирными линиями показаны результаты эксперимента. Рассчитано относительное отклонение экспериментальных значений температуры в градусах Цельсия и Кельвина от теоретически полученных. Данные сведены в табл. 1.

В данном случае для линии ликвидуса величины относительных погрешностей весьма малы, так как абсолютные величины погрешности находятся в области точности экспериментальных исследований  $\pm 1.5^\circ\text{C}$ . Для линии вторичной кристаллизации наблюдаются достаточно большие величины абсолютных погрешностей, которые не укладываются в точность эксперимента, и на рис. 7 линия вторичной кристаллизации имеет вогнутость в сторону фазовой области  $L+\text{NaBr}+\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ , что, видимо, связано с незначительной склонностью к переохлаждению составов. Построенная линия вторичной кристаллизации, с точки зрения теории, является более правильной. Однако этот факт не повлиял на точность нахождения состава невариантной точки в исследуемой системе.

Еще одним примером использования модели является возможность описания материального баланса процессов, происходящих при кристаллизации

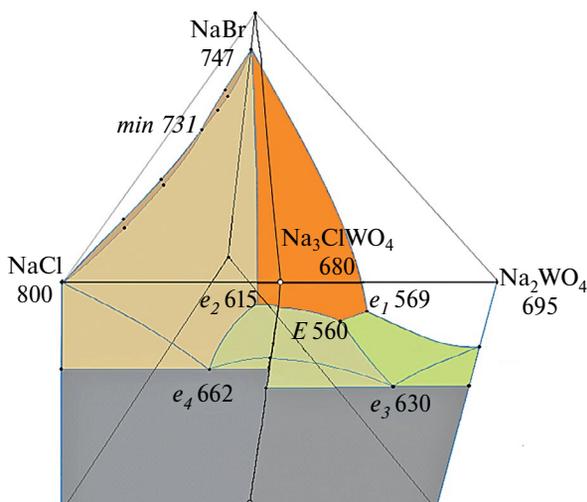


Рис. 5. 3D-модель системы  $\text{NaCl}-\text{NaBr}-\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

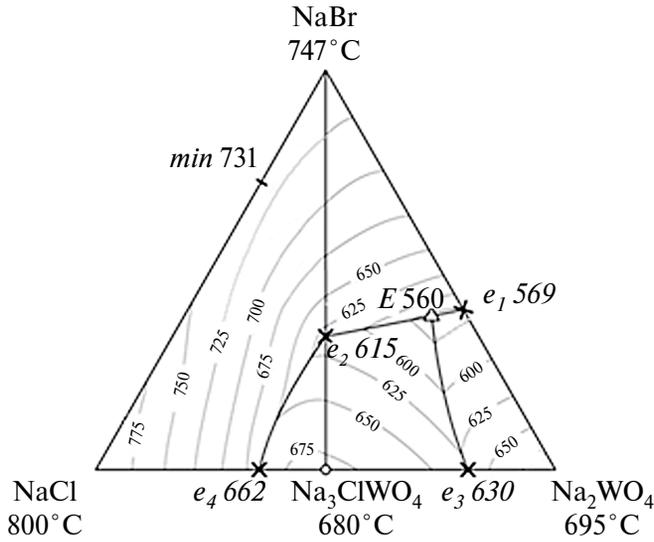


Рис. 6. Поверхность ликвидуса системы  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$  с изотермами, полученными из 3D-модели.

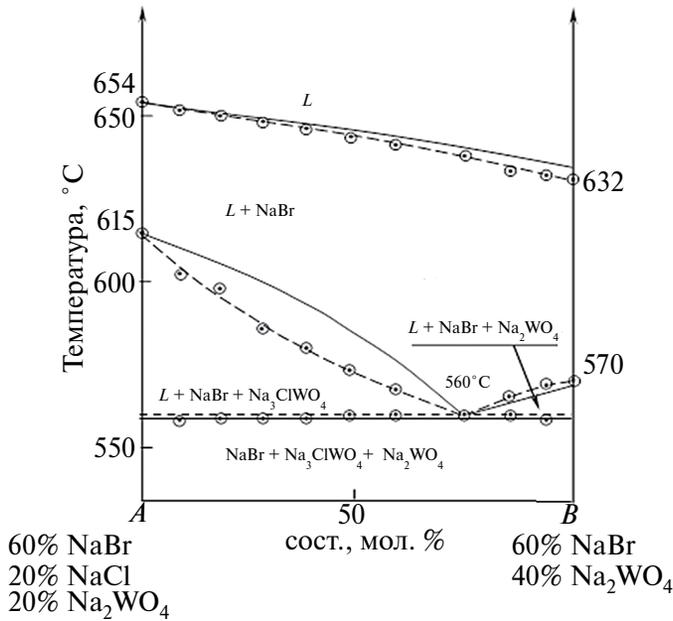


Рис. 7. T-x диаграмма политермического разреза АВ системы  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$ , спрогнозированная из 3D-модели.

**Таблица 1.** Экспериментальные данные точек ДТА, выбранных на линиях первичной и вторичной кристаллизации политермического разреза *AB*, и расчет относительного отклонения экспериментальных значений температуры и теоретических, полученных из 3D-модели системы  $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$

№	$T, ^\circ\text{C}$	$T, \text{K}$	$\Delta t = T_{\text{расч.}} - T_{\text{эксп.}}$	$\delta, \%$
	Эксп/расчет	Эксп/расчет		
Линия первичной кристаллизации				
1	652 / 652	925 / 925	0	0.0
2	650 / 650	923 / 923	0	0.0
3	649 / 650	922 / 923	1	0.1
4	647 / 649	920 / 922	2	0.2
5	644 / 647	917 / 920	3	0.3
6	642 / 644	915 / 917	2	0.2
7	638 / 640	911 / 913	2	0.3
8	634 / 637	907 / 910	3	0.3
9	633 / 636	906 / 909	3	0.3
Линия вторичной кристаллизации				
10	602 / 610	875 / 883	8	0.9
11	598 / 605	871 / 878	7	0.8
12	585 / 599	858 / 872	14	1.6
13	578 / 583	851 / 856	5	0.6
14	571 / 580	844 / 853	9	1.0
15	564 / 571	837 / 844	7	0.8
16	560 / 560	833 / 833	0	0.0
17	563 / 562	836 / 835	-1	0.1
18	566 / 563	839 / 836	-3	0.3

произвольно выбранной фигуративной точки  $\varphi$ . В работе проведен расчет равновесных фаз для смеси, содержащей 8.3%NaCl + 41.7%Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 50%NaBr в диапазоне 500–700°C. Данные табл. 2 описывают соотношения фаз и приведены для шести температур, которые соответствуют началу первичной кристаллизации при 642°C, вторичной кристаллизации при 568°C. Фазовый состав смеси указан для температуры эвтектической кристаллизации при 560°C, то есть при полной кристаллизации жидкости эвтектического состава. Также в таблице дан фазовый состав при температуре 700°C, где присутствует только жидкая фаза; при 500°C, где присутствуют только твердые фазы; при 605°C, где присутствуют жидкая и твердая фазы. Соотношение компонентов в твердой фазе вычисляли по следующей формуле, записанной в матричном виде:

$$(\alpha_{\varphi t} \quad \beta_{\varphi t} \quad \gamma_{\varphi t}) = (A_{\varphi} \quad B_{\varphi} \quad C_{\varphi}) \times \begin{pmatrix} A_{\alpha t} & B_{\alpha t} & C_{\alpha t} \\ A_{\beta t} & B_{\beta t} & C_{\beta t} \\ A_{\gamma t} & B_{\gamma t} & C_{\gamma t} \end{pmatrix}^{-1}, \quad (1)$$

где  $(\alpha_{\varphi t} \quad \beta_{\varphi t} \quad \gamma_{\varphi t})$  – матрица-строка, показывающая соотношение равновесных фаз  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  для фигуративной точки с заданным составом смеси  $\varphi$  и при заданной температуре  $t$  в мол.%;  $(A_{\varphi} \quad B_{\varphi} \quad C_{\varphi})$  – матрица-строка, показывающая содержание компонентов А, В и С в смеси  $\varphi$  в мол.%;

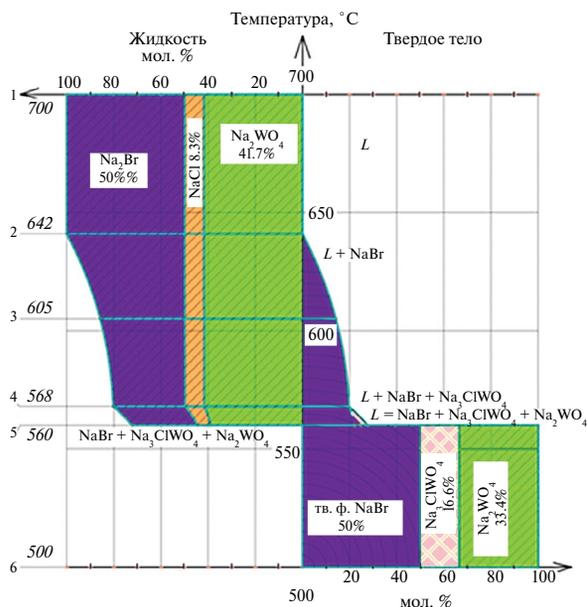
$\begin{pmatrix} A_{\alpha t} & B_{\alpha t} & C_{\alpha t} \\ A_{\beta t} & B_{\beta t} & C_{\beta t} \\ A_{\gamma t} & B_{\gamma t} & C_{\gamma t} \end{pmatrix}^{-1}$  – обратная матрица преобразования, содержащая мольные

доли компонентов А, В и С в равновесных фазах  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  при заданной температуре  $t$  в фазовой области, где расположена точка  $\varphi$ .

Уравнение (1) применимо не только для трехфазных, но и для двухфазных областей. В последнем случае в качестве равновесной фазы  $\gamma$  необходимо взять компонент системы, отличный по составу от фаз  $\alpha$  и  $\beta$ . При расчете его содержание должно быть равным нулю:  $\gamma_{\varphi t} = 0$ . Более подробное описание расчета равновесных фаз приведено в работе [32].

**Таблица 2.** Составы равновесных фаз для диапазона температуры 500–700°C для смеси  $\varphi$  системы NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

№ точки	T, °C	Равновесная фаза	Содержание фазы в образце, мол. %	Соотношение компонентов в фазе, мол. %		
				NaCl	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	NaBr
1	700	L	100.0	8.3	41.7	50.0
2	642	L	100.0	8.3	41.7	50.0
		NaBr	0.0	0.0	0.0	100.0
3	605	L	85.0	10.6	53.4	36.0
		NaBr	15.0	0.0	0.0	100.0
4	568	L	80.0	11.6	58.4	30.0
		NaBr	20.0	0.0	0.0	100.0
		Na <sub>3</sub> ClWO <sub>4</sub>	0.0	50.0	50.0	0.0
5	560	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	33.4	0.0	100.0	0.0
		NaBr	50.0	0.0	0.0	100.0
		Na <sub>3</sub> ClWO <sub>4</sub>	16.6	50.0	50.0	0.0
6	500	NaBr	50.0	0.0	0.0	100.0
		Na <sub>3</sub> ClWO <sub>4</sub>	16.6	50.0	50.0	0.0
		Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	33.4	0.0	100.0	0.0



**Рис. 8.** Диаграмма материального баланса равновесных фаз для состава  $\varphi$  (8.3 % NaCl + 41.7%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 50 % NaBr) системы NaCl–NaBr– $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – в диапазоне температур 500–700°C, полученная на основании 3D модели.

Данные табл. 2 позволили построить диаграмму материального баланса сосуществующих фаз на основе принципа Н.С. Курнакова о непрерывном изменении свойств системы внутри фазовой области [33]. Полученная диаграмма материального баланса для смеси  $\varphi$  в диапазоне температур 500–700°C, представленная на рис. 8, позволяет выявить состав равновесных фаз в рассматриваемом диапазоне.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе впервые экспериментально изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе NaCl–NaBr– $\text{Na}_2\text{WO}_4$  методом ДТА.
2. Изучены фазовые равновесия в стабильной секущей  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ –NaBr, определены состав и температура образующейся в системе квазибинарной эвтектики.
3. Исследованы фазовые равновесия в стабильном треугольнике NaBr– $\text{Na}_2\text{WO}_4$ – $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ , выявлены состав и температура плавления тройной эвтектики.
4. Построена 3D-модель фазового комплекса системы. Достоинством использования модели является возможность построения изотерм поверхности ликвидуса. А также представлен пример расчета количества равновесных фаз в диапазоне температур 500–700 °C.
5. Для политермического разреза AB смоделирована T–x диаграмма, а сравнение экспериментальных точек с теоретическими расчетами показало адекватность моделирования фазовых равновесий по предлагаемой методике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. База данных. Термические константы веществ. Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного ин-та высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. [Электронный ресурс] <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl.show=welcome.html>
2. Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. Константы неорганических веществ: Справочник. М.: Дрофа, 2008.
3. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2022. **67**. № 2. С. 224–229. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020064>
4. Вердиева З.Н., Гаркушин И.К., Вердиев Н.Н., Зейналов М.Ш., Мусаева П.А. Энергоемкие теплоносители из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов // Сб.: Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Мат. VI Межд. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы» и XII Школы молодых ученых «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» им. Э.Э. Шпильрайна. Махачкала, 2020. С. 331–339.
5. Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Катышев С.Ф., Никифоров А.Ф. Электропроводность расплавов смесей трихлорида гадолиния с хлоридами натрия и калия // Расплавы. 2017. № 6. С. 512–515.
6. Вердиев Н.Н., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Вердиева З.Н., Кондратюк И.М., Егорова Е.М. // ТВТ. 2021. **59**. № 1. С. 82–85. <https://doi.org/10.31857/S0040364421010166>
7. Мелихов В.И., Мелихов О.И., Якуш С.Е. // ТВТ. 2022. **60**. № 2. С. 280–318. <https://doi.org/10.31857/S0040364422020284>
8. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984.
9. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: МЭИ. 2003.
10. Золотухина Е.В., Губанова Т.В., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2013. **58**. № 7. С. 965–968. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13070271>
11. Фролов Е.И., Губанова Т.В., Гаркушин И.К., Афанасьева О.Ю. Трехкомпонентные системы  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{SO}_4$  // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2009. **52**. № 12. С. 129–131.
12. Гаркушин И.К., Демина М.А., Чудова А.А., Ненашева А.В. // Журн. неорган. химии. 2015. **60**. № 1. С. 112–121. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010146>
13. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Игнатьева Е.О. // Журн. физ. химии. 2021. **95**. № 6. С. 955–957. <https://doi.org/10.31857/S004445372106008X>
14. Николаева Е.В., Бове А.Л., Закирьянова И.Д. // Расплавы. 2023. № 6. С. 552–563. <https://doi.org/10.31857/S0235010623060051>
15. Черкесов З.А., Кушхов Х.Б., Кяров А.А. // Расплавы. 2023. № 5. С. 513–524. <https://doi.org/10.31857/S023501062305002X>
16. Мохосоев М.В., Базарова Ж.Г. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп. М.: Наука, 1990.
17. Николаев И.В., Москвитин В.И., Фомин Б.А. Металлургия легких металлов. М.: Metallurgia, 1997.
18. Федоров П.П., Семашко В.В., Кораблева С.Л. // Неорган. материалы. 2022. **58**. № 3. С. 235–257. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030046>
19. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. Study of phase equilibria in  $\text{LiCl-KCl-PrCl}_3$  pseudo-ternary system // *Thermochimica Acta*. 2017. **653**. P.16–26.

20. Евдокимов А.А., Ефремов В.А., Трунов В.К. и др. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. М.: Наука, 1991.
21. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещетина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: АН СССР. 1961. **1**. 845 с.
22. Трунин А.С., Гаркушин И.К., Васильченко Л.М. Система Na, Ca|Cl, WO<sub>4</sub>. // Журн. неорган. химии. 1977. **22**. № 2. С. 495 – 498.
23. Сухаренко М.А., Гаркушин И.К., Осипов В.Т., Радченко А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Na<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup> || Br<sup>-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> // Журн. неорган. химии. 2021. **66**. № 10. С. 1450–1456.
24. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
25. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH – Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
26. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006.
27. Ганин Н.Б. Трехмерное проектирование в КОМПАС-3D. Сер. Проектирование. М.: ДМК Пресс, 2012.
28. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. Геометрическое моделирование фазового комплекса в трехкомпонентных системах на примере системы NaF–KF–CsF / III Межд. науч. интернет-конф. В 2-х тт. 2015. **1**. С. 56–62.
29. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011.
30. ООО «АСКОН – Системы проектирования» [Электронный ресурс]. URL: <https://kompas.ru/> (Дата обращения 27.10.2023).
31. Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов. Дис... на соиск. уч. ст. канд. хим. наук: 02.00.04. Самара: Сам. ГТУ. 2016.
32. Бурчаков А. В., Гаркушин И. К., Милов С. Н. и др. Прогнозирование фазовых равновесий в системе NaCl–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> на границе «жидкость–твердое тело» // Бултеровские сообщения. 2019. **60**. № 10. С. 124–139.
33. Курнаков Н.С. Избранные труды: В 3 тт. М.: АН СССР. 1960–1961, 1963.

## THERMAL ANALYSIS AND MODELING OF PHASE EQUILIBRIA IN THE NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> SYSTEM

N. N. Verdiev<sup>1,\*</sup>, A. V. Burchakov<sup>2</sup>, Z. N. Verdieva<sup>1</sup>, A. B. Alkhasov<sup>1</sup>,  
M. M. Magomedov<sup>1</sup>, I. M. Kondratyuk<sup>1</sup>, L. S. Muradova<sup>1</sup>

<sup>a</sup> *Institute of Problems of Geothermy and Renewable Energy – branch of the Joint Institute of High Temperatures of the RAS, Makhachkala, Russia*

<sup>b</sup> *Samara State Technical University, Samara, Russia*

\*e-mail: verdiev55@mail.ru

The phase complex of a three-component system of sodium chlorides, bromides and tungstates was studied for the first time using experimental and theoretical methods. It was found that the liquidus surface of the system consists of the crystallization fields of NaBr, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> compounds and NaCl<sub>x</sub>Br<sub>1-x</sub> solid solutions. The differential thermal method of physico-chemical analysis

(DTA) revealed the compositions and melting points of eutectic in the quasi-binary and three-component systems NaBr–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> and NaCl–NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, respectively. To establish the nature of the physico-chemical interaction in the system, three compositions were studied in the secondary triangle NaCl–NaBr–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> by the DTA method, thermal effects of tertiary crystallization were not recorded on the DTA curves of these compositions, which is proof of the absence of a non-invariant composition in the NaCl–NaBr–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> simplex. To determine the composition and melting point of the nonvariant composition located in the NaBr–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> simplex, a polythermal section located in the field of crystallization of sodium bromide and a nonvariant section emerging from the crystallization pole of sodium bromide passing through the point of joint crystallization of sodium chloride and the compound, with a constant decrease in the content of sodium bromide in the studied compositions before the onset of non-invariant crystallization process. The composition of the three-component eutectic of ED in molar percentages, crystallizing at 560°C with the following component content, has been determined: 7.5% NaCl; 38.5% NaBr; 54% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Based on data on the melting temperatures of the initial salts, compositions and crystallization temperatures of two- and three-component systems, a 3D-model of the “composition–temperature” phase complex in the temperature range 500–700°C was formed using theoretical methods. On the basis of the model, the isotherms of the liquidus surface and the T–x diagram of the polythermal section for which experimental studies were conducted was constructed. Also, as an example of using a 3D-model, the composition of the equilibrium phases released during cooling of an arbitrarily selected figurative point in the temperature range from 700 to 500°C. was calculated.

*Keywords:* differential thermal analysis, eutectic, solid solutions, liquidus, 3D-model, isothermal and polythermal sections, material balance diagram.

## REFERENCES

1. The database. Thermal constants of substances. The Institute of Thermophysics of Extreme Conditions of the RAS of the United Institute of High Temperatures of the RAS. Faculty of Chemistry, Lomonosov Moscow State University. [Electronic resource] <http://www.chem.msu.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcome.html>. [In Russian].
2. Lidin R., Andreeva A. L., Molochko V.A. *Konstanty neorganicheskikh veshchestv. Spravochnik* [Constants of inorganic substances. Guide]. M.: Bustard, 2008. P. 685. [In Russian].
3. Kharchenko A.V., Egorova E.M., Garkushin I.K. // *Journal Neorgan. Chemistry*. 2022. № 2. P. 224–229. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22020064>
4. Verdиеva Z.N., Garkushin I.K., Verdiev N.N., Zeynalov M.Sh., Musaeva P.A. *Energoyemkiye teplonositeli iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov* [Energy-intensive heat carriers from halides of alkaline and alkaline earth metals] // *Collection: Vozobnovlyayemaya energetika: problemy i perspektivy. Aktual'nyye problemy osvoyeniya vozobnovlyayemykh energoresursov. Mat. VI International Conference. “Aktual'nyye problemy osvoyeniya vozobnovlyayemykh energoresursov” and the XII School of young scientists “Actual problems of the development of renewable energy resources” named after E.E. Shpilrain. Makhachkala, 2020. P. 331–339. [In Russian].*

5. Trifonov K.I., Zabotin I.F., Katyshev S.F., Nikiforov A.F. Elektroprovodnost' rasplavov smesey trikhlorida gadoliniuma s khloridami natriya i kaliya [Electrical conductivity of melts of mixtures of gadolinium trichloride with sodium and potassium chlorides] // *Raspilavy*. № 6. 2017. P. 512–515. [In Russian].
6. Verdiev N.N., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Verdieva Z.N., Kondratyuk I.M., Egorova E.M. // *TVT*. 2021. **59**. № 1. P. 82–85. [In Russian].  
<https://doi.org/10.31857/S0040364421010166>
7. Melikhov V.I., Melikhov O.I., Yakush S.E. // *TVT*. 2022. **60**. № 2. P. 280–318. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0040364422020284>
8. Vasina N.A., Gryzlova E.S., Shaposhnikova S.G. Teplofizicheskiye svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. M.: Khimiya, 1984. [In Russian].
9. Korovin N.V., Skundina A.M. Khimicheskiye istochniki toka: Spravochnik [Chemical current sources: Reference]. M.: MEI. 2003. 740 p. [In Russian].
10. Zolotukhina E.V., Gubanova T.V., Garkushin I.K. // *Journal. neorgan. chemistry*. 2013. **№.7**. P. 965–968. [In Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0044457X13070271>
11. Frolov E.I., Gubanova T.V., Garkushin I.K., Afanasyeva O.Yu. Trekhkomponentnyye sistemy LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> i LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> [Three-component systems LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>] // *Izv. VUZov. Khimiya i khim. tekhnologiya*. 2009. **52**. № 12. P. 129–131. [In Russian].
12. Garkushin I.K., Demina M.A., Chudova A.A., Nenasheva A.V. // *Journ. neorgan. chemistry*. 2015. **60**. №.1. P. 112–121. [In Russian]. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010146>
13. Demina M.A., Egorova E.M., Garkushin I.K., Burchakov A.V., Ignatieva E.O. // *Journal of Physics. chemistry*. 2021. **95**. №. 6. P. 955–957. [In Russian].  
<https://doi.org/10.31857/S004445372106008X>
14. Nikolaeva E.V., Bove A.L., Zakiryanova I.D. // *Raspilavy*. 2023. № 6. P. 552–563. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0235010623060051>
15. Cherkesov Z.A., Kushkhov H.B., Kyarov A.A. // *Raspilavy*. 2023. № 5. P. 513–524. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S023501062305002X>
16. Mokhosoev M.V., Bazarova J.G. Slozhnyye oksidy molibdena i vol'frama s elementami I–IV grupp. [Complex oxides of molybdenum and tungsten with elements of groups I–IV]. M.: Nauka, 1990. [In Russian].
17. Nikolaeva I.V., Moskvitin V.I., Fomin B. N.A. Metallurgiya legkikh metallov [Metallurgy of light metals]. M.: Metallurgy, 1997. [In Russian].
18. Fedorov P.P., Semashko V.V., Korableva S.L. // *Non-organ. materials*. 2022. **58**. № 3. P. 235–257. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22030046>
19. Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R., Gnanasekaran T. Study of phase equilibria in LiCl–KCl–PrCl<sub>3</sub> pseudo-ternary system // *Thermochemica Acta*. 2017. **653**. P. 16–26.
20. Evdokimov A.A., Efremov V.A., Trunov V.K. and others. Soyedineniya redkozemel'nykh elementov. Molibdaty, vol'framaty [Compounds of rare earth elements. Molybdates, tungstates]. M.: Nauka, 1991. [In Russian].
21. Voskresenskaya N.K., Evseeva N.N., Berul S.I., Vereshchetina I.P. Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley [Handbook on fusibility of systems from anhydrous inorganic salts] // Moscow: Academy of Sciences of the USSR. 1961. **1**. 845 p. [In Russian].
22. Trunin A.S., Garkushin I.K., Vasilchenko L.M. Sistema Na, Ca|Cl, WO<sub>4</sub> [System Na, Ca|Cl, WO<sub>4</sub>] // *Journ. neorgan. chemistry*. 1977. **22**. № 2. P. 495–498. [In Russian].
23. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T., Radchenko A.V. Fazovyie ravnovesiya v trekhkomponentnoy vzaimnoy sisteme Na<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup> || Br<sup>-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [Phase equilibria in a three-component mutual system Na<sup>+</sup>, Ba<sup>+</sup> || Br<sup>-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] // *Journ. neorgan. chemistry*. 2021. **66**. № 10. P. 1450–1456. [In Russian].

24. Egunov V.P. Vvedeniye v termicheskiy analiz [Introduction to thermal analysis]. Samara, 1996. [In Russian].
25. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
26. Kosmynin A.S., Trunin A.S. Proyektzionno-termograficheskiy metod issledovaniya geterogennykh ravnovesiy v kondensirovannykh mnogokomponentnykh sistemakh [Projection-thermographic method for studying heterogeneous equilibria in condensed multicomponent systems]. Samara: Samara State Technical University. Univ. 2006. [In Russian].
27. Ganin N.B. Trekhmernoye proyektirovaniye v KOMPAS-3D. Ser. Proyektirovaniye [Three-dimensional design in COMPASS-3D. Ser. Design]. M.: Publishing House - DMK Press, 2012. [In Russian].
28. Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M. Geometricheskoye modelirovaniye fazovogo kompleksa v trekhkomponentnykh sistemakh na primere sistemy NaF–KF–CsF [Geometric modeling of a phase complex in three-component systems on the example of the NaF–KF–CsF system] // III International Scientific. Internet conference in 2 vols. 2015. **1**. P. 56–62.
29. Ganin N.B. Proyektirovaniye i prochnostnoy raschet v sisteme KOMIAC-3D V13 [Design and strength calculation in the KOMIAC-3D V13 system]. M.: DMK Press. 2011. [In Russian].
30. ASKON – Design Systems LLC [Electronic resource] URL: <https://kompas.ru/> (accessed 10/27/2023).
31. Burchakov A.V. Modelirovaniye fazovogo kompleksa mnogokomponentnykh sistem s uchastiyem khromatov i galogenidov shchelochnykh metallov [Modeling of the phase complex of multicomponent systems involving chromates and alkali metal halides]. Diss... scientific degree of candidate of chemistry sciences. Samara: Sam. GTU. 2016. [In Russian].
32. Burchakov A.V., Garkushin I. K., Milov S. N., etc. Prognozirovaniye fazovykh ravnovesiy v sisteme NaCl–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> na granitse “zhidkost’-tverdoye telo” [Prediction of phase equilibria in the NaCl–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> system at the liquid-solid boundary] // Butlerovskiy soobshcheniya. 2019. **60**. № 10. P. 124–139. [In Russian].
33. Kurnakov N.S. Izbrannyye trudy: V 3 t. [Selected works: In 3 volumes]. M.: USSR Academy of Sciences. 1960–1961, 1963. [In Russian].

УДК: 536; 541.11

**ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ  $Ni_2B$ ,  $Ni_{44}Nb_{56}$ ,  $Ni_{62}Nb_{38}$   
ПО ДАННЫМ О КОМПОНЕНТАХ  
© 2024 г. С. В. Терехов\***

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Россия  
\*e-mail: svlter@yandex.ru*

Поступила в редакцию 21.11.2023

После доработки 05.04.2024

Принята к публикации 12.05.2024

Замена традиционных материалов аморфными сплавами и эксплуатация изделий из них определяются структурной, временной и температурной устойчивостью неупорядоченных сред. В частности, тепловая стабильность аморфного сплава напрямую зависит от его теплофизических характеристик. Поэтому в статье продемонстрированы применимость правила смешения компонентов и использование их данных по теплофизическим свойствам в кристаллическом состоянии для оценки аналогичных характеристик сплавов из групп металл – металлоид и переходный металл – переходный металл в аморфной фазе. Установлено, что для группы переходный металл – переходный металл оценка теплоемкости аморфных сплавов никеля дает лучшее приближение к экспериментально установленным величинам, чем для сплава из группы металл – металлоид. Причинами расхождения оценки и экспериментальных данных для сплава из группы металл-металлоид, возможно, являются ковалентность связи атомов, в отличие от металлической связи для сплавов из группы переходный металл – переходный металл, меньший размер атомов металлоида, их большая подвижность и влияние на измельчение зерен сплава. Расчетами подтверждено существование наблюдаемого при экспериментальных исследованиях эффекта наследования аморфным сплавом особенностей температурных зависимостей ряда теплофизических свойств компонентов.

*Ключевые слова:* аморфные сплавы никеля, теплоемкость, коэффициент теплового линейного расширения, теплопроводность, температуропроводность.

**DOI:** 10.31857/S0235010624040011

## ВВЕДЕНИЕ

Современное промышленное производство новых материалов базируется на использовании ресурсо- и энергосберегающих технологий. Они позволяют получать дешевые по материальным затратам аналоги традиционных сплавов. К таким заменителям относятся, в частности, аморфные и кристаллические сплавы никеля  $Ni_2B$ ,  $Ni_{44}Nb_{56}$ ,  $Ni_{62}Nb_{38}$ ,  $Ni_{0.333}Zr_{0.667}$  и другие.

Зачастую при изготовлении изделий из твердых материалов решающими характеристиками являются теплопроводность  $\lambda$ , температуропроводность  $a$ , теплоемкость  $C_p$  и коэффициент линейного теплового расширения  $\alpha$ . Поэтому получение сплавов никеля в аморфном состоянии (например, методом сверхскоростного охлаждения их расплавов) и замена ими традиционных материалов нуждаются в предварительном определении их теплофизических свойств. Знание этих характеристик позволит выбирать оптимальный состав аморфного сплава с требуемыми параметрами материала. Следует заметить, что способ получения (золь-гель метод, сверхбыстрая закалка и т.д.) системы с неупорядоченной структурой может влиять на теплофизические свойства.

В работах [1–3] приведены данные по теплофизическим свойствам компонентов вышеуказанных сплавов, по которым в научной литературе содержатся скудные данные. Так, в работах [4–7] в низкотемпературной области (до  $\sim 300$  К) экспериментально исследованы теплоемкости сплавов  $\text{Ni}_2\text{B}$  [4],  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$  и  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  [5],  $\text{Ni}_{0,333}\text{Zr}_{0,667}$  [6,7], а также сплавы никеля с цирконием при разных содержаниях последнего [8]. В работе [9] применение правила смешения компонентов позволило получить достаточно адекватную оценку (по крайней мере, в низкотемпературной области) теплоемкости сплава  $\text{Ni}_{0,333}\text{Zr}_{0,667}$ .

В теориях растворов [10] и химических соединений для получения системы с заданным составом применяют правило смешения [11,12]:  $A = n_1A_1 + n_2A_2$ ,  $n_1 + n_2 = 1$ , где  $n_i$  ( $i = 1,2$ ) – массовые доли компонентов. Это правило применимо к любой физической величине, описывающей свойство раствора и его компонентов. Оно задает прямую линию на диаграмме свойство – состав при переходе от свойств одного чистого компонента к другому при изменении состава системы. Особо следует отметить установленный экспериментально [13–16] эффект наследования сплавами некоторых особенностей поведения температурных зависимостей теплофизических свойств компонентов.

Одной из важных теплофизических характеристик вещества является его теплоемкость. Поэтому на ее примере рассмотрим сглаживание рядом моделей экспериментальных данных по изменению теплоемкости материала от температуры при постоянном давлении. «Аппроксимацию экспериментальных данных проводят разными способами: с использованием комбинаций функций Дебая и Эйнштейна, с помощью сплайн-функций, полиномиальных зависимостей и др.» [17, с. 8]. Модели Эйнштейна, Дебая [18, 19] и их модификации [20–23] плохо описывают экспериментальные данные в области достаточно высоких температур. Эти модели утверждают выход кривой теплоемкости на предельную прямую закона Дюлонга – Пти  $C_p(T) = 3R$  ( $R = 8.314$  Дж/(моль·К)), а эксперимент демонстрирует увеличение теплоемкости [24, 25] с ростом температуры для многих металлов, оксидов, карбидов и других материалов. Это связано с тем, что указанные модели учитывают только электронную и решеточную составляющие теплоемкости и игнорируют присутствие в веществе подсистем квазичастиц [26]. Упорядочение в них может происходить с выделением тепла, что проявляется на графиках теплоемкости в виде скачков (структурные переходы), округлых (фазовые переходы I рода) или острых (фазовые переходы II рода) пиков и ям, а также их чередования (полиморфные превращения). Их описание невозможно в рамках электрон-фононных моделей.

Отсутствие фазовых переходов позволяет сглаживать экспериментальные данные аппроксимирующими степенными или полиномиальными функциями [27–29]. При их использовании возникают проблемы, связанные с отсутствием одной аппроксимирующей функции для диапазона от абсолютного нуля температуры до температуры плавления, со сшивкой функций в предельных точках температурных интервалов и так далее. Кроме того, такой подход также неадекватно описывает температурные зависимости теплоемкостей вещества при наличии фазовых переходов [27, 30].

Теоретические затруднения при расчете температурной зависимости теплоемкости материала были успешно преодолены в модели двухфазной локально-равновесной области [31]. На данный момент она является единственным построением, позволяющим рассчитывать теплоемкости веществ как при отсутствии фазовых переходов, так и при их наличии. Описанная ситуация с расчетом температурной зависимости теплоемкости затрагивает и другие теплофизические свойства вещества.

В этой связи целью данной работы является восполнение пробела по теоретическому исследованию сплавов  $\text{Ni}_2\text{B}$ ,  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ ,  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  хотя бы на основе оценочных расчетов при использовании массивов данных о компонентах [3] и правила их смешения [11, 12].

## ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ

### 1. Теплофизические свойства бора.

Использование соотношений модели двухфазной локально-равновесной области [31] позволяет адекватно рассчитывать теплоемкости и коэффициенты линейного теплового расширения по формулам [9, 32, 33]:

$$C_p = k_1 T + k_2 x + k_3 T u, \quad (1)$$

$$\alpha \cdot 10^6 = q_1 T + q_2 y + q_3 T w, \quad (2)$$

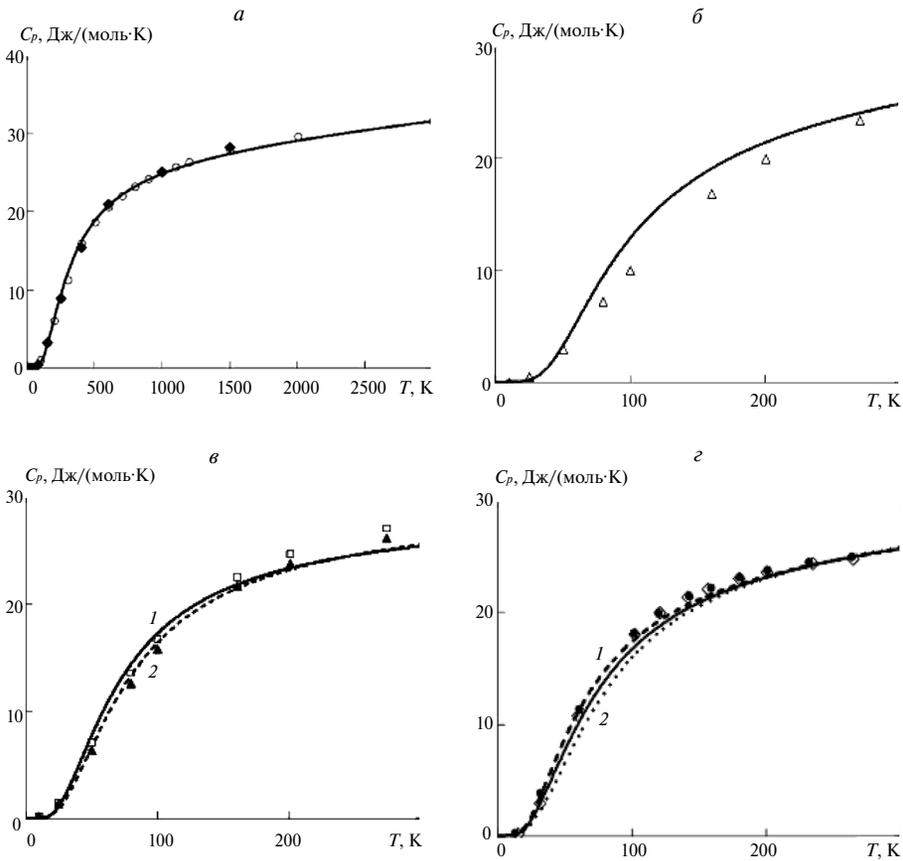
где  $T$  – температура по шкале Кельвина,  $x$  и  $y$  – объемные доли новой фазы, определяемые по формулам:

$$x = \{1 - \text{th}[a_0(T_x / T - 1)]\} / 2, \quad (3)$$

$$y = \{1 - \text{th}[b_0(t_x / T - 1)]\} / 2, \quad (4)$$

$u = dx/dT$  ( $w = dy/dT$ ) – первая производная от объемной доли  $x$  ( $y$ ) по температуре.

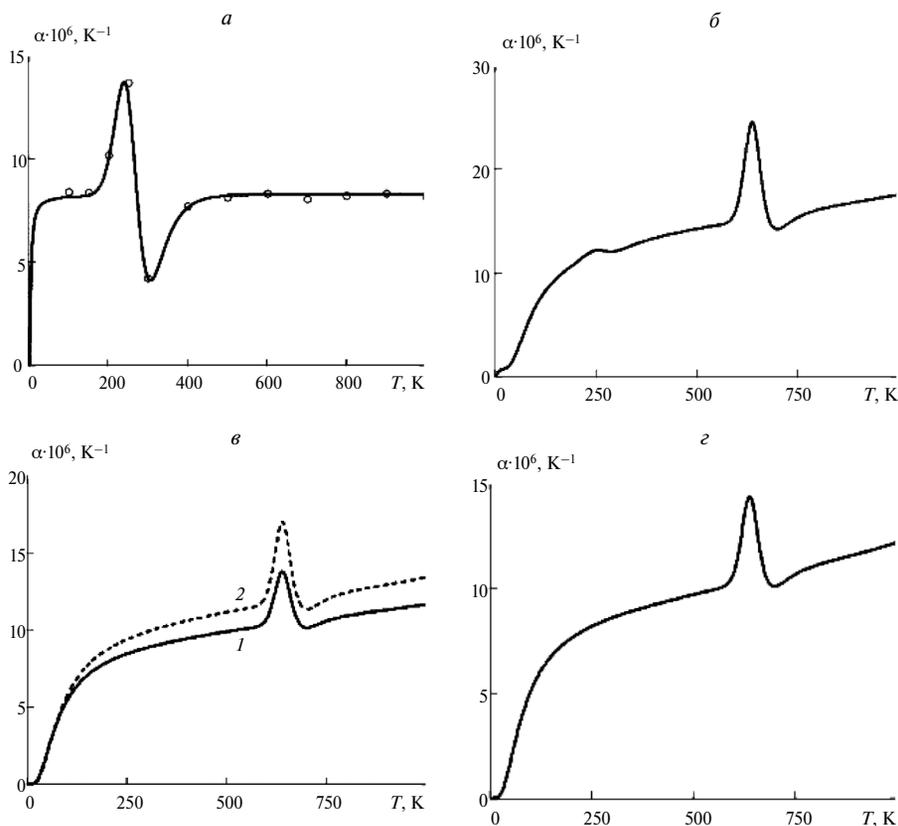
Модель [31] представляет собой аппроксимацию реального вещества совокупностью двухфазных локальных областей, которые находятся в термодинамическом равновесии с ближайшим окружением. Сосуществование двух идеальных фаз с разными степенями порядка позволяет минимизировать энергию Гиббса по параметру порядка и получить формулу вида (3). Использование частных (при неизменном фазовом составе) и полных (при учете зависимости фазового состава от температуры) производных от энергии Гиббса по температуре приводят к формулам типа (1) для случаев локальной (базисной; первые два слагаемых в (1))



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости кристаллического бора В (*a*:  $\circ$  – данные [1],  $\blacklozenge$  – [2]) и оценки (—) поведения теплоемкостей сплавов  $\text{Ni}_2\text{B}$  (*б*:  $\Delta$  – [4]),  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$  (1;  $\square$  – [5]),  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  (2;  $\blacktriangle$  – [5]) *в* и  $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$  [9] (*г*:  $\bullet$  – аморфное состояние,  $\diamond$  – кристаллическое состояние [6]; 1 – оценка теплоемкости интерметаллида  $\text{NiZr}_2$ , 2 – оценка теплоемкости соединения  $\text{Ni}_2\text{Zr}$ ) в низкотемпературной области.

и субстанциональной теплоемкостей соответственно. По формулам (1)–(4) были рассчитаны температурные зависимости теплоемкости и коэффициенты линейного теплового расширения никеля [3, 9] и бора.

Коэффициенты модели для кристаллического бора В вычислены при оптимальном согласовании теоретической кривой с экспериментальными данными: теплоемкость –  $k_1 = 0.0017$ ,  $k_2 = 40.4$ ,  $k_3 = 0$  Дж/(моль·К),  $a_0 = 0.4$ ,  $T_x = 643$  К; коэффициент линейного теплового расширения –  $q_1 = 0$  К<sup>-2</sup>,  $q_2 = 9.6$  К<sup>-1</sup>,  $q_3 = 0$  К<sup>-1</sup>,  $b_0 = 0.92$ ,  $t_x = 7$  К. На рис. 1*a* показано изменение теплоемкости, а на рис. 2*a* – коэффициента линейного теплового расширения бора с повышением температуры. В табл. 1 приведены теплофизические свойства никеля Ni [3, 9] (данные по ниобию см. в [3]), а в таблице 2 – бора В.



**Рис. 2.** Температурная зависимость коэффициента линейного теплового расширения кристаллического бора В (*а*;  $\circ$  – восстановленные по плотности бора [1] значения) и оценки (—) поведения коэффициентов линейного теплового расширения сплавов  $Ni_2B$  (*б*),  $Ni_{44}Nb_{56}$  (*1*),  $Ni_{62}Nb_{38}$  (*2*) и  $Ni_{0.333}Zr_{0.667}$  [9] (*г*).

### 2. Сплавы $Ni_2B$ , $Ni_{44}Nb_{56}$ , $Ni_{62}Nb_{38}$

Для определения теплофизических характеристик сплавов воспользуемся данными по аналогичным свойствам компонентов (теплофизические параметры металлов приведены в [3]) и правилом смешения [11, 12] никеля с бором и ниобием. Пусть свойства  $A_i$  ( $i = 1, 2$ ) определяют аналогичное свойство  $A$  сплава и дают в него вклад, прямо пропорциональный их массовой доле  $n_i$  ( $i = 1, 2$ ). Тогда, по правилу смешения (по формуле сплава  $Ni_2B$ :  $n_1 = 0.916$ ,  $n_2 = 0.084$ ;  $Ni_{44}Nb_{56}$ :  $n_1 = 0.332$ ,  $n_2 = 0.668$ ;  $Ni_{62}Nb_{38}$ :  $n_1 = 0.508$ ,  $n_2 = 0.492$ ),

$$A = n_1A_1 + n_2A_2. \tag{5}$$

Оценка теплофизических свойств аморфного сплава  $Ni_2B$  проводилась с использованием табл. 1 и 2 по соотношению (5), результаты вычислений для теплоемкости приведены на рис. 1б, а для коэффициента линейного теплового

**Таблица 1.** Теплофизические свойства никеля Ni

$T$ , К	$\lambda$ [16], Вт/(м·К)	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/моль	$a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	$a \cdot 10^6$ [16]	$a \cdot 10^6$ [1]
100	164 [1]	238	6.61	8944	77.01	–	78.9
200	107 [1]	387	11.04	8938	30.92	–	31.3
300	90.4	442	12.80	8908	22.95	22.9	22.9
400	79.7	482	13.91	8870	18.65	18.7	18.9
500	72.1	528	14.78	8829	15.46	15.6	15.5
600	63.3	593	17.14	8772	12.18	12.2	12.6
700	60.9	543	14.75	8752	12.81	13.3	14.3
800	64.3	544	16.75	8689	13.61	14.0	14.5
900	66.2	552	17.60	8633	13.89	14.1	14.6
1000	71.5	562	18.36	8576	14.84	14.8	14.9

**Таблица 2.** Теплофизические свойства бора В

$T$ , К	$\lambda$ [18, с. 24], Вт/(м·К)	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/моль	$a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с	$a \cdot 10^6$ [18]
100	190.0	65.4	8.40	2342	1240.5	818
200	55.1	590	10.16	2337	40.0	42
300	27.0	1138	4.24	2331	10.2	11.2
400	16.8	1510	7.68	2325	4.8	5.7
500	12.5	1758	8.11	2319	3.1	3.7
600	10.6	1932	8.29	2313	2.4	2.8
700	9.81	2061	8.05	2307	2.1	2.4
800	9.6	2162	8.19	2302	1.93	2.1
900	9.69	2242	8.29	2296	1.88	2.0
1000	9.85	2310	8.17	2291	1.86	1.9

**Таблица 3.** Теплофизические свойства сплава Ni<sub>2</sub>B

$T$ , К	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/моль	$a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с
100	166.2	100	6.74	8390	198.1
200	102.6	166	10.95	8383	73.7
300	85.1	193	12.08	8355	52.8
400	74.4	213	13.38	8321	42.0
500	67.1	234	14.23	8282	34.6
600	58.9	262	16.39	8229	27.3
700	56.6	242	14.21	8211	28.5
800	59.7	243	16.04	8152	30.1
900	61.5	247	16.82	8101	30.7
1000	66.3	252	17.51	8048	32.7

**Таблица 4.** Теплофизические свойства сплава Ni<sub>44</sub>Nb<sub>56</sub>

<i>T</i> , К	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/моль	$a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с
100	87.2	228	5.47	8711	43.9
200	68.9	323	7.94	8702	24.5
300	65.8	356	8.89	8681	21.3
400	63.3	377	9.48	8656	19.4
500	62.1	399	9.93	8629	18.0
600	59.7	399	10.85	8596	17.4
700	59.4	409	10.18	8576	16.9
800	61.1	411	10.96	8540	17.4
900	62.6	417	11.35	8506	17.6
1000	65.3	424	11.71	8472	18.2

**Таблица 5.** Теплофизические свойства сплава Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub>

<i>T</i> , К	$\lambda$ , Вт/(м·К)	$c_p$ , Дж/(кг·К)	$\alpha \cdot 10^6$ , К <sup>-1</sup>	$\rho$ , г/моль	$a \cdot 10^6$ , м <sup>2</sup> /с
100	107.4	210	5.77	8772	58.3
200	79.0	297	8.76	8764	30.4
300	72.2	328	9.92	8741	25.2
400	67.6	347	10.64	8713	22.4
500	64.7	368	11.21	8682	20.3
600	60.6	368	12.51	8643	19.1
700	59.8	377	11.39	8622	18.4
800	61.9	379	12.49	8579	19.0
900	63.5	384	13.00	8540	19.4
1000	66.9	391	13.46	8499	20.1

расширения – на рис. 2б (Табл. 3). В работе [3] расчет для никеля проводился с использованием экспериментальных данных [34, 35], практически совпадающими с результатами, приведенными в базах [36] и [37]. Коэффициент теплового линейного расширения бора был восстановлен по данным его плотности [1]. Полученные числовые значения теплофизических характеристик неплохо согласуются с литературными данными [1, 34, 38], в том числе по температуропроводности  $a$ , показанными в тех же таблицах. Оценки аналогичных величин аморфного сплава Ni<sub>2</sub>V отображены в таблице 3. Цифровой материал показывает, что по ряду теплофизических свойств Ni<sub>2</sub>V соответствует тепловому поведению никеля, за исключением температуропроводности. Она превышает такие же значения для компонентов в несколько раз, это указывает на высокую подвижность атомов в сплаве.

Известные значения теплопроводности  $\lambda$  при различных температурах позволяют вычислить температуропроводность  $a$  сплава при этих температурах согласно соотношению (см., например, [38, с. 58]):

$$a = \lambda / (c_p \cdot \rho), \quad (6)$$

где  $c_p = C_p/m_a$  (Дж/(кг·К)) – изобарная удельная теплоемкость,  $m_a$  ( $10^{-3}$  кг/моль) – атомная (молекулярная) масса металла (сплава),  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) – плотность. Вычисления температуропроводности  $a$  сплавов по формуле (6) сведены для сплавов в таблицы 3–5.

Рис. 1 и 2 показывают, что используемая модель достаточно хорошо описывает температурные зависимости теплоемкости (рис. 1а) и коэффициента линейного теплового расширения (рис. 2а) металлоида. Отклонения теоретической оценки для теплоемкости аморфного сплава Ni<sub>2</sub>B (рис. 1б) от экспериментальных значений, по-видимому, связаны с ковалентным типом связи атомов металла и металлоида [40, с. 1074] в сплаве и с резким различием в массах атомов [4], их, например, металлических радиусах (B – 0.098 нм, Ni – 0.124 нм [41, с. 20]) и подвижностях, а также со склонностью атомов бора к измельчению зерен сплава, т.е. к возрастанию поверхностной энергии сплава. Отметим, что рис.1з и рис.2з позаимствованы из [9] как пример аморфного сплава переходный металл – металл.

В остальных аморфных сплавах (рис.1в, з) связи между атомами принадлежат к металлическому типу, что способствует лучшей оценке характеристик сплавов. Подвижности атомов в аморфных сплавах Ni<sub>44</sub>Nb<sub>56</sub>, Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub> и Ni<sub>0.333</sub>Zr<sub>0.667</sub> на порядок ниже, чем в аморфном сплаве Ni<sub>2</sub>B [40]. При нагреве никель-ниобиевого сплава происходит переход из аморфного состояния в кристаллическое, при этом экспериментально наблюдают три экзотермических пика, что указывает на протекание структурных превращений [39, 40]. На рис. 1в видно, что оценочная линия теплоемкости сплава Ni<sub>44</sub>Nb<sub>56</sub> лежит выше линии теплоемкости аморфного сплава Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub>, что подтверждается данными [5]. На рис. 1з оценка теплоемкости сплава Ni<sub>0.333</sub>Zr<sub>0.667</sub> лежит между оценками теплоемкостей соединения Ni<sub>2</sub>Zr и интерметаллида NiZr<sub>2</sub>, т.е. увеличение содержания никеля приводит к снижению теплоемкости сплава системы Ni–Zr. Таким образом, рис.1 демонстрирует применимость предлагаемого подхода (в сочетании с экспериментальными данными) для проведения предварительного анализа теплофизических свойств нового аморфного сплава, по крайней мере, его теплоемкости при разных температурах.

Рис. 2б-з, с учетом данных по никелю [3], указывает на возможность наследования аморфными сплавами его свойств в области температур 600–700 К. В этой области (при температуре 633 К) в никеле происходит магнитный фазовый переход. Наличие этого пика на температурных зависимостях коэффициентов линейного теплового расширения аморфных сплавов необязательно ввиду различий их химических составов и требует экспериментальной проверки, так как до него возможен переход из аморфного состояния в кристаллическое. Отметим, что, в отличие от теплоемкости, линейное тепловое расширение у сплава Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub> выше, чем у сплава Ni<sub>44</sub>Nb<sub>56</sub> (рис. 2в).

Подобные расчеты были проведены также для других теплофизических свойств аморфных сплавов Ni<sub>44</sub>Nb<sub>56</sub> и Ni<sub>62</sub>Nb<sub>38</sub>, вычисленные величины указаны в таблицах 4 и 5 соответственно.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные расчеты дополняют имеющиеся экспериментальные данные по теплофизическим характеристикам исследованных аморфных сплавов на основе

никеля. Они не только восполняют пробелы в информации на экспериментально не исследованных температурных интервалах, но и позволяют получить новые данные о тепловых свойствах систем никель–бор и никель–ниобий. Использование правила смешения компонентов для прогностического расчета соответствующих величин сплавов обусловлено получением систем с заданным составом и изменением их теплофизических свойств от значений величин для первого компонента к значениям второго компонента в зависимости от характеристики сплава (концентрации атомов, объемной доли фазы, массового состава сплава и т.д.).

Оценочные вычисления температурных зависимостей тепловых свойств сплавов с использованием соотношений модели двухфазной локально-равновесной области показали лучшее согласие с экспериментальными данными для сплавов никель – ниобий, чем для системы никель – бор. Это связано с ковалентным типом связи между атомами никеля и бора, малым размером атомов бора, их высокой подвижностью и влиянием на размер зерен сплава. Для сплавов никеля с ниобием металлическая связь между разнородными атомами и их более слабая подвижность способствуют лучшей оценке теплофизических величин. В процессе проведения вычислений подтверждено существование экспериментально обнаруженного эффекта наследования сплавами некоторых особенностей теплового поведения компонентов.

Таким образом, прогнозирование теплофизических и других свойств разрабатываемого сплава позволяет не только сэкономить ресурсы исходных материалов, но и снизить энергозатратность производства аморфных сплавов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шелудяк Ю.Е., Кашпоров Л.Я., Малинин Л.А., Цалков В.Н. Теплофизические свойства компонентов горючих систем. М.: НПО «Информация и технико-экономические исследования», 1992.
2. Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1991.
3. Терехов С.В. Тепловые свойства металлов.: Справочник. Донецк: ДонФТИ им. А.А. Галкина. 2023.
4. Панова Г.Х., Хлопкин М.Н., Черноплеков Н.А., Шиков А.А. Влияние аморфизации на электронную и колебательную теплоемкость сплава  $Ni_2B$  // Физика твердого тела. 2002. **44**. № 7. С. 1168–1173.
5. Панова Г.Х., Сырых Г.Ф., Хлопкин М.Н., Шиков А.А. Колебательные и электронные свойства аморфных систем  $Ni_{44}Nb_{56}$ ,  $Ni_{62}Nb_{38}$  и  $Cu_{33}Zr_{67}$  (из измерений теплоемкости) // Физика твердого тела. 2003. **45**. № 4. С. 577–581.
6. Гавричев К.С., Горбунов В.Е., Шарпатая Г.А. и др. Термодинамические свойства сплава  $Ni_{0,333}Zr_{0,667}$  в аморфном и кристаллическом состояниях // Неорганические материалы. 2004. **40**. № 6. С. 703–708.
7. Гавричев К.С., Голушина Л.Н., Горбунов В.Е. и др. Теплоемкость и абсолютная энтропия сплавов Ni–Zr // Доклады Академии наук. 2003. **393**. № 5. С. 639–643.
8. Smith J.F., Jiang Q., Lück R., Predel B. The heat capacities of solid Ni–Zr alloys and their relationship to the glass transition // Journal of Phase Equilibria. 1991. **12**. № 5. P. 538–545.
9. Терехов С.В. Прогнозирование теплофизического поведения аморфных сплавов  $Ni_{0,333}Zr_{0,667}$  и  $La_{80}Al_{20}$  по свойствам металлов // Расплавы. 2023. № 5. С. 479–490.

10. Герасимов Я.И., Гейдерих В.А. Термодинамика растворов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980.
11. Kontogeorgis G., Folas G. Thermodynamic Models for Industrial Applications: From Classical and Advanced Mixing Rules to Association Theories. Wiley. 2010.
12. Кингери У.Д. Введение в керамику. М.: Стройиздат, 1967.
13. Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г. и др. Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок // Расплавы. 2020. № 1. С. 3–36.
14. Попель П.С., Сидоров В.Е., Кальво-Дальборг М. и др. Влияние термической обработки жидкого сплава на его свойства в расплавленном состоянии и после аморфизации // Расплавы. 2020. № 3. С. 223–245.
15. Бельтюков А.Л., Русанов Б.А., Ягодин Д.А. и др. Релаксация в аморфизирующемся расплаве Al–La // Расплавы. 2022. № 5. С. 485–493.
16. Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Петрова С.А. и др. Влияние редкоземельных металлов на плотность сплава Co–Fe–Si–B–Nb в кристаллическом и жидком состояниях // Расплавы. 2021. № 4. С. 432–440.
17. Успенская И.А., Дружинина А.И., Жирякова М.В. и др. Задачи практикума по физической химии. Расчет термодинамических функций по результатам измерений теплоемкости методом адиабатической вакуумной калориметрии. М.: МГУ, 2019.
18. Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 2000.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. М.: Физматлит, 2002.
20. Рехвиашвили С.Ш. К вопросу о теплоемкости нанокристаллических веществ // Письма в ЖТФ. 2004. **30**. № 22. С. 65–69.
21. Кузнецов В.М., Хромов В.И. Фрактальное представление теории Дебая для исследования теплоемкости макро- и наноструктур // ЖТФ. 2008. **78**. № 11. С. 11–16.
22. Алиев И.Н., Резник С.В., Юрченко С.О. О фрактонной модели тепловых свойств наноструктур // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2008. № 4. С. 54–61.
23. Рехвиашвили С.Ш. Теплоемкость твердых тел фрактальной структуры с учетом ангармонизма колебаний атомов // ЖТФ. 2008. **78**. № 12. С. 54–58.
24. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // Geodyn. & Tectonophys. 2012. **3**. № 2. P. 129–166.
25. Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T. et al. Errata for the 2005 review on the chemical thermodynamics of nickel. In: Mompean F.J., Illemassune M. (Eds.) Chemical Thermodynamics. Vol. 6. Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Cooperation and Development. The Netherlands. Amsterdam: Elsevier. 2005.
26. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит. 2005.
27. Ходаковский И.Л. О новых полуэмпирических уравнениях температурной зависимости теплоемкости и объемного коэффициента термического расширения минералов // Вестник ОНЗ РАН. 2012. **4**. NZ9001.
28. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide, V. 1. Pergamon: Elsevier Science Ltd. 1998.
29. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. Computational Thermodynamics: The Calphad Method. Cambridge: Cambridge University Press. 2007.
30. Гилев С.Д. Малопараметрическое уравнение состояния алюминия // Теплофизика высоких температур. 2020. **58**. № 2. С. 179–187.
31. Терехов С.В. Термодинамическая модель размытого фазового перехода в металлическом стекле Fe<sub>40</sub>Ni<sub>40</sub>P<sub>14</sub>B<sub>6</sub> // Физика и техника высоких давлений. 2018. **28**. № 1. С. 54–61.

32. Терехов С.В. Тепловые свойства вещества // Физика и техника высоких давлений. 2022. **32**. № 3. С. 21–34.
33. Терехов С.В. Расчет базисной линии теплоемкости вещества в модели двухфазной области при отсутствии фазовых и других переходов // Неорганические материалы. 2023. **59**. № 4. С. 468–472.
34. Зиновьев В.Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия. 1989.
35. Новицкий Л.А., Кожевников И.Г. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справочник. М.: Машиностроение. 1975.
36. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. ChemNet (Россия). Доступ: <https://www.chem.msu.su/Zn/> (дата обращения 27.06.2024).
37. NIST-JANAF Thermochemical Tables. NIST Standard Reference Database 13. Available at: <https://janaf.nist.gov/> (accessed 27.06.2024). <https://doi.org/10.18434/T42S31>.
38. Пелецкий В.Э., Чеховской В.Я., Бельская Э.А. и др. Теплофизические свойства титана и его сплавов: Справочник. М.: Металлургия. 1985.
39. Спивак Л.В. Калориметрические эффекты при кристаллизации аморфного сплава  $Nb_{60}Ni_{40}$  // Вестник Пермского университета. 2015. № 1(29). С. 60–64.
40. Спивак Л.В., Щепина Н.Е. Калориметрические эффекты при структурно-фазовых превращениях в металлах и сплавах // Физика металлов и металловедение. 2020. **121**. № 10. С. 1059–1087.
41. Стась Н.Ф. Справочник для изучающих общую и неорганическую химию. Ротапринт. Томск: ТПУ. 1998.

## PREDICTION OF THE THERMAL-PHYSICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS NICKEL ALLOYS $Ni_2B$ , $Ni_{44}Nb_{56}$ , $Ni_{62}Nb_{38}$ ACCORDING TO COMPONENT DATA

S. V. Terekhov

*Donetsk Institute of Physics and Technology A.A. Galkina, Donetsk, Russia*  
*\*e-mail: svlter@yandex.ru*

The replacement of traditional materials with amorphous alloys and the operation of products made from them are determined by the structural, temporal and temperature stability of disordered environments. In particular, the thermal stability of an amorphous alloy directly depends on its thermophysical characteristics. Therefore, the article demonstrates the applicability of the rule of mixing components and the use of their data on thermophysical properties in the crystalline state to evaluate similar characteristics of alloys from the metal – metalloid and transition metal – transition metal groups in the amorphous phase. It has been established that for the transition metal – transition metal group, the assessment of the heat capacity of amorphous nickel alloys gives a better approximation to the experimentally established values than for an alloy from the metal – metalloid group. The reasons for the discrepancy between the assessment and experimental data for an alloy from the metal – metalloid group are possibly the covalency of the atomic bonds in contrast to the metallic bond for alloys from the transition metal – transition metal group, the smaller size of the metalloid atoms, its greater mobility and the effect on the refinement of alloy grains. The possibility of an amorphous alloy inheriting some properties of one of the components is indicated, which requires experimental verification.

*Keywords:* amorphous nickel alloys, heat capacity, linear thermal expansion coefficient, thermal conductivity, thermal diffusivity.

## REFERENCES

1. Sheludyak Yu.Ye., Kashporov L.Ya., Malinin L.A., Tsalkov V.N. Teplofizicheskiye svoystva komponentov goryuchikh sistem [Thermophysical properties of components of combustible systems]. Moscow: NPO «Informatsiya i tekhniko-ekonomicheskkiye issledovaniya». 1992. [In Russian].
2. Babichev A.P., Babushkina N.A., Bratkovskiy A.M. i dr. Fizicheskiye velichiny [Physical quantities]: Spravochnik. Moscow: Energoatomizdat. 1991. [In Russian].
3. Terekhov S.V. Teplovyye svoystva metallov [Thermal properties of metals]. Spravochnik. Donetsk: DonFTI im. A.A. Galkina. 2023. [In Russian].
4. Panova G.Kh., Khlopkin M.N., Chernoplekov N.A., Shikov A.A. Vliyaniye amorfizatsii na elektronnyuyu i kolebatel'nyuyu teployemkost' splava  $\text{Ni}_2\text{B}$  [The influence of amorphization on the electronic and vibrational heat capacity of the  $\text{Ni}_2\text{B}$  alloy] // Fizika tverdogo tela. 2002. **44**. № 7. P. 1168–1173. [In Russian].
5. Panova G.Kh., Srykh G.F., Khlopkin M.N., Shikov A.A. Kolebatel'nyye i elektronnyye svoystva amorfnykh sistem  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ ,  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  i  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (iz izmereniy teployemkosti) [Vibrational and electronic properties of amorphous systems  $\text{Ni}_{44}\text{Nb}_{56}$ ,  $\text{Ni}_{62}\text{Nb}_{38}$  and  $\text{Cu}_{33}\text{Zr}_{67}$  (from heat capacity measurements)] // Fizika tverdogo tela. 2003. **45**. № 4. P. 577–581. [In Russian].
6. Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Sharpataya G.A. i dr. Termodinamicheskie svoystva splava  $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$  v amorfnom i kristallicheskom sostoyaniyah [Thermodynamic properties of the  $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$  alloy in amorphous and crystalline states] // Neorganicheskie materialy. 2004. **40**. № 6. P. 703–708. [In Russian].
7. Gavrichev K.S., Golushina L.N., Gorbunov V.E. i dr. Teploemkost' i absolyutnaya entropiya splavov Ni–Zr [Heat capacity and absolute entropy of Ni–Zr alloys] // Doklady Akademii nauk. 2003. **393**. № 5. P. 639–643. [In Russian].
8. Smith J.F., Jiang Q., Lück R., Predel B. The heat capacities of solid Ni–Zr alloys and their relationship to the glass transition // Journal of Phase Equilibria. 1991. **12**. № 5. P. 538–545.
9. Terekhov S.V. Prognozirovaniye teplofizicheskogo povedeniya amorfnykh splavov  $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$  i  $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$  po svoystvam metallov [Prediction of the thermophysical behavior of amorphous alloys  $\text{Ni}_{0.333}\text{Zr}_{0.667}$  and  $\text{La}_{80}\text{Al}_{20}$  based on the properties of metals] // Rasplavy (Melts). 2023. № 5. P. 479–490. [In Russian].
10. Gerasimov Ya.I., Gejderih V.A. Termodinamika rastvorov [Thermodynamics of solutions]. Moscow: Izd-vo Mosk. un-ta. 1980. [In Russian].
11. Kontogeorgis G., Folas G. Thermodynamic models for industrial applications: from classical and advanced mixing rules to association theories. Wiley. 2010.
12. Kingeri W.D. Vvedeniye v keramiku [Introduction to ceramics]. Moscow: Stroyizdat. 1967. [In Russian].
13. Popel P.S., Sidorov V.E., Brodova I.G. i dr. Vliyanie termicheskoy obrabotki isxodnogo rasplava na strukturu i svoystva kristallicheskix slitkov ili otlivok [Effect of heat treatment of the initial melt on the structure and properties of crystalline ingots or castings] // Rasplavy (Melts). 2020. № 1. P. 3–36. [In Russian].
14. Popel P.S., Sidorov V.E., Kal'vo-Dal'borg M. i dr. Vliyanie termicheskoy obrabotki zhidkogo splava na ego svoystva v rasplavennom sostoyanii i posle amorfizatsii [Effect of heat treatment of liquid alloy on its properties in the molten state and after amorphization] // Rasplavy (Melts). 2020. № 3. P. 223–245. [In Russian].

15. Bel'tyukov A.L., Rusanov B.A., Yagodin D.A. i dr. Relaksaciya v amorfiziruyushhemsya rasplave Al–La [Relaxation in the amorphizing Al–La melt] // *Rasplavy (Melts)*. 2022. № 5. P. 485–493. [In Russian].
16. Rusanov B.A., Sidorov V.E., Petrova S.A. i dr. Vliyaniye redkozemel'ny'x metallov na plotnost' splava Co–Fe–Si–B–Nb v kristallicheskom i zhidkom sostoyaniyax [Influence of rare earth metals on the density of Co–Fe–Si–B–Nb alloy in crystalline and liquid states] // *Rasplavy (Melts)*. 2021. № 4. P. 432–440. [In Russian].
17. Uspenskaya I.A., Druzhinina A.I., Zhiryakova M.V. i dr. Zadachi praktikuma po fizicheskoj khimii. Raschet termodinamicheskix funkciy po rezul'tatam izmereniy teploemkosti metodom adiabaticheskoy vakuumnoj kalorimetrii [Objectives of the workshop in physical chemistry. Calculation of thermodynamic functions based on the results of heat capacity measurements by the method of adiabatic vacuum calorimetry]. Moscow: MGU. 2019. [In Russian].
18. Pavlov P.V., Khokhlov A.F. *Fizika tverdogo tela*. [Solid State Physics]. Moscow: Vysshaya shkola. 2000. [In Russian].
19. Landau L.D., Lifshiciz E.M. *Statisticheskaya fizika*. [Statistical physics]. Moscow: Fizmatlit. 2002. [In Russian].
20. Rexviashvili S. Sh. K voprosu o teploemkosti nanokristallicheskih veshhestv [To the question of heat capacity of nanocrystalline substances] // *Technical Physics Letters*. 2004. **30**. № 22. P. 65–69. [In Russian].
21. Kuznecov V.M., Khromov V.I. Fraktal'noe predstavlenie teorii Debaya dlya issledovaniya teploemkosti makro- i nanostruktur [Fractal representation of Debye theory for the study of heat capacity of macro- and nanostructures] // *Technical Physics*. 2008. **78**. № 11. P. 11–16. [In Russian].
22. Aliev I.N., Zhenik S.V., Yurchenko S.O. O fraktonnoj modeli teplovy'x svoystv nanostruktur [On fraction model of thermal properties of nanostructures] // *Vestnik MGTU im. N.E. Bauman*. Ser. Estestvennyye nauki. 2008. № 4. P. 54–61. [In Russian].
23. Rexviashvili S. Sh. Teploemkost' tverdykh tel fraktal'noj struktury s uchetom angarmonizma kolebanij atomov [Heat capacity of solids of fractal structure taking into account anharmonicity of atomic vibrations] // *Technical Physics*. 2008. **78**. № 12. P. 54–58. [In Russian].
24. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D. Near-absolute equations of state of diamond, Ag, Al, Au, Cu, Mo, Nb, Pt, Ta, and W for quasi-hydrostatic conditions // *Geodyn. & Tectonophys.* 2012. **3**. № 2. P. 129–166.
25. Gamsjäger H., Bugajski J., Gajda T. et al. Errata for the 2005 review on the chemical thermodynamics of nickel. In: Mompean F.J., Illemassune M. (Eds.) *Chemical Thermodynamics*. Vol. 6. Nuclear Energy Agency Data Bank. The Netherlands. Amsterdam: Elsevier. 2005.
26. Brandt N.B., Kul'bachinskij V.A. Kvazichasticy v fizike kondensirovannogo sostoyaniya. [Quasiparticles in condensed matter physics]. Moscow: Fizmatlit. 2005. [In Russian].
27. Khodakovskij I.L. O novykh poluempiricheskikh uravneniyakh temperaturnoj zavisimosti teploemkosti i ob'omnogo koefficienta termicheskogo rasshireniya mineralov [About new semi-empirical equations of temperature dependence of heat capacity and volume coefficient of thermal expansion of minerals] // *Vestnik ONZ RAN*. 2012. **4**. NZ9001. [In Russian].
28. Saunders N., Miodownik A.P. CALPHAD (calculation of phase diagrams): a comprehensive guide, V. 1. Pergamon: Elsevier Science Ltd, 1998.
29. Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B. *Computational thermodynamics: The Calphad method*. Cambridge: Cambridge university press the Edinburgh building. 2007.
30. Gilev S.D. Maloparametricheskoe uravnenie sostoyaniya alyuminiya [Small-parameter equation of state of aluminum] // *High Temperature*. 2020. **58**. № 2. C. 179–187.
31. Terekhov S.V. Termodinamicheskaya model' razmytogo fazovogo perekhoda v metallicheskom stekle  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . [Thermodynamic model of a diffuse phase transition in metallic glass  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ ] // *Fizika i tekhnika vysokih davlenij*. 2018. **28**. № 1. P. 54–61. [In Russian].

32. Terekhov S.V. Teplovye svoystva veshchestva [Thermal properties of matter] // Fizika i tekhnika vysokih davlenij. 2022. **32**. № 3. P. 21–34. [In Russian].
33. Terekhov S.V. Raschet bazisnoj linii teploemkosti veshchestva v modeli dvuhfaznoj oblasti pri otsutstvii fazovyh i drugih perekhodov. [Calculation of the base line of the heat capacity of a substance in the model of a two-phase region in the absence of phase and other transitions] // Neorganicheskie materialy. 2023. **59**. № 4. P. 468–472. [In Russian].
34. Zinov'ev V.E. Teplofizicheskie svoystva metallov pri vysokih temperaturah. [Thermophysical properties of metals at high temperatures] Moscow: Metallurgiya. 1989. [In Russian].
35. Novickij L.A., Kozhevnikov I.G. Teplofizicheskie svoystva materialov pri nizkih temperaturah. Spravochnik. [Thermophysical properties of materials at low temperatures. Directory]. Moscow: Mashinostroenie. 1975. [In Russian].
36. Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshhestv [Thermodynamic properties of individual substances] ChemNet (Russia). Available at: <https://www.chem.msu. su/Zn/> (accessed 27.06.2024).
37. NIST-JANAF Thermochemical Tables. NIST Standard Reference Database 13. Available at: <https://janaf.nist.gov/> (accessed 27.06.2024). <https://doi.org/10.18434/T42S31>.
38. Peleckij V.E., Chehovskoj V. Ya., Bel'skaya E.A. i dr. Teplofizicheskie svoystva titana i ego splavov. Spravochnik. [Thermophysical properties of titanium and its alloys. Directory] / Moscow: Metallurgiya. 1985. [In Russian].
39. Spivak L.V. Kalorimetricheskie efekty pri kristallizacii amorfnoego splava Nb<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>. [Calorimetric effects during crystallization of the amorphous alloy Nb<sub>60</sub>Ni<sub>40</sub>] // Vestnik Permskogo universiteta. 2015. № 1(29). P. 60–64. [In Russian].
40. Spivak L.V., Shchepina N.E. Kalorimetricheskie efekty pri strukturno-fazovyh prevrashcheniyah v metallah i splavah [Calorimetric effects during structural-phase transformations in metals and alloys] // Fizika metallov i metalovedenie. 2020. **121**. № 10. P. 1059–1087. [In Russian].
41. Stas' N.F. Spravochnik dlya izuchayushchih obshchuyu i neorganicheskuyu himiyu. [Handbook for students of general and inorganic chemistry] Rotaprint. Tomsk: TPU. 1998. [In Russian].

---

---

УДК: 532.614

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕЖФАЗНЫХ ЭНЕРГИЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ  
КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСТЕКАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ЖИДКОСТЕЙ ПО ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ  
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

© 2024 г. М. П. Дохов\*

*Кабардино-Балкарский государственный аграрный университет им. В.М. Кокова,  
Нальчик, Россия*

*\*e-mail: innagubachikova@mail.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2024

После доработки 17.04.2024

Принята к публикации 28.04.2024

В статье по ранее полученным автором уравнениям проведены расчеты межфазных энергий твердого полимера — политетрафторэтилена — в контакте с органическими жидкостями и их парами. По результатам последних величин вычислены коэффициенты растекания в исследованных системах. Со времени вывода Юнгом уравнения для косинуса краевого угла многими исследователями предпринимались попытки определения поверхностной энергии твердых тел, что позволило бы, в свою очередь, определить межфазную энергию на границе раздела твердое тело — расплав (жидкость). Однако на пути решения этой проблемы оказались препятствия, связанные с многообразными процессами, которые сопровождают явления, происходящие на поверхности твердого тела в присутствии на его поверхности жидкости (расплава) другого тела. Здесь не место для перечисления всех видов процессов. Они хорошо известны специалистам в области поверхностных явлений. Отметим лишь некоторые из них: химические реакции, взаимное растворение компонентов твердых и жидких фаз, деформации твердых фаз и др., влияющие на поверхностные свойства тел. В случае контакта полимера с органическими жидкостями таких препятствий не существует. На всех работах, посвященных определению поверхностной энергии твердых тел, невозможно остановиться, поэтому рассмотрим конкретные работы по определению межфазной энергии при углах смачивания, близких или равных нулю. Вопрос о поведении межфазной энергии при угле смачивания, равном нулю, имеет принципиальное значение, так как в литературе на этот счет существуют противоречивые суждения, поэтому дать правильный ответ на этот вопрос является актуальной задачей. На примерах расчетов межфазных энергий гомологических рядов органических жидкостей на твердой поверхности полимерного компаунда политетрафторэтилена нами показано, что только при нулевом краевом угле межфазная энергия равна нулю. В настоящей статье с использованием величин межфазных энергий впервые проведены расчеты коэффициентов растекания органических

жидкостей по поверхности твердого полимера, что, по нашему мнению, также является актуальной задачей.

*Ключевые слова:* поверхностная энергия, межфазная энергия, политетрафторэтилен, краевой угол, коэффициент растекания, *n*-алканы, *di*(*n*-алкил) эфиры, *n*-алкилбензол, линейные полиэтиленсилоксаны.

DOI: 10.31857/S0235010624040021

## ВВЕДЕНИЕ

Сведения об угле смачивания  $\theta$  твердого тела жидкостью необходимы при решении многих задач, связанных с различными областями науки и техники. Важную роль процессы смачивания, в частности, играют в современной космической технике, где транспортировка и хранение жидкости в условиях невесомости осуществляются в капиллярно-пористых структурах. Основанные на этом принципе капиллярные испарители и конденсаторы, капиллярные тепловые насосы и тепловые трубки нашли широкое применение в устройствах терморегулирования и теплопереноса [1].

Некоторые исследователи считают, что краевой угол не зависит от поверхностной энергии твердого тела  $\sigma_{SV}$ . Но мы считаем, что данное утверждение неверно, потому что эта величина является одной из главных, участвующих в формировании краевого угла.

В данной статье проведены расчеты межфазных энергий и коэффициентов растекания органических и некоторых других жидкостей по твердой поверхности политетрафторэтилена в полном соответствии с уравнениями Юнга и Дюпре. Отметим, что научный интерес представляет исследование поведения краевого угла в окрестности  $180^\circ$  и точно при  $180^\circ$ . Поэтому в настоящей работе этот вопрос обсужден и решен следующим утверждением: если краевой угол в данной системе точно достигнет  $180^\circ$ , то поверхностная энергия твердого тела в такой системе станет равной нулю.

Целью настоящей работы является анализ существующих в литературе данных, в которых так или иначе затронуты вопросы поведения межфазной энергии вблизи нулевого значения величины краевого угла и при его точном равенстве нулю, а также проведение расчетов межфазных энергий и коэффициентов растекания органических жидкостей при смачивании ими полимерной поверхности политетрафторэтилена.

## МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ РАСЧЕТОВ

В работе [2] были измерены краевые углы  $\theta$  четырех групп гомологических рядов органических и некоторых других жидкостей на поверхности политетрафторэтилена при температуре  $20^\circ\text{C}$ . Используя частично измеренные самими авторами, а также другими исследователями значения  $\sigma_{LV}$  поверхностного натяжения, работу адгезии исследованных систем по формуле Юнга рассчитали в [2]:

$$W_A = \sigma_{LV}(1 + \cos\theta). \quad (1)$$

Зная работу адгезии, они рассчитали также коэффициенты растекания жидкостей к твердому полимеру. При этом они использовали формулу В.Д. Харкинса:

$$\Delta W = S = W_A - W_C, \quad (2)$$

где  $W_C$  – работа когезии жидкости, равная

$$W_C = 2\sigma_{LV}. \quad (3)$$

Кроме уравнения Юнга в литературе есть уравнение, называемое уравнением Дюпре для расчета работы адгезии жидкости к твердому телу:

$$W_A = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL}, \quad (4)$$

где  $\sigma_{LV}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела жидкости (расплава) с насыщенным паром;  $\sigma_{SV}$  – удельная свободная поверхностная энергия на границе раздела твердое тело – насыщенный пар;  $\sigma_{SL}$  – межфазная энергия на границе твердое тело – жидкость (расплав);  $\theta$  – краевой угол, образуемый жидкостью (расплава) на поверхности твердого тела.

В связи с тем что входящие в уравнение Дюпре величины поверхностной энергии твердого тела  $\sigma_{SV}$  и межфазной энергии на границе твердое тело – жидкость  $\sigma_{SL}$  в то время не были известны ни экспериментально, ни теоретически, авторы [2] не могли использовать это уравнение для расчета работы адгезии.

Как отмечалось в работе [3], даже современные методики эксперимента не позволяют прямыми измерениями определить  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{SL}$ .

Применение уравнения Дюпре стало возможным после того, как были выведены два уравнения, позволяющие определять  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{SL}$  [4].

На основе этих уравнений была составлена таблица (Табл. 1) отношений относительных значений  $\sigma_{SV}$  и  $\sigma_{SL} / \sigma_{LV}$  во всем диапазоне изменения краевого угла  $\theta$  от  $1^\circ$  до  $180^\circ$  [5].

Нулевое значение угла смачивания является сингулярной точкой, при которой межфазная энергия равна нулю, так как образец твердого тела при равновесии полностью покрывается макроскопическим адсорбционным слоем, то есть граница раздела между твердым телом и жидкостью исчезает, остается только граница жидкость – пар.

В качестве примера проведем расчет межфазных характеристик для системы политетрафторэтилен – гексадекан. Для этой цели воспользуемся таблицей, построенной в результате решения двух уравнений, выведенных в [4], подставляя в них краевые углы  $\theta$  и поверхностные натяжения жидкостей  $\sigma_{LV}$ .

Поверхностное натяжение гексадекана  $\sigma_{LV}$  и угол смачивания  $\theta$ , равные  $\sigma_{SV} = 27.6$  мДж/м<sup>2</sup> и  $\theta = 46^\circ$  соответственно возьмем из [2]. Подставляя эти данные в таблицу относительных значений  $\sigma_{SL} / \sigma_{LV}$  и  $\sigma_{SV} / \sigma_{LV}$ , имеем [5]:

$$\sigma_{SL} = 0.3975 \times 27.6 = 10.97 \approx 11.0 \text{ мДж/м}^2,$$

$$\sigma_{SV} = 1.0922 \times 27.6 = 30.1 \text{ мДж/м}^2,$$

$$W_A = \sigma_{LV} + \sigma_{SV} - \sigma_{SL} = 27.6 + 30.1 - 11.0 = 46.7 \text{ мДж/м}^2.$$

Затем нами рассчитаны коэффициенты растекания  $S$  по формуле:

$$S = \sigma_{SV} - \sigma_{LV} - \sigma_{SL}. \quad (5)$$

Вычисленные нами  $S$  по формуле (5) сравнены с результатами авторов [2], полученными по формуле Харкинса. Результаты расчетов представлены в табл. 1. К сожалению, значения величин  $S$  авторов [2] в таблице не приведены.

**Таблица 1.** Межфазная энергия четырех гомологических рядов жидкостей в контакте с политетрафторэтиленом при 20 °С

№ п/п	Жидкости	$\theta^\circ$	$\sigma_{LV}$ mj/m <sup>2</sup>	$\sigma_{SL}$ mj/m <sup>2</sup>	$\sigma_{SV}$ mj/m <sup>2</sup>	$W_A$ mj/m <sup>2</sup>	$W_C$ mj/m <sup>2</sup>	$S$ mj/m <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Гексадекан	46	27.6	11.0	30.1	46.7	55.2	-8.5
2	Тетрадекан	44	26.7	10.1	29.3	45.9	53.4	-7.5
3	Додекан	42	25.4	9.0	27.9	44.9	50.8	-6.5
4	Ундекан	39	24.7	8.0	27.2	43.9	49.4	-5.5
5	Декан	35	23.9	6.8	26.4	43.5	47.0	-4.3
6	Нонан	32	22.9	5.8	25.2	42.3	45.8	-3.5
7	Октан	26	21.8	4.2	23.8	41.4	43.6	-2.2
8	Гептан	21	20.3	3.0	22.0	39.3	40.6	-1.3
9	Гексан	12	18.4	1.3	19.3	36.4	36.8	-0.4
10	Пентан	0	16.0	0.0	16.0	32.0	32.0	0.0
<b>Di (n-алкил) эфиры</b>								
1	Октил	49	27.7	11.9	30.0	45.9	55.4	-9.6
2	Гептил	47	27.0	11.0	29.4	45.4	54.0	-8.6
3	Амил	40	24.9	8.4	27.4	44.0	49.8	-5.8
4	Бутил	31	22.8	5.6	25.1	42.3	45.6	-3.3
5	Пропил	19	20.5	2.5	22.0	39.9	41.0	-1.0
6	Изопропил	0	17.8	0.0	17.8	35.6	35.6	0.0
<b>n-алкил-бензол</b>								
1	Гексил	52	30.0	13.8	32.2	48.5	60.0	-11.6
2	Бутил	49	29.0	12.5	31.7	48.4	58.4	-10.0
3	Пропил	49	29.0	12.4	31.4	48.0	58.0	-10.0
4	Этил	48	29.0	12.1	31.5	48.4	58.0	-9.6
5	Метил	43	28.5	10.4	31.2	49.3	57.0	-7.7

Таблица 1. Окончание

№ п/п	Жидкости	$\theta^\circ$	$\sigma_{LV}$ $mj/m^2$	$\sigma_{SL}$ $mj/m^2$	$\sigma_{SV}$ $mj/m^2$	$W_A$ $mj/m^2$	$W_C$ $mj/m^2$	S $mj/m^2$
6	Бензол	46	28.9	11.5	31.6	49.0	57.8	-8.8
<b>Линейные полиметилсилоксаны</b>								
1	Гептадекама	30	19.9	4.7	21.9	37.1	39.8	-2.7
2	Додекама	29	19.6	4.4	21.5	36.7	39.2	-2.5
3	Нонама	26	19.2	3.8	21.0	36.4	38.4	-2.0
4	Гептама	24	18.6	3.3	20.3	35.6	37.4	-1.6
5	Гепсама	19	18.5	2.4	19.9	36.0	37.0	-1.0
6	Пентама	15	18.1	1.7	19.2	35.6	36.2	-0.6
7	Тетрама	8	17.6	0.7	18.2	35.1	35.2	-0.1
8	Трима	0	17.0	0.0	17.0	34.0	34.0	0.0
<b>Разные жидкости</b>								
1	Ртуть	150	485.0	483.0	62.9	64.9	970	-905.1
2	Вода	108	72.8	65.4	42.9	50.3	145.6	-95.3
3	Глицерин	100	63.4	54.3	43.3	52.4	126.8	-74.4
4	Формаид	92	58.2	47.0	45.0	56.2	116.4	-60.2
5	Этиленгликоль	90	47.7	37.9	37.9	47.7	95.4	-47.7
6	3-бутилнафталин	65	33.7	19.8	34.0	47.9	67.4	-19.5
7	Дисульфид углерода	62	31.4	17.5	32.3	46.2	62.8	-16.6
8	n-гептильная кислота	49	28.3	12.1	30.7	46.9	56.6	-9.7
9	Полиметил-фенил-силоксан(102CS)	55	26.1	12.8	27.7	41.0	52.2	-11.2
10	Полиметил-фенил-силоксан димер	50	29.0	12.7	31.4	47.7	58.0	-10.3
11	Полиэтил-силоксан	43	23.3	8.5	25.6	40.4	46.6	-6.2
12	Линейные полиметил-силоксаны (35CS)	38	19.9	6.3	22.0	35.6	39.8	-4.2

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ВЫЧИСЛЕНИЙ

Из таблицы следует, что результаты, полученные нами при расчетах  $W_A$  с использованием численных величин, входящих в уравнение (5), в основном

совпадают с расчетами авторами [2]. Отклонения от средних носят технический характер и не превышают десятых долей после запятой.

Все же отметим, что в нескольких местах таблицы авторов [2] допущены неточности:

Так, например, для гептана работа адгезии, вычисленная по уравнению Юнга (1), записана  $37.4 \text{ мДж/м}^2$  вместо величины  $39.3 \text{ мДж/м}^2$ , которая в действительности должна получиться при правильном расчете, а  $S$  у авторов получается  $(-3.2)$  вместо  $(-1.3)$ .

Для амила вместо разности работы адгезии и когезии, которая равна  $(-5.8 \text{ мДж/м}^2)$ , авторы написали  $(-5.4 \text{ мДж/м}^2)$ .

Для гексила в таблице у авторов величины работы адгезии и когезии правильно записаны, а вместо их разности, равной  $(-11.5 \text{ мДж/м}^2)$ , они написали цифру  $(-10.5 \text{ мДж/м}^2)$ .

В дополнительной таблице под номером 8 у  $n$ -гептильной кислоты для  $S$  авторы [2] ошибочно написали  $(-9.5)$  вместо  $(-9.7)$ .

После исправления перечисленных мелких недостатков рассчитанные нами коэффициенты растекания  $S$  с использованием межфазных энергий с большой точностью совпали со всеми значениями величин  $S$ , вычисленных авторами [2] по методу Харкинса.

Такое разительное совпадение результатов, полученных двумя различными методами, свидетельствует о правильности наших уравнений [4], по которым вычислялись все межфазные энергии.

Отметим также, что рассчитанные по формулам (2) и (5) значения величин  $S$  и их знаки совпадают. Это обстоятельство позволяет утверждать, что  $\sigma_{SV} < \sigma_{LV} + \sigma_{SL}$  всегда выполняется и что все три следствия из треугольника Неймана верны, а все остальные неравенства типа  $\sigma_{SV} > \sigma_{LV} + \sigma_{SL}$  — ошибочны [6].

Что касается нулевого значения краевого угла, то в литературе существуют различные толкования поведения межфазных энергий. Некоторые утверждают, что в этом случае уравнение Юнга для косинуса угла смачивания неприменимо. Другие считают, что такой случай невозможен в реальных условиях. Третьи исследователи говорят, что при этом  $\sigma_{SL} \rightarrow 0$  [7]. В действительности при угле смачивания  $\theta = 0$  и  $\sigma_{SL} = 0$ , а из уравнения Юнга математически следует равенство  $\sigma_{LV} = \sigma_{SV}$ . На вопрос о том, почему так происходит, я частично выше ответил.

Пентан, изопропил и траймер полностью смачивают политетрафторэтилен, то есть  $\theta = 0^\circ$ . Авторы [2] при расчетах работы адгезии и коэффициента растекания  $S$  в таблице для этих трех жидкостей при смачивании ими данного полимера приводят, будто  $W_A > 2\sigma_{LV}$  и  $S > 0$ . Оба неравенства для этих трех и других систем, в которых краевой угол равен нулю, в таком виде нельзя писать. Во-первых, работа адгезии в равновесных системах никогда не может быть больше, чем работы когезии; во-вторых, коэффициент растекания не может быть положительной величиной, вопреки некоторым сообщениям [6].

В работе [8] автор нарисовал график зависимости краевого угла  $\theta$  от  $\sigma_{SL}$ , из которого следует, что межфазная энергия  $\sigma_{SL}$  становится равной нулю не при  $\theta = 0^\circ$ , а при  $\theta > 0^\circ$ . В этой связи отметим, что строго термодинамически доказана теорема о равенстве нулю межфазной энергии при равенстве нулю краевого угла [4, 9].

Покажем, что в условиях справедливости уравнения Юнга поверхностная энергия твердого тела должна равняться нулю при краевом угле, равном  $180^\circ$ . При этом, по нашим расчетам,  $\sigma_{SL} = \sigma_{LV}$ , а  $\sigma_{SV} = 0$ .

Подставляя последнее равенство в уравнение Юнга, получим:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}} = \frac{0 - \sigma_{LV}}{\sigma_{LV}} = -1. \quad (6)$$

Например, для системы жидкое олово – оксид алюминия в [10], со ссылкой на американских авторов Б.С. Аллена и У.О. Кинджери, приводится  $\theta$  при температуре  $1100^\circ\text{C}$ .

С учетом того, что поверхностное натяжение олова при температуре плавления  $= 232^\circ\text{C}$  равно  $\sigma_{LV} = 544 \text{ мДж/м}^2$  и  $d\sigma_{LV} / dt$  равен  $0.08 \text{ мДж}/(\text{м}^2 \text{ }^\circ\text{C})$ , приводя  $\sigma_{LV}(\text{Sn})$  к температуре измерения краевого угла, получим:

$$\sigma_{LV} = \sigma_{LV(\text{пл})} - (1100 - 232) \times 0.08 = 475 \text{ мДж/м}^2. \quad (7)$$

Подставляя этот результат в таблицу относительных значений, о которых речь шла выше, получим:

$$\sigma_{SL}(\text{при } \theta = 177^\circ) = 0.999992 \times 475 = 475, \quad \sigma_{SV} = 0.00547 = 2.6 \text{ мДж/м}^2.$$

Последние результаты свидетельствуют о том, что  $\sigma_{SL}$  достигает своего максимального значения при приближении краевого угла к  $180^\circ$  раньше, чем поверхностная энергия твердого тела станет равной нулю, то есть  $\sigma_{SV} = 0$  точно при  $180^\circ$ .

Необходимо отметить, что первое уравнение Юнга, называемое уравнением для расчета работы адгезии, позволяет определять работу адгезии жидкости к твердому телу, так как оно содержит только две измеримые в эксперименте величины  $\sigma_{LV}$  и  $\theta$ .

Второе уравнение, также выведенное Юнгом, называют уравнением косинуса угла смачивания. Оно содержит четыре величины, из которых только две величины могут быть измерены в эксперименте с подобающей точностью  $\sigma_{LV}$  и  $\theta$ . Из двух оставшихся величин  $\sigma_L$  вообще не измеряется, а  $\sigma_{SV}$  измеряется, но точность невелика. Если учесть, что это уравнение требует, чтобы все четыре величины одновременно присутствовали в контакте при термодинамическом равновесии, то проблемакратно усугубляется. Это уравнение, как правило, записывают в виде:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{SV} - \sigma_{SL}}{\sigma_{LV}}. \quad (8)$$

Уравнения (1) и (8) справедливы только в условиях отсутствия в системе твердое тело – жидкость (расплав – пар) взаимной растворимости, химической реакции между контактирующими фазами для абсолютно твердой и гладкой поверхности.

Со времени вывода Юнгом вышеупомянутых уравнений и до недавнего времени вопрос о поведении межфазной энергии  $\sigma_{SL}$  оставался практически незыблемой проблемой. Ошибка некоторых предшественников заключалась в том, что они вычисляли работу образования зародышей жидкости  $\sigma_{LV}$  из

пара в свободном и замкнутом пространстве, считая этот процесс гомогенным. Затем вычисляли работу образования зародышей жидкости на поверхности твердого тела, считая на этот раз процесс гетерогенным. Поскольку эти теории разрабатывались многими, начиная от Гиббса, по-видимому, нет надобности их подробно здесь излагать.

Работу образования критического зародыша жидкости можно представить в виде:

$$A = \frac{16\pi\sigma_{LV}^3}{3\Delta\mu_1^2 n^2}. \quad (9)$$

Аналогичная работа образования зародышей на плоской поверхности твердого тела записывается так:

$$A = \frac{4\pi\sigma_{LV}^3}{3\Delta\mu_2^2 n^2} (2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta). \quad (10)$$

Сравнение этих выражений дает:

$$\sigma_{LV} \geq \sigma_{LV} \left( \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (11)$$

В связи с тем что твердое тело материально не участвует в процессе образования новой фазы, при записи уравнения (11) принято, что  $\Delta\mu_1 = \Delta\mu_2$ , а число частиц в единице объема должно быть одинаковым по определению.

Уравнение (11) перепишем в виде:

$$1 \geq \left( \frac{2 - 3\cos\theta + \cos^3\theta}{4} \right)^{\frac{1}{3}}. \quad (12)$$

Из (12) при  $\theta = 0^\circ$  имеем  $1 > 0$ , а при  $\theta = 180^\circ$ ,  $1 = 1$  или  $\sigma_{LV} = \sigma_{LV}$ , т.е. гомогенный и гетерогенный процессы становятся тождественными. В сущности, сравнение выше приведенных уравнений ничего нового не дает в решении проблемы с определением межфазных энергий  $\sigma_{SL}$  и  $\sigma_{SV}$ . Сравнение лишь показывает априори, что работа гомогенного образования зародышей жидкости больше, чем гетерогенного, и это неравенство сохраняется в интервале краевых углов от  $\theta = 0^\circ$  до  $179^\circ$ . По достижении  $180^\circ$  это неравенство переходит в равенство, как отмечено выше.

Расчеты показывают, что начиная от  $\theta = 0^\circ$  до  $177^\circ$   $\sigma_{SL}$  растет и достигает максимального значения, равного поверхностной энергии жидкости (расплава). Соответственно, начиная от  $\theta = 91^\circ$  поверхностная энергия твердого тела уменьшается и достигает минимального значения величины, равной нулю при достижении краевого угла  $\sigma_C$ . Это утверждение находится в соответствии со всеми построениями Юнга для вывода своих уравнений, а именно с тем, что все свои расчеты он проводил в круге единичного радиуса, т.е. в пределах от  $\theta = 0^\circ$  до  $180^\circ$ .

В ходе рассмотрения гипотезы Зисмана о величине критического поверхностного натяжения  $\sigma_C$  Ю.С. Липатов, обращаясь к тем исследователям, которые отождествляли  $\theta$  с поверхностной энергией твердого тела  $\sigma_{SV}$ , высказал следующее мнение: «Такое предположение возможно лишь при равенстве нулю межфазной энергии  $\sigma_{SL} = 0$  при косинусе угла смачивания, стремящегося к единице. Для таких утверждений у нас нет оснований. Конечно, при уменьшении поверхностного натяжения жидкости  $\theta$  величина  $\sigma_{SL}$  падает. Однако экспериментально проверить это утверждение невозможно. Поэтому величину  $\sigma_C$  необходимо рассматривать как чисто эмпирическую, хотя и обладающую определенной ценностью» [11].

Таким образом, Ю.С. Липатов, видимо, этой цитатой хотел выразить мысль об отсутствии в то время экспериментальных или теоретических доказательств справедливости равенства нулю  $\sigma_{SL} = 0$  при  $\theta = 0$ .

На одном и том же полимере при смачивании его водными растворами поверхностно-активных веществ обнаружены различные критические  $\sigma_C$ , что подчеркивает ограниченную общую применимость гипотезы Зисмана, говорится в работе [12].

Особый интерес, по нашему мнению, представляет проведенное в работе И.В. Пуховой вместе с соавторами исследование влияния имплантации ионов серебра и аргона на поверхностные свойства политетрафторэтилена (ПТФЭ) [13].

В частности, они обнаружили увеличение краевого угла при облучении ионами аргона и серебра поверхности ПТФЭ. Однако вразумительного ответа о механизме воздействия ионов (особенно аргона) на краевой угол авторы не высказали, ограничившись тем, что краевой угол рассчитывали по методу растекающейся капли.

В связи с изложенным можно сформулировать теорему: в пределах справедливости уравнения Юнга для косинуса угла смачивания, если в данной трехфазной равновесной системе краевой угол достигнет  $180^\circ$ , поверхностная энергия такого твердого тела будет равняться нулю. Доказательство этой теоремы дано в работах [4, 9].

По мнению Зисмана, любое вещество, адсорбирующееся на твердой поверхности, не должно понижать  $\theta$  до значения меньшего, чем поверхностное натяжение жидкости [14].

Заслуживают внимания работы российских исследователей, обобщивших данные  $\sigma_{SV}$ , измеренные различными методами предшественников, и составивших сводную таблицу значений величин поверхностного натяжения полимеров [15].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной статье рассмотрены актуальные вопросы современной термодинамики межфазных явлений. В частности, впервые нам удалось вычислить коэффициенты растекания органических и некоторых других жидкостей по твердой полимерной поверхности с использованием величин межфазных энергий. Это открывает дополнительную возможность рассчитывать с большой точностью межфазные энергии и коэффициенты растекания и в других трехфазных равновесных системах.

Отметим, что при остром угле смачивания поверхностная энергия твердого политетрафторэтилена больше, чем поверхностная энергия жидкости. При тупом угле смачивания, наоборот, поверхностная энергия твердого полимера меньше, чем поверхностная энергия жидкости.

Показано, что в изученных системах все величины  $S$  отрицательны, что соответствует основным положениям термодинамики межфазных явлений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воляк Л.Д., Степанов В.Г., Тарлаков Ю.В., Яргин В.С. О температурной зависимости краевого угла смачивания / Физическая химия границ раздела контактирующих фаз. Киев: Наукова думка. 1976. С. 124–127.
2. Fox H.W, Zisman W.A. The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. polytetrafluoroethylene // *Journal of Colloid Science*. 1950. № 5. P. 514–531.
3. Найдич Ю.В., Перевертайло В.М., Григоренко Н.Ф. Капиллярные явления в процессах роста и плавления кристаллов. Киев: Наукова думка. 1983.
4. Дохов М.П. Расчет межфазной энергии некоторых органических соединений на границе раздела монокристалл – расплав // *Журнал физической химии*. 1981. 55. № 5. С. 1324–1327.
5. Дохов М.П. Изменение межфазных энергий твердое тело – расплав и твердое тело – пар в зависимости от краевого угла // *Изв. вузов: Физика*. 1985. № 7917-V.85. С. 12.
6. Роулинсон Дж., Уидом Б. Молекулярная теория капиллярности. М: 1986. С. 247–257.
7. Good R.J., Girifalco L.A. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data // *The Journal of Physical Chemistry*. 1960. 64 (5). P. 561–565.
8. Rhee S.K. A method for determining surface energies of solids // *Materials Science and Engineering*. 1973. 11. № 6. P. 311–318.
9. Дохов М.П. К вопросу о величине межфазной энергии на границе твердое тело – расплав в сингулярных точках // *Расплавы*. 2022. № 4. С. 362–372.
10. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. Киев: Наукова думка. 1972.
11. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка. 1980.
12. Шритапуня Т., Китиянан Б., Скамехорн Дж., Грейди Б., Чавадей С. Смачивание полимерных поверхностей водными растворами поверхностно-активных веществ. Коллоиды и поверхности. А. 2012. 409. С. 30–41.
13. Пухова И.В., Курзина И.А., Савкин К.П., Оскомов К.В., Окс Е.М. Модификация поверхности политетрафторэтилена методом ионной имплантации / *Труды Международного междисциплинарного симпозиума. Физика поверхностных явлений, межфазных границ и фазовые переходы*. 2015. 5. С. 185–188.
14. Zisman W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // *Advances in chemistry series*. 1964. 43. P. 1–51.
15. Пугачевич П.П., Бегляров Э.М., Лавыгин И.А. Поверхностные явления в полимерах. М.: Химия. 1982.

**THE USE OF INTERPHACIAL ENERGIES TO ESTIMATE  
THE SPREADING COEFFICIENTS OF ORGANIC LIQUIDS  
BY THE SOLID POLYMER SURFACE OF  
POLYTETRAFLUOROETHYLENE**

**M. P. Dokhov\***

*Kabardino-Balcarian State Agrarian University named after V.M. Kokova, Nalchik,  
Russia*

*\*e-mail: innagubachikova@mail.ru*

In the article, using equations previously obtained by the author, calculations were made of the interfacial energies of a solid polymer – polytetrafluoroethylene in contact with organic liquids and their vapors. Based on the calculation results, the spreading coefficients in the studied systems were calculated. Since Young's derivation of the equation for the cosine of the contact angle, many researchers have attempted to determine the surface energy of solids, which would, in turn, make it possible to determine the interfacial energy at the solid-melt (liquid) interface. However, on the way to solving this problem there were obstacles associated with various processes that accompany phenomena occurring on the surface of a solid body in the presence of a liquid (melt) of another body on its surface. This is not the place to list all types of processes. They are well known to specialists in the field of surface phenomena. Here are just a few of them that affect the surface properties of bodies: chemical reactions, mutual dissolution of components of solid and liquid phases, deformation of solid phases, etc. In the case of contact of the polymer with organic liquids, such obstacles do not exist. Also, since it is impossible to dwell on all publications devoted to the determination of the surface energy of solids, the article discusses specific works on determining the interfacial energy at contact angles close to or equal to zero. Since the question of the behavior of interfacial energy at a contact angle equal to zero is of fundamental importance, and there are conflicting opinions in the literature on this matter, giving the correct answer to this question is an urgent task. Using examples of calculations of interfacial energies of homologous series of organic liquids on a solid surface of polytetrafluoroethylene, we have shown that only at zero contact angle the interfacial energy is zero. In this article, using interfacial energy values, we are the first to calculate the spreading coefficients of organic liquids over the surface of a solid polymer, which, in our opinion, is also an urgent task.

*Key words:* surface energy, interfacial energy, polytetrafluoroethylene, contact angle, spreading coefficient, n-alkanes, di-(n-alkyl)ethers, n-alkylbenzenes, linear polymethylsiloxanes.

**REFERENCES**

1. Volyak L.D., Stepanov V.G., Tarlakov Yu.V., Yargin V.S. O temperaturnoy zavisimosti krayevogo ugla smachivaniya [On the temperature dependence of the contact angle] /

- Phizicheskaya himiya granic razdela kontaktiruyushih phase (Physical chemistry of interfaces between contacting phases). Kiev: Naukova dumka. 1976. P. 124–127. [In Russian].
2. Fox H.W., Zisman W.A. The Spreading of Liquids on Low Energy Surfaces. I. polytetrafluoroethylene. *Journal of Colloid Science*. 1950. № 5. P. 514–531.
  3. Naidich Yu.V., Perevertailo V.M., Grigorenko N.F., Kapilarnye yavleniya v procesah rosta i plavleniya kristallov [Capillary phenomena in the processes of crystal growth and melting]. Kiev: Naukova dumka. 1983. [In Russian].
  4. Dohov M.P. Raschyot mezhfaznoi energiy nekotoryh organicheskikh soedineniy na granice razdela monokristall – rasplav [Calculation of the interfacial energy of some organic compounds at the single crystal–melt interface] // *Zhurnal fizicheskoi himii*. 1981. **55**. № 5. P. 1324–1327. [In Russian].
  5. Dohov M.P. Izmenenie mezhfaznih energiy tverdoe telo – rasplav i tverdoe telo – par v zavisimosti ot kraevogo ugla [Change in interfacial energies solid – melt and solid – vapor depending on the contact angle] // *Izv. Vuzov: Fizika*. 1985. № 7917–B.85. P. 12. [In Russian].
  6. Rowlinson J., Widom B. Molekulyarnaya teoriya kapillyarnosti [Molecular theory of capillarity]. M.: 1986. P. 247–257. [In Russian].
  7. Good R.J., Girifalco L.A. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data // *The Journal of Physical Chemistry*. 1960. **64** (5). P. 561–565.
  8. Rhee S.K. A method for determining surface energies of solids // *Materials Science and Engineering*. 1973. **11**. № 6. P. 311–318.
  9. Dohov M.P. K voprosu o velichine mezhfaznoi energii na granice razdela tverdoe telo – rasplav v singularnyn tochkah [On the question of the magnitude of interfacial energy at the solid-melt boundary at singular points] // *Rasplavy (Melts)*. 2022. **4**. P. 362–372. [In Russian].
  10. Naidich Yu.V. Kontaktniye yavleniya v metallicheskih rasplavah [Contact phenomena in metal melts]. Kiev: Naukova dumka. 1972. [In Russian].
  11. Lipatov Yu.S. Mezhfaznyye yavleniya v polimerah [Interfacial phenomena in polymers]. Kiev: Naukova dumka. 1980. [In Russian].
  12. Sritapunya T., Kitiyanan B., Scamehorn J., Grady B., Chavadej S. Wetting of polymer surfaces by aqueous surfactant solutions // *Colloids and surfaces A*. 2012. **409**. P. 30–41.
  13. Puhova I.V., Kurzina I.A., Savkin K.P., Oskomov K.V., Oks E.M. Modifikatsiya poverkhnosti politetraftoretilena metodom ionnoy implantatsii [Modification of the surface of polytetrafluoroethylene by ion implantation] / *Trudy mezhdunarodnogo mezhdistsiplinarnogo simpoziuma. Fizika poverkhnostnykh yavleniy, mezhfaznykh granits i fazovyye perekhody (Physics of surface phenomena, interphase boundaries and phase transitions.)*. 2015. **5**. P. 185–188. [In Russian].
  14. Zisman W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // *Advances in chemistry series*. 1964. **43**. P. 1–51.
  15. Pugachevich P.P., Beglyarov E.M., Lavigin I.A. Poverkhnostniye yavleniya v polimerah [Surface phenomena in polymers]. M: Himiya. 1982. [In Russian].

УДК: 544.654.2

**СТАЦИОНАРНОЕ И ИМПУЛЬСНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ  
КРЕМНИЯ В РАСПЛАВЕ  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$**

© 2024 г. Ю. А. Парасотченко<sup>1,\*</sup>, А. В. Суздальцев<sup>1</sup>, Ю. П. Зайков<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: [ustinova.iulia@urfu.ru](mailto:ustinova.iulia@urfu.ru)

Поступила в редакцию 03.05.2024

После доработки 26.05.2024

Принята к публикации 02.06.2024

Кремний и материалы на его основе находят все большее применение в металлургии, микро- и нано-электронике, солнечной энергетике, а также выступают перспективными материалами анодов литий-ионных источников тока с повышенной удельной емкостью. Расширение областей применения кремния с управляемой морфологией обуславливает необходимость разработки новых энергоэффективных способов его получения. В настоящей работе изучено влияние режима и параметров электролиза легкоплавкого расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  с температурой 545 °С на морфологию электролитических осадков кремния на стеклоглереде. Для электролиза использованы широко используемый в промышленности гальваностатический режим электроосаждения, а также активно исследуемый в настоящее время гальваноимпульсный режим. Электроосаждение кремния вели при варьировании таких параметров, как величина катодной плотности тока (от 3 до 50  $\text{mA/cm}^2$ ) и длительность электролиза (от 30 до 180 мин) в гальваностатическом режиме, плотность и длительность импульса катодного тока, длительность пауз тока и общая длительность электролиза в гальваноимпульсном режиме. Показано, что электроосаждение кремния на стеклоглереде сопровождается формированием на поверхности электрода сплошного осадка из сферолитных зародышей диаметром около 1 мкм. Нарушению сплошности осадка и росту дендритов упорядоченной либо произвольной формы способствует повышение катодной плотности тока и частоты пауз импульса катодного тока. При этом гальваноимпульсный режим позволяет на порядок повысить катодную плотность тока электроосаждения кремния (с 25–30 до 250–500  $\text{mA/cm}^2$ ) и стабилизировать значение потенциала катода при электролизе.

*Ключевые слова:* кремний, электроосаждение, расплавленные хлориды, гальваностатический электролиз, импульсный электролиз, морфология.

DOI: 10.31857/S0235010624040036

## ВВЕДЕНИЕ

Кремний и материалы на его основе находят широкое применение в различных областях промышленности и жизнедеятельности. В частности, кремний является неотъемлемой частью микро- и нанoeлектроники, солнечной энергетики, а также выступает перспективным материалом анодов литий-ионных батарей с повышенной удельной емкостью [1–3]. Расширение областей применения кремния, а также повышение требований к ресурсосбережению и энергоэффективности производств приводит к необходимости новых способов получения кремния и материалов на его основе.

С 1970-х гг. ведутся исследования, направленные на разработку способов получения кремния путем электроосаждения из расплавленных солей [4]. На сегодняшний день неоднократно показано, что такие способы позволяют при сокращении количества стадий и энергопотребления получать осадки кремния разного размера (от нанотрубок и нанонитей до сплошных осадков толщиной около 1 мм) с требуемой морфологией и содержанием микропримесей [4–10]. Несмотря на это, сохраняется интерес к поиску электролита, обладающего пониженной химической агрессивностью по отношению к материалам реактора и обеспечивающего необходимую чистоту получаемого кремния.

В качестве такого электролита ранее нами был предложен расплав  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$ , компоненты которого могут быть максимально очищены от примесей методом зонной перекристаллизации [11]. В том числе по этой причине в настоящее время применение данного расплава активно изучается для извлечения и разделения редкоземельных элементов и актинидов [12–14]. Нами в результате серии экспериментальных исследований была показана принципиальная возможность электроосаждения кремния, определены состав и температура малофторидного расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  с добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , позволяющие вести его электролиз при отсутствии расслаивания и относительно стабильной концентрации кремнийсодержащих электроактивных ионов в расплаве [15, 16].

Для повышения стабильности концентрации электроактивных ионов в прикатодном слое, повышения чистоты катодного осадка, а также для дополнительной возможности управления морфологией осадка хорошо зарекомендовали себя методы, включающие импульсные режимы электроосаждения. Их использование было продемонстрировано при электроосаждении ряда элементов и соединений [17–19] в частности, кремния [5].

В данной работе изучено влияние параметров гальваностатического и гальванопульсного электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  с добавкой  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  на морфологию осадков кремния на стеклоуглероде.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

### *Приготовление электролитов*

Для синтеза кремния в качестве расплавленного электролита была выбрана система (мас.%)  $8.7\text{LiCl} - 9.8\text{KCl} - 81.5\text{CsCl}$  с добавкой 5 мас.%  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Для их приготовления использовали индивидуальные индивидуальные хлориды  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{CsCl}$  чистотой 99.9 мас.%, которые предварительно нагревали в вакууме и переплавляли в атмосфере аргона. Хлорид лития подвергали очистке методом зонной

перекристаллизации [11]. После приготовления соли хранили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона.

Очистку  $K_2SiF_6$  от примесей осуществляли путем гидрофторирования, поэтапно нагревая соль в смеси с фторидом аммония до температуры  $450\text{ }^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой на каждом этапе. Очищенный  $K_2SiF_6$  хранили в герметичном перчаточном боксе и добавляли в исследуемые расплавы непосредственно перед электрохимическими измерениями или электролизом. Время и полноту растворения навески  $K_2SiF_6$  определяли в предварительных экспериментах по изучению изменения содержания кремния в расплаве после загрузки в него  $K_2SiF_6$ .

### *Установка для электроосаждения*

Электроосаждение кремния проводили в герметичном перчаточном боксе с атмосферой аргона в кварцевой реторте, которую размещали в печи сопротивления [16]. Стеклоуглеродный тигель с исследуемым электролитом размещали на дне кварцевой реторты, которую закрывали фторопластовой крышкой со штуцерами для термопары и электродов. В качестве рабочего электрода использовали пластины (размер погруженной части  $10\times 10\times 2$  мм) из стеклоуглерода. Противоелектродом и квазиэлектродом сравнения выступали бруски из поликристаллического кремния чистотой 99.99%. Токоподводы к электродам выполняли из молибденовых стержней и графитового зажима. Температуру в печи задавали и поддерживали равной  $545\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$  при помощи терморегулятора «Варта ТП-703», термопары К-типа и термопарного модуля USB-TC01 (National Instruments, США).

Параметры электроосаждения кремния в гальваностатическом и гальваноимпульсном режимах были выбраны на основании ранее выполненных хроновольтамперных и хроноамперных измерений [16]. Электролиз проводили с использованием PGSTAT AutoLAB302N и ПО Nova 2.1.5 (The MetrOhm, Нидерланды). Перед электролизом производили кратковременную (5 с) обработку поверхности рабочих электродов анодным импульсом ( $10\text{ mA/cm}^2$ ) с целью удаления возможных адсорбированных примесей.

По окончании электролизных испытаний электроды с осадками кремния извлекали из расплава и выдерживали над ним в течение 30 минут с целью стекания расплава. Далее всю установку охлаждали до комнатной температуры и рабочий электрод с осадком извлекали из ячейки. Осадок вместе с подложкой многократно промывали в бидистилляте.

### *Анализ электролита и осадков*

Морфологию и элементный состав осадков кремния изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа Tescan Vega 4 LMS (Tescan, Чешская Республика) с системой EDX Oxford Xplore 30 (Oxford, Великобритания). Содержание кремния в исследуемых расплавах до и после электрохимических измерений и электролизных испытаний контролировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра NCS Plasma 3000 (NCS, КНР).

**Таблица 1.** Параметры электроосаждения кремния на стеклоуглероде в расплаве LiCl–KCl–CsCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> при температуре 550°C в гальваностатическом режиме

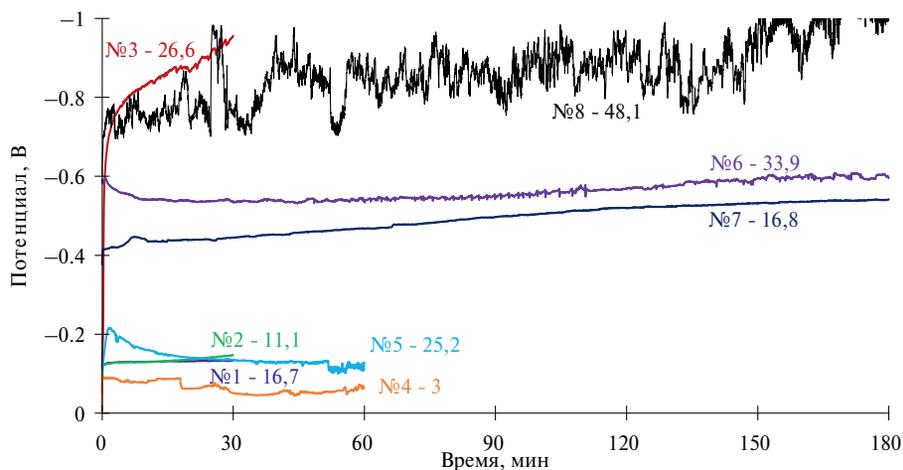
№ п/п	Время электролиза, мин	Катодная плотность тока, мА/см <sup>2</sup>
1	30	16.7
2		11.1
3		26.6
4	60	3.0
5		25.2
6	180	33.9
7		16.8
8		48.1

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Гальваностатический режим*

Электроосаждение кремния в расплаве LiCl–KCl–CsCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> в гальваностатическом режиме проводили, варьируя величину катодной плотности тока (от 3 до 50 мА/см<sup>2</sup>) и длительность электролиза (от 30 до 180 мин). Параметры электроосаждения приведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены зависимости изменения потенциала стеклоуглеродных электродов в ходе электролиза в зависимости от катодной плотности тока. Наблюдается общая тенденция смещения потенциала электрода в отрицательную область с ростом катодной плотности тока и времени электроосаждения. При этом из общей закономерности явно выпадает зависимость изменения потенциала для образца 3 (плотность тока осаждения 26.6 мА/см<sup>2</sup>): потенциал



**Рис. 1.** Изменение потенциала стеклоуглеродных электродов в ходе гальваностатического электролиза расплава LiCl–KCl–CsCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>.

электрода сначала резко, а затем более плавно смещался в область отрицательных значений вплоть до  $-1$  В.

Можно предположить, что величина плотности тока при  $25\text{--}30$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  является предельной для электровосстановления ионов кремния в условиях диффузии, и в этом случае на поведении потенциала могут существеннее сказываться условия зарождения. В частности, для образца 6 могло сформироваться большее число центров зарождения кремния, и в ходе длительного электролиза потенциал электрода был практически стабилен. Для образца 8 можно предположить одновременное начало восстановления ионов кремния и лития, которое на протяжении всего электролиза проявлялось в значительных колебаниях потенциала рабочего электрода. Для образцов 4 и 5 в конце электролиза также наблюдаются колебания, появление которых в отсутствие выделения лития, вероятнее всего, обусловлено началом роста осадка с развитой поверхностью.

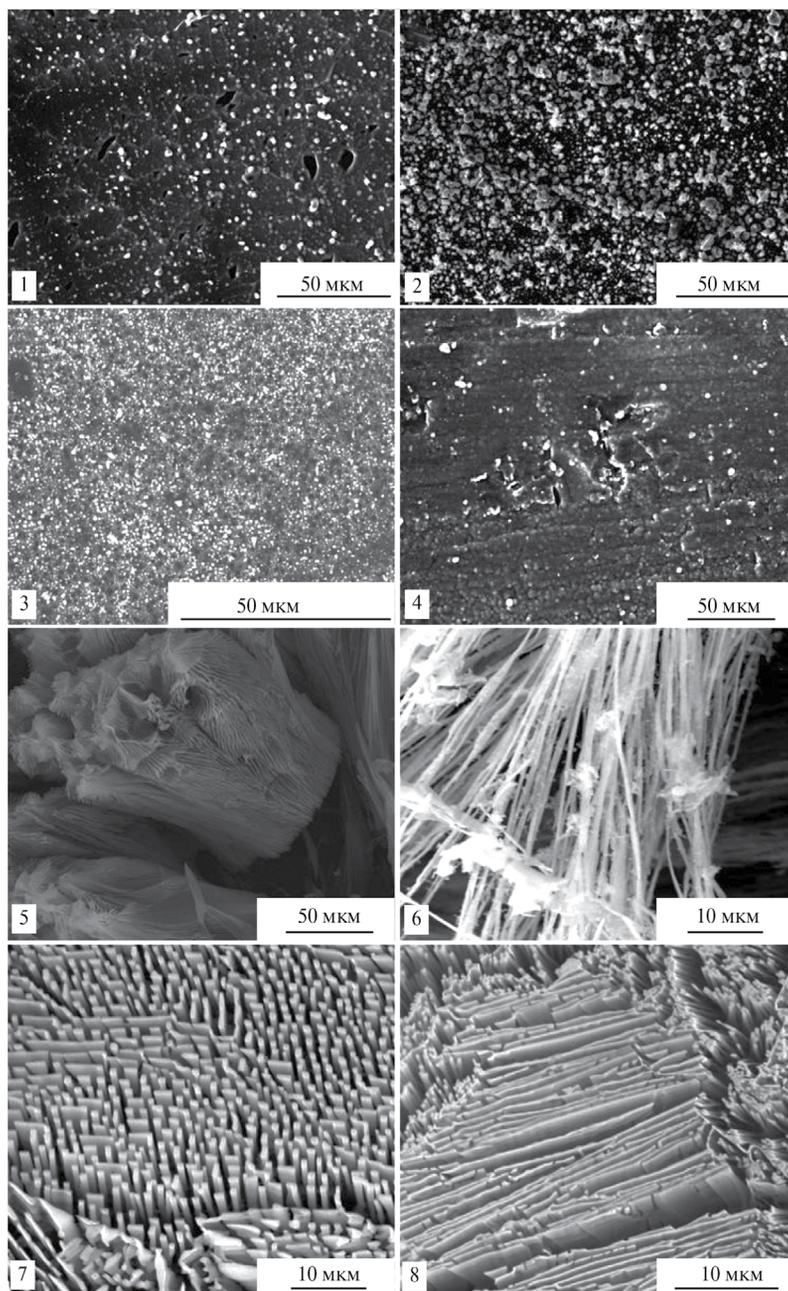
На рис. 2 приведены микрофотографии осадков, полученных на стеклоуглероде в ходе гальваностатического электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  при температуре  $545$  °С. Образцы кремния, полученные при относительно низкой катодной плотности тока (до  $25$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ) в течение  $30\text{--}60$  мин, представлены сферолитными зародышами диаметром до  $1$   $\mu\text{m}$ , которые формируют сплошную пленку кремния (образцы 1–4). При увеличении длительности электролиза на данной пленке начинается рост дендритов столбчатой структуры высотой  $50$   $\mu\text{m}$  и более (образцы 5, 7). На образцах 6–8 ввиду высокой плотности тока и продолжительности электролиза в сравнении с остальными образцами были получены дендритные/порошковые осадки, причем на образцах 6 и 8 пленка на поверхности стеклоуглерода не была сформирована. Увеличение времени осаждения с 1 до 3 ч (образцы 5 и 6) привело к образованию большего количества пустот/трещин между дендритами, как видно из рис. 3.

В ходе отмывки осадков от остатков электролита было также обнаружено, что большинство образцов (за исключением образцов 2 и 3) обладает слабой адгезией к поверхности подложек и при отмывке от электролита распадаются на составные части.

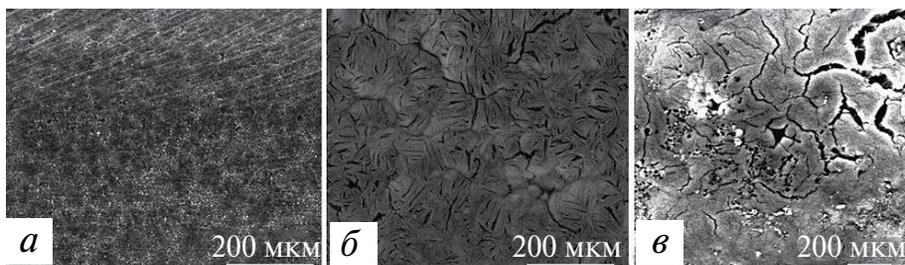
В целом, из представленных результатов отмечается слабое влияние катодной плотности тока на морфологию осадка и изменение морфологии осаждаемого кремния от сплошного осадка к дендритам с развитой поверхностью в ходе увеличения длительности электролиза. Последнее может быть обусловлено изменением электрических характеристик подложки (тип проводимости, сопротивление) и снижением концентрации электроактивных ионов кремния, которое за время электролиза составило от 5 до 10%.

### *Гальваноимпульсный режим*

Электроосаждение кремния в расплаве  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  в гальваноимпульсном режиме проводили, варьируя величину катодной плотности тока (от  $210$  до  $650$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ ), длительность катодного импульса ( $3\text{--}30$  мс) и длительность пауз тока ( $2\text{--}10$  мс). Параметры электроосаждения, приведенные в табл. 2, были выбраны на основании результатов хроноамперных измерений, выполненных в исследуемом расплаве на стеклоуглероде ранее [16].



**Рис. 2.** Микрофотографии образцов кремния, полученных в условиях гальваностатического электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  с температурой  $545\text{ }^\circ\text{C}$  при варьировании катодной плотности тока и длительности электролиза.



**Рис. 3.** Микрофотографии образцов кремния 3, 5 и 8, полученных в условиях гальваностатического электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  с температурой  $545^\circ\text{C}$  при разной длительности электролиза: *а* 30 мин при  $25\text{ мА/см}^2$ ; *б* 60 мин при  $25\text{ мА/см}^2$ ; *в* 180 мин при  $50\text{ мА/см}^2$ .

**Таблица 2.** Параметры электроосаждения кремния на стеклоуглероде из расплава с температурой  $545^\circ\text{C}$  в импульсном режиме

№	Длительность электролиза, мин	Катодная плотность тока, $\text{мА/см}^2$	Время импульса, мс	Время паузы, мс
9	30	241.2	30	2
10		247.4		5
11		262.9		10
12	30	327.0	8	2
13		374.2		5
14		395.0		10
15	30	617.1	3	2
16		642.6		5
17		508.0		10
18	20	294.1	30	10
19	40	272.4		
20	60	210.2		

На рис. 4 приведена типичная зависимость изменения потенциала стеклоуглеродного рабочего электрода в ходе гальваноимпульсного электролиза расплава. Во время наложения импульса катодного тока потенциал находится в области значений около  $-0.6\text{ В}$ , тогда как во время паузы потенциал смещается к значению около  $-0.08\text{ В}$  относительно кремниевого квазиэлектрода сравнения. Так как величина катодной плотности тока импульса гораздо выше, чем при гальваностатическом электролизе, то и потенциал во время импульса катодного тока имеет более отрицательное значение. При этом стоит отметить его относительно стабильное значение в ходе электролиза.

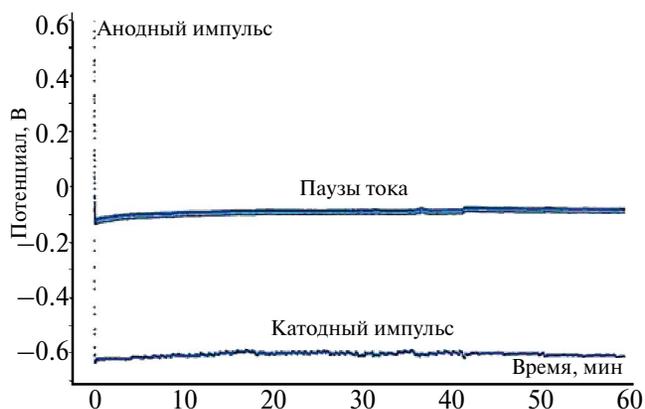


Рис. 4. Изменение потенциала стеклоуглеродного электрода (образец № 9 в табл. 2) в ходе электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  в гальваноимпульсном режиме.

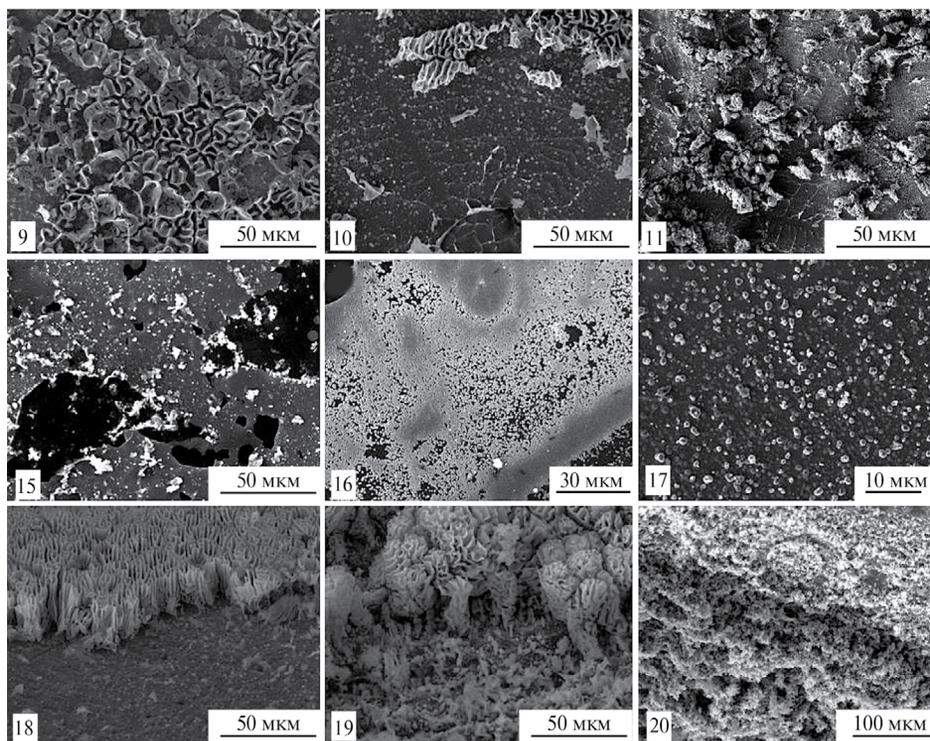
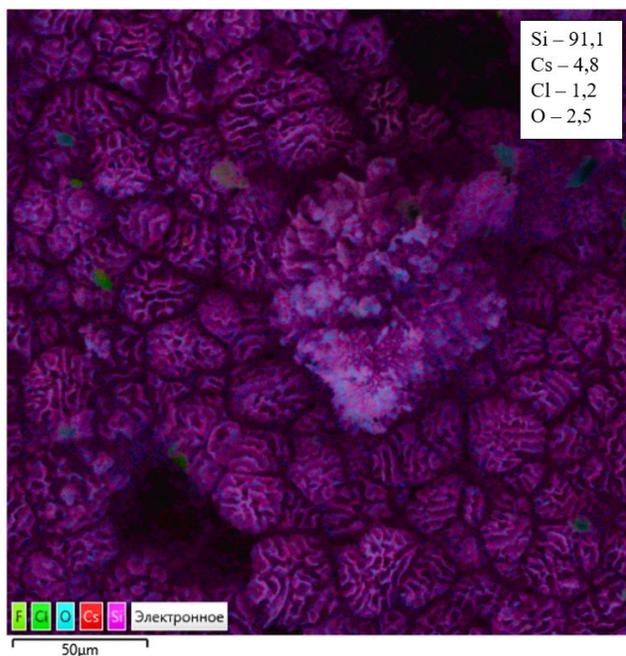


Рис. 5. Микрофотографии образцов кремния, полученных в условиях гальваноимпульсного электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  с температурой  $545^\circ\text{C}$  при варьировании параметров электроосаждения.

На рис. 5 представлены микрофотографии некоторых типичных осадков кремния, полученных при электролизе расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  в гальваноимпульсном режиме. Осадки были преимущественно представлены сферолитными зародышами, равномерно покрывающими рабочую поверхность электрода. На отдельных участках равномерного осадка кремния имеются дендриты, высота которых на порядок превышала диаметр зародышей (образцы 9–11, 18–20).

В ходе экспериментов было отмечено заметное влияние времени импульса катодного тока на морфологию осажденного кремния. Для образцов с временем импульса тока 3 мс были получены осадки, не полностью покрывающие поверхность электрода. При увеличении длительности импульса катодного тока поверхность электрода покрывалась кремнием полностью.

По результатам серии экспериментов оптимальным соотношением для электроосаждения сплошных осадков кремния был выбран режим электроосаждения, включающий чередование катодного импульса тока и пауз длительностью 30 и 10 мс соответственно. При этих параметрах было получено 3 образца (образцы 18–20) с разным общим временем осаждения. В результате на образцах с временем осаждения 20 и 40 мин (образцы 18 и 19) были получены осадки, плотно покрывающие практически всю поверхность электрода. Осадок, полученный при большем времени электролиза, но с меньшей плотностью тока катодных импульсов (образец 20), покрыт в основном зародышами полусферической



**Рис. 6.** Результаты микрорентгеноспектрального анализ образца осадка кремния (образец 19 в табл. 2), полученного в условиях гальваноимпульсного электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  с температурой 545 °С.

**Таблица 3.** Размеры зародышей осажденного кремния на стеклоуглероде в зависимости от параметров гальваноимпульсного электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$ 

№ образца в таблице 2	Катодная плотность тока, $\text{mA/cm}^2$	Длительность импульса тока/время паузы, мс	Диаметр зародышей, мкм		
			минимальный	максимальный	средний
10	247.4	30/5	0.36	0.75	1.87
12	327.0	8/2	0.38	0.87	2.33
14	642.6	3/5	0.27	0.82	1.17

формы; количество дендритов невелико, и их форма не схожа с дендритами образцов 18 и 19.

В этом случае на электродах происходило образование сплошного осадка серебристого цвета, на котором формировался осадок в виде серо-черных дендритов кремния произвольной формы. Порошкообразный осадок при этом легко удалялся с электрода в результате промывки от остатков электролита, а сплошной осадок оставался на электроде. Такой способ получения позволяет проводить исследования сразу над двумя типами осадков: сплошным и порошкообразным.

Согласно микрорентгеноспектральному анализу, пример которого приведен на рис. 5, полученные осадки на 90–98 мас.% были представлены кремнием с включениями остатков электролита (K, Cs, F, Cl), а также кислорода, появившегося в результате контакта кремния с атмосферой воздуха [20]. В данной работе не ставилась задача полной очистки осадков кремния от остатков электролита. При необходимости это может быть выполнено как путем отмывки в кислых растворах, так и методом высокотемпературной дистилляции.

Для некоторых сплошных осадков кремния на стеклоуглероде (образцы 10, 12, 14 в табл. 2) была проведена статистическая обработка с целью определения среднего диаметра полусферических зародышей по микрофотографиям с использованием ПО Image J. Параметры электроосаждения этих образцов, а также результаты обработки представлены в табл. 3. На каждом образце для участка, свободного от дендритов, было выбрано от 130 до 640 частиц. Из представленных образцов минимальный размер зародышей был получен при максимальной плотности тока и меньшем соотношении длительности импульса тока к паузе, что соответствует общеизвестным представлениям об электрокристаллизации [6, 21]. В свою очередь, уменьшение плотности тока катодного импульса и увеличение соотношения длительности импульсов тока и пауз ведет к увеличению минимального и среднего диаметра зародышей (образцы 2 и 4).

Дальнейшая работа будет направлена на более детальное изучение зарождения и роста кремния из исследуемых расплавов, а также на оптимизацию режимов электроосаждения кремния на различных подложках.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изучено влияние режима и параметров электролиза расплава  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  на морфологию получаемых осадков кремния на стеклоуглероде.

Обнаружено, что при электроосаждении кремния в гальваностатическом режиме увеличение плотности тока и времени осаждения способствует получению осадков с дендритами столбчатой структуры с развитой поверхностью. При этом осадки кремния, полученные при плотностях тока до  $30 \text{ mA/cm}^2$  и времени осаждения до 1 ч, представлены сферолитными зародышами со средним диаметром менее 1 мкм. Повышение катодной плотности тока и длительности электроосаждения приводит к формированию на сплошном осадке нитей, которые в ходе электролиза агломерируются, образуя упорядоченные дендриты.

Продемонстрировано, что гальваноимпульсный режим позволяет получать близкие по морфологии осадки из сферолитных зародышей диаметром около 1 мкм при большей катодной плотности тока и стабильном значении потенциала катода в ходе электроосаждения. При этом отмечено, что увеличение плотности тока катодного импульса до  $\approx 250 \text{ mA/cm}^2$  не приводит к образованию большого количества дендритов на сплошном осадке, как в случае гальваностатического осаждения. Наряду с этим обнаружено, что понижение частоты пауз импульса катодного тока способствует равномерному осаждению кремния на всей поверхности стеклоуглерода, в то время как повышение частоты пауз уже при относительно низкой величине импульсов катодного тока ( $\approx 200 \text{ mA/cm}^2$ ) всегда приводит к осаждению кремния не на всем участке рабочего электрода, а также образованию дендритов. Также, аналогично гальваностатическому режиму, увеличение длительности электроосаждения приводит к формированию на сплошном осадке кремния дендритов как произвольной, так и упорядоченной формы.

В целом показана возможность регулирования морфологией кремниевого осадка при электролизе  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  путем изменения режима и параметров электроосаждения.

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

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кулова Т.Л. Новые электродные материалы для литий-ионных аккумуляторов (Обзор) // Электрохимия. 2013. **49**. № 1. С. 1–25.
2. Чемезов О.В., Исаков А.В., Аписаров А.П., Брежестовский М.С., Бушкова О.В., Баталов Н.Н., Зайков Ю.П., Шашкин А.П. Электролитическое получение нановолокон кремния из расплава  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  для композиционных анодов литий-ионных аккумуляторов // Электрохимическая энергетика. 2013. **13**. 4. С. 201–204.
3. Суздальцев А.В., Гевел Т.А., Парасотченко Ю.А., Павленко О.Б. Краткий обзор результатов использования электроосажденного кремния для устройств преобразования и накопления энергии // Расплавы. 2023. № 1. С. 99–108.
4. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // J. Electron. Mater. 1977. **6**. P. 607–643.
5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // J. Appl. Electrochem. 1983. **13**. 277.
6. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  // Расплавы. 2016. № 5. С. 441–454.

7. Кузнецова С.В., Долматов В.С., Кузнецов С.А. Вольтамперометрическое исследование электровосстановления комплексов кремния в хлоридно-фторидном расплаве // *Электрохимия* 2009. **45**. С. 797–803.
8. Жук С.И., Гевел Т.А., Зайков Ю.П. Влияние материала подложки на кинетику и механизм электроосаждения кремния из расплава  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$  // *Расплавы*. 2021. № 4. С. 354–364.
9. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble  $\text{KF-KCl}$  molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 112502.
10. Гевел Т.А., Горшков Л.В., Суздальцев А.В., Зайков Ю.П. Влияние материала катода на кинетику электровосстановления ионов кремния в расплаве  $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  // *Расплавы*. 2023. № 5. С. 491–501.
11. Николаев А.Ю., Муллабаев А.Р., Суздальцев А.В., Ковров В.А., Холкина А.С., Шишкин В.Ю., Зайков Ю.П. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработанного ядерного топлива // *Атомная энергия* 2021. **131**. № 4. С. 199–205.
12. Новоселова А.В., Смоленский В.В., Бове А.Л. Электрохимический синтез интерметаллических соединений  $\text{U-Ga}$  и  $\text{U-Cd}$  в расплавленной эвтектике  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  // *Расплавы*. 2023. № 5. С. 443–453.
13. Xu X., Zhuo W., Zhang X., Zhu Ch., Wang Ch., Ding Y., Guo Sh., Zhou W., Wang Y. Investigation of electrochemical characteristics and nucleation mechanism of cerium influenced by  $\text{F}^-$  in  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  melts // *J. Mol. Liquids* 2024. **400**. 124582.
14. Liu Y., Liu Y., Wang L., Jiang Sh., Wang D., Liu Z., Li M., Shi W. Electrochemical behaviors and extraction of  $\text{Ln(III)}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$ ) ions in  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  eutectic salts at low temperatures // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2023. **11**. P. 8161–8172.
15. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  melts // *Rus. Met. (Metally)*. 2022. № 8. P. 818–824.
16. Parasotchenko Yu., Pavlenko O., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Study of the silicon electrochemical nucleation in  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt // *J. Electrochem. Soc.* 2023. **170**. 022505.
17. Wei R., Huang Zh., Wei T., Wang Zh., Jiao Sh., Review—Preparation of hafnium metal by electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 2024. **171**. 022501.
18. Trofimova T.S., Ostanina T.N., Rudoi V.M., Mazurina E.A. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy* 2023. **48**. 22389.
19. Sugisaki M., Matsushima H., Ueda M., Kawamura M. Formation of porous gold electrodeposits by pulse technique in  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  molten salt containing  $\text{AuCl}$  // *Electrochemistry*. 2023. **92**. 043005.
20. Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Parasotchenko Yu.A., Zaikov Yu.P. Electrochemical synthesis and characterization of silicon thin films for energy conversion // *Silicon* 2023. **15**. P. 7765–7770.
21. Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М.: Наука. 1976.

STATIONARY AND PULSED ELECTRODEPOSITION OF SILICON  
IN  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  MELTYu. A. Parasotchenko<sup>1,\*</sup>, A. V. Suzdaltsev<sup>1</sup>, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup><sup>1</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia\*e-mail: [ustinova.iulia@urfu.ru](mailto:ustinova.iulia@urfu.ru)

Silicon and its materials are widely used in metallurgy, micro- and nano-electronics, solar energy, and are also promising materials for anodes of lithium-ion power sources with increased specific capacity. The expansion of application areas of silicon with controlled morphology necessitates the development of new energy-efficient methods of its production. In the present work, the influence of the mode as well as parameters of electrolysis of the  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt with a temperature of 545 °C on the morphology of electrolytic precipitation of silicon on glassy carbon has been studied. The galvanostatic mode of electrodeposition, widely used in industry, as well as the pulsed mode, which is actively investigated at present, were used for the electrolysis. Silicon electrodeposition was carried out by varying such parameters as cathodic current density (from 3 to 50  $\text{mA/cm}^2$ ) and electrolysis duration (from 30 to 180 min) in the galvanostatic mode, as well as by varying the density and duration of the cathodic current pulse, the duration of current pauses and the total duration of electrolysis in the pulsed mode. It is shown that electrodeposition of silicon on glassy carbon is accompanied by the formation of a continuous sediments of hemispherical nuclei with a diameter of about 1 micron on the electrode surface. An increase in the cathodic current density and an increase in the cathodic current pulse pause frequency contribute to the disruption of the sediment continuity and the growth of dendrites of ordered or arbitrary shape. At the same time, the pulsed mode allows to increase the cathode current density at silicon electrodeposition (from 25–30 to 250–500  $\text{mA/cm}^2$ ) and stabilize the value of the cathode potential during electrolysis.

*Keywords:* silicon, electrodeposition, molten chlorides, galvanostatic electrolysis, pulsed electrolysis, morphology.

## REFERENCES

1. Kulova T.L. New electrode materials for lithium-ion batteries (Review) // *Rus. J. Electrochem.* 2013. **49**. P. 1–25.
2. Chemezov O.V., Isakov A.V., Apisarov A.P., Brezhnevsky M.S., Bushkova O.V., Batalov N.N., Zaikov Yu.P., Shashkin A.P. Elektroliticheskoye polucheniye nanovolokon kremniya iz rasplava  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  dlya kompozitsionnykh anodov lityi-ionnykh akkumulyatorov [Electrolytic production of silicon nanofibers from the  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$  melt for composite anodes of lithium-ion batteries] // *Electrochim. energetica* 2013. **13**. № 4. P. 201–204. [In Russian].
3. Suzdaltsev A.V., Gevel T.A., Parasotchenko Yu.A., Pavlenko O.B. Kratkiy obzor rezul'tatov ispol'zovaniya elektroosazhennogo kremniya dlya ustroystv preobrazovaniya i nakopleniya energii [Brief review of the results of using electrodeposited silicon in energy conversion and storage devices] // *Rasplavy*. 2023. № 1. P. 99–108. [In Russian].
4. Cohen U. Some prospective applications of silicon electrodeposition from molten fluorides to solar cell fabrication // *J. Electron. Mater.* 1977. **6**. P. 607–643.

5. Boen R., Bouteillon J. The electrodeposition of silicon in fluoride melts // *J. Appl. Electrochem.* 1983. **13**. 277.
6. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdeniye kremniya iz rasplava  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  [Electrodeposition of silicon from the melt  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$ ] // *Rasplavy*. 2016. № 5. P. 441–454. [In Russian].
7. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt // *Rus. J. Electrochem.* 2009. **45**. P. 742–748.
8. Zhuk S.I., Gevel T.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala podlozhki na kinetiku i mekhanizm elektroosazhdeniya kremniya iz rasplava  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$  [Effect of the substrate material on kinetics and mechanism of silicon electrodeposition from the  $\text{KCl-KF-K}_2\text{SiF}_6$  melt] // *Rasplavy*. 2023. № 4. P. 354–364. [In Russian].
9. Yasuda K., Kato T., Norikawa Yu., Nohira T. Silicon electrodeposition in a water-soluble  $\text{KF-KCl}$  molten salt: Properties of Si films on graphite substrates // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 112502.
10. Gevel T.A., Gorshkov L.V., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Vliyaniye materiala katoda na kinetiku elektrosostanovleniya ionov kremniya v rasplave  $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  [Effect of the substrate material on the kinetics of silicon electroreduction in the  $\text{KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt] // *Rasplavy*. 2023. № 5. P. 491–501. [In Russian].
11. Nikolaev A.Yu., Mullabaev A.R., Suzdaltsev A.V., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. Ochistka khloridov shchelochnykh metallov metodom zonnoy perekristallizatsii dlya ispol'zovaniya v operatsiyakh pirokhimicheskoy pererabotki otrabotavshogo yadernogo topliva [Purification of alkali-metal chlorides by zone recrystallization for the use in pyrochemical processing of spent nuclear fuel] // *Atomnaya energiya*. 2022. **131**. № 4. P. 195–201. [In Russian].
12. Novoselova A.V., Smolenskiy V.V., Bovet A.L. Elektrokhimicheskiy sintez intermetallicheskikh soyedineniy  $\text{U-Ga}$  i  $\text{U-Cd}$  v rasplavlennoy evtektike  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  [Electrochemical synthesis of intermetallic  $\text{U-Ga}$  and  $\text{U-Cd}$  compounds in molten  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  eutectic] // *Rasplavy*. 2023. № 5. P. 443–453. [In Russian].
13. Xu X., Zhuo W., Zhang X., Zhu Ch., Wang Ch., Ding Y., Guo Sh., Zhou W., Wang Y. Investigation of electrochemical characteristics and nucleation mechanism of cerium influenced by  $\text{F}^-$  in  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  melts // *J. Mol. Liquids* 2024. **400**. 124582.
14. Liu Y., Liu Y., Wang L., Jiang Sh., Wang D., Liu Z., Li M., Shi W. Electrochemical behaviors and extraction of  $\text{Ln(III)}$  ( $\text{Ln} = \text{La, Ce, Nd}$ ) ions in  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  eutectic salts at low temperatures // *ACS Sust. Chem. Eng.* 2023. **11**. P. 8161–8172.
15. Pavlenko O.B., Ustinova Yu.A., Zhuk S.I., Suzdaltsev A.V., Zaikov Yu.P. Silicon electrodeposition from low-melting  $\text{LiCl-KCl-CsCl}$  melts // *Russian Metallurgy*. 2022. № 8. P. 818–824.
16. Parasotchenko Yu., Pavlenko O., Suzdaltsev A., Zaikov Yu. Study of the silicon electrochemical nucleation in  $\text{LiCl-KCl-CsCl-K}_2\text{SiF}_6$  melt // *J. Electrochem. Soc.* 2023. **170**. 022505.
17. Wei R., Huang Zh., Wei T., Wang Zh., Jiao Sh., Review—Preparation of hafnium metal by electrolysis // *J. Electrochem. Soc.* 2024. **171**. 022501.
18. Trofimova T.–T.S., Ostanina T.N., Rudoj V.M., Mazurina E.A. The dynamics of the nickel foam formation and its effect on the catalytic properties toward hydrogen evolution reaction // *Int. J. Hydrogen Energy* 2023. **48**. 22389.
19. Sugisaki M., Matsushima H., Ueda M., Kawamura M. Formation of porous gold electrodeposits by pulse technique in  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  molten salt containing  $\text{AuCl}$  // *Electrochemistry*. 2023. **92**. 043005.
20. Pavlenko O.B., Suzdaltsev A.V., Parasotchenko Yu.A., Zaikov Yu.P. Electrochemical synthesis and characterization of silicon thin films for energy conversion // *Silicon* 2023. **15**. 7765–7770.
21. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M.: Nauka. 1976. [In Russian].

УДК: 544.1, 544.015.3, 544.018.4

**3D-МОДЕЛЬ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА LiF–NaBr–KBr  
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ  
СИСТЕМЫ Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>**

© 2024 г. А. В. Бурчаков<sup>1</sup>, И. К. Гаркушин<sup>1</sup>, Е. М. Дворянова<sup>1,\*</sup>,  
У. А. Емельянова<sup>1</sup>, А. А. Финогенов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Самарский государственный технический университет, Россия

\*e-mail: dvoryanova\_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 01.12.2023

После доработки 08.04.2024

Принята к публикации 12.05.2024

Построена 3D-модель фазовых равновесных состояний квазитрехкомпонентной системы LiF–NaBr–KBr, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>. На основе 3D-модели построены впервые политермические, изотермические разрезы и политерма кристаллизации фаз. На двух политермических разрезах присутствуют широкие области граничных твердых растворов на основе бромидов натрия и калия. На изотермическом разрезе при 650 °С разграничены поля жидкой фазы и сосуществующих двух и трех фаз. Политерма кристаллизации представлена тремя полями. В поле кристаллизации фторида лития ограничена область расслоения двух жидкостей. Направление протекание реакции ионного обмена  $2\text{LiBr} + \text{NaF} + \text{KF} = 2\text{LiF} + \text{NaBr} + \text{KBr}$  подтверждено термодинамическими расчетами при температурах 400, 600, 800, 1000 К. Экзотермический характер реакции обмена подтвержден снятием кривой ДТА нагрева смеси порошков из 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF, а фазовый состав продуктов реакции LiF + NaBr(ОТР) + KBr(ОТР) подтвержден данными рентгенофазового анализа, где ОТР – ограниченный твердый раствор.

*Ключевые слова:* Т-х-диаграмма, 3D-модель фазового комплекса, поля кристаллизации, ликвидус, дифференциальный термический анализ, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S0235010624040046

## ВВЕДЕНИЕ

Применение расплавов из солей лития, натрия и калия в современной науке, технике и технологии связано с теплоаккумулирующими материалами [1, 2, 3], электролитами для химических источников тока [4–6], для жидкосольевых ядерных реакторов [7]. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и химических процессов, протекающих в них [8]. Расплавленные

фториды находят применение в качестве жидкого топлива и теплоносителей в ядерно-энергетических системах [9]. Многие применяемые солевые смеси галогенидов включает два и более компонентов [10]. Для разработки перспективных в прикладном отношении низкоплавких сплавов необходима исчерпывающая информация о фазовых равновесиях с участием указанных солей [11]. Знания о термической стабильности солевых смесей повышают эффективность их применения [12, 13]. Целью настоящей работы является построение 3D-модели фазовых равновесных состояний квазитрехкомпонентной системы LiF–NaBr–KBr, входящей в четырехкомпонентную взаимную систему  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , описание и исследование полей кристаллизации и реакции ионного обмена  $2\text{LiBr} + \text{NaF} + \text{KF} = 2\text{LiF} + \text{NaBr} + \text{KBr}$ .

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Объектом исследования является стабильный треугольник LiF–NaBr–KBr четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  (рис. 1), ограничители которой построены по данным [14–18]. Стабильный треугольник исследован в [19] (рис. 2). 3D-модель фазового комплекса стабильного треугольника LiF–NaBr–KBr построена по методике, предложенной в [20]. В качестве расчетной программы служит МО Excel, в качестве графической программы – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [20, 21]. Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО «АСКОН»

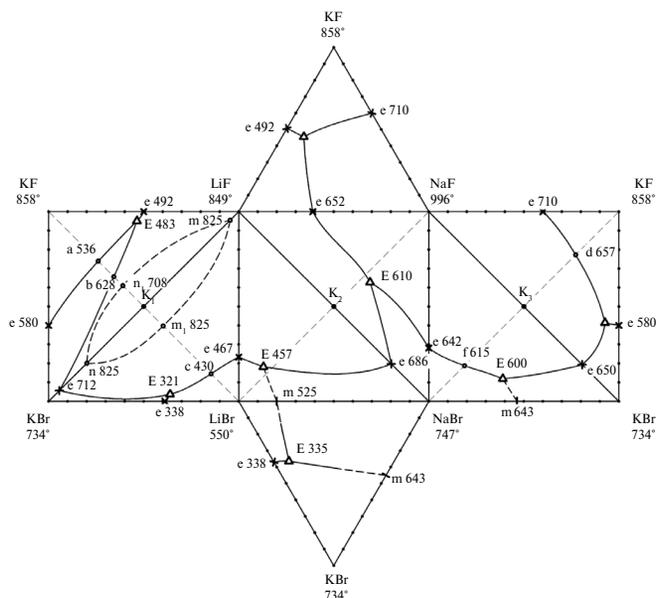


Рис. 1. Развёртка граневых элементов системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  [19].

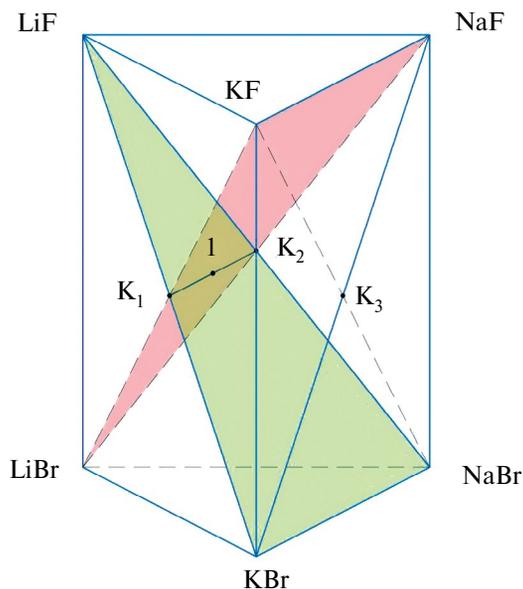


Рис. 2. Призма составов системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-$  [19].

К-09-000285. Методика моделирования фазового комплекса трехкомпонентной системы основывается на построении в виртуальном 3D-пространстве программы-редактора векторной графики (например, программы КОМПАС 3D) совокупности точек по координатам состава и температуры невариантного равновесия, соединения этих точек линиями моновариантного равновесия на основе структурного анализа фазовой диаграммы и получения поверхностей дивариантного равновесия [20].

Определение направления протекания реакции ионного обмена  $2\text{LiBr} + \text{NaF} + \text{KF} = 2\text{LiF} + \text{NaBr} + \text{KBr}$  проведено термодинамическим методом по данным энтальпий и энергий Гиббса индивидуальных веществ для стандартной и более высоких температур [22–24].

Экспериментальное исследование химического взаимодействия по методике, предложенной в [25], исследовано с использованием дифференциального термического анализа и термогравиметрии на дериватографе MOM Q-1500D в режиме контролируемой скорости нагрева  $20^\circ/\text{мин}$  от 25 до  $850^\circ\text{C}$  в платиновых тиглях для дериватографа с нижним подводом термопар [26–29]. Масса навесок составляла 1 г. Все составы – эквивалентные доли, выраженные в процентах. Квалификация исходных реактивов: LiBr, NaF, KF – «х.ч.», индифферентное вещество – свежeproкаленный оксид алюминия «ч.д.а.» Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [22, 23]. Рентгенофазовый анализ (РФА) составов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемку дифрактограммы осуществляли в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с никелевым  $\beta$ -фильтром.

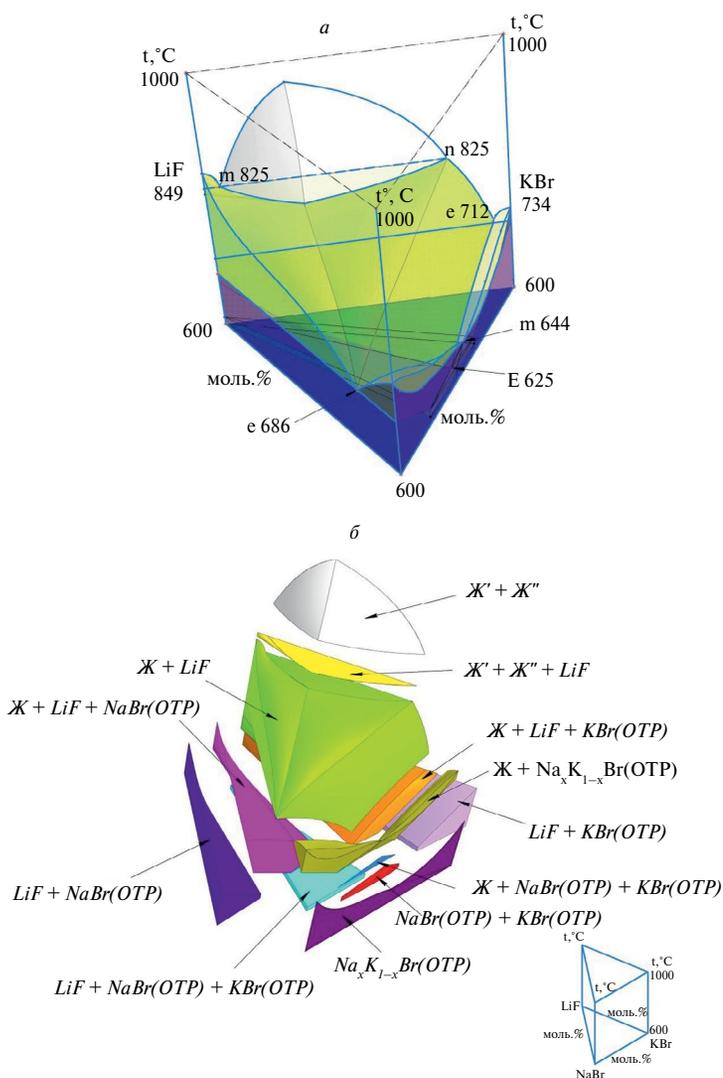


Рис. 3. 3D-модель квазитройной системы LiF–NaBr–KBr: а) фазовый комплекс системы; б) разъемная модель фазового комплекса.

### ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3D – моделирование фазового комплекса квазитройной системы

*LiF–NaBr–KBr*

Квазитройная система LiF–NaBr–KBr является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$  (рис. 1). Используя данные по двойной (NaBr–KBr) и квазидвойным (LiF–KBr, LiF–NaBr) системам, изученным в [19], построена 3D-модель квазитройной системы (рис. 3).

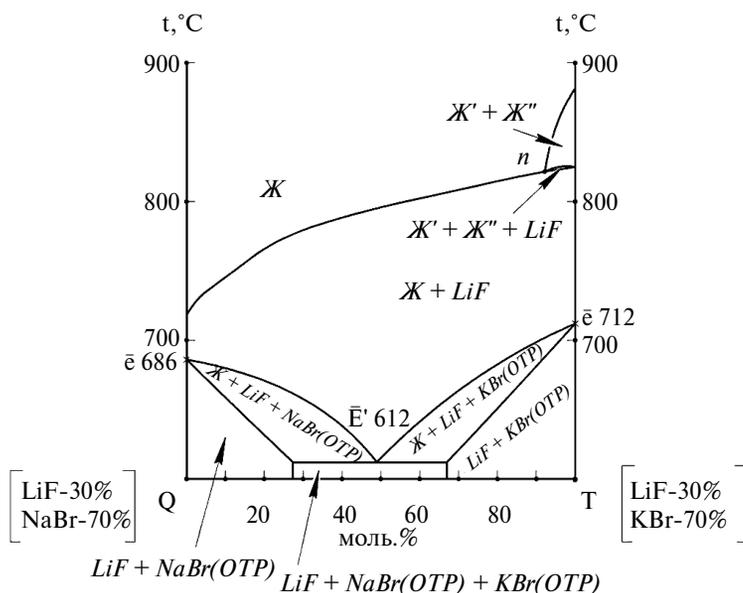


Рис. 4. Т-х-диаграмма разреза QT квазитройной системы LiF–NaBr–KBr, построенная из 3D-модели.

В стабильном треугольнике LiF–NaBr–KBr присутствуют три поверхности кристаллизации LiF, NaBr и KBr, которые пересекаются по трем моновариантным кривым, сходящимся в тройной эвтектике E612, а также область расщавления жидких фаз [19].

Полученная 3D модель позволяет построить политермические и изотермические разрезы. На рис. 4 приведена Т-х-диаграмма разреза QT (Q – 30 мол.% LiF + 70 мол.% NaBr; T – 30 мол.% LiF + 70 мол.% KBr), параллельного стороне NaBr–KBr треугольника составов. На рис. 5 приведена Т-х-диаграмма разреза  $K_1K_2$  ( $K_1$ –50 мол.% LiF + 50 мол.% NaBr;  $K_2$ –50 мол.% LiF + 50 мол.% KBr), также параллельного стороне NaBr–KBr треугольника составов.

На рис. 6 изображен изотермический разрез при температуре 650 °C, построенный из 3D модели квазитройной системы LiF–NaBr–KBr.

На рис. 7 изображена политерма кристаллизации, построенная из 3D-модели квазитройной системы LiF–NaBr–KBr.

#### *Дифференциальный термический анализ и термогравиметрия реакционной смеси $2LiBr + NaF + KF$*

Для подтверждения стабильности треугольника LiF–NaBr–KBr исследовано взаимодействие порошкообразной гомогенизированной смеси 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF (т. 1, линия конверсии  $K_1$ – $K_2$ ; рис. 8).

При нагревании смеси 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF (рис. 9) фиксируется на ДТА несколько размытый экзоэффект при 320 °C, эндоэффект при 603, 623 и

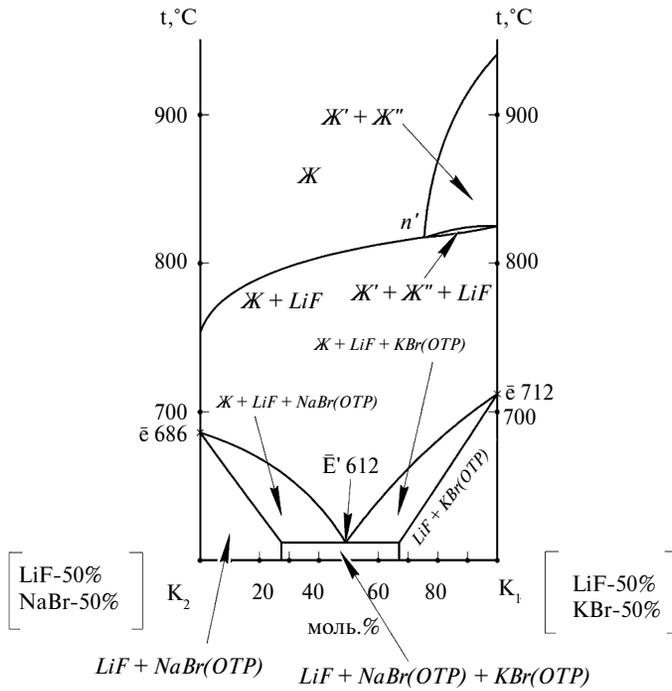


Рис. 5. Т-х-диаграмма разреза  $K_1K_2$  квазитройной системы LiF–NaBr–KBr, построенная из 3D-модели.

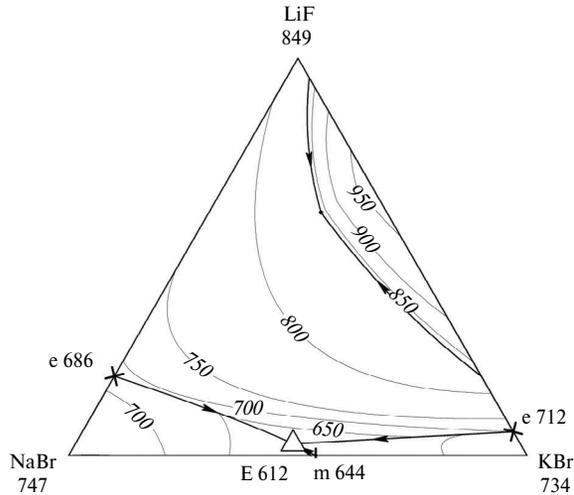


Рис. 6. Изотермический разрез при температуре 650 °С квазитройной системы LiF–NaBr–KBr, построенный из 3D-модели.

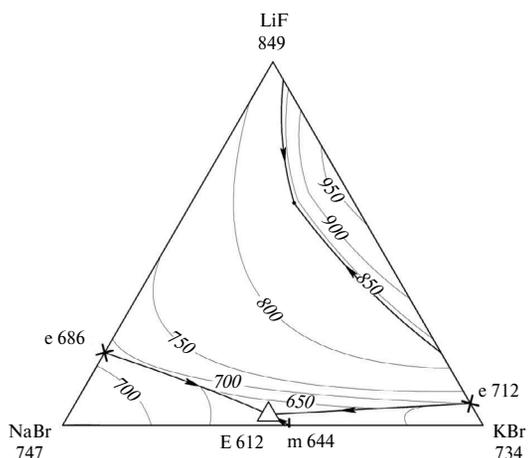


Рис. 7. Политерма кристаллизации квазитройной системы LiF–NaBr–KBr, построенная из 3D-модели.

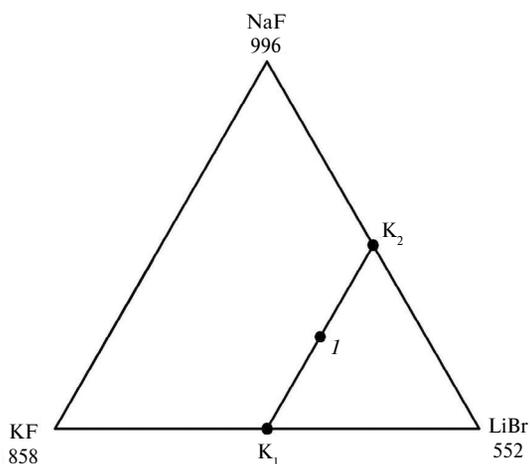


Рис. 8. Расположение смеси 1 на линии конверсии  $K_1$ – $K_2$  в нестабильном треугольнике NaF–KF–LiBr.

759 °С. На кривой  $\Delta T$  охлаждения расплава (рис. 10) фиксируется три экзоэффекта при 764, 623 и 605 °С. Рентгенограмма смеси после реакции содержит фазы LiF + NaBr(ОТР) + KBr(ОТР) (рис. 11). Под ОТР понимается ограниченный твердый раствор на основе бромида натрия и ограниченный твердый раствор на основе бромида калия. Рефлексы на дифрактограмме отвечают фазам фторида лития, бромида натрия и бромида калия. Для бромидов натрия и калия рефлексы наблюдаются с небольшим смещением, поскольку в трехкомпонентной эвтектике кристаллизуются не чистые компоненты NaBr + KBr, а фазы с внедрением одного бромида в кристаллическую решетку другого.

**Таблица 1.** Энтальпии и энергии Гиббса реакции при различных температурах

Центральная точка линии конверсии	Реакция	Температура, К	Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$ , кДж	Энергия Гиббса, $-\Delta_r G$ , Дж
т. 1 ( $K_1 - K_2$ )	$2LiBr + NaF + KF = 2LiF + NaBr + KBr$	400	143.669	138.473
		600	144.242	135.753
		800	145.628	132.755
		1000	182.52	121.721

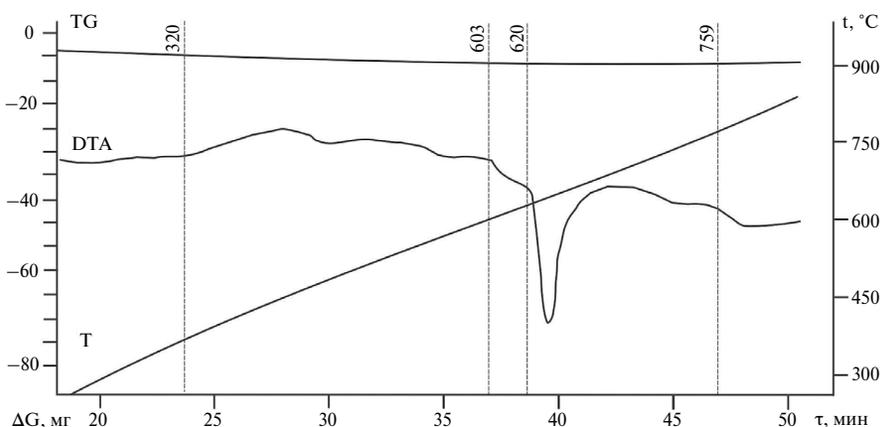
## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

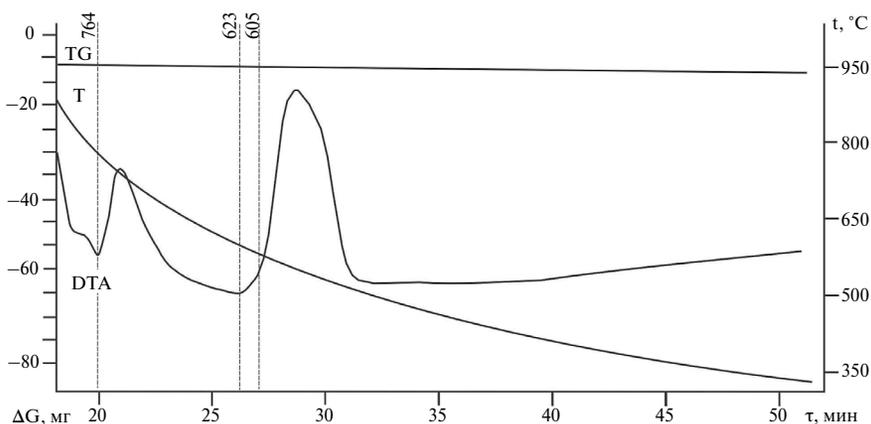
*Анализ химического взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах*

Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакции обмена в смесях, отвечающих точкам конверсии тройных взаимных систем для температуры 298К, а также для смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии  $K_1-K_2$ , показал незначительные абсолютные и относительные отклонения в определении направления реакций обмена при температурах 400, 600, 800 К (табл. 1). Только для  $T = 1000$ К имеются отклонения ~ до 20% по сравнению со стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса реакций обмена.

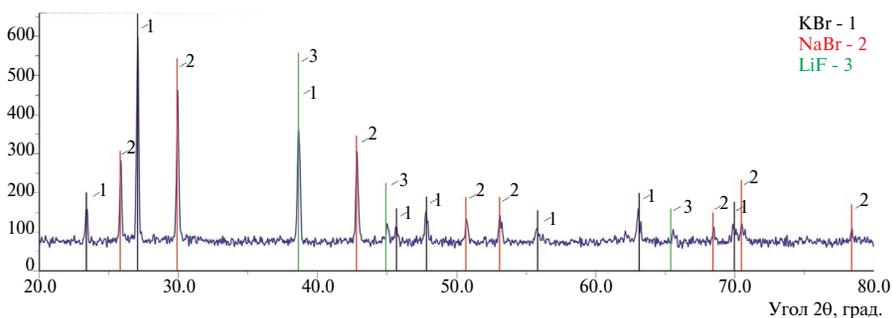
*Анализ результатов твердофазного взаимодействия в смесях и кристаллизующихся фаз в стабильных треугольниках*

Рассмотрим анализ кривых нагревания и охлаждения смеси 1 (рис. 9, 10), отвечающих центральной точке линии конверсии  $K_1-K_2$  (рис. 2, 8). Экзоэффект на

**Рис. 9.** Дериватограмма нагревания смеси порошков 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF.



**Рис. 10.** Дериватограмма охлаждения расплава смеси порошков 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF.



**Рис. 11.** Рентгенограмма образца состава 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF (KBr PDF 01-072-1541; NaBr PDF 01-078-0761; LiF PDF 01-071-3743).

кривой нагревания смеси 1 (рис. 9) соответствует практически температуре плавления четверной эвтектики в тетраэдре LiF–LiBr–NaBr–KBr системы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ \parallel \text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ . Второй, третий и четвертый термоэффекты отвечают температурам плавления квазитройной эвтектики в стабильном треугольнике LiF–NaBr–KBr, вторичной кристаллизации и температуре ликвидуса [23].

На кривой охлаждения первый экзоэффект при 644 °C отвечает ликвидусу в т. 1, как видно из схемы кристаллизации, приведенной на рис. 12, т.е. кристаллизации LiF, второй 623 °C и третий 603 °C экзоэффекты отвечают кристаллизации LiF + KBr(ОТР) и LiF + KBr(ОТР) + NaBr(ОТР) (рис. 10, 12). Фазы стабильного треугольника подтверждены данными РФА (рис. 11, 12) смеси 1 (линия  $K_1$ – $K_2$ ). Максимальное поле кристаллизации в стабильном треугольнике принадлежит фториду лития, в котором выделена область расслаивания двух жидких фаз Ж' + Ж''.

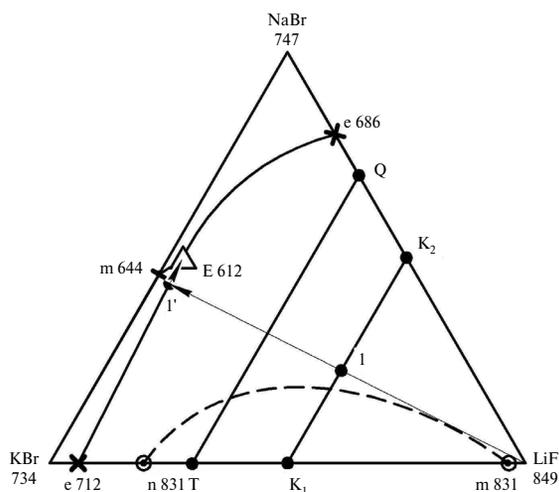


Рис. 12. Схема кристаллизации смеси 1 на линии конверсии  $K_1-K_2$  в стабильном треугольнике LiF–NaBr–KBr.

*Анализ результатов моделирования фазовых комплексов  
кватрройных систем*

Построенные из 3D-модели  $T$ - $x$ -диаграммы разрезов QT (рис. 4) и  $K_1K_2$  (рис. 5) (линия конверсии  $K_1-K_2$ ) имеют аналогичное строение и различаются только областями расслоения двух жидких фаз  $Ж' + Ж''$ . На диаграммах показан разрыв сплошности непрерывного ряда твердых растворов  $Na_xK_{1-x}Br$  с образованием кватрройной эвтектики, проекция которой на разрезах отмечена как 612. Отмечены на диаграммах выше ликвидуса однофазное поле жидкости, четыре двухфазных поля ( $Ж' + Ж''$ ,  $Ж + LiF$ ,  $LiF + NaBr(ОТР)$ ,  $KBr(ОТР) + LiF$ ) и четыре трехфазных поля ( $Ж' + Ж'' + LiF$ ,  $Ж + LiF + KBr(ОТР)$ ,  $Ж + LiF + NaBr(ОТР)$ ,  $NaBr(ОТР) + KBr(ОТР) + LiF$ ).

Изотермическое сечение при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 6) представлено тремя однофазными незначительными полями ( $Ж$ ,  $NaBr(ОТР)$ ,  $KBr(ОТР)$ ), пятью двухфазными ( $LiF + NaBr(ОТР)$ ,  $Ж + LiF$ ,  $KBr(ОТР) + Ж$ ,  $NaBr(ОТР) + Ж$ ,  $KBr(ОТР) + LiF$ ) и двумя трехфазными ( $Ж + NaBr(ОТР) + LiF$ ,  $Ж + KBr(ОТР) + LiF$ ). На проекции поли-термы кристаллизации (рис. 7) доминирующее поле представлено фторидом лития, включающее область расслаивания двух жидких фаз.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Построена в редакторе трехмерной векторной графики 3D-модель стабильного треугольника LiF–NaBr–KBr, из которой построены два политермических разреза в поле кристаллизации фторида лития и изотермический разрез при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

Данные разрезов позволили установить последовательность кристаллизующихся фаз и соотношение фаз при 650 °С.

2. Построена политерма кристаллизации стабильного треугольника LiF–NaBr–KBr. На основании политермы можно выбрать составы для практического использования в качестве электролитов среднетемпературных химических источников тока, теплоносителей и растворителей неорганических веществ.

3. Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смесей в точках полной конверсии тройных взаимных систем и для смеси 25% мол. NaF + 25% мол. KF + 50% мол. LiBr четырехкомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> || F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>. Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной и температур 400, 600, 800 и 1000 °С.

4. Необратимость реакции обмена  $2\text{LiBr} + \text{NaF} + \text{KF} = 2\text{LiF} + \text{NaBr} + \text{KBr}$  подтверждена исследованием исходной порошкообразной гомогенизированной смеси методом термогравиметрии, на кривой  $\Delta T$  нагревания которой отмечено наличие экзоэффекта при 353 °С, а также наличием фаз LiF, NaBr(ОТР), KBr(ОТР), подтвержденных методом РФА после кристаллизации из расплава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ma L., Zhang C., Wu Yu. et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. **235**. 111485. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>
2. Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero Á. et al. // *Energies*. 2021. **14**. I. 4. <https://doi.org/10.3390/en14041197>
3. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. // *Chemie Ingenieur Technik*. 2021. **93**. I. 4. P. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>
4. Masset P., Guidotti R.A. // *Journal of Power Sources*. 2007. **164**. P. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>
5. Khokhlov V.A. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 2. P. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>
6. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Н.В. Коровина, А.М. Скундина. М.: Издательство МЭИ. 2003.
7. Roper R., Harkema M., Sabharwall P. et al. // *Annals of Nuclear Energy*. 2022. **69**. 108924. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108924>
8. Рожнецев Д.А., Ткачев Д.А. // *Расплавы*. 2023. № 6. С. 570–576. <https://doi.org/10.31857/S0235010623060063>
9. Khokhlov V.A., Ignatiev V.V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. of Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. № 1. P. 30 – 37.
10. Новоселова А.В., Смоленский В.В., Бове А.Л. // *Расплавы*. 2023. № 5. С. 443–453. <https://doi.org/10.31857/S0235010623040047>
11. Гаркушин И.К., Кондратьев И.М., Дворянова Е.М. и др. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007.
12. Peng Q., Ding J., Wei X. et al. // *Applied Energy*. 2010. **87**. I. № 9. P. 2812–2817. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.022>
13. Serp J., Allibert M., Beneš O. et al. // *Progress in Nuclear Energy*. 2014. **77**. P. 308–319. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014>
14. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. I. Двойные системы с общим анионом / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Металлургия. 1977.

15. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Металлургия. 1977.
16. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Металлургия. 1979.
17. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977.
18. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой М.: Химия. 1977.
19. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2008.
20. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Милов С.Н. / Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. **18**. № 4. С. 370  
<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-370-377>
21. Kang J. 3D Stereo spatial phase diagram for typical complex ternary system // J. Kang. Material Sci & Eng. 2019. **3**. I. № 1. P. 38–40.
22. Термические константы веществ: Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВНИИТИ, 1981. X. № 1.
23. Термические константы веществ: Справочник. / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВНИИТИ, 1981. X. № 2.
24. Barin I. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1995.
25. Гаркушин И.К. Истомова М.А. Гаркушин А.И. и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. **63**. № 4. С. 55–62.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>.
26. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
27. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications. 2018. P. 158.
28. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. М.: РАН. 2003. **46**. № 6. С. 143.
29. Федотов С.В., Мощенский Ю.В. Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2004.

### 3D MODEL OF A STABLE TRIANGLE LiF–NaBr–KBr FOUR-COMPONENT RECIPROCAL SYSTEM $\text{Li}^+$ , $\text{Na}^+$ , $\text{K}^+$ || $\text{F}^-$ , $\text{Br}^-$

A. V. Burchakov<sup>1</sup>, I. K. Garkushin<sup>1</sup>, E. M. Dvoryanova<sup>1, \*</sup>, U. A. Emelyanova<sup>1</sup>,  
A. A. Finogenov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Samara State Technical University, Russia

\*e-mail: [dvoryanova\\_kat@mail.ru](mailto:dvoryanova_kat@mail.ru)

A 3D model of the phase equilibrium states of the quasi-three-component system LiF–NaBr–KBr, which is a stable triangle of the four-component reciprocal system  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  ||  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , has been constructed. Based on the 3D-model, polythermal, isothermal sections and the polytherm of phase crystallization were constructed for the first time. Two polythermal sections contain wide areas of boundary solid solutions based on sodium and potassium bromide. In an isothermal section at 650 °C, the fields of the liquid phase and the coexisting two and three phases are delimited.

The crystallization polytherm is represented by three fields. In the crystallization field of lithium fluoride, the area of separation of two liquids is limited. The direction of the ion exchange reaction  $2\text{LiBr} + \text{NaF} + \text{KF} = 2\text{LiF} + \text{NaBr} + \text{KBr}$  was confirmed by thermodynamic calculations at temperatures of 400, 600, 800, 1000K. The exothermic nature of the exchange reaction is confirmed by taking a DTA heating curve for a mixture of powders from 50% LiBr + 25% NaF + 25% KF, and the phase composition of the reaction products LiF + NaBr(OTR) + KBr(OTR) is confirmed by X-ray phase analysis data, where OTR is limited solid solution.

*Key words:* T-x-diagram, 3D model of a phase complex, crystallization fields, liquidus, differential thermal analysis, X-ray phase analysis.

## REFERENCES

1. Ma L., Zhang C., Wu Yu. et al. // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2012. **235**. 111485. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2021.111485>
2. Caraballo A., Galán-Casado S., Caballero Á. et al. // *Energies*. 2021. **14**. I. 4. <https://doi.org/10.3390/en14041197>
3. Bauer T., Odenthal Ch., Bonk A. // *Chemie Ingenieur Technik*. 2021. **93**. I. 4. P. 534–546. <https://doi.org/10.1002/cite.202000137>
4. Masset P., Guidotti R.A. // *Journal of Power Sources*. 2007. **164**. P. 397–414. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.080>
5. Khokhlov V.A. // *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010. № 2. P. 96–104. <https://doi.org/10.1134/S0036029510020047>
6. *Khimicheskiye istochniki toka: Spravochnik [Chemical current sources: Directory]* / Ed. N.V. Korovina, A.M. Skundina. M.: Izdatel'stvo MEI. 2003. [In Russian].
7. Roper R., Harkema M., Sabharwall P. et al. // *Annals of Nuclear Energy*. 2022. **69**. 108924. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2021.108924>
8. Rozhentsev D.A., Tkachev D.A. // *Raspilavy*. 2023. № 6. P. 570–576. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0235010623060063>
9. Khokhlov V.A., Ignatiev V.V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. of Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. № 1. P. 30–37.
10. Novoselova A.V., Smolenskiy V.V., Bove A.L. // *Raspilavy*. 2023. № 5. P. 443–453. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0235010623040047>
11. Garkushin I.K., Kondratyuk I.M., Dvoryanova Ye.M. Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov [Analysis, prediction and experimental study of a series of systems of halides of alkali and alkaline earth elements]. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t, 2007. [In Russian].
12. Peng Q., Ding J., Wei X. et al. // *Applied Energy*. 2010. **87**. I. № 9. P. 2812–2817. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.06.022>
13. Serp J., Allibert M., Beneš O. et al. // *Progress in Nuclear Energy*. 2014. **77**. P. 308–319. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2014.02.014>
14. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. I. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom [Fusibility diagrams of salt systems. Part I. Binary systems with a common anion] / Edited by V.I. Posypaiko, E.A. Alekseeva. M.: Metallurgiya. 1977. [In Russian].
15. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. II. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom [Fusibility diagrams of salt systems. Part II. Binary systems with a common anion] / Edited by V.I. Posypaiko, E.A. Alekseeva. M.: Metallurgiya. 1977. [In Russian].

16. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. III. Dvoynnye sistemy s obshchim kationom [Fusibility diagrams of salt systems. Part III. Binary systems with a common cation] / Edited by V.I. Posypaiko, E.A. Alekseeva. M.: Metallurgiya. 1979. [In Russian].
17. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Troynnye vzaimnyye sistemy [Fusibility diagrams of salt systems. Triple reciprocal systems] / Edited by V.I. Posypayko, Ye.A. Alekseyevoy. M.: Khimiya. 1977. [In Russian].
18. Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Mnogokomponentnyye sistemy [Fusibility diagrams of salt systems. Multicomponent systems] / Edited by V.I. Posypayko, Ye.A. Alekseyevoy. M.: Khimiya. 1977. [In Russian].
19. Yegortsev G.Ye., Garkushin I.K., Istomova M.A. Fazovyye ravnovesiya i khimicheskoye vzaimodeystviye v sistemakh s uchastiyem fluoridov i bromidov shchelochnykh metallov [Phase equilibria and chemical interaction in systems involving fluorides and bromides of alkali metals]. Yekaterinburg: UrO RAN, 2008. [In Russian].
20. Burchakov A.V., Garkushin I.K., Milov S.N. // Izv. Sarat. un-ta. Nov. ser. Ser. Khimiya. Biologiya. Ekologiya. 2018. **18**. № 4. P. 370. [In Russian]. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-370-377>
21. Kang J. 3D Stereo spatial phase diagram for typical complex ternary system // J. Kang. – Material Sci & Eng. 2019. **3**. I. № 1. P. 38–40.
22. Termicheskiye konstanty veshchestv. Spravochnik [Thermal constants of substances. Directory] / Edited by V.P. Glushko. M.: VINITI, 1981. **X**. № 1. [In Russian].
23. Termicheskiye konstanty veshchestv. Spravochnik [Thermal constants of substances. Directory] / Edited by V.P. Glushko. M.: VINITI, 1981. **X**. № 2. [In Russian].
24. Barin I. Thermochemical data of pure substances. VCH Verlagsgesellschaft mbH. Weinheim, 1995.
25. Garkushin I.K., Istomova M.A., Garkushin A.I. i dr. // Izv. vuzov. Khimiya i khim. tekhnologiya. 2020. **63**. № 4. C. 55–62. [In Russian]. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>
26. Yegunov V.P. Vvedeniye v termicheskiy analiz [Introduction to Thermal Analysis]. Samara, 1996. [In Russian].
27. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications. 2018. P. 158.
28. Moshchenskiy Yu.V. // Pribory i tekhnika eksperimenta. M.: RAN. 2003. **46**. № 6. C. 143. [In Russian].
29. Fedotov S.V., Moshchenskiy Yu.V. Interfeysnoye programmnoye obespecheniye DSCTool [Interface software DSCTool]. Samara: Samar. gos. tekhn. un-t. 2004. [In Russian].

УДК: 620.143

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЛАВА  
29НК В РАСПЛАВЕ LiCl–KCl ПРИ 500 °С В ЗАВИСИМОСТИ  
ОТ СОДЕРЖАНИЯ Li<sub>2</sub>O И LiOH ОТ 0 ДО 2 МОЛ. %**

© 2024 г. К. Е. Селиверстов<sup>1</sup>, Е. В. Никитина<sup>1</sup>\*, Э. А. Карфидов<sup>1</sup>,  
А. А. Филатов<sup>1</sup>, А. Е. Дедюхин<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 21.03.2024

После исправления 15.04.2024

Принята к публикации 26.04.2024

Расплавленные хлоридные солевые электролиты обладают рядом свойств, которые делают их перспективными для использования в качестве рабочей среды для реализации высокотемпературных технологий. Хлориды щелочных металлов являются агрессивной средой по отношению к конструкционным материалам. Одним из возможных методов снижения коррозионных потерь конструкционного материала является метод кислородной пассивации поверхности металла или сплава путем введения в расплав определенного количества кислородосодержащих добавок. В статье рассмотрено влияние кислородсодержащих примесей (оксида лития и гидроксида лития) на коррозионное поведение металлического материала — сплава состава железо – кобальт – никель. Для оценки коррозионной стойкости материалов были использованы: гравиметрический анализ, микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) поверхности и шлифов поперечного сечения и рентгенофазовый анализ (РФА) поверхности образцов. Представлены зависимости скорости коррозии материала от концентрации кислородосодержащих добавок Li<sub>2</sub>O и LiOH. По совокупности данных гравиметрического анализа, МРСА и РФА установлено, что образцы сплава 29НК в солевом расплаве LiCl–KCl–nLi<sub>2</sub>O мало подвержены коррозии, но в расплаве LiCl–KCl–nLiOH скорость сплава 29НК значительно возрастает за счет взаимодействия добавки LiOH с наиболее электроотрицательным компонентом сплава — железом.

*Ключевые слова:* коррозия, сплав 29НК, хлоридный расплав, LiCl–KCl, кислородосодержащие примеси.

DOI: 10.31857/S0235010624040056

## ВВЕДЕНИЕ

Солевые расплавы – перспективные технологические среды для создания технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с малым временем выдержки. Расплавленные соли практически не подвергаются

радиолизу, и при их использовании выдержка ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года [1].

Пиromеталлургические и высокотемпературные электрохимические технологии обладают такими преимуществами, как простота технологических схем, компактность установок, минимизация и компактность радиоактивных отходов, пожаро- и взрывобезопасность [2–7]. Однако главным недостатком галогенидных расплавов является их высокая агрессивность по отношению к конструкционным материалам, что вызывает потребность в поиске и разработке способов снижения коррозионных потерь для металлических материалов именно в расплавленных солях.

На коррозионные процессы в расплавах значительное влияние оказывают примеси, содержащиеся в исходном солевом сырье или образующиеся в процессе плавления и функционирования расплава (продукты высокотемпературного гидролиза и др.), а также искусственно вводимые добавки веществ различной химической природы [8–12].

Сплавы на основе никеля являются наиболее перспективными в качестве конструкционных материалов в реакторостроении. По мнению большинства исследователей, сплавы, легированные хромом, подвержены значительной коррозии за счет избирательного растворения хрома, как более электроотрицательного металла [9–13].

Таким образом, целесообразно оценить влияние кислородсодержащих примесей (оксида лития и гидроксида лития) на коррозионное поведение никелевого сплава состава железо – кобальт – никель, не имеющего в своем составе хрома.

## МЕТОДИКА

### *Подготовка и анализ исследуемых образцов сплава 29НК*

В работе в качестве исследуемого материала использовали сплав 29НК. Его состав, согласно ГОСТ 10994-74 [13–16], представлен в табл. 1.

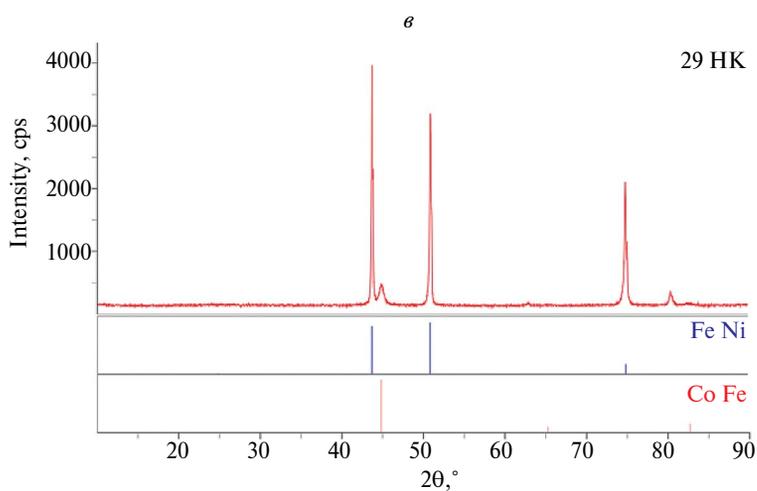
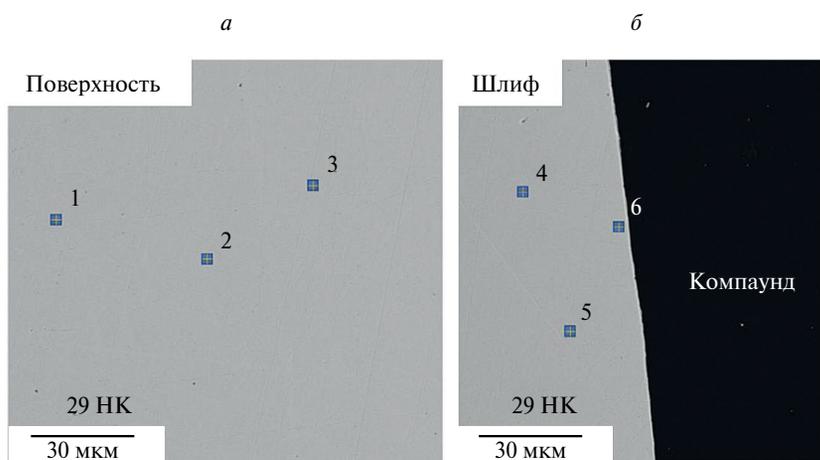
Для оценки соответствия исследуемых образцов заявленному в паспорте составу проводился микрорентгеноспектральный анализ как поверхности образцов, так и шлифов поперечного сечения, а также рентгенофазовый анализ (рис. 1, табл. 2).

**Таблица 1.** Состав сплава 29НК согласно марочным данным

Исследуемый материал	Содержание, мол. %										
	Si	Mn	C	Zn	Cr	Al	Ni	Co	Ti	Cu	Fe
29НК	< 0.3	< 0.4	< 0.03	–	< 0.3	< 0.2	28.5÷29.5	17.0÷18.0	< 0.1	< 0.2	51.14÷54.50

**Таблица 2.** Результаты МРСА исходного образца сплава 29НК в отдельных точках

Элемент	Содержание, мол. %					
	Поверхность			Шлиф		
	1	2	3	4	5	6
Fe	53.0	53.3	52.4	52.8	53.3	53.1
Ni	28.8	28.6	29.4	29.1	28.6	28.7
Co	17.8	18.1	17.8	17.7	17.7	17.6
Mn	0.4	—	0.4	0.4	0.3	0.4
O	—	—	—	—	—	0.2



**Рис. 1.** МРСА и РФА исходных образцов сплава 29НК: *а* поверхность образца; *б* шлиф поперечного сечения образца; *в* результаты РФА.

На исходных образцах отсутствовало концентрационное перераспределение компонентов и не выявлено неоднородности в результате подготовки образцов. Компонентный состав исследуемых образцов сплава 29НК соответствует марочному (табл. 1).

По результатам РФА было установлено, что образцы сплава 29НК представляют из себя структуру из фаз твердых растворов Fe–Ni и Fe–Co. Фазы, содержащие примесные компоненты, данным методом не были зафиксированы.

Исходные образцы сплава 29НК изготавливались из листов проката с помощью отрезного станка Struers Secotom-20 и представляли собой образцы прямоугольной формы размером 10x15x1.5 мм. Далее образцы шлифовались и полировались абразивной бумагой различной зернистости (марочное значение от P160, P400, P800, P2000 согласно ГОСТ 52381–2005 [17]). Измерение площади образцов производилось цифровым штангенциркулем с точностью до второго знака после запятой. Обезжиривание осуществлялось в спиртово-ацетоновой смеси для удаления органических и неорганических примесей с поверхности материалов с последующей сушкой в термошкафу для удаления влаги. Измерение массы образцов до испытаний производилось с помощью весов AND GR-202 с точностью до пятого знака после запятой.

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

Подготовка эвтектических расплавов LiCl–KCl, LiCl–KCl–nLiOH и LiCl–KCl–nLi<sub>2</sub>O, а также описание установки для проведения коррозионных испытаний подробно изложены в [18–22].

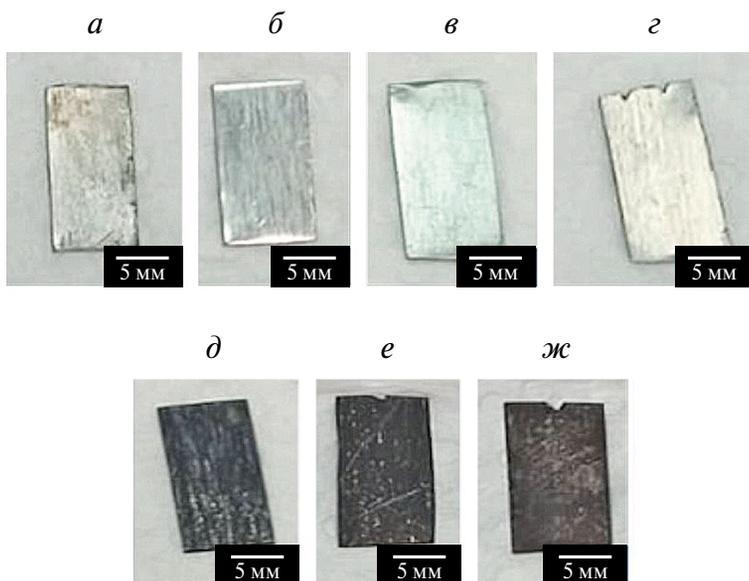
После испытаний образцы извлекали из отвердевшего расплава, отмывали от остатка солей в дистиллированной воде в термостате Taglet при температуре 70 °С в течение 120 минут. Изменение морфологии поверхности исследуемых образцов в результате коррозионной выдержки фиксировали с помощью МРСА поверхности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

Перед выполнением гравиметрического анализа образцы сплава 29НК дополнительно отмывали от продуктов коррозии с помощью раствора на водной основе, содержащего 12 г/л уротропина и 80 г/л соляной кислоты.

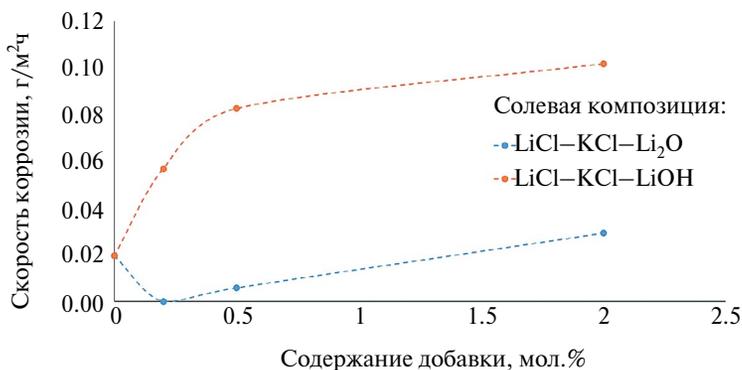
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Коррозионные испытания сплава 29НК*

На рис.2 представлен внешний вид образцов сплава 29НК после высокотемпературных коррозионных испытаний, выполненных в хлоридных расплавах на основе LiCl–KCl при температуре 500 °С продолжительностью 100 часов.

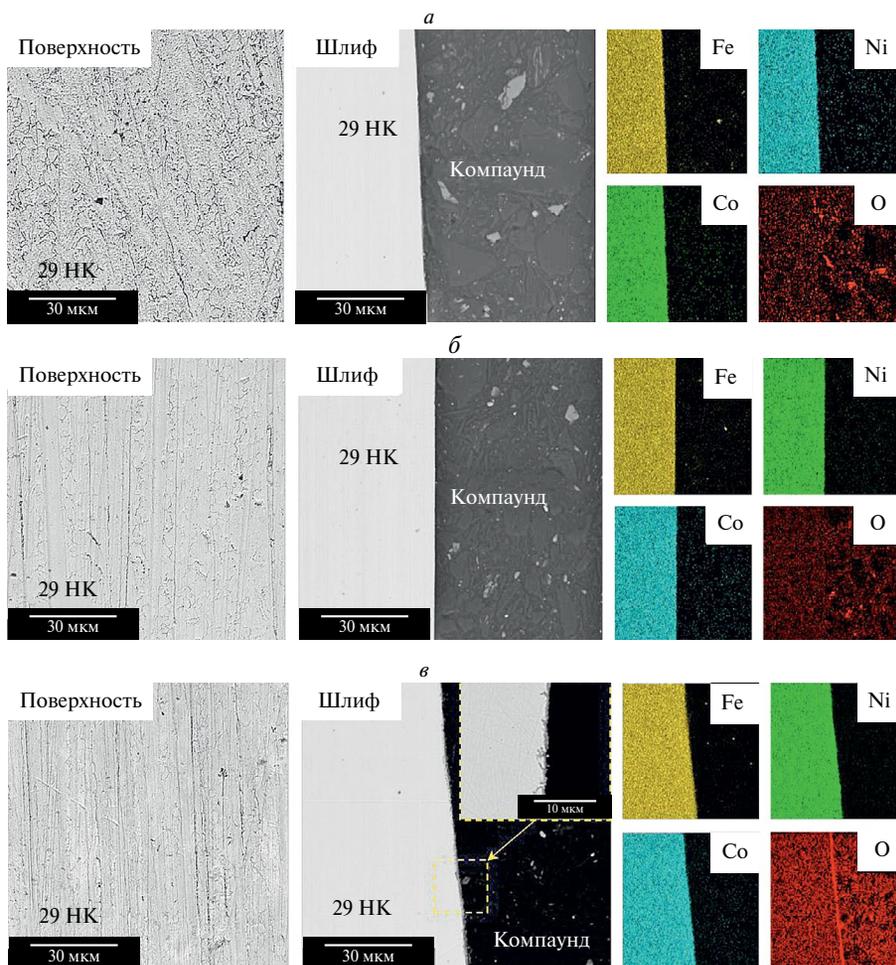


**Рис. 2.** Внешний вид образцов сплава 29НК после коррозионных испытаний, в расплавах: *a* LiCl-KCl; *б* LiCl-KCl-0.2 мол. % Li<sub>2</sub>O; *в* LiCl-KCl-0.5 мол.%Li<sub>2</sub>O; *г* LiCl-KCl-2.0 мол.% Li<sub>2</sub>O; *д* LiCl-KCl-0.2мол.%LiOH; *е* LiCl-KCl-0.5 мол.%LiOH; *ж* LiCl-KCl-2.0 мол.%LiOH.



**Рис. 3.** Скорости коррозии образцов сплава 29НК в солевых композициях на основе LiCl-KCl.

В результате коррозионной выдержки в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавку LiOH от 0.2 до 2.0 мол. %, образцы сплава 29НК покрываются слоем продуктов коррозии. Для образцов данного сплава, выдержанных как в эвтектическом расплаве, так и в расплаве, содержащем добавку оксида лития, визуальных изменений не наблюдается.

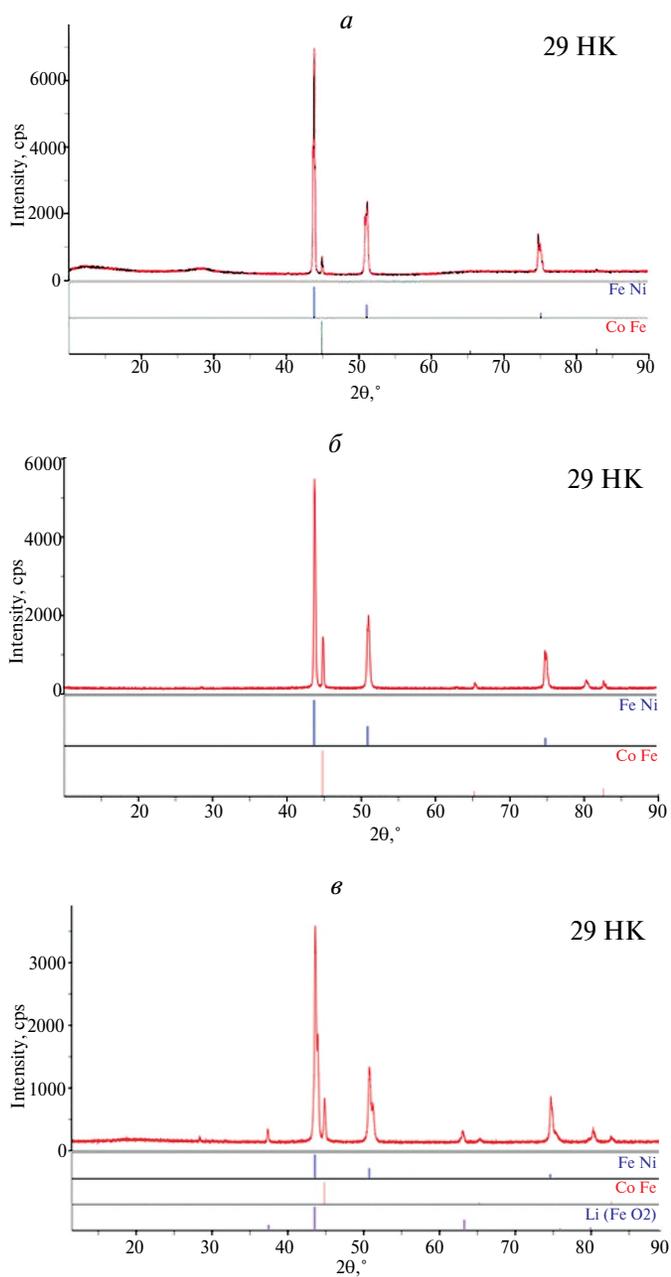


**Рис. 4.** СЭМ поверхности и шлифов поперечного сечения образцов сплава 29НК, выдержанных при температуре 500°С в расплавах: *а* LiCl–KCl; *б* LiCl–KCl–2%Li<sub>2</sub>O; *в* LiCl–KCl–2%LiOH.

Скорости коррозии для образцов сплава 29НК, выдержанных в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки до 2 мол. % LiOH или 2 мол. % Li<sub>2</sub>O, представлены на рис. 3.

По результатам гравиметрического анализа было установлено, что для образцов сплава 29НК с повышением концентрации LiOH в расплаве LiCl–KCl скорость коррозии значительно возрастает. Так, при концентрации LiOH в солевом электролите 2 мол. % скорость коррозии сплава 29НК возрастает в 5 раз относительно образцов данного материала, выдержанных в расплаве без добавок.

При введении в расплав оксида лития наблюдается снижение скорости коррозии при концентрации Li<sub>2</sub>O, равной 0.2 мол. %. При иных концентрациях



**Рис. 5.** РФА поверхности образцов сплава 29НК, выдержанных при температуре 500 °С в расплавах: *a* LiCl–KCl; *б* LiCl–KCl–2%Li<sub>2</sub>O; *в* LiCl–KCl–2%LiOH композициях на основе LiCl–KCl.

значения скоростей коррозии сопоставимы с результатами, полученными в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ .

На рис. 4 представлены результаты МРСА анализа образцов металлического никеля после коррозионных испытаний в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ , содержащем добавку оксида лития или гидроксида лития.

По результатам МРСА на поверхности образцов сплава 29НК после коррозионных испытаний, выполненных в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{Li}_2\text{O}$ , наблюдались следы межкристаллитной коррозии (рис. 4 а, б). Однако данные коррозионные поражения не обладали значительной глубиной и не зафиксированы в приповерхностном слое на шлифах поперечного сечения.

Также было установлено, что для образцов сплава 29НК, выдержанного в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  с добавкой  $\text{LiOH}$ , характерна межкристаллитная коррозия с глубиной проникновения до 3 мкм (рис. 4в). Кроме того, на поверхности образцов фиксируется тонкий слой продуктов коррозии толщиной  $1.0 \div 1.5$  мкм, состоящий преимущественно из железа и кислорода. На рис. 5 представлены результаты РФА образцов сплава 29НК после коррозионных испытаний в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ , содержащем добавку оксида лития или гидроксида лития.

По результатам РФА не зафиксировано образования новых фаз на поверхности образцов сплава в результате коррозионных испытаний в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  и расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ , содержащем добавку до 2 мол. %  $\text{Li}_2\text{O}$ .

Однако в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ -2 мол. %  $\text{LiOH}$  на поверхности образцов наблюдается формирование фазы  $\text{LiFeO}_2$  (рис. 5в). Образование подобного соединения на поверхности исследуемого сплава связано с тем, что при наличии в расплаве  $\text{LiOH}$ , выступающего в качестве окислителя, происходит растворение наиболее электроотрицательного компонента сплава – железа, с последующим формированием данного соединения на поверхности материала.

Таким образом, можно заключить, что сплав 29НК в эвтектическом расплаве и расплаве, содержащем оксид лития, практически не подвержен деградации. Однако в расплаве, содержащем добавку гидроксида лития, скорость коррозии возрастает за счет взаимодействия данного соединения с наиболее электроотрицательным компонентом сплава – железом.

Несмотря на то что значения скоростей коррозии для сплава 29НК больше в 3–4 раза, чем для металлического никеля марки НП1 в исследуемых условиях, данный материал обладает высокой коррозионной стойкостью по сравнению с другими кандидатными материалами для аппаратного оформления пирохимических технологий, использующих хлоридные расплавы в качестве рабочей среды. Однако скорость коррозии аустенитных сталей, наиболее привлекательных кандидатных конструкционных материалов с экономической и технологической точки зрения, значительно выше. Так, скорость коррозии сплава 29НК в эвтектическом расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  меньше в 2–3 раза, чем для стали AISI316L и 12X18H10T в аналогичных условиях [23].

## ВЫВОДЫ

В результате выполнения работы были установлены закономерности процессов взаимодействия сплава 29НК с расплавом хлоридов лития и калия, содержащем добавки гидроксида лития или оксида лития при температуре 500 °С.

1) Образцы сплава 29НК в солевом расплаве LiCl–KCl–(Li<sub>2</sub>O до 2 мол. %) при выдержке в течение 100 часов при 500 °С мало подвержены коррозии, на поверхности наблюдаются очаги межкристаллитной коррозии, которые не обладают значительной глубиной настолько, что практически не фиксируются МРСА на шлифах поперечного сечения. Значение скоростей коррозии для них составляет менее 0.03 г/м<sup>2</sup>ч. Не наблюдается значительных изменений в морфологии и фазовом составе.

2) В солевом расплаве LiCl–KCl–(LiOH до 2 мол. %) скорость сплава 29НК значительно возрастает по сравнению со скоростью коррозии в расплаве с добавлением Li<sub>2</sub>O, за счет взаимодействия добавки LiOH с наиболее электроотрицательным компонентом сплава – железом, с образованием оксидного слоя на поверхности образца. Величина скорости коррозии значительно возрастает, до 0.11 г/м<sup>2</sup>.

3) Введение в расплав LiCl–KCl кислородосодержащей добавки LiOH до 2 мол. % вызывает большие коррозионные повреждения, чем введение 2 мол.% Li<sub>2</sub>O. В сплаве 29НК, не содержащем хрома, коррозии подвергается в основном наиболее электроотрицательный элемент (Fe). В результате на поверхности наблюдается образование двойного оксида LiFeO<sub>2</sub>.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Никитина Е.В., Ткачева О.Ю., Карфидов Э.А., Руденко А.В., Муллабаев А.Р. Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях: Учебное пособие. Екатеринбург: Изд-во Уральского университета. 2021.
2. LeBlanc D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea // Nuclear Engineering and Design. 2010. 204. P. 1644–1656.
3. Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Особенности коррозии металлов в расплавленных галогенидах и карбонатах // Высокотемпературная коррозия и методы защиты от нее. 1973. 1. С. 76–83.
4. Степанов С.И., Качина-Пулло Е.Б. Коррозия сталей и никельхромистых сплавов в смесях расплавленных хлоридов // Журнал прикладной химии. 1962. 35(8). С. 1852–1855.
5. ГОСТ 10994–74. Сплавы прецизионные. Марки. М.: Стандартинформ. 1989.
6. Селиверстов К.Е., Никитина Е.В., Карфидов Э.А., Филатов А.А., Романова Д.О., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. Исследование коррозионного поведения никеля в расплаве LiCl–KCl при 500 °С в зависимости от содержания Li<sub>2</sub>O и LiOH от 0 до 2 мол. % // Расплавы. 2024. № 3. (В печати).
7. Keiser R., Manning D.L., Clausing R.E. Corrosion resistance of some nickel base alloys to molten fluoride salts containing UF<sub>4</sub> and tellurium // The Electrochemical Society. 1976. 6. P. 315–328.
8. Ambrosek J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems // University of Wisconsin. 2011. P. 238.

9. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *Journal of Nuclear Materials*. 2018. **511**. P. 523–535.
10. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки // *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*. 1982. 18(11). С. 1917–1918.
11. Sridharan K., Allen T.R. Corrosion in Molten Salts // *Molten Salts Chemistry*. 2013. P. 241–267.
12. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karell E.J. Corrosion Performance of Ferrous and Refractory Metals in Molten Salts under Reducing Conditions // *Journal of Materials Research*. 1999. **14**. 5. P. 1990–1995.
13. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karell E.J., Raraz A.G. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides // *Oxid. Met.* 2001. **55**. P. 1–16.
14. Abramov A.V., Polovov I.B., Volkovich V.A., Rebrin O.I. Corrosion of austenitic stainless steels in chloride melts // *Molten Salts Chemistry and Technology*. 2014. P. 427–448.
15. Dong L., Peng Q., Zhang Z., Shoji T., Han E.-H., Wang W.Ke.L. Effect of dissolved hydrogen on corrosion of 316NG stainless steel in high temperature water // *Nucl. Eng. Des.* 2015. **295**. P. 403–414.
16. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metal // Elsevier Science. 2016. P. 758.
17. ГОСТ 52381–2005. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. М.: Стандартиформ. 2020.
18. Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солях при термической обработке // *Металловедение и термическая обработка металлов*. 1985. 3. С. 14–17.
19. Shulga A.V. Influence of hydrogen on the corrosion behavior of stainless steels in lithium // *Journal of Nuclear Materials*. 2008. **373**(1–3). P. 44–52.
20. Mohanty B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies // *Corrosion Science*. 2004. **46**. 12. P. 2909–2924.
21. Wang Ya., Zhang Sh., Ji X., Wang P., Li W. Material Corrosion in Molten Fluoride Salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 4891–4900.
22. Ravi Shankar; K. Thyagarajan; U. Kamachi Mudali. Corrosion Behavior of Candidate Materials in Molten LiCl–KCl Salt Under Argon Atmosphere // *J. Corrosion*. 2013. **69**. 7. P. 655–665.
23. Карфидов Э.А., Никитина Е.В., Селиверстов К.Е., Мушников П.Н., Каримов К.Р. Коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl–KCl, содержащем добавки хлоридов f-элементов // *Расплавы*. 2023. № 4. С.1–8.

**INVESTIGATION OF THE CORROSION BEHAVIOR OF 29NC ALLOY  
IN LiCl-KCl MELT AT 500 °C DEPENDING ON THE CONTENT  
OF Li<sub>2</sub>O AND LiOH FROM 0 TO 2 MOL. %**

**K. E. Seliverstov<sup>1</sup>, E. V. Nikitina<sup>1</sup>\*, E. A. Karfidov<sup>1</sup>, A. A. Filatov<sup>1</sup>,  
A. E. Dedyukhin<sup>1</sup>**

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

*\*e-mail: neekeetina@mail.ru*

Molten chloride salt electrolytes are promising for use as a working medium for the implementation of high-temperature technologies. Alkali metal chlorides are

an aggressive environment in relation to structural materials. One of the possible methods of reducing the corrosion damage of a structural material is the method of oxygen passivation of the surface of a metal or alloy by introducing a certain amount of oxygen-containing additives into the melt. The article considers the effect of oxygen-containing impurities (lithium oxide and lithium hydroxide) on the corrosive behavior of a metal material — an alloy of the composition iron–cobalt–nickel. To assess the corrosion resistance of materials, gravimetric analysis, micro-X-ray spectral analysis (XRSA) of the surface and cross-section sections, and X-ray phase analysis (XRF) of the sample surface were used. The dependences of the corrosion rate of the material on the concentration of oxygen-containing additives  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiOH}$  are presented. Based on the data set of gravimetric, MRSA and XRF data, it was found that 29NC alloy samples in the  $\text{LiCl-KCl-nLi}_2\text{O}$  salt melt are not susceptible to corrosion, but in the  $\text{LiCl-KCl-nLiOH}$  melt, the speed of the 29NC alloy increases significantly due to the interaction of the  $\text{LiOH}$  additive with the most electronegative component of the alloy — iron.

*Keywords:* corrosion, alloy 29NC, chloride melt,  $\text{LiCl-KCl}$ , oxygen-containing impurities.

## REFERENCES

1. Nikitina E.V., Tkacheva O.Yu., Karfidov E.A., Rudenko A.V., Mullabaev A.R. Vysokotemperaturnaya korrozziya v rasplavlennykh solyakh: uchebnoye posobiye (High-temperature corrosion in molten salts: a textbook). Ekaterinburg: Publishing house of the Ural University. 2021. [In Russian]
2. LeBlanc D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea // Nuclear Engineering and Design. 2010. **204**. P.1644–1656.
3. Smirnov M.V., Ozernaya I.N. Osobennosti korrozii metallov v rasplavlennykh galogenidakh i karbonatakh (Features of metal corrosion in molten halides and carbonates) // High-temperature corrosion and methods of protection against it. 1973. **1**. Pp. 76–83. [In Russian]
4. Stepanov S.I., Kachina-Pullo E.B. Korrozziya staley i nikel'kromistykh splavov v smesyakh rasplavlennykh khloridov (Corrosion of steels and nickel-chromium alloys in mixtures of molten chlorides) // Journal of Applied Chemistry. 1962. **35**(8). Pp. 1852–1855. [In Russian]
5. GOST 10994-74. Splavy pretsizionnyye. Marki (Precision alloys. Stamps) M.: Standartinform. 1989. [In Russian]
6. Seliverstov K.E., Nikitina E.V., Karfidov E.A., Filatov A.A., Romanova D.O., Dedyukhin A.E., Zaikov Yu.P. Issledovaniye korrozionnogo povedeniya nikelya v rasplave  $\text{LiCl-KCl}$  pri 500 °C v zavisimosti ot sodержaniya  $\text{Li}_2\text{O}$  i  $\text{LiOH}$  ot 0 do 2 mol. % (Investigation of the corrosive behavior of nickel in a  $\text{LiCl-KCl}$  melt at 500 °C depending on the content of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{LiOH}$  from 0 to 2 mol. %) // Melts. 2024. № 3. (In print). [In Russian]
7. Keiser R., Manning D.L., Clausing R.E. Corrosion resistance of some nickel base alloys to molten fluoride salts containing  $\text{UF}_4$  and tellurium // The Electrochemical Society. 1976. **6**. P. 315–328.
8. Ambrosek J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems // University of Wisconsin. 2011. P. 238.
9. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. **511**. P. 523–535.

10. Shishkin V.Yu., Mityaev V.S. Ochistka galogenidov shchelochnykh metallov metodom zonnoy plavki (Purification of alkali metal halides by the method of zone melting) // *Izv. of the USSR Academy of Sciences. Non-organ. materials.* 1982. 18(11). С. 1917–1918. [In Russian]
11. Sridharan K., Allen T.R. Corrosion in Molten Salts // *Molten Salts Chemistry.* 2013. P. 241–267.
12. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karell E.J. Corrosion Performance of Ferrous and Refractory Metals in Molten Salts under Reducing Conditions // *Journal of Materials Research.* 1999. 14. 5. P. 1990–1995.
13. Indacochea J.E., Smith J.L., Litko K.R., Karell E.J., Raraz A.G. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides // *Oxid. Met.* 2001. 55. P. 1–16.
14. Abramov A.V., Polovov I.B., Volkovich V.A., Rebrin O.I. Corrosion of austenitic stainless steels in chloride melts // *Molten Salts Chemistry and Technology.* 2014. P. 427–448.
15. Dong L., Peng Q., Zhang Z., Shoji T., Han E.-H., Wang W.Ke.L. Effect of dissolved hydrogen on corrosion of 316NG stainless steel in high temperature water // *Nucl. Eng. Des.* 2015. 295. P. 403–414.
16. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metal // Elsevier Science. 2016. P. 758.
17. GOST 52381-2005. Materialy abrazivnyye. Zernistost' i zernovoy sostav shlifoval'nykh poroshkov. Kontrol' zernovogo sostava (Abrasive materials. Grain size and grain composition of grinding powders. Control of grain composition). M.: Standartinform. 2020. [In Russian]
18. Ozernaya I.N. Korroziya metallov v rasplavlennykh solyakh pri termicheskoy obrabotke (Corrosion of metals in molten salts during heat treatment) // *Metallurgy and heat treatment of metals.* 1985. 3. Pp. 14–17. [In Russian]
19. Shulga A.V. Influence of hydrogen on the corrosion behavior of stainless steels in lithium // *Journal of Nuclear Materials.* 2008. 373(1-3). P. 44–52.
20. Mohanty B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies // *Corrosion Science.* 2004. 46. №12. P. 2909–2924.
21. Wang Ya., Zhang Sh., Ji X., Wang P., Li W. Material Corrosion in Molten Fluoride Salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. 13. P. 4891–4900.
22. Ravi Shankar, K. Thyagarajan, U. Kamachi M. Corrosion Behavior of Candidate Materials in Molten LiCl–KCl Salt Under Argon Atmosphere // *J. Corrosion.* 2013. 69. № 7. P. 655–665.
23. Karfidov E.A., Nikitina E.V., Seliverstov K.E., Mushnikov P.N., Karimov K.R. Korroziyonnoye povedeniye stali 12KH18N10T v rasplave LiCl–KCl, soderzhashchem dobavki khloridov f-elementov (Corrosion behavior of 12X18H10T steel in a LiCl–KCl melt containing additives of f-element chlorides) // *Melts.* 2023. № 4. Pp. 1–8. [In Russian]

УДК: 546.161, 548.32, 536.421

## РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДА ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ИЗ РАСПЛАВА ФТОРИДОВ $RF_3$ ( $R = La, Gd$ ) СО СТРУКТУРОЙ ТИСОНИТА

© 2024 г. Н. И. Сорокин\*

*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова, Курчатовский комплекс  
кристаллографии и фотоники, Национальный исследовательский центр  
“Курчатовский Институт”, Москва, Россия*

\* e-mail: nsorokin1@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2023

После доработки 04.04.2024

Принята к публикации 17.04.2024

Методом модифицированной криоскопии из диаграмм плавкости конденсированных систем  $RF_3-R_2O_3$  ( $R = La, Gd$ ) рассчитаны термодинамические коэффициенты распределения кислорода  $k_0$  в  $LaF_3$  и  $\alpha-GdF_3$  со структурой тисонита (пр. гр.  $P3c1$ ). Рассчитанные коэффициенты  $k_0$  равны 1.02 и 1.12 для трифторидов лантана и гадолиния соответственно. Значения коэффициентов  $k_0$  удовлетворяют условию  $k_0 > 1$ , что подтверждает образование максимумов на кривых плавкости тисонитовых твердых растворов  $Lu_x-RF_{3-2x}O_x$ . Для  $LaF_3$  близость коэффициента распределения к  $k_0 = 1$  соответствует практически равномерному распределению кислорода в объеме кристаллизующего фторидного расплава. Знание коэффициентов распределения кислорода при кристаллизации из расплава является важным для выбора стратегии кристаллофизической очистки трифторидов  $RF_3$  от примеси кислорода и получения оксофторидов  $Lu_x-RF_{3-2x}O_x$  с заданным распределением примеси.

*Ключевые слова:* трифториды РЗЭ, оксиды РЗЭ, структура тисонита, фазовые диаграммы, метод модифицированной криоскопии, коэффициент распределения, гетеровалентный изоморфизм.

DOI: 10.31857/S0235010624040061

### ВВЕДЕНИЕ

Трифториды  $RF_3$  ( $R = 17$  редкоземельных элементов (РЗЭ) La–Lu, Y, Sc по классификации IUPAC) кристаллизуются в четырех структурных типах:  $LaF_3$  (тисонита),  $\alpha-YF_3$ ,  $\beta-YF_3$  и  $ReO_3$  [1]. Среди них кристаллы со структурой тисонита являются особенно важными для фторидного материаловедения и твердотельной электрохимии. Тисонитовые фазы  $RF_3$  ( $R = La-Gd$ ) и твердые растворы на их основе  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Pb$ ) обладают высокой ионной проводимостью, достигающей  $5 \times 10^{-4}$  См/см ( $Ca_{1-y}Sr_yF_{3-y}$ ) при комнатной температуре [2–5]. Они активно применяются как в фундаментальных исследованиях (модельные структурно-разупорядоченные кристаллы), так

и в прикладных разработках (твердые электролиты для химических сенсоров и источников тока, оптические элементы для фотоники, конденсированные среды для детекторов ионизирующих излучений) [1, 6–8].

Экспериментальным аспектам выращивания и исследованиям физико-химических свойств (особенно ионной проводимости) кристаллов трифторидов РЗЭ уделяется повышенное внимание [1, 7, 9]. Однако в проведенных исследованиях тисонитовых кристаллов  $\text{RF}_3$  стехиометрического состава (катион:анион = 1 : 3) наблюдается сильный разброс в значениях ионной проводимости, выходящий за погрешность экспериментов [10, 11]. Это связано с тем, что на величину электропроводности и механизм ионного транспорта во фторидных кристаллах сильное влияние оказывают катионные и анионные примеси.

Основными катионными примесями в них являются щелочные (Na) и щелочноземельные элементы (Ca, Sr, Ba), главной анионной примесью является кислород [4, 5, 12]. Механизм гетеровалентного изоморфизма в кристаллах  $\text{RF}_3$  может иметь катионную, анионную и смешанную катион-анионную природу. Анионные замещения  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  являются распространенным явлением во фторидном материаловедении и, как правило, представляют собой неконтролируемый процесс, вызываемый летучей примесью  $\text{H}_2\text{O}$  [12], в отличие от гетеровалентных замещений  $\text{R}^{3+} \rightarrow \text{M}^{2+}$  в катионной подрешетке.

Кислород во фторидах играет двоякую роль – как позитивную, так и негативную [12, 13]. Так, использование фторидных материалов, содержащих кислород, является перспективным в кислородных сенсорах [14, 15]. Напротив, для выполнения фундаментальных исследований физико-химических свойств фторидов требуются номинально чистые (“беспримесные”) кристаллы. В [12] сделан вывод, что концентрация кислорода выше 100 ppm уже оказывает значительное влияние на теплофизические свойства кристаллов трифторидов РЗЭ.

Внедрение кислорода в кристаллическую решетку является одной из основных причин, приводящих к невоспроизводимости результатов по исследованию свойств фторидных кристаллов. Поэтому контроль содержания кислорода во фторидах является особенно острой проблемой во фторидном материаловедении. К сожалению, в исследованиях физических свойств фторидов он, как правило, не проводился [12, 13].

Монокристаллы трифторидов РЗЭ выращивают, главным образом, из расплава по методу Бриджмена – Стокбаргера или Чохральского [1, 16, 17]. Коэффициенты распределения (КР)  $k_0$  примесей в кристаллах  $\text{RF}_3$  (экстраполированные на бесконечное разбавление) являются важными технологическими характеристиками для процесса их выращивания. Значения КР основных катионных примесей (Ca, Sr, Ba) в кристаллах  $\text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ) были рассчитаны методом модифицированной криоскопии [18, 19] на основе термодинамических данных (из кривых ликвидуса) для фторидных систем  $\text{MF}_2\text{--RF}_3$  [20–22].

Значения КР кислорода в тисонитовых трифторидах РЗЭ неизвестны. Поэтому представляет интерес использовать метод модифицированной криоскопии для расчета КР кислорода в трифторидах РЗЭ из кривых ликвидуса тисонитовых фаз  $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$  во фторидно-оксидных системах  $\text{RF}_3\text{--R}_2\text{O}_3$ .

Исследования фазового состава продуктов взаимодействия  $\text{RF}_3$  с  $\text{R}_2\text{O}_3$  (см. обзор работ в [1]) показали образование оксофторидных соединений  $\text{ROF}$  и  $\text{R}_4\text{O}_3\text{F}_6$  со сложным полиморфизмом, твердых растворов  $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$ , имеющих

разные структуры (типы  $\text{LaF}_3$ ,  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{YF}_3$ ). Как и в работе [12], будем обозначать оксофторидные фазы со структурой тисонита в виде  $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ . Изучение фазовых диаграмм систем  $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$  осложняется высокими температурами плавления оксидов РЗЭ по сравнению с фторидами РЗЭ. Например, температуры плавления  $\text{La}_2\text{O}_3$  (2280 °С) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (2390 °С) значительно выше их значений для  $\text{LaF}_3$  (1500 °С) и  $\text{GdF}_3$  (1235 °С).

К настоящему времени доступны физико-химические данные для оксофторидных фаз  $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$  в системах  $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$  с  $\text{R} = \text{La, Gd, Dy, Ho, Er}$  и  $\text{Y}$  [23–26]. Анализ фазовых соотношений в системах  $\text{LaF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  и  $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  [25, 26] показывает, что фазы  $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  ( $\text{R} = \text{La, Gd}$ ) образуются на основе тисонитовых матриц  $\text{RF}_3$  и имеют конгруэнтный характер плавления (максимум на кривых плавкости).

Температуры плавления, полиморфного  $\alpha \leftrightarrow \beta$  фазового перехода  $\text{RF}_3$  (при  $\text{R} = \text{Sm, Eu, Gd}$ ) и распада фаз  $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  зависят от содержания кислорода. В [25] показано, что зависимость температуры фазового перехода  $\alpha\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x \leftrightarrow \beta\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x$  от содержания кислорода позволяет количественно определять его концентрацию.

В трифторидах РЗЭ  $\text{RF}_3$  с  $\text{R} = \text{Tb, Dy, Ho}$ , не имеющих тисонитовой структуры, этот структурный тип стабилизируется образованием бертоллидных фаз  $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ , отделенных двухфазной областью от компонента  $\text{RF}_3$ , плавящихся инконгруэнтно и распадающихся при охлаждении (ниже 1082 °С при  $\text{R} = \text{Ho}$ ). По этой причине бертоллидные фазы  $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  не представляют большого практического интереса.

Диморфные трифториды РЗЭ  $\text{RF}_3$  с  $\text{R} = \text{Er-Lu, Y}$  не имеют тисонитовой структуры и относятся к типам  $\alpha\text{-YF}_3$  ( $\alpha\text{-UO}_3$ ) и  $\beta\text{-YF}_3$  для высоко- и низкотемпературных модификаций соответственно. Для этой группы трифторидов РЗЭ замещения  $\text{F}^- \rightarrow \text{O}^{2-}$  не происходят в модификациях  $\beta\text{-RF}_3$  и не образуются твердые растворы  $\beta\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$ . Твердые растворы  $\alpha\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  со структурой  $\alpha\text{-UO}_3$  плавятся инконгруэнтно и распадаются при высоких температурах (ниже 1050 °С при  $\text{R} = \text{Y}$ ).

Таким образом, из круга имеющих практический интерес оксофторидных фаз  $\text{RF}_{3-2x}\text{O}_x$  ( $\text{R} = \text{La-Gd}$ ) изучены в разной степени только две системы –  $\text{LaF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  и  $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ . Знание КР кислорода  $k_0$  при кристаллизации из расплава трифторидов  $\text{RF}_3$  со структурой тисонита является важным для выбора стратегии кристаллофизической очистки от примеси кислорода и развития технологии процесса выращивания «бескислородных» кристаллов, получения образцов с заданным распределением примеси кислорода и практического применения тисонитовых оксофторидных материалов.

Целью работы являются расчет КР кислорода в тисонитовых трифторидах  $\text{RF}_3$  ( $\text{R} = \text{La, Gd}$ ) и сравнение их с аналогичной характеристикой дифторида  $\text{CaF}_2$  со структурой флюорита.

## РАСЧЕТ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ

Первичные термодинамические данные получены оцифровкой участков фазовых диаграмм состояния систем  $\text{LaF}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  и  $\text{GdF}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  вблизи три- фторидов РЗЭ (рис. 1 и 2). Гетеровалентные замещения анионов  $\text{F}^{1-}$  на

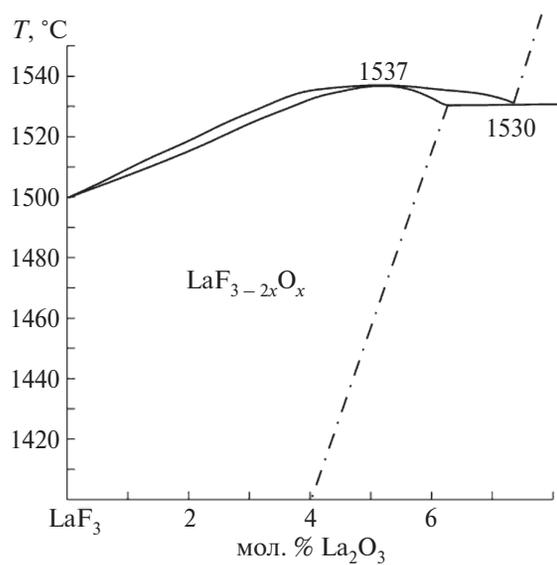


Рис. 1. Часть фазовой диаграммы системы  $\text{LaF}_3$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ , примыкающая к  $\text{LaF}_3$  [12,26].

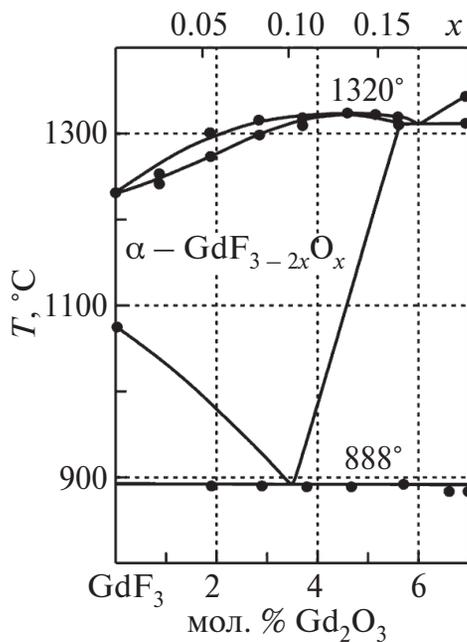


Рис. 2. Участок фазовой диаграммы системы  $\text{GdF}_3$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  вблизи  $\text{GdF}_3$  [12, 25].

O<sup>2-</sup> (в этом случае, по терминологии [12, 13], имеет место анионная нестехиометрия в неорганических фторидах) приводят к образованию тисонитовых оксофторидных фаз  $tys-RF_{3-2x}O_x$  (R = La, Gd) и появлению точечных дефектов в анионной подрешетке:



где незаряженный дефект  $F_F^{\delta}$  – фтор в решеточной позиции, отрицательно заряженный дефект  $O_F'$  – кислород в решеточной позиции и положительно заряженный дефект  $V_F^{\bullet}$  – вакансия фтора.

Расчет КР  $k_0$  проводили по методу модифицированной криоскопии, предложенному в [18, 19]. В основе этого метода лежит предельное уравнение Вант-Гоффа в приближении бесконечного разбавления:

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{dT}{dc} = \frac{R_0 T_{fus}^2 (k_0 - 1)}{\Delta H_{fus}}, \quad (2)$$

где  $T$  – температура ликвидуса при концентрации примеси оксида  $c$  в мольных процентах в системе  $RF_3-R_2O_3$ ,  $T_{fus}$  и  $\Delta H_{fus}$  – температура и энтальпия плавления тисонитового кристалла  $RF_3$ , универсальная газовая постоянная  $R_0 = 8.31$  Дж/(моль К). Экспериментальные данные, соответствующие кривой ликвидуса, обрабатывали теоретической зависимостью в виде полинома:

$$T = T_0 + a_1c + a_2c^2 + \dots + a_n c^n, \quad (3)$$

где первый коэффициент равен  $a_1 = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{dT}{dc}$ .

В методе модифицированной криоскопии левую часть уравнения Вант-Гоффа определяют путем аппроксимации кривых ликвидуса в широком интервале концентраций с последующим дифференцированием аналитического выражения (3), в то время как в методе классической криоскопии левую часть уравнения Вант-Гоффа находят из прецизионных измерений величин температурной депрессии твердого раствора при введении малых концентраций примеси.

Методом модифицированной криоскопии были рассчитаны КР двух- и трехвалентных примесей при кристаллизации из расплавов фторидов LiF [27], MF<sub>2</sub> (M = Ca, Sr, Ba, Cd, Pb) [18, 28, 29], RF<sub>3</sub> (R = La, Ce, Pr, Nd) [18] и оксида ZrO<sub>2</sub> [19].

В системе LaF<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1) область тисонитового твердого раствора простирается от 0 до 4 мол. % оксида лантана ( $y$ ), что соответствует изменению состава  $x = 3y/(1+y)$  в формуле твердого раствора  $LaF_{3-2x}O_x$ , равному  $0 \leq x \leq 0.115$ . Кривая ликвидуса тисонитовой фазы удовлетворительно описывается линейным уравнением:

$$T = T_0 + a_1c, \quad (4)$$

где тангенс угла наклона ликвидуса  $a_1 = 9.5$  К/моль. Температура и энтальпия плавления для трифторида лантана равны  $T_{fus} = 1773 \pm 8$  К [30] и  $\Delta H_{fus} = (50.3$

$\pm 0.4) \times 10^3$  Дж/моль [31] соответственно. Рассчитанный по уравнениям (2–4) коэффициент КР кислорода в кристаллах  $\text{LaF}_3$  равен  $k_0 = 1.02$ .

В системе  $\text{GdF}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$  (рис. 2) область тисонитового твердого раствора составляет от 0 до 5.5 мол. % оксида гадолиния, что соответствует диапазону  $0 \leq x \leq 0.156$  в  $\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$ . Кривая ликвидуса тисонитовой фазы  $tys\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x$  описывается квадратичным уравнением:

$$T = T_0 + a_1c + a_2c^2, \quad (5)$$

где  $a_1 = 44.3$  К/моль. Температура и энтальпия плавления для трифторида гадолиния равны  $T_{\text{fus}} = 1508 \pm 8$  К [30] и  $\Delta H_{\text{fus}} = (52.3 \pm 0.4) \times 10^3$  Дж/моль [32] соответственно. Рассчитанная из уравнений (2, 3, 5) величина КР кислорода в высокотемпературной модификации  $\alpha\text{-GdF}_3$  равна  $k_0 = 1.12$ . Несмотря на то что тисонитовая фаза  $tys\text{-GdF}_{3-2x}\text{O}_x$  обладает большой областью гомогенности (предельная растворимость кислорода  $x = 0.156$ ), она термически неустойчива и распадается при охлаждении [23, 25].

Исходя из принципа непрерывности химии твердофазных материалов [33], можно предположить, что для всего ряда тисонитовых трифторидов  $\text{LaF}_3\text{--CeF}_3\text{--PrF}_3\text{--NdF}_3\text{--}\alpha\text{-SmF}_3\text{--}\alpha\text{-EuF}_3\text{--}\alpha\text{-GdF}_3$  значения  $k_0$  будут монотонно увеличиваться от 1.02 до 1.12, удовлетворять условию  $k_0 > 1$  и иметь конгруэнтно

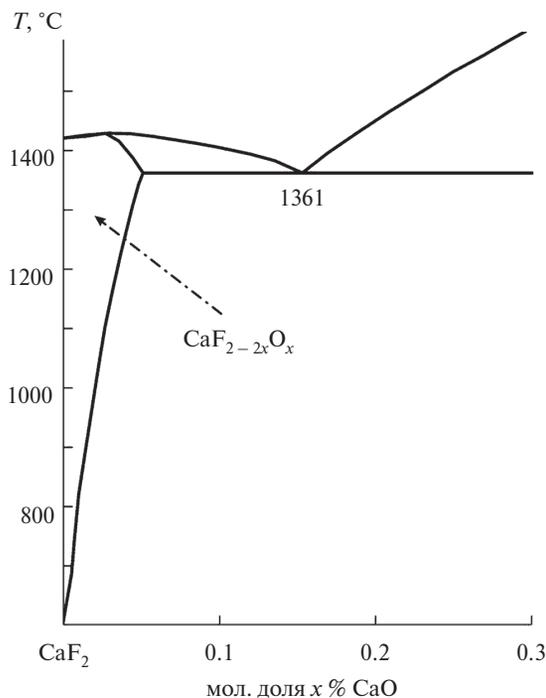


Рис. 3. Часть фазовой диаграммы системы  $\text{CaF}_2\text{--CaO}$ , примыкающая к  $\text{CaF}_2$  [13, 40].

плавящиеся составы оксофторидных фаз, соответствующие максимумам на кривых плавкости.

Кристаллы  $\text{LaF}_3$  и  $\text{CaF}_2$  занимают особое место во фторидном материаловедении: они являются родоначальниками структурных типов тисонита (пр. гр.  $P\bar{3}c1$ ) и флюорита (пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ) соответственно. Поэтому представляет интерес сравнить коэффициенты распределения кислорода  $k_0$  в кристаллах индивидуальных фторидов лантана и кальция.

На сегодня система  $\text{CaF}_2\text{--CaO}$  является единственной исследованной фторидно-оксидной системой с участием дифторидов со структурой флюорита. В этой системе образуется флюоритовая оксофторидная фаза  $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$  с низким содержанием кислорода (рис. 3). Область гомогенности флюоритовой фазы  $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$  простирается от 0 до 3–5 мол. % CaO при эвтектической температуре  $T_{\text{eut}} = 1634 \pm 4 \text{ K}$  [34–36]. Флюоритовые фазы  $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) не только обладают малыми областями гомогенности ( $x = 0.03\text{--}0.05$ ), но и термически неустойчивы. При охлаждении они распадаются [13].

Гетеровалентные замещения анионов  $\text{F}^{1-}$  на  $\text{O}^{2-}$  приводят к значительным изменениям (достигающим нескольких порядков) фтор-ионной проводимости кислородсодержащих кристаллов  $\text{MF}_{2-2x}\text{O}_x$  по отношению фторидным прототипам  $\text{MF}_2$  ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ ) [37, 38].

В ранних работах [35, 39] значение КР кислорода в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , определенное методом классической криоскопии (прецизионные измерения величин температурной депрессии при введении малых концентраций примеси), равно

**Таблица 1.** Характеристики тисонитовых фаз  $tys\text{-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  ( $R = \text{La, Gd}$ ) и флюоритовой фазы  $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$

Характеристики	$\text{LaF}_{3-2x}\text{O}_x$	$\text{GdF}_{3-2x}\text{O}_x$	$\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$
Пр. гр.	$P\bar{3}c1$	$P\bar{3}c1$	$Fm\bar{3}m$
Протяженность фазы	$0 \leq x \leq 0.115$ [12,26] при 1703 К	$0 \leq x \leq 0.156$ [25] при $T_{\text{eut}} = 1593 \text{ K}$	$0 \leq x \leq 0.03$ [35,36] $0 \leq x \leq 0.05$ [34] при $T_{\text{eut}} = 1634 \text{ K}$
Характер плавления	Конгруэнтный	Конгруэнтный	Конгруэнтный
Координаты максимума на кривых ликвидуса	$x_{\text{max}} = 0.056$ [12,26] при $T_{\text{max}} = 1710 \text{ K}$	$x_{\text{max}} = 0.13$ [25] при $T_{\text{max}} = 1598 \text{ K}$	Есть [34,40]
Характер охлаждения	Область фазы уменьшается	При охлаждении распадается	При охлаждении распадается
Температура плавления фторидов	$T_{\text{fus}} = 1773 \text{ K}$ для $\text{LaF}_3$	$T_{\text{fus}} = 1508 \text{ K}$ для $\text{GdF}_3$	$T_{\text{fus}} = 1691 \text{ K}$ для $\text{CaF}_2$
Коэффициент распределения кислорода	$k_0 = 1.02$	$k_0 = 1.12$	$k_0 = 0.8$ [35,39] $k_0 > 1$ [34,40]

$k_0 = 0.8$ , т.е. выполняется условие  $k_0 < 1$ . Однако согласно более поздним работам [34, 40] методом термодинамического моделирования показано, что для оксофторидной фазы  $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$  имеется тангенциальный максимум на кривых плавкости вблизи чистого компонента  $\text{CaF}_2$ . Это позволяет сделать вывод, что  $k_0 > 1$ .

В таблице 1 для сравнения приведены характеристики тисонитовых фаз  $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  ( $R = \text{La, Gd}$ ) и флюоритовой фазы  $\text{CaF}_{2-2x}\text{O}_x$ . Для кристаллов  $\text{LaF}_3$  и, возможно,  $\text{CaF}_2$  близость полученной величины КР к значению  $k_0 = 1$  указывает на практически равномерное распределение примеси кислорода в объеме выращенной кристаллической були. В этом случае при наличии кислорода в рабочей атмосфере невозможно направленной кристаллизацией расплава «отогнать» его в начальный ( $k_0 > 1$ , кислород будет захватываться из расплава) или конечный ( $k_0 < 1$ , кислород будет оттесняться в расплав) участки выращенной кристаллической були, поэтому «кислородное» загрязнение кристаллов  $\text{LaF}_3$  и  $\text{CaF}_2$  неизбежно. В результате направленной кристаллизацией можно очистить кристалл до минимальной концентрации кислорода, соответствующей точке максимума. Поэтому для получения направленной кристаллизацией «бескислородных» образцов (например, для исследования их ионной электропроводности и других свойств) необходима эффективная химическая очистка расплава фторированием.

Коэффициенты распределения кислорода при кристаллизации из расплава трифторидов  $\text{RF}_3$  со структурой тисонита являются важными характеристиками для выбора стратегии кристаллофизической очистки от примеси кислорода и получения оксофторидных материалов на основе  $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  с заданным распределением примеси кислорода.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассчитаны термодинамические КР кислорода  $k_0$  в трифторидах лантана и гадолиния со структурой тисонита. Расчеты выполнены методом модифицированной криоскопии на основе термодинамических данных, взятых из диаграмм плавкости систем  $\text{RF}_3\text{-R}_2\text{O}_3$  ( $R = \text{La, Gd}$ ). Найдено, что величина коэффициента  $k_0$  равна 1.02 и 1.12 для  $\text{LaF}_3$  и  $\alpha\text{-GdF}_3$  соответственно. Предположено, что для всего ряда тисонитовых трифторидов ПЗЭ  $\text{LaF}_3\text{-CeF}_3\text{-PrF}_3\text{-NdF}_3\text{-}\alpha\text{-SmF}_3\text{-}\alpha\text{-EuF}_3\text{-}\alpha\text{-GdF}_3$  значения  $k_0$  будут монотонно увеличиваться от 1.02 до 1.12 и иметь конгруэнтно плавящиеся составы оксофторидных фаз, соответствующие максимумам на кривых плавкости ( $k_0 = 1$ ).

Тисонитовые твердые растворы  $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  на основе трифторидов ПЗЭ из второй ( $R = \text{Gd}$ ) и третьей ( $R = \text{Dy, Ho}$ ) структурных групп при охлаждении распадаются. Тисонитовые твердые растворы  $\text{tys-RF}_{3-2x}\text{O}_x$  на основе  $\text{RF}_3$  из первой структурной группы ( $R = \text{La-Nd}$ ) представляют наибольший практический интерес.

Близость полученных КР к значению  $k_0 = 1$  указывает на практически равномерное расположение примеси кислорода в объеме выращиваемых из расплава кристаллов  $\text{LaF}_3$  и, вероятно,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{PrF}_3$  и  $\text{NdF}_3$ . Направленной кристаллизацией можно очистить кристалл до минимальной концентрации кислорода, соответствующей точке максимума, поэтому для получения «бескислородных» образцов для физико-химических исследований требуется эффективная

химическая очистка расплава фторированием. Наличие неконтролируемой примеси кислорода, по-видимому, является одной из основных причин существенного разброса значений ионной электропроводности в проведенных исследованиях тисонитовых кристаллов  $RF_3$  ( $R = La-Nd$ ).

Знание КР кислорода в  $RF_3$  является важным для выращивания из расплава оксофторидных кристаллов  $tys-RF_{3-2x}O_x$  с заданным распределением примеси кислорода. Трифториды РЗЭ семейства тисонита являются особенно важными для поиска на их основе новых оксидно-фторидных материалов с высокой ионной проводимостью. Фазы  $tys-RF_{3-2x}O_x$  с  $R = La-Nd$  можно использовать в качестве модельных систем для изучения связи дефектной структуры и физико-химических свойств многокомпонентных оксофторидных кристаллов со структурой тисонита.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans. 2000–2001. 980 p.
2. Сорокин Н.И., Каримов Д.Н., Бучинская И.И. Проводимость твердых электролитов  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  ( $R = Pr, Nd$ ) со структурой тисонита // Электрохимия. 2021. **57**. № 8. С. 465–472.
3. Patro L.N. Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conducting materials // J. Solid State Electrochem. 2020. **24**. P. 2219–2232.
4. Соболев Б.П., Сорокин Н.И., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита ( $LaF_3$ ): 1. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y$ ) // Кристаллография. 2014. **59**. № 4. С. 609–622.
5. Сорокин Н.И., Соболев Б.П., Кривандина Е.А., Жмурова З.И. Оптимизация по проводимости при 293 К монокристаллов твердых электролитов со структурой тисонита ( $LaF_3$ ): 2. Нестехиометрические фазы  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y; M = Sr, Ba$ ) // Кристаллография. 2015. **60**. № 1. С. 123–129.
6. Karkera G., Anji Reddy M.A., Fichtner M. Recent developments and future perspectives of anionic batteries // J. Power Sources. 2021. **481**. P. 228877.
7. Tressaud A., Poeppelmeier K. (Eds.). Photonic and electronic properties of fluoride materials. Amsterdam: Elsevier. 2016. 495 p.
8. Sobolev B.P. (Ed.) Multicomponent crystals based heavy metal fluorides for radiation detectors. Institut d'Estudis Catalans. 1994. 261 p.
9. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design and applications // J. Phys. Cond. Mater. 2023. **35**. № 29.
10. Сорокин Н.И., Соболев Б.П. Собственная фтор-ионная проводимость кристаллических матриц фторидных супериоников:  $BaF_2$  (тип флюорита) и  $LaF_3$  (тип тисонита) // ФТТ. 2019. **61**. № 1. С. 53–58.
11. Сорокин Н.И., Жмурова З.И., Кривандина Е.А., Соболев Б.П. Влияние чистоты монокристаллов  $NdF_3$  на ионную проводимость // Кристаллография. 2012. **57**. № 3. С. 518–519.

12. Соболев Б.П. Нестехиометрия в неорганических фторидах: 4. Начальная стадия анионной нестехиометрии в  $RF_3$  ( $R = Y, La, Ln$ ) // Кристаллография. 2021. **66**. № 3. С. 369–380.
13. Соболев Б.П. Нестехиометрия в неорганических фторидах: 3. Анионная нестехиометрия в  $MF_2$  ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) // Кристаллография. 2020. **65**. № 5. С. 705–714.
14. Fergus J.W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors // Sensors and Actuators. B. 1997. **42**. P. 119–130.
15. Yamazoe N., Hisamoto J., Miura N., Kuwata S. Potentiometric solid-state oxygen sensor using lanthanum fluoride operative at room temperature // Sensors and Actuators. 1987. **12**. P. 415–423.
16. Vasylyev V., Molina P., Nakamura M., Vhllora E.G., Shimamura K. Magneto-optical properties of  $Tb_{0.81}Ca_{0.19}F_{2.81}$  and  $Tb_{0.76}Sr_{0.24}F_{2.76}$  // Optical Mater. 2011. **33**. P. 1710–1714.
17. Кривандина Е.А., Жмурова З.И., Соболев Б.П. Об изменении примесного состава кристаллов  $LaF_3$  при выращивании методом Бриджмена – Стокбаргера // Кристаллография. 2001. **46**. № 4. С. 756–758.
18. Федоров П.П., Туркина Т.М., Лямина О.И., Тарасова Е.В., Зибров И.П., Соболев Б.П. Расчет коэффициентов распределения примеси из кривых ликвидуса бинарных систем  $MF_2$ - $RF_3$  // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 67–72.
19. Федоров П.П., Чернова Е.В. Коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов при кристаллизации расплава диоксида циркония // Неорган. материалы. 2021. **57**. № 9. С. 949–953.
20. Sobolev B.P., Fedorov P.P. Phase diagrams of the  $CaF_2$ -( $Y, Ln$ ) $F_3$  systems: 1. Experimental // J. Less-Common Metals. 1978. **60**. № 1. P. 33–46.
21. Sobolev B.P., Seiranian K.B. Phase diagrams of systems  $SrF_2$ -( $Y, Ln$ ) $F_3$ ; 2. Fusibility of systems and thermal behavior of phases // J. Solid State Chem. 1981. **39**. № 2. P. 17–24.
22. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. Phase diagrams of the  $BaF_2$ -( $Y, Ln$ ) $F_3$  systems // J. Less-Common Metals. 1982. **85**. № 2. P. 155–170.
23. de Kozak A., Samouel M., Chretien A. Les systemes  $GdF_3$ - $MF$  ( $M = K, Rb, Cs$ ) et  $GdF_3$ - $Gd_2O_3$  // Rev. Chim. Miner. 1973. **10**. № 1–2. P. 259–271.
24. de Kozak A., Samouel M., Erb A. Le systeme  $DyF_3$ - $Dy_2O_3$  // Rev. Chim. Miner. 1980. **17**. № 5. P. 440–444.
25. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Shteynberg D.B., Sinitsyn B.V., Shakhkalamian G.S. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides: 1. The influence of oxygen on phase transition temperatures // J. Solid State Chem. 1976. **17**. № 2. P. 191–199. <https://ppfedorov.narod.ru/index/phase-diagrams>
26. Федоров П.П., Жмурова З.И., Бондарева О.С., Ловецкая Г.А., Соболев Б.П. Взаимодействие фторида лития с фторидами магния и марганца // ЖНХ. 1994. **39**. № 6. С. 1010–1013.
27. Иванов С.П., Бучинская И.И., Федоров П.П. Коэффициенты распределения примесей во фториде кадмия // Неорган. матер. 2000. **36**. № 4. С. 484–488.
28. Бучинская И.И., Федоров П.П. Дифторид свинца и его взаимодействие с другими неорганическими фторидами // Успехи химии. 2004. **73**. № 4. С. 404–434.
29. Greis O., Cader M.S.R. Polymorphism of high purity rare earth trifluorides // Thermochim. Acta. 1985. **87**. № 1. P. 145–150.
30. Spedding F.H., Henderson D.C. High-temperature heat contents and related thermodynamic functions of seven trifluorides of the rare earth Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho and Lu // J. Chem. Phys. 1971. **54**. № 6. P. 2476–2483.
31. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. High-temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm and Yb // J. Chem. Phys. 1974. **60**. № 4. P. 1578–1588.
32. Третьяков Ю. Д. Принципы создания новых твердофазных материалов // Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1985. № 5. С. 693–701.

33. Kim D.G., van Hoek C., Liebske C., van der Laan S., Hudon P., Jung I.H. Phase diagram study of the CaO–CaF<sub>2</sub> system // ISIJ International. 2012. **52**. № 11. P. 1945–1950.
34. Bollmann W. Solubility and distribution coefficient of oxygen in CaF<sub>2</sub> // Cryst. Res. Technol. 1982. **17**. № 11. P. K107–K108.
35. Bollmann W. Solubility of CaO in CaF<sub>2</sub> crystals // Kristall und Technik. 1977. **B. 12**. № 9. P. 941–944.
36. Bollmann W. Incorporation of O<sup>2-</sup> and OH<sup>-</sup> ions in CaF<sub>2</sub> crystals by reaction with the surrounding atmosphere // Phys. Stat. Solidi (a). 1980. **57**. P. 601–607.
37. Svantner M., Mariani E. Influence of oxygen on electrical properties of CaF<sub>2</sub> crystals // Kristall und Technik. 1978. **B. 13**. № 12. P. 1431–1434.
38. Delbove F. Application de la methode cryometrique a haute temperature abetude de la formation de solutions solides dans les fluorures alcalino-terreux, a la limite de dilution infinie // Silicates Industriels. 1967. **32**. № 7–8. P. 259–267.
39. Kim D.G. Experimental study and thermodynamic model of the CaO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub> system // Thesis. McGill University. Montreal. 2011. 95 p.

**CALCULATION OF OXYGEN DISTRIBUTION COEFFICIENTS  
OF RF<sub>3</sub> (R = LA, GD) FLUORIDES WITH THE TYSONITE  
STRUCTURE DURING THEIR CRYSTALLIZATION FROM A MELT**

**Sorokin N. I.\***

*Kurchatov Crystallography and Photonics Complex, National Research Center “Kurchatov  
Institute”, Moscow, Russia*

*\*e-mail: nsorokin1@yandex.ru*

Using the method of modified cryoscopy, the thermodynamic distribution coefficients of oxygen  $k_0$  in LaF<sub>3</sub> and  $\alpha$ -GdF<sub>3</sub> with a tysonite structure (sp. gr.  $P\bar{3}c1$ ) were calculated from the fusibility diagrams of condensed systems RF<sub>3</sub>–R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R = La, Gd). The calculated coefficients  $k_0$  are 1.02 and 1.12 for lanthanum and gadolinium trifluorides, respectively. The values of the coefficients  $k_0$  satisfy the condition  $k_0 > 1$ , which confirms the formation of maxima in the fusibility curves of tysonite solid solutions  $ty\text{-}RF_{3-2x}O_x$ . For LaF<sub>3</sub>, the proximity of the distribution coefficient to  $k_0 = 1$  corresponds to an almost uniform distribution of oxygen in the volume of the crystallized fluoride melt. Knowledge of oxygen distribution coefficients during crystallization from a melt is important for choosing a strategy for crystallophysical purification of trifluorides RF<sub>3</sub> from oxygen impurities and obtaining oxofluorides  $ty\text{-}RF_{3-2x}O_x$  with a given impurity distribution.

*Keywords:* rare earth trifluorides, rare earth oxides, tysonite structure, phase diagrams, modified cryoscopy method, distribution coefficient, heterovalent isomorphism.

**REFERENCES**

1. Sobolev B.P. The rare earth trifluorides. Barcelona: Moscow Institute of Crystallography and Institut d'Estudis Catalans. 2000–2001. 980 p.

2. Sorokin N.I., Karimov D.N., Buchinskaya I.I. Conductivity of  $R_{1-y}Pb_yF_{3-y}$  ( $R = Pr, Nd$ ) solid electrolytes with the tysonite structure // Russian Journal of Electrochemistry. 2021. **57**. № 8. P. 833–839.
3. Patro L.N. Role of mechanical milling on the synthesis and ionic transport properties of fast fluoride ion conducting materials // J. Solid State Electrochem. 2020. **24**. P. 2219–2232.
4. Sobolev B.P., Sorokin N.I., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. 293-K conductivity optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite structure (LaF<sub>3</sub>): I. Nonstoichiometric phases  $R_{1-y}Ca_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y$ ) // Crystallography Reports. 2014. **59**. № 4. P. 550–562
5. Sorokin N.I., Sobolev B.P., Krivandina E.A., Zhmurova Z.I. Optimizatsiya po provodimosti pri 293 K monokristallov tverdykh elektrolitov so strukturoy tisonita (LaF<sub>3</sub>): 2. Nestekhiometricheskiye fazy  $R_{1-y}M_yF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y; M = Sr, Ba$ ) (293-K conductivity optimization for single crystals of solid electrolytes with tysonite structure (LaF<sub>3</sub>): II. Nonstoichiometric phases  $R_{1-y}MyF_{3-y}$  ( $R = La - Lu, Y; M = Sr, Ba$ )) // Crystallography Reports. 2015. **60**. № 1. C. 123–129. [In Russian].
6. Karkera G., Anji Reddy M.A., Fichtner M. Recent developments and future perspectives of anionic batteries // J. Power Sources. 2021. **481**. P. 228877.
7. Tressaud A., Poeppelmeier K. (Eds.). Photonic and electronic properties of fluoride materials. Amsterdam: Elsevier. 2016. 495 p.
8. Sobolev B.P. (Ed.) Multicomponent crystals based heavy metal fluorides for radiation detectors. Institut d'Estudis Catalans. 1994. 261 p.
9. Takami T., Pattanathummasid C., Kutana A., Asahi R. Challenges for fluoride superionic conductors: fundamentals, design and applications // J. Phys. Cond. Mater. 2023. **35**. № 29.
10. Sorokin N.I., Sobolev B.P. Sobstvennaya ftor-ionnaya provodimost' kristallicheskih matrits ftoridnykh superionikov: BaF<sub>2</sub> (tip flyuorita) i LaF<sub>3</sub> (tip tisonita) (The intrinsic fluorine-ion conductivity of crystalline matrices of fluoride superionics: BaF<sub>2</sub> (fluorite type) and LaF<sub>3</sub> (tysonite type)) // Fizika tverdogo tela (Solid State Physics) 2019. **61**. № 1. C. 53–58. [In Russian].
11. Sorokin N.I., Zhmurova Z.I., Krivandina E.A., Sobolev B.P. Influence of purity of NdF<sub>3</sub> single crystals on their ionic conductivity // Crystallography Reports. 2012. **57**. № 3. P. 461–462.
12. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in inorganic fluorides. IV. The initial stage of anionic nonstoichiometry in RF<sub>3</sub> ( $R = Y, La, Ln$ ) // Crystallography Reports. 2021. **66**. № 3. P. 349–360.
13. Sobolev B.P. Nonstoichiometry in inorganic fluorides. III. Anionic nonstoichiometry in MF<sub>2</sub> ( $M = Ca, Sr, Ba$ ) // Crystallography Reports. 2020. **65**. № 5. P. 678–686.
14. Fergus J.W. The application of solid fluoride electrolytes in chemical sensors // Sensors and Actuators. B. 1997. **42**. P. 119–130.
15. Yamazoe N., Hisamoto J., Miura N., Kuwata S. Potentiometric solid-state oxygen sensor using lanthanum fluoride operative at room temperature // Sensors and Actuators. 1987. **12**. P. 415–423.
16. Vasylyev V., Molina P., Nakamura M., Vhllora E.G., Shimamura K. Magneto-optical properties of  $Tb_{0.81}Ca_{0.19}F_{2.81}$  and  $Tb_{0.76}Sr_{0.24}F_{2.76}$  // Optical Mater. 2011. **33**. P. 1710–1714.
17. Krivandina E.A., Zhmurova Z.I., Sobolev B.P. On the variation of the impurity composition in LaF<sub>3</sub> crystals grown by the bridgman-stockbarger method // Crystallography Reports. 2001. **46**. № 4. P. 687–689.
18. Fedorov P.P., Turkina T.M., Lyamina O.I., Tarasova E.V., Zibrov I.P., Sobolev B.P. Raschet koeffitsiyentov raspredeleniya primesi iz krivykh likvidusa binarnykh sistem MF<sub>2</sub>–RF<sub>3</sub> (Calculation of impurity distribution coefficients from liquidus curves of binary systems MF<sub>2</sub>–RF<sub>3</sub>) // Visokochistye veshchestva (High purity substances). 1990. № 6. P. 67–72. [In Russian].

19. Fedorov P.P., Chernova E.V. Distribution coefficients of rare-earth oxides in zirconium dioxide melt crystallization // *Inorganic Materials*. 2021. **57**. № 9. P. 901–905.
20. Sobolev B.P., Fedorov P.P. Phase diagrams of the  $\text{CaF}_2$ -(Y, Ln) $\text{F}_3$  systems: 1. Experimental // *J. Less-Common Metals*. 1978. **60**. № 1. P. 33–46.
21. Sobolev B.P., Seiranian K.B. Phase diagrams of systems  $\text{SrF}_2$ -(Y, Ln) $\text{F}_3$ : 2. Fusibility of systems and thermal behavior of phases // *J. Solid State Chem*. 1981. **39**. № 2. P. 17–24.
22. Sobolev B.P., Tkachenko N.L. Phase diagrams of the  $\text{BaF}_2$ -(Y, Ln) $\text{F}_3$  systems // *J. Less-Common Metals*. 1982. **85**. № 2. P. 155–170.
23. de Kozak A., Samouel M., Chretien A. Les systemes  $\text{GdF}_3$ -MF ( $M = \text{K, Rb, Cs}$ ) et  $\text{GdF}_3$ - $\text{Gd}_2\text{O}_3$  // *Rev. Chim. Miner.* 1973. **10**. № 1–2. P. 259–271.
24. de Kozak A., Samouel M., Erb A. Le systeme  $\text{DyF}_3$ - $\text{Dy}_2\text{O}_3$  // *Rev. Chim. Miner.* 1980. **17**. № 5. P. 440–444.
25. Sobolev B.P., Fedorov P.P., Shteynberg D.B., Sinitsyn B.V., Shakhkalamian G.S. On the problem of polymorphism and fusion of lanthanide trifluorides: 1. The influence of oxygen on phase transition temperatures // *J. Solid State Chem*. 1976. **17**. № 2. P. 191–199. <https://ppfedorov.narod.ru/index/phase-diagrams>
26. Fedorov P.P., Zhmurova Z.I., Bondareva O.S., Lovetskaya G.A., Sobolev B.P. Vzaimodeystviye florida litiya s floridami magniya i margantsa (Interaction of lithium fluoride with magnesium and manganese fluorides) // *Zhurnal neorganicheskoi khimii* (*Journal of Inorganic Chemistry*). 1994. **39**. № 6. P. 1010–1013 [In Russian].
27. Ivanov S.P., Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. Distribution coefficients of impurities in cadmium fluoride // *Inorganic Materials*. 2000. **36**. № 9. P. 392–396.
28. Buchinskaya I.I., Fedorov P.P. Lead difluoride and related systems // *Russian Chemical Reviews*. 2004. **73**. № 4. C. 371–400.
29. Greis O., Cader M.S.R. Polymorphism of high purity rare earth trifluorides // *Thermochim. Acta*. 1985. **87**. № 1. P. 145–150.
30. Spedding F.H., Henderson D.C. High-temperature heat contents and related thermodynamic functions of seven trifluorides of the rare earth Y, La, Pr, Nd, Gd, Ho and Lu // *J. Chem. Phys.* 1971. **54**. № 6. P. 2476–2483.
31. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. High-temperature enthalpies and related thermodynamic functions of the trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm and Yb // *J. Chem. Phys.* 1974. **60**. № 4. P. 1578–1588.
32. Tretyakov Yu.D. Printsipy sozdaniya novykh tverdogaznykh materialov (Principles of creating new solid-phase materials) // *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Neorganicheskie materialy* (*Proceedings of the USSR Academy of Sciences. Inorganic Materials*). 1985. № 5. P. 693–701. [in Russian].
33. Kim D.G., van Hoek C., Liebske C., van der Laan S., Hudon P., Jung I.H. Phase diagram study of the  $\text{CaO}$ - $\text{CaF}_2$  system // *ISIJ International*. 2012. **52**. № 11. P. 1945–1950.
34. Bollmann W. Solubility and distribution coefficient of oxygen in  $\text{CaF}_2$  // *Cryst. Res. Technol.* 1982. **17**. № 11. P. K107–K108.
35. Bollmann W. Solubility of  $\text{CaO}$  in  $\text{CaF}_2$  crystals // *Kristall und Technik*. 1977. **B. 12**. № 9. P. 941–944.
36. Bollmann W. Incorporation of  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  ions in  $\text{CaF}_2$  crystals by reaction with the surrounding atmosphere // *Phys. Stat. Solidi (a)*. 1980. **57**. P. 601–607.
37. Svantner M., Mariani E. Influence of oxygen on electrical properties of  $\text{CaF}_2$  crystals // *Kristall und Technik*. 1978. **B. 13**. № 12. P. 1431–1434.
38. Delbove F. Application de la methode cryometrique a haute temperature abetude de la formation de solutions solides dans les fluorures alcalino-terreux, a la limite de dilution infinie // *Silicates Industriels*. 1967. **32**. № 7–8. P. 259–267.
39. Kim D.G. Experimental study and thermodynamic model of the  $\text{CaO}$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{CaF}_2$  system // Thesis. McGill University. Montreal. 2011. 95 p.

УДК: 669.046.582.5

## ВЯЗКОСТЬ ТИТАНИСТОГО ШЛАКА РАЗДЕЛИТЕЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПЛАВКИ МЕТАЛЛИЗОВАННОЙ СМЕСИ ПЕРОВСКитОВОГО И ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТОВ

© 2024 г. А. С. Вусихис<sup>1</sup> \*, С. Н. Тюшняков<sup>1</sup>, Л. Ю. Удоева<sup>1</sup> \*\*,  
С. Н. Агафонов<sup>1</sup>, К. В. Пикулин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

\*e-mail: vas58@mail.ru

\*\*e-mail: lyud@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.05.2024

После исправления 25.05.2024

Принята к публикации 30.05.2024

Для оценки возможности совместной переработки ильменитового ( $\text{FeTiO}_3$ ) и перовскитового ( $\text{CaTiO}_3$ ) концентратов, с использованием дуплекс-процесса, включающего твердофазное восстановление железа (металлизацию) и последующую разделительную электроплавку на чугун и титанистый шлак, рассмотрены свойства шлаковых расплавов. Температура начала кристаллизации (температура ликвидуса) и соответствующая ей вязкость титанистого шлака зависят от его химического состава. Увеличение содержания оксидов титана приводит к повышению значений этих свойств, а наличие оксидов железа и кальция — к уменьшению. При совместной переработке ильменитового (ИК) и перовскитового (ПК) концентратов можно регулировать содержание  $\text{CaO}$  в шлаке изменением их соотношения ПК/ИК, а долю  $\text{FeO}$  определяет степень металлизации железа в процессе предварительного восстановительного обжига смеси концентратов с углеродным восстановителем. Для выбора оптимального соотношения ПК/ИК определены температурные зависимости вязкости модельных оксидных расплавов системы  $\text{TiO}_2\text{—FeO—CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ , близких по составу шлакам, образующимся в результате плавки смесей перовскитового и ильменитового концентратов в интервале соотношений ПК/ИК, равных  $0.6\div 1.4$ , и степени металлизации от 75 до 95%.

Согласно полученным результатам, во всем интервале исследованных составов и температур вязкость шлаковых расплавов не превышает 0.8 Па·с. То есть такие шлаки будут достаточно жидкоподвижными на выпуске из плавильного агрегата, если температура расплавов будет выше температуры ликвидуса — начала их кристаллизации. Увеличение соотношения ПК/ИК по мере уменьшения степени металлизации с 95 до 75% ведет к монотонному снижению температуры ликвидуса и соответствующей ей вязкости с 1490 °С и 0.79 Па·с до 1270 °С и 0.17 Па·с соответственно. Рекомендовано использовать шихту, содержащую равные массовые доли концентратов (ПК/ИК равно 1) при расходах углеродного восстановителя в расчете на металлизацию 85% железа. В этом случае шлаки при относительно низком содержании оксида железа (3.1%) будут жидкоте-

кучими (0.38 Па·с) с температурой начала кристаллизации 1400 °С, что позволит вести разделительную плавку при рабочих температурах 1500–1550 °С.

*Ключевые слова:* перовскит, ильменит, концентрат, плавка, вязкость, температура начала кристаллизации.

**DOI:** 10.31857/S0235010624040075

## ВВЕДЕНИЕ

Ильменитовая руда является одним из основных сырьевых источников титанового производства. На ильменит приходится более 90% мировых запасов титана [1], из которого менее 5% идет на производство металлического титана и его сплавов, а остальное – на получение пигментного диоксида титана [2]. Для переработки ильменита используют как гидро-, так и пирометаллургические процессы.

Прямое выщелачивание используют преимущественно в технологии богатых ильменитовых руд, обеспечивая производство достаточно высококачественного пигмента  $TiO_2$  при низких энергетических затратах. В основе этих методов лежит разложение ильменита минеральными кислотами [3], к примеру серной [4, 5] и соляной [6], либо щелочами [7] с извлечением до 95% титана в виде диоксида с возможностью его переработки на пигмент или титановую губку. Недостатками процессов являются низкая производительность, большой расход кислот и, как следствие, высокие материальные затраты, низкая экологичность процессов, большие потери железа с растворами, которые требуют утилизации либо захоронения, а также высокие требования к чистоте исходного сырья. Для ускорения выщелачивания используют способы Benelite, Ishihara, Murso, Austrac, Vecher, предусматривающие предварительный окислительный или восстановительный обжиг ильменита [8].

Пирометаллургический процесс – распространенная схема извлечения титана из ильменитовых концентратов [9]. По схеме, реализованной в ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА» [10], ильменит в смеси с углем плавят в высокотемпературных электрических печах закрытого типа, используемых обычно при производстве ферросплавов. При высоких температурах железо восстанавливают до металла с образованием чугуна, а  $TiO_2$  переходит в шлак. Получаемый шлак используют для производства титана в виде металла и сплавов, диоксида, карбида и других соединений. Извлечение титана в шлак составляет около 95%. Достоинствами данного способа являются возможность получения титанистого шлака из бедного сырья, а также извлечение железа в товарный продукт (чугун). Основной недостаток способа – большое энергопотребление. Дуплекс-процесс, реализованный в г. Сорель-Трейси (Канада), предусматривает предварительное твердофазное восстановление железа во вращающейся печи без восстановления титана и разделение металлической и шлаковой фазы в электропечи [11]. Металлизированный концентрат загружается в электропечь в горячем виде, что позволяет снизить энергозатраты. Для повышения эффективности карботермического процесса предложено предварительное окисление ильменитовых концентратов [12–14], а также использование активированного восстановителя – углерода [15].

Физико-химические свойства высокотитанистых шлаков ( $TiO_2$  более 40%) оказывают существенное влияние на режим электроплавки ильменитовых

концентратов [16–18]. Полнота разделения образующихся при плавке чугуна и шлака определяется вязкостью, а температура процесса – началом кристаллизации последнего.

Известно [19–21], что в таких шлаках титан находится в четырехвалентном состоянии и существует преимущественно в форме аниона  $(\text{TiO}_6)^{8-}$ , который, являясь единицей вязкого течения, обуславливает их низкую вязкость (менее 0.5–0.7 Па·с). Эти шлаки тугоплавки и при охлаждении расплава имеют короткий температурный интервал затвердевания. Увеличение содержания  $\text{TiO}_2$  повышает температуру начала кристаллизации шлака. Наличие оксидов титана с низкой валентностью ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ti}_4\text{O}_5$  и др.) влияет аналогично и в большей степени. Присутствие оксидов железа и кальция, наоборот, снижает как температуру ликвидуса, так и вязкость шлаков. Следовательно, при проведении плавки без флюсов для реализации процесса карботермического восстановления ильменита необходима температура выше 1600 °С, а добавлением оксида кальция рабочую температуру можно снизить до 1450–1550 °С.

Регулировать содержание оксидов титана и железа в титанистых шлаках можно изменением температуры процесса и расходом восстановителя – углерода. Источником оксида кальция может быть перовскитовый концентрат, основой которого является минерал перовскит ( $\text{CaTiO}_3$ ) [22].

Цель настоящей работы заключалась в оценке влияния соотношения ПК/ИК в исходном шихтовом материале и степени металлизации продуктов восстановления на вязкость и температуру начала кристаллизации титанистого шлака, образующегося в результате дуплекс-процесса – твердофазного восстановления и разделительной электроплавки.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Вязкость модельных оксидных расплавов системы  $\text{TiO}_2\text{--FeO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$ , близких по составу шлакам, образующимся при плавке смеси перовскитового и ильменитового концентратов в интервале соотношений 0.6÷1.4 и твердофазной металлизации железа от 75 до 95%, измеряли с помощью вибрационного вискозиметра, работающего в режиме резонансных колебаний [23, 24] по методике, описанной в работах [25, 26], с фиксацией температуры расплава вольфрам-рениевой термопарой при охлаждении со скоростью 5÷7 град/мин и последующей компьютерной обработкой полученных данных.

Модельные шлаки для исследования готовили из чистых оксидов, смеси брикетировали в таблетки, которые помещали в молибденовый тигель, нагревали в электропечи сопротивления до 1660 °С и измеряли вязкость.

Для получения искомым закономерностей измерения проводили по ортогональному плану двухфакторного эксперимента на трех уровнях  $2^3$  [27]. В качестве первого фактора для расчета химического состава модельных шлаков принято массовое соотношение концентратов (ПК/ИК) в исходной смеси, второй фактор – степень восстановления из нее железа, то есть степень металлизации ( $\varphi_{\text{мет}}$ ). План проведения эксперимента приведен в табл. 1.

Соотношение компонентов в модельных шлаках рассчитывали следующим образом. Используя приведенные к 100% по содержанию FeO,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,

CaO составы реальных проб ильменитового и перовскитового концентратов (табл.2), исследованных в работе [28], находили химический состав смесей концентратов при заданном соотношении ПК/ИК в интервале изменений 0.6÷1.4. Далее, в зависимости от степени восстановления железа  $\varphi_{мет}$ , изменяющегося от 75 до 95%, рассчитывали долю каждого компонента в шлаках, образующихся в процессе карботермического восстановления смесей концентратов (табл. 3).

**Таблица 1.** План проведения эксперимента

Фактор	Номер опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
ПК/ИК, ед.	0.6	1.0	1.4	0.6	1.0	1.4	0.6	1.0	1.4
$\varphi_{мет}$ , %	95	95	95	85	85	85	75	75	75

**Таблица 2.** Химический состав ильменитового и перовскитового концентратов

Материал	Содержание основных компонентов, мас. %								
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ.</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Ильменитовый концентрат	69.11	18.90	2.89	0.18	0.36	0.88	—	1.92	—
Перовскитовый концентрат	34.66	7.23	1.34	23.49	2.77	—	0.60	11.23	1.16

**Таблица 3.** Приведенные составы ИК, ПК и расчетные составы модельных шлаков

Объект	Содержание, мас. %				
	FeO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
ПК	24.63	69.97	1.92	2.93	0.18
ИК	21.87	36.97	11.73	1.43	25.05
Шлак №1	1.16	70.51	7.61	5.89	13.03
Шлак №2	1.04	65.21	9.19	5.40	16.95
Шлак №3	0.97	61.79	10.21	5.08	19.48
Шлак №4	3.41	68.91	7.44	5.75	12.73
Шлак №5	3.07	63.87	9.00	5.29	16.60
Шлак №6	2.85	60.61	10.01	4.99	19.11
Шлак №7	5.55	67.38	7.27	5.63	12.45
Шлак №8	5.01	62.59	8.82	5.18	16.27
Шлак №9	4.66	59.48	9.83	4.89	18.75

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

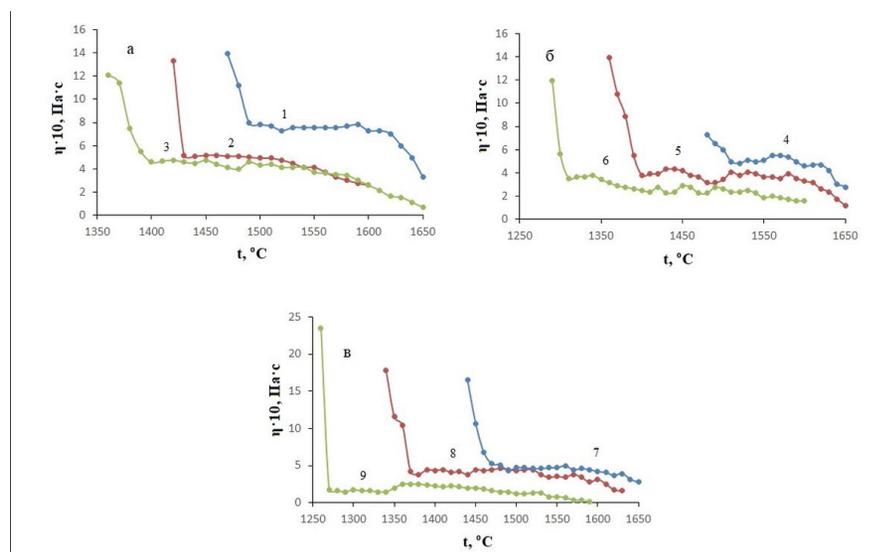
Проведенные исследования свойств расплавов модельных шлаков в заданных интервалах соотношения ПК/ИК ( $0.6 \div 1.4$ ) и степени металлизации концентратов (75–95%) показали, что на графических зависимостях вязкости от температуры (рис. 1) выделяются два характерных участка: в высокотемпературной области снижение температуры сопровождается довольно интенсивным увеличением вязкости, а при дальнейшем охлаждении расплава, вплоть до температуры начала кристаллизации, ее влияние становится не столь значительным.

Обработка результатов экспериментов (табл. 4) с помощью программы STATISTICA позволила определить аналитический вид закономерности изменения температуры ликвидуса модельных титанистых шлаков  $t_l$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) и соответствующей ей вязкости шлака  $\eta_l$  (Па·с) в зависимости от соотношения ПК/ИК и степени металлизации смеси концентратов, а также рассчитать уравнения регрессии, которые описывают поведение функций отклика – вязкости и температуры ликвидуса, в зависимости от основных факторов.

На рис. 2 представлен вид функций отклика – вязкости шлака (рис. 2а) и температуры ликвидуса (рис. 2б), которой она соответствует, в зависимости от соотношения ПК/ИК и степени металлизации смеси концентратов  $\Phi_{\text{мет}}$

На рис. 3 представлены изолинии вязкости шлака (рис. 3а) и температуры ликвидуса, которой она соответствует (рис. 3б), в зависимости от соотношения ПК/ИК и степени металлизации смеси концентратов.

Анализ полученных двухфакторных закономерностей (рис. 2 и 3) показал, что максимальная температура ликвидуса ( $1490^{\circ}\text{C}$ ) и соответствующая ей вязкость



**Рис. 1.** Температурные зависимости изменения вязкости шлаков различного состава в соответствии с планом эксперимента (табл. 1): а – опыты 1–3; б – опыты 4–6; в – опыты 7–9.

Таблица 4. Результаты эксперимента

Свойство шлака	Номер опыта								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$t_{л}, ^\circ\text{C}$	1490	1430	1400	1510	1400	1310	1480	1370	1270
$\eta_{л}, \text{Па}\cdot\text{с}$	0.79	0.52	0.46	0.50	0.38	0.35	0.52	0.42	0.17

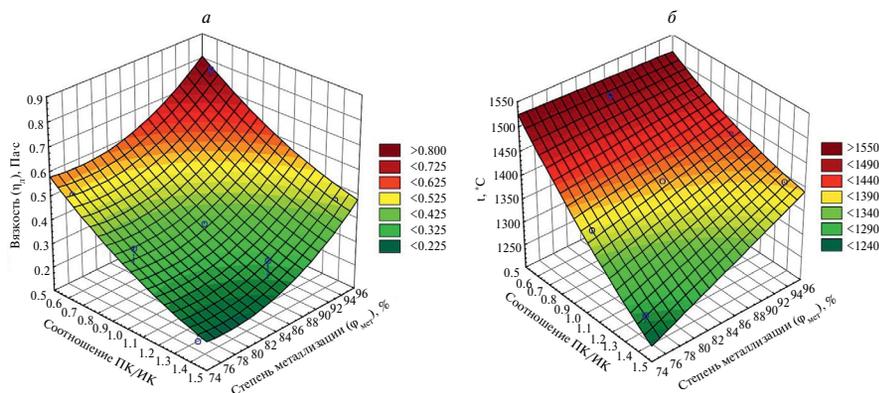


Рис. 2. Вид функций отклика – вязкости шлака *a* и температуры ликвидуса, которой она соответствует *б*, в зависимости от соотношения ПК/ИК и степени металлизации смеси концентратов.

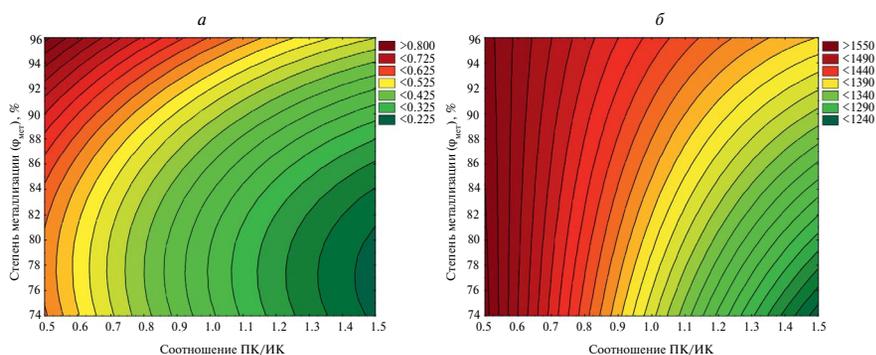


Рис. 3. Изолинии вязкости шлака *a* и температуры ликвидуса, которой она соответствует *б*, в зависимости от соотношения ПК/ИК и степени металлизации смеси концентратов.

(0.79 Па·с) шлака могут быть получены в результате разделительной плавки восстановленной до 95% смеси концентратов с соотношением ПК/ИК, равным 0.6. В состав этого шлака переходит максимальное количество оксида титана (70.5%) и минимальное – оксидов железа (1.2%) и кальция (13.0%). С увеличением соотношения ПК/ИК до 1.4 ед. и снижением степени металлизации смеси

концентратов до 75% температура ликвидуса и соответствующая ей вязкость стремятся к минимуму ( $t_{л} = 1270$  °С,  $\eta_{л} = 0.17$  Па·с), а полученный при разделительной плавке шлак становится беднее по титану при повышении содержания оксидов железа (4.7%) и кальция (18.0%).

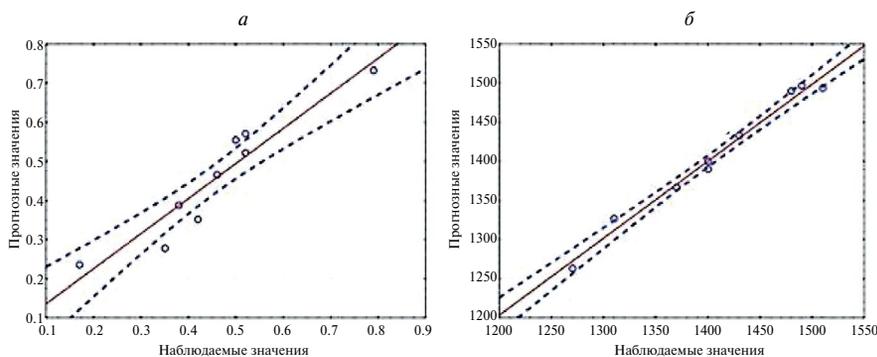
Уравнения регрессии, которые описывают поведение функций отклика, имеют следующий вид:

$$\eta_{л} \text{ (Па·с)} = 5.3437 - 0.8003x - 0.1141y + 0.1741x^2 + 0.0012xy + 0.0007y^2 \quad (1)$$

$$t_{л} \text{ (°С)} = 2025 - 970.8333x - 4.1667y + 62.5x^2 + 7.5xy - 3.4983 \cdot 10^{-13}y^2; \quad (2)$$

где  $x$  — соотношение ПК/ИК, ед., а  $y$  — степень металлизации, мас. %.

Для проверки адекватности расчетной модели, описанной уравнением регрессии, выполнено сопоставление экспериментальных и расчетных значений вязкости и температуры ликвидуса. Сравнение методом корреляционного анализа результатов прямых измерений и прогнозных расчетов, представленных на рис. 4, показало, что практически все экспериментальные данные располагаются в доверительном интервале, ограниченном эллипсом надежности критерия.



**Рис. 4.** Диаграмма корреляции экспериментальных (точки) и расчетных (линии) значений свойств исследованных шлаков: *a* — вязкости  $\eta_{л}$ , Па·с; *б* — температуры ликвидуса  $t_{л}$ , °С.

Проведенные исследования по оценке возможности использования перовскитового концентрата как источника оксида кальция для получения высокотитанистого шлака, пригодного для производства пигментного диоксида титана [18], дали положительный результат. Все рассмотренные составы шлаков в расплавленном состоянии обладают относительно низкой вязкостью (менее 0.8 Па·с). На выпуске разделительной плавки такие шлаки будут в достаточной степени жидкотекучими, но из-за короткого интервала затвердевания их состав следует подбирать таким образом, чтобы температура расплава была достаточной для того, чтобы не происходило кристаллизации шлака. При этом температура шлака должна быть ниже температуры металлического расплава.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при совместной переработке ильменитовых и перовскитовых концентратов на высокотитанистые шлаки можно ориентироваться на следующие рекомендации. На первой стадии смесь концентратов совместно с твердым углеродсодержащим реагентом следует обжигать при температуре и расходом восстановителя, обеспечивающим максимальное извлечение железа в металл при минимальном восстановлении титана до низших оксидов. Температура плавления металла (чугуна) будет зависеть от содержания в нем углерода, то есть от количества восстановителя в исходной шихте. Соотношением ПК/ИК в смеси концентратов можно регулировать состав шлака и получать требуемую температуру начала его кристаллизации.

Шлаки, полученные в результате плавки смеси концентратов с соотношением ПК/ИК, равным 1, предварительно металлизированной на 85%, при относительно небольшом содержании оксида железа (3.1%) будут жидкотекучими (0.38 Па·с), с температурой начала кристаллизации 1400 °С, что позволит проводить вторую стадию дуплекс-процесса – разделительную плавку, при температуре 1500–1550 °С.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена по государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ госрегистрации темы 122020100404-2).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Perks C., Mudd G. A detailed assessment of global Zr and Ti production // *Miner Econ.* 2021. **34**. P. 345–370.
2. Zhang W., Zhu Z., Cheng C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes // *Hydrometallurgy*. 2011. **108**. P. 177–188.
3. Парфенов О.Г., Пашков Г.А. Проблемы современной металлургии титана. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2008.
4. Welham N.J., Llewellyn D.J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite // *Minerals Engineering*. 1998. **11**. №9. P. 827–841
5. Jia L., Liang B., Lü L., Yuan S., Zheng L., Wang X., Li C. Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite // *Hydrometallurgy*. 2014. **150**. P. 92–98.
6. Ogasawara T., Veloso de Araujo R.V. Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave // *Hydrometallurgy*. 2000. **56**. P. 203–216.
7. Nayl A.A., Awwad N.S., Aly H.F. Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH: Part 2. Leaching by H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> // *Journal of hazardous materials*. 2009. **168**. № 2–3. P. 793–799.
8. Phung T.T., Nguyen N.P. (2021). Becher Method Application for Ilmenite Concentrates of Vietnam. In: Bui, XN., Lee, C., Drebenstedt, C. (eds) / *Proceedings of the International Conference on Innovations for Sustainable and Responsible Mining. Lecture Notes in Civil Engineering*. **109**. Springer, Cham.
9. Леонтьев Л.И., Ваголин Н.А., Шаврин С.Л., Шумаков Н.С. Пирометаллургическая переработка комплексных руд. М.: Металлургия, 1997.
10. Занавескин К.Л., Черезова Л.А., Бурмакина О.В. Повышение эффективности комплексной переработки ильменитовых концентратов / *Проблемы геологии и*

- освоения недр. Труды XXI Межд. симпозиума им. академика М.А. Усова. Томск: НИТПУ. 2017. С. 388–389.
11. Стариков А.И., Ведешкин М.В., Монетов Г.В. Мировой и отечественный опыт переработки титаносодержащего железорудного сырья. Проблемы комплексной переработки титаномагнетитов Южного Урала. Магнитогорск: Дом печати. 2001. С. 35–47.
  12. Lv W., Lv X., Xiang J., Wang J., Lv X., Bai C., Song B. Effect of pre-oxidation on the carbothermic reduction of ilmenite concentrate powder // *International Journal of Mineral Processing*. 2017. **169**. P. 176–184.
  13. Mehdilo A., Irannajad M. Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. **33**. P. 59–72.
  14. Gou H.-P., Zhang G.-H., Chou K.-C. Influence of pre-oxidation on carbothermic reduction process of ilmenite concentrate // *ISIJ International*. 2015. **55**. № 5. P. 928–933.
  15. Gou H.-P., Zhang G.-H., Hu X.-J., Chou K.-C. Kinetic study on carbothermic reduction of ilmenite with activated carbon // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. **27**. № 8. P. 1856–1861.
  16. Резниченко В.А. Электротермия титановых руд. М.: Наука. 1969.
  17. Васютинский Н.А. Титановые шлаки. М.: Металлургия. 1972.
  18. Резниченко В.А., Устинов В.С., Карязин И.А. и др. Электрометаллургия и химия титана. М.: Наука. 1982.
  19. Slag atlas. 2nd Edition. Düsseldorf: Verlag Stahlissen GmbH. 1995.
  20. Асанов А.В., Анонкин И.В., Мальков Н.В. и др. Влияние химического состава и температуры на вязкость высокотитанистых шлаков // *Вестник ЮрГУ*. 2008. № 9. С. 7–9.
  21. Zhang S., Wang Z., Zhanga J., Guo P., Jiang D., Si R. Effect of  $TiO_2$  and  $FeO$  on viscosity and structure of HIs melt titanium-containing slag Shushi // *Ceramics International*. 2024. **50**. № 1. Part A. P. 791–798.
  22. Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Петров В.Б., Майоров В.Г. Перовскитовый концентрат — перспективное нетрадиционное сырье для производства титановой и редкометаллической продукции // *Комплексное использование минерального сырья (КИМС)*. 2015. № 2. С. 26–34.
  23. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Бочегов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // *Заводская лаборатория*. 1985. **51**. № 9. С. 56–57.
  24. Арсентьев П.П., Яковлев В.В., Крашенинников М.Г. Физико-химические методы исследования металлургических процессов. М.: Металлургия. 1988.
  25. Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Istomin S.A., Belyaev V., Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper–zinc concentrates // *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2015. **124**. № 2. P. 88–95.
  26. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure sensitive properties of system  $B_2O_3$ – $CaO$  melts // *Defect and Diffusion Forum*. 2020. **400**. P. 186–192.
  27. Куприенко Н.В., Пономарева О.А., Тихонов Д.В. Статистика. Методы анализа распределений. Выборочное наблюдение.: Учеб. пособие. 3-е изд. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та. 2009.

28. Федоров С.А., Удоева Л.Ю., Пикулин К.В., Вусихис А.С., Черепанова Л.А. Совместная переработка перовскитового и ильменитового концентратов. Сообщение 1. Химико-минералогическая (вещественная) характеристика перовскитового и ильменитового концентратов // Известия вузов. Черная металлургия. 2024. 67. № 1. С. 27–36.

## VISCOSITY OF TITANIUM SLAG IN SEPARATING ELECTRIC MELTING OF A METALLIZED MIXTURE OF PEROVSKITE AND ILMENITE CONCENTRATES

A. S. Vusikhis<sup>1</sup> \*, S. N. Tyushnyakov<sup>1</sup>, L. Y. Udоеva<sup>1</sup> \*\*, S. N. Agafonov<sup>1</sup>,  
K. V. Pikulin<sup>1</sup>

*<sup>1</sup>Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, Russia*

*\*e-mail: vas58@mail.ru*

*\*\*e-mail: lyuud@yandex.ru*

To assess the possibility of joint processing of ilmenite ( $\text{FeTiO}_3$ ) and perovskite ( $\text{CaTiO}_3$ ) concentrates using a duplex process involving solid-phase reduction of iron (metallization) and subsequent separating melting into pig iron and titanium slag, the properties of slag melts were studied. The crystallization beginning point (liquidus temperature) and the corresponding viscosity of titanium slag depend on its chemical composition. The increase in titanium oxides content results in increase of these properties, while the presence of iron and calcium oxides leads to their decrease. During the joint processing of ilmenite (IC) and perovskite (PC) concentrates, the CaO content in the slag can be adjusted by changing their PC/IC ratio, and the FeO fraction is determined by the degree of iron metallization during the preliminary reduction roasting of a concentrate mixture with a carbon reducing agent. To select the optimal PC/IC ratio the temperature dependences of the viscosity of model oxide melts of the  $\text{TiO}_2\text{--FeO--CaO--Al}_2\text{O}_3\text{--MgO}$  system, similar in composition to the slags formed as a result of melting mixtures of perovskite and ilmenite concentrates within the range of PC/IC ratios equaling to  $0.6\div 1.4$ , and the metallization degree from 75 to 95% were determined.

According to the results obtained, within the entire range of studied compositions and temperatures, the viscosity of slag melts does not exceed 0.8 Pa·s. That is to say, such slags will be sufficiently fluid at the tapping point if the melt temperature is higher than liquidus temperature — the crystallization beginning point. Increasing the PC/IC ratios when decreasing the metallization from 95 to 75%, results in a monotonous decrease in liquidus temperature and its corresponding viscosity from 1490 °C and 0.79 Pa·s up to 1270 °C and 0.17 Pa·s, respectively. It is recommended to use a charge containing equal mass fractions of concentrates (PC/IC equal to 1) at the consumption of carbon reducing agent based on metallization of 85% iron. In this case, slags with a relatively low iron oxide content (3.1%) will be fluid (0.38 Pa·s), and have liquidus temperature of 1400 °C which will allow carrying out top and bottom melt at operating temperatures of 1500–1550 °C.

*Keywords:* perovskite, ilmenite, concentrate, melt, viscosity, liquidus temperature.

## REFERENCES

1. Perks C., Mudd G. A detailed assessment of global Zr and Ti production // *Miner Econ.* 2021. **34**. P. 345–370.
2. Zhang W., Zhu Z., Cheng C. Y. A literature review of titanium metallurgical processes // *Hydrometallurgy*. 2011. **108**. P. 177–188.
3. Parfenov O.G., Pashkov G.A. Problemy sovremennoj metallurgii titana [Problems of modern titanium metallurgy]. Novosibirsk: Siberian Branch of the RAS Publ. 2008. [In Russian].
4. Welham N. J., Llewellyn D. J. Mechanical enhancement of the dissolution of ilmenite // *Minerals Engineering*. 1998. **11**. №9. P. 827–841
5. Jia L., Liang B., Lü L., Yuan S., Zheng L., Wang X., Li C. Beneficiation of titania by sulfuric acid pressure leaching of Panzhihua ilmenite // *Hydrometallurgy*. 2014. **150**. P. 92–98.
6. Ogasawara T., Veloso de Araujo R.V. Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave // *Hydrometallurgy*. 2000. **56**. P. 203–216.
7. Nayl A. A., Awwad N. S., Aly H. F. Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH: Part 2. Leaching by  $H_2SO_4$  and  $C_2H_2O_4$  // *Journal of hazardous materials*. 2009. **168**. № 2–3. P. 793–799.
8. Phung T.T., Nguyen N.P. (2021). Becher Method Application for Ilmenite Concentrates of Vietnam. In: Bui, XN., Lee, C., Drebenstedt, C. (eds) / *Proceedings of the International Conference on Innovations for Sustainable and Responsible Mining. Lecture Notes in Civil Engineering*. **109**. Springer, Cham.
9. Leont'ev L.I., Vatin N.A., Shavrin S.L., Shumakov N.S. Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnyh rud [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgy Publ. 1997. [In Russian]
10. Zanaevskiy K.L., Cherezova L.A., Burmakina O.V. Povysheniye effektivnosti kompleksnoy pererabotki il'menitovykh kontsentratov [Increasing the efficiency of complex processing of ilmenite concentrates] / *Problems of geology and subsoil development. Proceedings of the XXI Int. Symposium named after Academician M.A. Usov. Tomsk: National Research Tomsk Polytech. Univ. Publ.* 2017. P. 388–389. [In Russian].
11. Starikov A. I., Vedeshkin M. V., Monetov G. V. Mirovoy i otechestvennyy opyt pererabotki titanosoderzhashchego zhelezorudnogo syr'ya. Problemy kompleksnoy pererabotki titanomagnetitov Yuzhnogo Urala [World and domestic experience in processing titanium-containing iron ore raw materials] / *Problems of complex processing of titanomagnetites of the Southern Urals. Magnitogorsk: Dom pečati Publ.* 2001. P. 35–47. [In Russian].
12. Lv W., Lv X., Xiang J., Wang J., Lv X., Bai C., Song B. Effect of pre-oxidation on the carbothermic reduction of ilmenite concentrate powder // *International Journal of Mineral Processing*. 2017. **169**. P. 176–184.
13. Mehdilo A., Irannajad M. Comparison of microwave irradiation and oxidation roasting as pretreatment methods for modification of ilmenite physicochemical properties // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016. **33**. P. 59–72.
14. Gou H.P., Zhang G.H., Chou K.C. Influence of pre-oxidation on carbothermic reduction process of ilmenite concentrate // *ISIJ International*. 2015. **55**. № 5. P. 928–933.
15. Gou H.-P., Zhang G.-H., Hu X.-J., Chou K.-Ch. Kinetic study on carbothermic reduction of ilmenite with activated carbon // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2017. **27**. № 8. P. 1856–1861.
16. Reznichenko V.A. Elektrotermiya titanovyh rud [Electrothermy of titanium ores.]. Moscow: Nauka Publ. 1969. [In Russian].
17. Vasyutinskij N.A. Titanovye shlaki [Titanium slags]. Moscow: Metallurgiya Publ. 1972. [In Russian].
18. Reznichenko V.A., Ustinov V.S., Karyazin I.A. and etc. Elektrometallurgiya i himiya titana [Electrometallurgy and chemistry of titanium]. Moscow: Nauka Publ. 1982. [In Russian].

19. Slag atlas. 2nd Edition. Düsseldorf: Verlag Stahlisen GmbH. 1995.
20. Asanov A.V., Anonkin I.V., Mal'kov N.V. and etc. Vliyaniye khimicheskogo sostava i temperatury na vyzkost' vysokotitanistykh shlakov [The influence of chemical composition and temperature on the viscosity of high-titanium slags] // Bulletin of South Ural State University. 2008. № 9. P. 7–9. [In Russian].
21. Zhang S., Wang Z., Zhanga J., Guo P., Jiang D., Si R. Effect of  $\text{TiO}_2$  and FeO on viscosity and structure of HIs melt titanium-containing slag Shushi // Ceramics International. 2024. № 1. Part A. P. 791–798.
22. Nikolaev A. I., Gerasimova L.G., Petrov V.B., Majorov V.G. Perovskitovyy kontsentratsiya — perspektivnoye netraditsionnoye syr'ye dlya proizvodstva titanovoy i redkometal'noy produktsii [Perovskite concentrate is a promising non-traditional raw material for the production of titanium and rare metal products] // Kompleksnoe ispol'zovanie mineral'nogo syr'ya (KIMS) [Complex Use of Mineral Resources (CUMR)]. 2015. № 2. P. 26–34. [In Russian].
23. Shtengel'mejer S.V., Prusov V.A., Bohegov V.A. Uovershenstvovaniye metodiki izmeneniya vyzkosti vibratsionnym viskozimetrom [Improvement of viscosity measurement method with a vibration viscometer] // Zavodskaya laboratoriya [Industrial Laboratory]. 1985. № 9. P. 56–57. [In Russian].
24. Arsent'ev P.P., Yakovlev V.V., Krashennnikov M.G. Fiziko-himicheskie metody issledovaniya metallurgicheskikh processov [Physico-chemical methods for studying of metallurgical processes]. Moscow: Metallurgiya Publ. 1988. [In Russian].
25. Selivanov E.N., Gulyaeva R.I., Istomin S.A., Belyaev V., Tyushnyakov S., Bykov A. Viscosity and thermal properties of slag in the process of autogenous smelting of copper–zinc concentrates // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2015. № 2. P. 88–95.
26. Vusikhis A.S., Selivanov E.N., Dmitriev A.N., Chentsov V.P., Ryabov V.V. Structure sensitive properties of system  $\text{B}_2\text{O}_3$ –CaO melts // Defect and Diffusion Forum. 2020. № 400. P. 186–192.
27. Kuprienko N.V., Ponomareva O.A., Tikhonov D.V. Statistika. Metody analiza raspredeleniy. Vyborochnoye nablyudeniye. [Statistics. Methods for analyzing distributions. Selective observation]. 3rd ed.: textbook. St.Petersburg: Polytechnic. Univ. Publ. 2009. [In Russian].
28. Fedorov S.A., Udоеva L.Yu., Pikulin K.V., Vusikhis A.S., Cherepanova L.A. Sovmestnaya pererabotka perovskitovogo i il'menitovogo kontsentratsiy. Soobshcheniye 1. Khimiko-mineralogicheskaya (veshchestvennaya) kharakteristika perovskitovogo i il'menitovogo kontsentratsiy [Joint processing of perovskite and ilmenite concentrates. Message 1. Chemical-mineralogical (material) characteristics of perovskite and ilmenite concentrates] // Izvestiya vuzov. Chernaya metallurgiya [Izvestiya. Ferrous metallurgy]. 2024. № 1. C. 27–36. [In Russian].

УДК: 544.2

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСТВОРЕНИЯ ТРИФТОРИДА ЦЕРИЯ В СМЕСИ LiF–NaF–KF

© 2024 г. Д. О. Закирьянов\*

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*\* e-mail: dmitryz.ihte@gmail.com*

Поступила в редакцию 21.06.2023

После доработки 07.07.2024

Принята к публикации 12.07.2024

Изучение фазовых диаграмм многокомпонентных расплавленных смесей традиционно осуществляется либо экспериментальными измерениями, либо термодинамическими расчетами на основе известных экспериментальных данных. Значительно меньшую долю в методологии занимает атомистическое моделирование, а возможности такого подхода слабо изучены. В настоящей работе было проведено моделирование растворения трифторида церия в тройной эвтектике фторидов лития, натрия и калия методом молекулярной динамики. Проведено масштабное по времени и размеру ансамбля моделирование сосуществующих кристаллической фазы и расплава при нескольких температурах. Исследовано влияние размера ансамбля. Изучена скорость растворения в зависимости от температуры. Асимптота зависимости хорошо согласуется с экспериментальной температурой ликвидуса для данного состава. Дано заключение о возможности использования молекулярной динамики для определения полной растворимости компонента расплава.

*Ключевые слова:* фазовые диаграммы, FLiNaK, растворимость, трифторид церия, молекулярная динамика.

**DOI:** 10.31857/S0235010624040084

### ВВЕДЕНИЕ

Для большинства практических применений смесей расплавленных солей важно, чтобы они представлены собой гомогенную среду, не содержащую нерастворенных кристаллических фрагментов, осадка. Определение необходимых условий полного взаимного растворения компонентов может быть осуществлено различными способами.

Экспериментальные методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия являются, пожалуй, наиболее надежным способом изучения температур плавления и фазовых диаграмм в целом. Однако экспериментальные работы часто осложняются рядом факторов, среди которых — недостаточная чистота исходных образцов, а также радиационное излучение (в случаях, когда в расплаве присутствует радиоактивные изотопы) [1]. Вспомогательным методом являются термодинамические расчеты фазовых диаграмм [2–4], которые

требуют точной информации об отдельных компонентах смеси, и поэтому на их применение накладываются некоторые ограничения [5]. Еще одним расчетным методом, уже привлекающим атомистическое моделирование, является расчет свободной энергии через термодинамическое интегрирование [6, 7]. Здесь нужно отметить, что молекулярная динамика, широко используемая для изучения физико-химических свойств расплавленных солей [8], относительно редко применяется для расчетов фазовых диаграмм. Можно предположить, что требуемые объемы вычислений и/или необходимость разрабатывать точные потенциалы взаимодействия делают атомистическое моделирование зачастую нецелесообразным по сравнению с проведением экспериментальных работ и термодинамическими расчетами. Например, в работе [9] потребовалось осуществить несколько десятков моделирований длиной 10 000 000 шагов каждое для изучения фазовой диаграммы двойной смеси LiCl–KCl с простой эвтектической диаграммой. Хорошее согласие рассчитанного эвтектического состава с экспериментальным свидетельствует, что прямое моделирование сосуществующих компонент с достижением равновесного состояния ансамбля имеет перспективы для развития.

Мотивацией настоящей работы является дальнейшее изучение методических возможностей классической молекулярной динамики для расчетов условий растворимости компонентов многокомпонентных расплавленных смесей. В качестве объекта исследования выбрана система  $(\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF})_{\text{эвт.}}-\text{CeF}_3$ . Эвтектическая смесь LiF–NaF–KF (FLiNaK) с содержанием компонентов 0.465–0.115–0.42 рассматривается для применения в жидкосолевых реакторах [10], а трифторид церия, по некоторым данным, может служить имитатором  $\text{PuF}_3$  [11]. Кроме того, для данной системы измерена фазовая диаграмма [12]. При концентрации трифторида церия в 8 мол.% система имеет температуру ликвидуса около 750 K [12]; по другим данным [13], эта температура может быть значительно выше. Наконец, выбор именно трифторида церия обусловлен наличием для него апробированных парных потенциалов [14].

Методом классической молекулярной динамики будет исследована эволюция системы FLiNaK (ж.) –  $\text{CeF}_3$  (тв.) при нескольких температурах для определения условий растворения трифторида церия в данной эвтектике.

## МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

Для описания межйонных взаимодействий был использован потенциал типа Борна – Майера, состоящий из кулоновского вклада и короткодействующего экспоненциального отталкивания:

$$A(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A \cdot \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right). \quad (1)$$

Здесь  $r_{ij}$  – расстояние между ионами  $i$  и  $j$ ;  $q$  – заряд иона (+1 для Li, Na, K; +3 для Ce; –1 для F);  $A, \rho$  – подгоночные параметры. Параметры потенциала были ранее [14, 15] получены на основе экспериментальных и первопринципных данных.

В контексте расчета фазовых переходов важно, что такая модель позволяет хорошо описывать температуры плавления индивидуальных фторидов лития, натрия и калия: средняя ошибка составляет около 25 К, или 2% [15]. Заметим, что используемая модель жесткого иона не учитывает эффектов поляризации, что может оказать влияние на точность расчета энергии для пар с участием трехзарядного церия. Однако тщательная подгонка [14] с многофакторной верификацией по 1) плотности и сжимаемости кристалла  $\text{CeF}_3$ , 2) плотности двойных расплавов  $\text{CeF}_3 - \text{MF}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) и 3) квантово-химическим данным позволяет минимизировать эффект от ограничений модели.

Для дополнительного определения точности модели была проведена оценка температуры плавления  $\text{CeF}_3$ . Была проведена серия моделирований сосуществующих кристаллического и расплавленного трифторида в условиях постоянства давления и температуры при нескольких температурах от 1700 К и ниже с шагом 50 К. Было обнаружено, что при температурах 1600 К и выше система переходит в полностью жидкое состояние, в то время как при  $T = 1550$  К ансамбль представляет собой устойчивое сосуществование жидкости и кристалла. Таким образом, температура плавления оценивается как  $1550 \leq T_{\text{ж}} < 1600$  К. Референсные значения составляют, в зависимости от источника, 1703 К [16],  $1688 \pm 17$  К [17]. Таким образом, различие составляет 5...9% и сопоставимо с ошибками модели в температурах плавления для фторидов лития, натрия и калия.

Объектом моделирования выступает система  $\text{FLiNaK}-\text{CeF}_3$ , при этом концентрация  $\text{CeF}_3$  составляет 8 мол.%, что обусловлено практическим аспектом применения, где трифториды актинидов и лантанидов являются малыми добавками к  $\text{FLiNaK}$ . В количественном выражении молекулярно-динамический ансамбль содержит 750 формульных единиц (ф.е.)  $\text{CeF}_3$ , 4053 ф.е.  $\text{LiF}$ , 1006 ф.е.  $\text{NaF}$  и 3670 ф.е.  $\text{KF}$ . Таким образом, размер ансамбля составляет 20458 ионов. Поскольку устойчивость кристалла  $\text{CeF}_3$  к температурным флуктуациям заранее не известна, размер фазы трифторида был выбран заведомо большим, что,

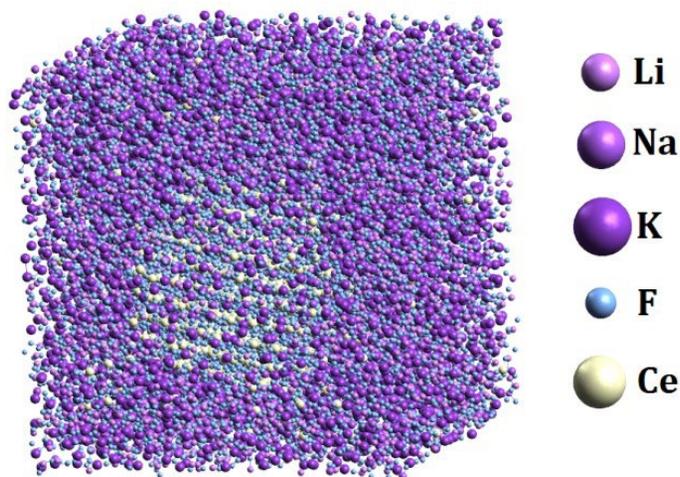


Рис. 1. стартовая конфигурация системы. Видны кристаллические слои  $\text{CeF}_3$ .

ввиду заданного соотношения компонентов, и определило общие значительные размеры ансамбля. Стартовая конфигурация ансамбля представляет собой кристалл  $\text{CeF}_3$ , погруженный в расплав FLiNaK (рис. 1).

Дополнительно, для установления влияния фактора размера ансамбля, было проведено моделирование ансамбля из 4564 атомов, включая 169 формульных единиц (676 ионов)  $\text{CeF}_3$ . Цикл расчетов для этого ансамбля был аналогичен расчетам для основной системы в 20458 ионов.

Система моделировалась при постоянных температуре и давлении (ансамбль NPT). Было проведено несколько расчетов с различными температурами от 1200 до 800 К, в процессе которых наблюдалось постепенное плавление кристалла  $\text{CeF}_3$  с растворением церия в объеме расплава. Моделирование осуществлялось в программе LAMMPS [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что при более высоких температурах кристалл  $\text{CeF}_3$  должен плавиться быстрее. Для удобства изложения результаты будут представлены в порядке убывания температуры моделирования. Зависимость плотности ансамбля от времени моделирования, полученная при наивысшей температуре 1200 К, представлена на рис. 2 оранжевыми маркерами.

Видно, что плотность постепенно уменьшалась и вышла на постоянное значение спустя примерно 5 нс после начала моделирования. В этот момент времени кристалл  $\text{CeF}_3$  полностью растворился в расплаве. Здесь можно заметить две важных особенности. Во-первых, плавление идет равномерно: плотность ансамбля линейно зависит от массы остающегося нерастворенным кристалла. Следовательно, линейная убыль плотности при плавлении (интервал 0...5 нс) свидетельствует о постоянной скорости разрушения кристалла. Во-вторых, процесс плавления занимает значительное время даже для температуры 1200 К, которая на ~450 К превышает температуру ликвидуса данной смеси. Еще более значительное время – 11 нс, или 11 000 000 шагов молекулярной динамики, – требуется, чтобы

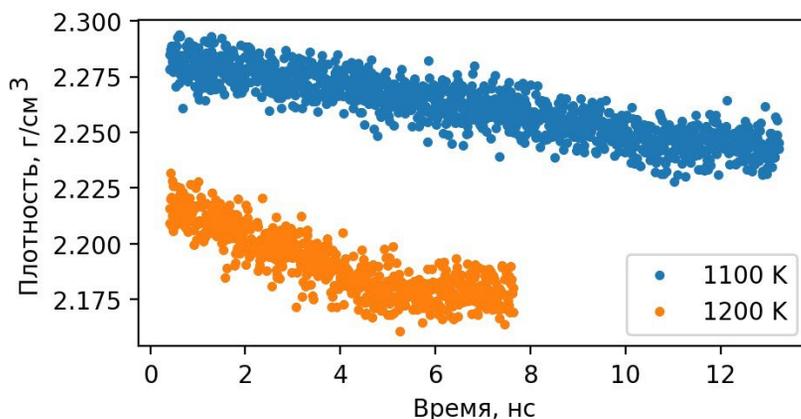


Рис. 2. Зависимость плотности ансамбля от времени при  $T = 1100$  и  $1200$  К.

**Таблица 1.** Скорость растворения  $\text{CeF}_3$  в  $\text{FLiNaK}$  в зависимости от температуры и размера ансамбля. Здесь  $t$  – полное время растворения,  $\Delta l$  – скорость растворения, выраженная в количестве формульных единиц  $\text{CeF}_3$ , переходящих в расплав за 1 нс

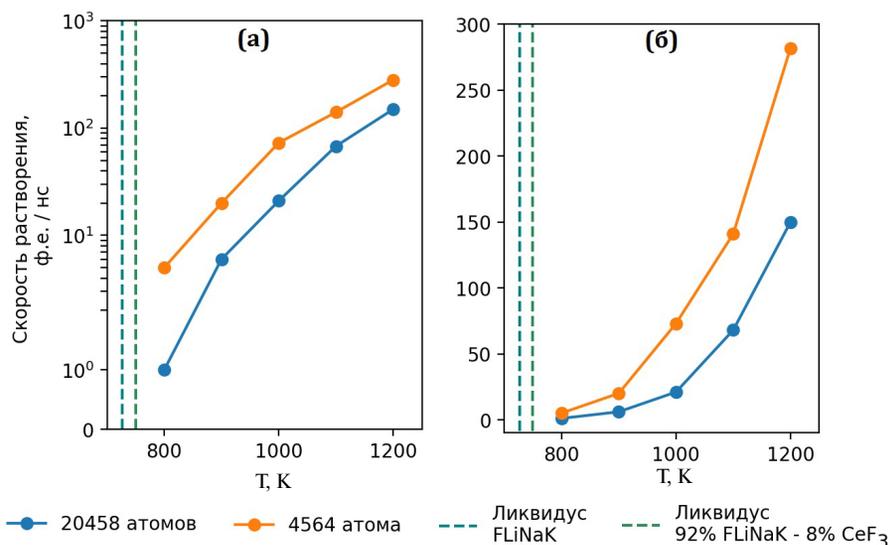
Т, К	20458 атомов		4564 атома	
	$t$ , нс	$\Delta l$ , ф.е./нс	$t$ , нс	$\Delta l$ , ф.е./нс
1200	5	150	0.6	282
1100	11	68	1.2	141
1000	35	21	2.3	73
900	124	6	8.5	20
800	–	1	33	5

расплавить кристалл при температуре 1100 К. Зависимость плотности от времени (рис. 1) менее плавная, чем при 1200 К: наблюдаются интервалы наносекундной длины, в течение которых плотность лишь флуктуирует. Можно заключить, что плавление кристалла в данном случае проходит ступенчато. Результаты этих расчетов, а также результаты, полученные для температур 1000, 900 и 800 К, представлены в табл. 1.

Остановимся подробнее на температуре 900 К. Полное плавление при данной температуре проходит за 124 нс (124 000 000 шагов МД). Такое время соответствует скорости плавления кристалла в 6 формульных единиц (ф.е.)  $\text{CeF}_3$  за 1 нс, то есть за 1 000 000 шагов только около 6 и 18 ионов церия и фтора соответственно растворяются в расплаве. Кроме того, для данного расчета обнаружено, что минимальным размером кристалла  $\text{CeF}_3$ , устойчивым к температурным флуктуациям, является кластер, содержащий около 70 формульных единиц (280 ионов): несмотря на среднюю скорость разрушения кристалла в процессе плавления в 6 ф.е./нс, после достижения размера  $\sim 70$  ф.е. кристалл разрушается менее чем за 1 нс. Заметим, что схожий критический размер в  $\sim 75$  ф.е. был обнаружен при моделировании растворения в меньшем ансамбле при  $T = 800$  К. Исходя из определенного предельно малого размера устойчивой кристаллической фазы, можно оценить требуемые размеры молекулярно-динамических ансамблей для изучения растворимости добавок малой концентрации. В табл. 2 приводятся такие оценки для случаев, когда требуется изучить растворимость 0.1, 0.5, 1 и

**Таблица 2.** Необходимые (с точки зрения устойчивости кристаллической фазы) размеры ансамблей для изучения растворимости трифторидов РЗМ

Предел оценки растворимости, мол.%	Минимальный размер ансамбля, ионов
0.1	200 000
0.5	40 000
1.0	20 000
2.0	10 000



**Рис. 3.** Зависимость скорости растворения кристалла  $\text{CeF}_3$  от температуры. Представлены результаты для ансамблей разного размера. *a* – логарифмическая шкала; *б* – линейная шкала.

2 мол.%. Мы полагаем, что данные примерные оценки справедливы для всего класса трифторидов редкоземельных металлов той же симметрии группы  $R-3c1$ .

Для температуры 800 К расчет проводили в течение 300 нс (300 000 000 шагов МД), после чего расчет был прекращен ввиду больших временных затрат. После 300 нс убыль кристалла составила 305 формульных единиц; таким образом, за каждые 1 000 000 шагов в среднем только один атом церия отрывался от кристалла и растворялся в расплаве. Такая низкая скорость растворения делает практическое моделирование вблизи ликвидуса как минимум затруднительным.

На рис. 3 показана зависимость скорости растворения от температуры. На этом же графике отмечены температуры ликвидуса  $\text{FLiNaK}$  (727 К) и 92%  $\text{FLiNaK}$  – 8%  $\text{CeF}_3$  (~750 К). Полученная нами зависимость в пределах нулевой скорости растворения хорошо согласуется с температурами ликвидуса обоих составов. Кроме того, на рис. 3 показана аналогичная зависимость, полученная для ансамбля меньшего размера (4564 атома). Видно, что в данном ансамбле скорость плавления кристалла  $\text{CeF}_3$  больше в 2–5 раз. Качественное согласие с экспериментальными температурами ликвидуса достигается и в этом случае: скорость плавления быстро убывает по мере снижения температуры. Однако больший ансамбль показывает лучшее количественное согласие с экспериментом.

## ВЫВОДЫ

В настоящей работе было проведено моделирование растворения  $\text{CeF}_3$  в расплаве  $\text{FLiNaK}$  в интервале температур. Получено качественное согласие результатов с экспериментальной фазовой диаграммой: быстрое снижение

скорости растворения по мере приближения к экспериментальной температуре ликвидуса. Определен предельно малый размер фазы  $\text{CeF}_3$ , устойчивый к температурным флуктуациям, что позволило установить требования к минимальному размеру ансамблей. Показано, что размер ансамбля оказывает значительное влияние на скорость растворения.

Низкая скорость растворения кристалла при приближении к температуре ликвидуса является серьезным препятствием для точного определения температуры растворения прямым молекулярно-динамическим методом. Вычислительные затраты, требуемые для серии моделирований десятков тысяч ионов в течение сотен миллионов шагов, представляются нецелесообразными для данной задачи. Альтернатива в виде термодинамических подходов, хоть и сопряжена с определенными вычислительными сложностями, может быть более эффективным методом. Тем не менее описанный в настоящей работе подход может быть полезен в условиях, когда информация о фазовой диаграмме системы отсутствует либо существенно ограничена и требуется подтвердить, что при данной температуре и данном составе расплав не содержит нерастворенных фаз.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Magnusson J., Memmott M., Munro T. // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. 107608. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107608>
2. Ågren J. // *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1996. **1**. P. 355–360. [https://doi.org/10.1016/s1359-0286\(96\)80025-8](https://doi.org/10.1016/s1359-0286(96)80025-8)
3. Liu Z.-K. // *Calphad*. 2023. **82**. 102580. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102580>
4. Besmann T.M., Schorne-Pinto J. // *Thermo*. 2021. **1**. P. 168–78. <https://doi.org/10.3390/thermo1020012>
5. Xiong W., Hao L. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022. **43**. P. 894–902. <https://doi.org/10.1007/s11669-022-01018-8>
6. Jayaraman S., Thompson A.P., Von Lilienfeld O.A. // *Nonlinear and Soft Matter Physics* 2011. **84**. <https://doi.org/10.1103/physreve.84.030201>
7. Shah T., Fazel K., Lian J., Huang L., Shi Y., Sundararaman R. // *Journal of Chemical Physics* 2023. **159**. 124502. <https://doi.org/10.1063/5.0164824>
8. Fu D., Zhang C., Wang G., Na H., Wu Y. // *Solar Energy Materials & Solar Cells/ Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2024. **273**. 112916. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112916>
9. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryaynov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions* 2020. **93**. № 5. P. 504–508. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318>
10. Romatoski R.R., Hu L.W. // *Annals of Nuclear Energy*. 2017. **109**. P. 635–47. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.05.036>
11. Пономарев Л.И., Серегин М.Б., Михаличенко А.А., Паршин А.П., Загорец Л.П. Обоснование выбора имитаторов фторидов актиноидов для исследования растворимости в топливной соли жидкосольевых реакторов // *Атомная энергия*. 2012. **112**. С. 341–346.
12. Mushnikov P.N., Tkacheva O.Yu., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Dub A.V. // *Atomic Energy*. 2022. **131**. P. 263–267. <https://doi.org/10.1007/s10512-022-00876-2>

13. Серегин М.Б., Паршин А.П., Кузнецов А.Ю., Пономарев Л.И., Мельников С.А., Михаличенко А.А., Ржеуцкий А.А., Мануйлов Р.Н. Растворимость  $UF_4$ ,  $ThF_4$ ,  $CeF_3$  в расплаве  $LiF-NaF-KF$  // Радиохимия. 2011. **53**. С. 416–418.
14. Zakiryaynov D. // Molecular Simulation. 2023. **49**. P. 845–854.  
<https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2193656>
15. Zakiryaynov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equilibria. 2020. **506**. 112369.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>.
16. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2014. 781 p.
17. Melting points using GNN model. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/contributions/contributions/65cfa83c1eaa004f45603e58> (accessed 24.06.24).
18. Plimpton S. // Journal of Computational Physics. 1995. **117**. P. 1–19.  
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>

## SIMULATION OF DISSOLUTION OF CERIUM TRIFLUORIDE IN A MIXTURE OF $LiF-NaF-KF$

D. O. Zakiryaynov\*

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

*\*e-mail: dmitryz.ihte@gmail.com*

The study of phase diagrams of multicomponent molten mixtures is traditionally carried out either by experimental measurements or thermodynamic calculations based on known experimental data. Atomistic modeling occupies a significantly smaller share in the methodology, and the capabilities of this approach have been poorly studied. In this work, we simulated the dissolution of cerium trifluoride in the ternary eutectic of lithium, sodium, and potassium fluorides using the molecular dynamics method. A time- and ensemble-scale simulation of the coexisting crystalline phase and melt at several temperatures was carried out. The influence of ensemble size was studied. The rate of dissolution was studied depending on temperature. The asymptote of the dependence agrees well with the experimental liquidus temperature for a given composition. A conclusion is given about the possibility of using molecular dynamics to determine the complete solubility of a melt component.

*Keywords:* phase diagrams,  $FLiNaK$ , solubility, cerium trifluoride, molecular dynamics.

## REFERENCES

1. Magnusson J., Memmott M., Munro T. // Annals of Nuclear Energy. 2020. **146**. 107608.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107608>
2. Ågren J. // Current Opinion in Solid State & Materials Science 1996. **1**. P. 355–360.  
[https://doi.org/10.1016/s1359-0286\(96\)80025-8](https://doi.org/10.1016/s1359-0286(96)80025-8)
3. Liu Z.-K. // Calphad. 2023. **82**. 102580.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2023.102580>

4. Besmann T.M., Schorne-Pinto J. // *Thermo*. 2021. **1**. P. 168–78.  
<https://doi.org/10.3390/thermo1020012>
5. Xiong W., Hao L. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. 2022. **43**. P. 894–902.  
<https://doi.org/10.1007/s11669-022-01018-8>
6. Jayaraman S., Thompson A.P., Von Lilienfeld O.A. // *Nonlinear and Soft Matter Physics* 2011. **84**. <https://doi.org/10.1103/physrev.84.030201>
7. Shah T., Fazel K., Lian J., Huang L., Shi Y., Sundaraman R. // *Journal of Chemical Physics* 2023. **159**. 124502. <https://doi.org/10.1063/5.0164824>
8. Fu D., Zhang C., Wang G., Na H., Wu Y. // *Solar Energy Materials & Solar Cells/ Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2024. **273**. 112916. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2024.112916>
9. Kobelev M.A., Tatarinov A.S., Zakiryaynov D.O., Tkachev N.K. // *Phase Transitions* 2020. **93**. № 5. P. 504–508. <https://doi.org/10.1080/01411594.2020.1758318>
10. Romatoski R.R., Hu L.W. // *Annals of Nuclear Energy*. 2017. **109**. P. 635–47.  
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2017.05.036>
11. Ponomarev L.I., Seregin M.B., Mikhailichenko A.A., Parshin A.P., Zagorets L.P. Obosnovaniye vybora imitatorov ftoridov aktinoidov dlya issledovaniya rastvorimosti v toplivnoy soli zhidkosolevykh reaktorov [Justification for the choice of actinide fluoride simulators for studying the solubility in the fuel salt of molten salt reactors] // *Atomnaya energiya*. 2012. **112**. P. 341–346. [In Russian].
12. Mushnikov P.N., Tkacheva O.Yu., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Dub A.V. // *Atomic Energy*. 2022. **131**. P. 263–267.  
<https://doi.org/10.1007/s10512-022-00876-2>
13. Seregin M.B., Parshin A.P., Kuznetsov A.Yu., Ponomarev L.I., Melnikov S.A., Mikhailichenko A.A., Rzhetsky A.A., Manuylov R.N. Rastvorimost' UF<sub>4</sub>, ThF<sub>4</sub>, CeF<sub>3</sub> v rasplave LiF–NaF–KF [Solubility of UF<sub>4</sub>, ThF<sub>4</sub>, CeF<sub>3</sub> in the LiF–NaF–KF melt] // *Radiokhimiya*. 2011. **53**. P. 416–418. [In Russian].
14. Zakiryaynov D. // *Molecular Simulation*. 2023. **49**. P. 845–54.  
<https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2193656>
15. Zakiryaynov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Fluid Phase Equilibria*. 2020. **506**. 112369.  
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
16. Haynes W.M., Lide D.R., Bruno T.J., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2014. 781 p.
17. Melting points using GNN model. Available at: <https://next-gen.materialsproject.org/contribs/contributions/65cfa83c1eaa004f45603e58> (accessed 24.06.24).
18. Plimpton S. // *Journal of Computational Physics*. 1995. **117**. P. 1–19.  
<https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>

УДК: 536.331, 673.1, 621.373.8, 621.9.048.7

## ОТРАБОТКА РЕЖИМОВ ЛАЗЕРНОГО ОПЛАВЛЕНИЯ ГАЗО-ТЕРМИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

© 2024 г. И. С. Бахтеев<sup>1,\*</sup>, К. И. Олейник<sup>2</sup>, А. В. Шак<sup>1</sup>,  
Е. Л. Фурман<sup>1</sup>, Р. М. Валиев<sup>1</sup>, А. А. Вопнерук<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>АО «НПП «Машпром», Екатеринбург, Россия

\*e-mail:igor.bakhteev@urfu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2023

После доработки 12.07.2024

Принята к публикации 19.07.2024

Применение меди и ее сплавов для создания деталей металлургического оборудования сопряжено с увеличением абразивного износа и высокотемпературной коррозии. В связи с этим возникает необходимость нанесения защитного покрытия. В частности, для предотвращения износа и преждевременного выкрашивания металла медных фурм производят упрочнение поверхности покрытием из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия методом газотермического напыления в атмосфере воздуха. Из-за разницы коэффициента термического расширения меди (при  $T = 300$  К:  $16.7$  мкм/м °С и при  $T = 750$  К:  $19.7$  мкм/м °С и ее низкой стойкости против газовой коррозии нанесение оксида циркония (производится по предварительно нанесенному промежуточному слою, играющему согласующую по коэффициенту термического расширения (КТР) роль между медной основой и керамическим покрытием. Кроме того, промежуточный слой защищает медь от газовой коррозии. При этом в качестве промежуточных слоев используются сплавы на основе никеля. Использование никеля в качестве основы промежуточных слоев обусловлено тем, что медь и никель образуют непрерывный ряд твердых растворов, таких как мельхиор или монель-металлподобные структуры. Это, в свою очередь, предполагает плавный переход теплофизических свойств от меди к никелевому сплаву. Для обеспечения повышенной адгезии переходного слоя с медью за счет увеличения площади взаимного контакта между медью и подслоем (кинжальное проплавление) и существенного повышения однородности материала промежуточного слоя из никелевого сплава применялось лазерное оплавление промежуточного подслоя (система Ni—В—Si) на лазерном комплексе на основе лазера ЛС-5 мощностью 5 кВт с роботом КУКА KR-60HA в атмосфере аргона. Для отработки режимов были проведены эксперименты на медных образцах плоской формы и тела вращения. Оптимальными параметрами процесса оплавления плоских образцов являлись: скорость обработки 33 мм/с, мощность от 400 до 3900 Вт, фокусное расстояние от 200 до 230 мм, шаг между треками: 0.25, 0.5 и 1 мм. Оптимальными параметрами процесса являлись:

мощность лазерного излучения 400—450 Вт, шаг обработки 0.125; 0.5, фокусное расстояние от 200 до 210 мм.

*Ключевые слова:* медные фурмы, технология нанесения покрытий, наплавка, плазменное напыление, лазерное легирование.

DOI: 10.31857/S0235010624040092

## ВВЕДЕНИЕ

Медь и её сплавы широко применяются в качестве конструкционных материалов для изготовления узлов и деталей металлургического оборудования при производстве чугуна, стали и различных сплавов. В доменном производстве деталина основе меди подвержены воздействию высокой температуры, абразивному износу и высокотемпературной коррозии. Это приводит к длительному простоя металлургического оборудования металлургических комбинатов из-за недостаточной жаростойкости доменных фурм. [1–3]. Для предотвращения износа детали из защищают различными покрытиями в зависимости от условий их эксплуатации [4]. Эффективным решением задачи улучшения поверхностных свойств и, как следствие, увеличения долговечности деталей является нанесение защитных покрытий газо-термическими методами [5].

Одной из актуальных является задача нанесения качественных покрытий на поверхность фурмы доменной, внешний вид которой представлен на рис. 1.

Одним из материалов для решения этой задачи является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, который выступает в качестве теплозащитного(термобарьерного) слоя [5], защищающего также от воздействия агрессивной среды доменной печи с температурой, достигающей 2000°C, брызг металла и шлака.

Из-за разницы коэффициента термического расширения меди (при  $T = 300 \text{ K}$ :  $16.7 \text{ мкм/м } ^\circ\text{C}$  и при  $T = 750 \text{ K}$ :  $19.7 \text{ мкм/м } ^\circ\text{C}$  [6]) и диоксида циркония ( $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [7]) и ее низкой стойкости против газовой коррозии нанесение оксида циркония (производится по преимуществу нанесением промежуточному слою или слоям, играющим согласующую по коэффициенту термического расширения (КТР) роль между медной основой и керамическим покрытием. Кроме того, промежуточные слои защищают медь от газовой коррозии вследствие проникновения через слой пористого теплозащитного керамического покрытия коррозионных агентов, включая кислород. В настоящее время для защиты рабочей поверхности фурм доменных часто применяют алитирование [6], осуществляемое методом термодиффузионного насыщения поверхностного слоя меди алюминием с получением на поверхности слоя из интерметаллидов, а именно, алюминидов меди,обладающего относительно высокими характеристиками стойкости против газовой коррозии. В данной работе, для защиты рабочей поверхности доменных фурм, предлагается значительно более эффективное газо-плазменное покрытие на основе стабилизированного диоксида циркония. При этом, в качестве промежуточных слоев используются сплавы на основе никеля. Одним из материалов для решения этой задачи является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, который выступает в качестве теплозащитного (термобарьерного) слоя [5], защищающего также

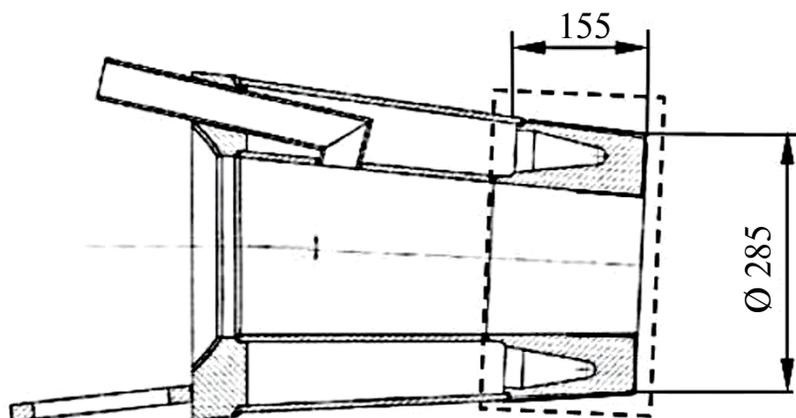


Рис. 1. Внешний вид фурмы доменной и зоны напыления.

от воздействия агрессивной среды доменной печи с температурой, достигающей 2000 °С, брызг металла и шлака.

Из-за разницы коэффициента термического расширения меди (при  $t = 300 \text{ K}$ :  $16.7 \text{ мкм/м} \cdot \text{°C}$  и при  $t = 750 \text{ K}$ :  $19.7 \text{ мкм/м} \cdot \text{°C}$  [7]) и диоксида циркония ( $11.5 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$  [8]) и её низкой стойкости против газовой коррозии нанесение оксида циркония (производится по предварительно нанесенному промежуточному слою или слоям, играющим согласующую по коэффициенту термического расширения (КТР) роль между медной основой и керамическим покрытием. Кроме того, промежуточные слои защищают медь от газовой коррозии вследствие проникновения через слой пористого теплозащитного керамического покрытия коррозионных агентов, включая кислород.

Использование никеля в качестве основы промежуточных слоев обусловлено тем, что медь и никель образуют соединения, такие как мельхиор или монель-металл. Что позволяет получить химическое соединение разнородных материалов. Это, в свою очередь, предполагает плавный переход теплофизических свойств от слоя к слою. [9, 10]

Покрытия и технология их нанесения, предлагаемые для защиты рабочей поверхности фурм доменных, должны удовлетворять определенным требованиям по ряду характеристик:

#### *Жаростойкостью*

Покрытие должно обладать высокой стойкостью против газовой коррозии и термостабильностью, т.е. способностью сохранять свой состав и свойства в течение длительного времени.

#### *Термостойкостью и жаропрочностью*

Покрытие не должно растрескиваться при термоциклировании, а также иметь удовлетворительную механическую прочность при высоких температурах эксплуатации, что, кроме всего прочего, обеспечит высокую износостойкость покрытия в абразивных газовых потоках.

*Технология нанесения покрытия*

Как показали производственные испытания, покрытие разрушалось по согласующему подслою, по границе между медной основой и промежуточным жаростойким подслоем. Это, в свою очередь, является следствием низкой адгезии согласующего подслоя к медной основе, а также отсутствия заметной диффузии материала подслоя в медь. Очевидно, что технология нанесения должна обеспечивать надежное механическое сцепление нанесенного покрытия с медной основой.

При прочих равных условиях, например, соблюдении требования качественной предварительной подготовки медной основы перед нанесением жаростойкого подслоя, необходимо предпринять меры по радикальному улучшению состояния границы между медной основой и подслоем, а именно наличием на границе между медью и подслоем металлической химической связи и взаимной диффузии между основой и подслоем.

Нами предложено оплавливать промежуточный подслоя на никелевой основе (система Ni–B–Si) лазерным излучением вследствие ряда преимуществ: высокая стабильность и точность места нагрева, «кинжального» эффекта проплавления; низкого термического воздействия на обрабатываемую поверхность; минимального размера зоны термического влияния; низкой деформации обрабатываемых деталей.

При таких свойствах лазерного излучения оплавление переходного (согласующего) слоя может обеспечить очень высокую адгезию переходного слоя с медью также и за счет увеличения площади взаимного контакта между медью и подслоем (кинжальное проплавление) и существенного повышения однородности материала промежуточного слоя из никелевого сплава.

Для отработки режимов лазерного оплавления использовался комплекс на основе лазера IPG IPЭ-Полус ЛС-5 мощностью 5 кВт с роботом КУКА KR-60НА. Максимальная мощность лазера 5 кВт, длина волны  $1070 \pm 5$  нм, модуляция лазерного излучения составляет 5 кГц, диаметр выходного оптического волокна 50 мкм, расходимость лазерного излучения  $BPP < 2.5$  мм×мрад, фокусное расстояние лазерной головы 200 мм.

**ПАРАМЕТРЫ ПРОЦЕССА НАПЫЛЕНИЯ И МАТЕРИАЛЫ.**

Для нанесения как промежуточных слоев, так и керамического основного слоя из стабилизированного оксида циркония использовался метод газо-плазменного напыления. При плазменном напылении высокая температура плазменной струи позволяет производить напыление практически любых материалов, в том числе тугоплавких, таких как оксид циркония. Характеристики плазменной струи, в том числе и температуру, можно изменять в широком диапазоне [11]. Частицы порошка подаются в плазменную струю, где происходит их нагрев и ускорение. Далее частицы при ударе о поверхность обрабатываемой детали формируют на ней покрытие заданной толщины, представляющее собой наложение растекшихся или расплюсцившихся частиц. Некоторые характеристики напыления представлены в табл. 1

При напылении частицы плавятся, или переходят в пластичное состояние. При этом имеют место процессы испарения напыляемого материала, а также

**Таблица 1.** Режимы плазменного напыления

Используемый газ, соотношение	Ar = 30%, N <sub>2</sub> = 70%
Рабочий ток, I <sub>д</sub>	400 А
Напряжение дуги, U <sub>д</sub>	65–70 В
Напряжение холостого хода, U <sub>х.х.</sub>	130–140 В
Производительность	4–5 кг/час
Дистанция напыления для подслоя	100–120 мм
Диаметр плазменного пятна	10–15 мм

химического взаимодействия с нагретым газом и окружающей средой. Удар и деформация частиц приводят к их чрезвычайно быстрой кристаллизации и охлаждению со скоростями, достигающими 106–108 К/с [11]. Процесс плазменнонапыления проводился при режимах, отраженных в табл. 2.

Для отработки режимов используются образцы из меди М0, ГОСТ 859-2014. Для наплавки плоских образцов используется медные пластины, размером 120×30×8 мм, напыление деталей вращения – медный стержень, диаметром 30 мм и длиной 150 мм.

Для напыления используется порошок из самофлюсующегося сплава системы Ni–В–Si. Основой материала является Ni. Остальные элементы, такие как В, Si снижают температуру плавления, измельчают зерновую структуру и улучшают текучесть Ni [12–15].

## ОПЛАВЛЕНИЕ ПОКРЫТИЯ НА МЕДНОМ СТЕРЖНЕ

Для отработки процесса оплавления и выявления возможных дефектов был выбран медный стержень с нанесенным покрытием. Для обработки покрытия на медном стержне была выбрана стратегия движения детали по спирали. Изменяемыми параметрами процесса являются мощность лазерного излучения, шаг обработки, изменения фокусного расстояния и количество проходов. Скорость обработки составляет 21 об/мин (33 мм/с). Для оплавления были выбраны режимы обработки образцов, представленные в табл. 2.

Ограничивающим параметром процесса является скорость вращения детали, являющегося ограничением комплекса лазерной обработки. Параметры процессаварьировались: по мощности лазерного излучения: 400–450 Вт; шаг обработки: 0.125 и 0.5; фокусное расстояние изменялось от 200 до 210 мм.

Из рисунков 3–5 (микрощлифы) видно, что при недостаточной мощности лазерного излучения покрытие оплавляется частично, образуя несплошности. Привысокой мощности появляется эффект кинжального проплавления и значительно повышается вероятность образования пор.

Лимитирующим параметром данного эксперимента является скорость вращения детали, ограниченная вращателем. Так же, при недостаточной мощности лазерного излучения появляются зоны не сплавления в покрытии и пористость. При увеличении мощности следует учитывать и увеличение фокусного расстояния для компенсации ширины трека за счет глубины проплавления.

**Таблица.2.** Номера образцов и режимы обработки

№ образца	Мощность лазерного излучения, Вт	Шаг обработки, мм	Проход	Фокусное расстояние $f=200$ , мм	Скорость обработки, об/мин
1	400	0.5	1	0	
2	450	0.5	1	0	
3	450	0.5	1	0	
			2	+10 (210)	
4	400	0.5	1	0	21
			2	+10 (210)	
5	310	0.5	1	0	
6	350	0.5	1	0	
7	380	0.5	1	0	
8	310	0.125	1	0	

### ОПЛАВЛЕНИЕ МЕДНЫХ ПЛАСТИН

Оплавление медного стержня характеризовалось не проплавлением, пористостью и большой глубиной трека. Решением данных проблем является переход от образцов стержневого типа на плоские из-за отсутствия лимитирующих скоростей движения робота (скорость вращения медного стержня).

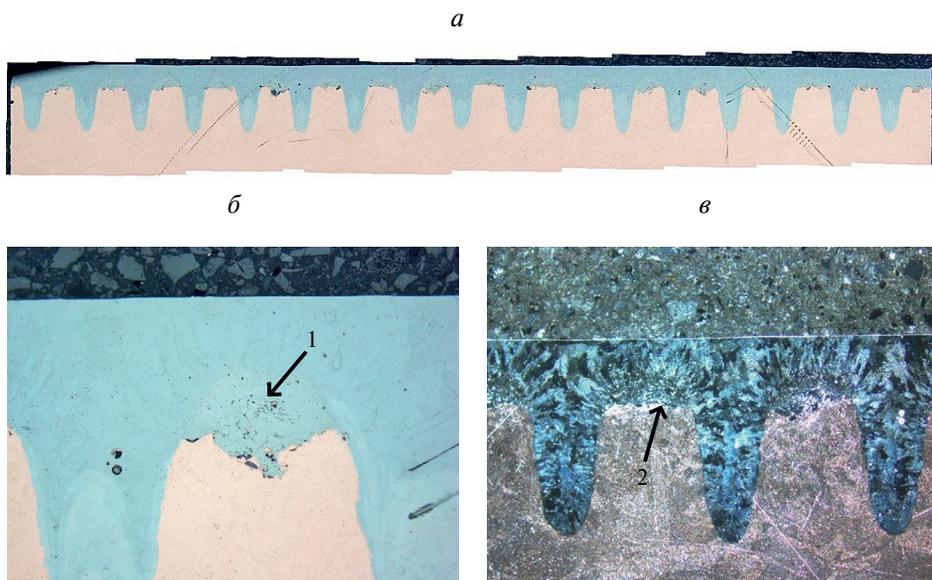
Для оплавления покрытия на медных пластинах была выбрана линейная стратегия обработки (рис. 6, 7). Изменяемыми параметрами обработки являются: скорость, шаг между треками и фокусное расстояние. Скорость обработки лазерным излучением составляет 0.033 м/с (33 мм/с). Толщина покрытия составляет 0,2 – 0.3 мм. Зона образца была поделена на две части разных режимов обработки. Лазерное оплавление образца происходило линейно, построчно.

На рабочем ходу происходила обработка покрытия лазером справа налево создавая трек. После обработки система перемещения с отключенным лазером перемещалась вверх на величину расстояния между треками.

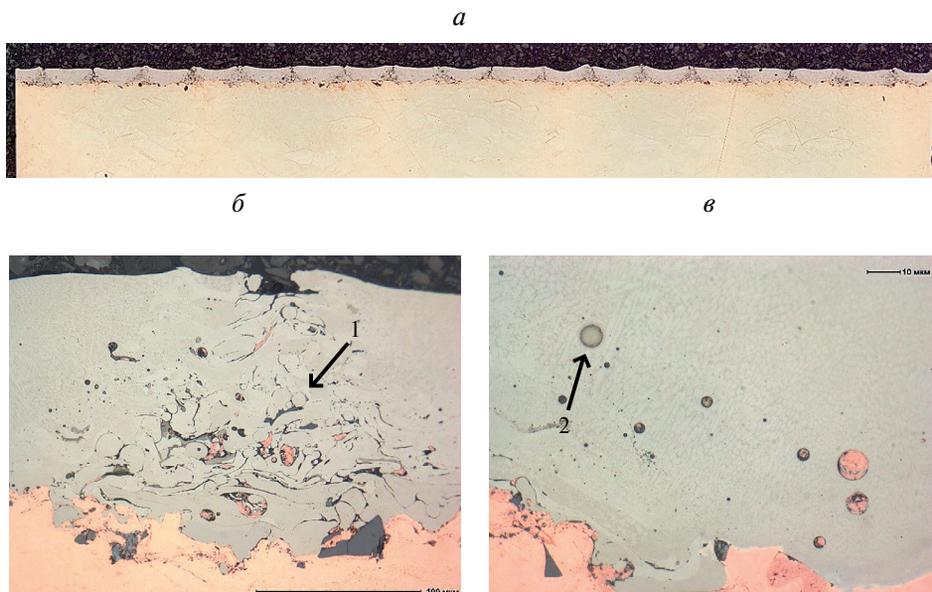
Удовлетворительное качество оплавленных покрытий имело место на скорости 33 мм/с. Варьирование мощности составляло от 400 до 3900 Вт, фокусное расстояние находилось в пределах от 200 до 230 мм. Так же был установлен различный шаг между треками: 0.25; 0.5 и 1 мм.

Очевидно, что процесс оплавления покрытия приводит к созданию структур, компонентами которых являются соединения, входящие в состав как основы, так и покрытия. Напыляемый газотермическим методом материал согласующего с медью подслоя на основе никеля повышает коррозионную стойкость материалов и их жаропрочность [16]. Как следствие, крайне вероятно образование твердых растворов, интерметаллидных структур и сплавов на основе меди, таких как сплав меди и никеля (монель металл подобная структура), интерметаллиды  $Cu_3V_2/Ni_3V_2$ ,  $Cu_{23}C_6/Ni_{23}C_6$  [17]. Независимыми параметрами процесса, которые определяют микроструктуру и однородность плакирующего слоя являются мощность лазерного луча и скорость процесса, отражательная





**Рис. 4.** Микрошлиф образца, режим 1. *a* – панорамный снимок; *б* – дефекты покрытия; *в* – снимок в режиме косого света; 1 – пористость внутри зоны сплавления, 2 – не оплавленное покрытие.



**Рис. 5.** Микрошлиф образца, режим 5. *a* – панорамный снимок; *б*, *в* – дефекты покрытия. 1 – не оплавленное покрытие, 2 – пористость оплавленного слоя.

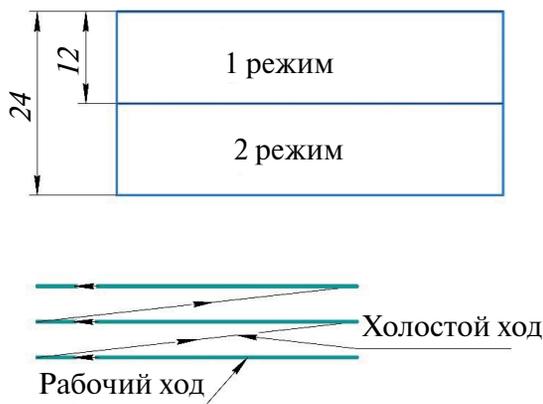


Рис. 6. Размеры обрабатываемой области и стратегия обработки.



Рис. 7. Модель обработки.

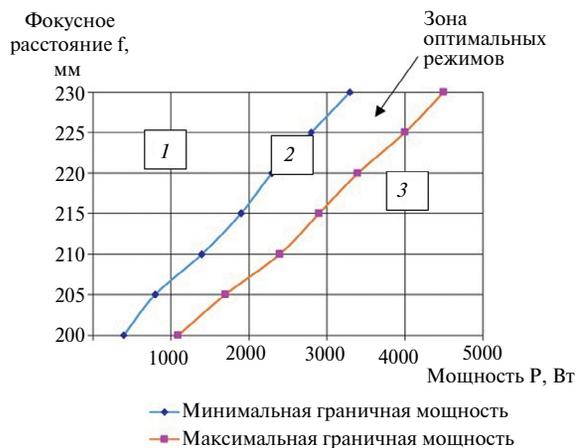


Рис. 8. Показательная диаграмма технологических параметров для оплавления самофлюсующегося покрытия системы Ni–В–Si.

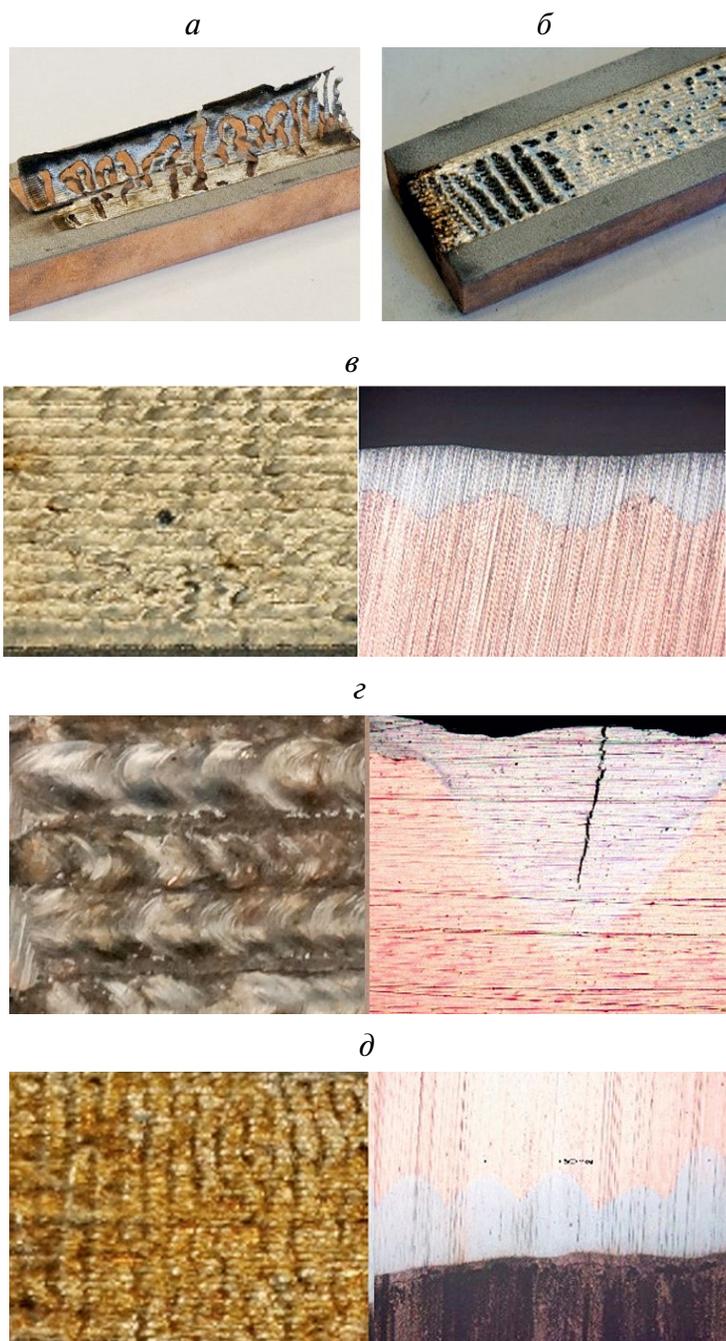


Рис. 9. Внешний вид образцов: а, б – зона 1; в, г – зона 2; з, д – зона 3.

**Таблица 3.** Характеристика образцов

Зона 1 Рис. 4а	При недостаточной мощности лазерного излучения верхний слой покрытия оплавляется. Верхние слои предыдущих треков оплавляются с последующими. Под воздействие термических напряжений покрытие отслаивается от основы.
Зона 1. Рис. 4б	При увеличении фокусного расстояния и недостаточной мощности оплавление происходит не полностью, оставляя несплошность оплавленного слоя и поры.
Зона 2 Рис. 4в	Равномерное распределение валиков без пористости и отслоений.
Зона 3 Рис. 4г	При взаимодействии лазерного излучения с покрытием происходит активное перемешивание и взаимодействие компонентов покрытия с основой, с последующим упрочнением и вследствие этого появлением трещин.
Зона 3 Рис. 4д	При критическом увеличении мощности происходит активное взаимодействие компонентов покрытия с основой с образованием интерметаллидов и боридов меди. Из-за внутренних дефектов покрытия (пористости) оно обретает волнистую структуру.

способность поверхности, метод его нанесения и температурные свойства основы так и плакирующего слоя [18].

Диаграмма, демонстрирующая влияние параметров лазерной обработки на качество полученного покрытия приведена на рис 8.

Данную диаграмму можно разделить на три зоны. Для зоны 1 имеет место отслаивание покрытия от подложки вследствие неполного проплавления покрытия неудовлетворительного смачивания расплавам материала покрытия поверхностимеди и, как следствие, недостаточного развития химической металлургической связи между материалом покрытия и основы. К такому результату приводит недостаточная мощность лазерного излучения или её плотность. Зона 2 – оптимальные режимы обработки, без серьёзного взаимодействия никеля (и компонентов покрытия) с медной основой. Зона 3 характеризуется смешиванием меди с никелем и, вероятно, образованием подобной монель металлу или мельхиорструктуры, а также образованием интерметаллидов что приводит к упрочнению материала и появлению трещин в зоне оплавления, появлению «волн» на поверхности из-за дефектов в покрытии (пористости). Внешний вид образцов представлен на рис. 9, а описание их дефектов представлено в табл. 3.

Для качественного оплавления необходимо выполнения таких факторов как оптимальная мощность, фокусное расстояние и величина шагов треков. Недостаточная мощность лазерного излучения так и увеличение фокусного расстояния неминуемо ведет к дефектам, таким как несплошность оплавленного слоя и отрыв покрытия от основы. Так же негативно влияет и критическое увеличение мощности, и увеличение фокусного расстояния, приводящее к упрочнению оплавленного слоя и появлению трещин, а также увеличению волнистости поверхности, что может создать проблемы для последующих слоев напыления. Так же значительный вклад в бездефектное оплавление вносит шаг между треками, который может приводить к появлению не оплавленных частей покрытия.

## ВЫВОДЫ

Разработан технологический процесс нанесения защитного покрытия для медных фурм, применяемых в доменном производстве.

Доказана необходимость лазерного оплавления промежуточного слоя (система Ni-B-Si), обеспечивающего повышенную (в сравнении с покрытиями, полученными без процесса оплавления) адгезию переходного слоя с медью за счет увеличения площади взаимного контакта между медью и подслоем (кинжальное проплавление) и существенного повышения однородности материала промежуточного слоя из никелевого сплава, образование твердых растворов, интерметаллидных структур и сплавов на основе меди, таких как сплав меди и никеля (монель-металлоподобная структура), интерметаллиды  $Cu_3B_2/Ni_3B_2$ ,  $Cu_{23}C_6/Ni_{23}C_6$ .

Определены оптимальные параметры процесса оплавления плоских образцов: скорость обработки 33 мм/с, мощность от 400 до 3900 Вт, фокусное расстояние от 200 до 230 мм, шаг между треками: 0.25, 0.5 и 1 мм.

Определены оптимальные параметры процесса оплавления вращающихся образцов: мощность лазерного излучения 400–450 Вт, шаг обработки 0.125; 0.5, фокусное расстояние от 200 до 210 мм.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жук В.И. Анализ тепловой работы воздушных фурм доменной печи // Вестник Приазовского государственного технического университета. 2002. № 12. С. 25–30.
2. Li G., Huang P., Cheng P., Wu W., Zhang Y., Pang Zh., Xu Q., Zhu K., Zou X., Li R. // Engineering Failure Analysis. 2023. 153. 107537 <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.1075373>.
3. Chai Y.-F., Zhang J., Ning X.-J., Wei G.-Y., Chen Y.-T. // High Temperature Materials and Processes. 2015. № 4. <https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0149>
4. Олейник К.И., Бахтеев И.С., Русских А.С., Осинкина Т.В., Жилина Е.М. Наплавление многокомпонентных сплавов, содержащих тугоплавкие металлы // Расплавы. 2024. № 1. С. 106–113.
5. Маншилин А.Г., Складановский Е.Н., Нецветов В.И., Туник О.А. Дутьевая фурма доменной печи и способ нанесения защитного покрытия на дутьевую фурму доменной печи. Патент РФ №2235789 РФ. Заяв. 04.11.2002. Опубл. 27.05.2004.
6. Самедов Э.М. Повышение износостойкости воздушных фурм доменных печей путем создания защитного алюминиевого газотермического покрытия. Дисс...канд. техн. наук: 05.02.2013. Москва, 2007.
7. Материалы в машиностроении. Машиностроение: Энциклопедия / Под ред. Фролова К.В. М.: Машиностроение, 1994.
8. Комоликов Ю.И., Кашеев И.Д., Хрустов В.Р. // Новые огнеупоры. 2016. № 9. С. 59–62. <https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-9-59-62>
9. Huang, Hongshou & Singh, Surinder & Juhasz, Albert & Roccisano, Anthony & Ang, Andrew & Stanford, Nikki. (2023). Influence of Copper Distribution in Thermally Sprayed Cu-Bearing Coatings on Corrosion and Microbial Activity. 10.2139/ssrn.4613064.
10. Hu, Dengwen & Yan, Liu & Chen, Hui & Liu, Jin & Mengchao, Wang & Deng, Lin. (2021). Microstructure and properties of Ta-reinforced NiCuBSi + WC composite coating

- deposited on 5Cr5MoSiV1 steel substrate by laser cladding. *Optics & Laser Technology*. 142. 107210.10.1016/j.optlastec.2021.107210.
11. Павлов, А. Ю. Основы газотермического напыления защитных покрытий : учебное пособие / А. Ю. Павлов, В. В. Овчинников, А. Д. Шляпин. - Москва ; Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. - 300 с. - ISBN 978-5-9729-0500-3.
  12. Gu, D & Meiners, Wilhelm & Wissenbach, K & Poprawe, Reinhart. (2012). Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanisms. *International Materials Reviews*. 57. 133-164. 10.1179/1743280411Y.0000000014.
  13. Kefeni K., Msagati T., Alfred M., Mamba B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // *Materials Science and Engineering: B*. 2017. 215. P. 37–55.
  14. Wang T., Zhang J., Zhang Y., Chen S., Luo Z., Wu J., Zhu L., Lei J. Improving wear and corrosion resistance of LDEDed CrFeNi MEA through addition of B and Si // *J. Alloy. Compd*. 2023. 968. 172223.
  15. Lyu Y., Sun Y., Yang Y. Non-vacuum sintering process of WC/W2C reinforced Nibased coating on steel // *Metals and Materials International*. 2016. 22. P. 311–318.
  16. Kılıçay K., Buytoz S., Ulutan M. Microstructural and tribological properties of induction clad NiCrBSi/WC composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2020. 397. 125974.
  17. Логинов Ю.Н. Медь и деформируемые медные сплавы: Учеб. пособие. УПИ. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2004.
  18. Лякишев Н.П., Плинер Ю.Л., Лаппо С.И. Борсодержащие стали и сплавы. М.: Металлургия, 1986.
  19. О. Г. Девойно. Технология формирования износостойких покрытий на железной основе методами лазерной обработки. Минск: БНТУ, 2020.

## DEVELOPMENT OF LASER FELLING MODES OF GAS-THERMAL COATING

**Bakhteev I. S.<sup>1,\*</sup>, Oleinik K.I.<sup>2</sup>, Shak A. V.<sup>1</sup>, Furman E. L.<sup>1</sup>, Valiev R. M.<sup>1</sup>,  
Vopneruk A. A.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>*Ural Federal University named after the B. N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Institute of Metallurgy, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>3</sup>*NPP «Mashprom», Russia, 620143, Yekaterinburg, Russia*

*\*e-mail:igor.bakhteev@urfu.ru*

The use of copper and its alloys to create parts for metallurgical equipment is associated with an increase in abrasive wear and high-temperature corrosion. In this regard, there is a need to apply a protective coating. In particular, to prevent wear and premature chipping of the metal of copper tuyeres, the surface is hardened with a coating of zirconium dioxide stabilized with yttria oxide by thermal spraying in an air atmosphere. Due to the difference in the coefficient of thermal expansion of copper (at  $T = 300$  K:  $16.7 \mu\text{m/m } ^\circ\text{C}$  and at  $T = 750$  K:  $19.7 \mu\text{m/m } ^\circ\text{C}$ ) and its low resistance to gas corrosion, the application of zirconium oxide (produced by a preapplied intermediate layer that plays a role in matching the coefficient of thermal expansion (CTE) between the copper base and the ceramic coating. In addition, the intermediate layer protects copper from gas corrosion. In this case,

The use of copper and its alloys to create parts for metallurgical equipment is associated with an increase in abrasive wear and high-temperature corrosion. In this regard, there is a need to apply a protective coating. In particular, to prevent wear and premature chipping of the metal of copper tuyeres, the surface is hardened with a coating of zirconium dioxide stabilized with yttria oxide by thermal spraying in an air atmosphere. Due to the difference in the coefficient of thermal expansion of copper (at  $T = 300$  K:  $16.7$   $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$  and at  $T = 750$  K:  $19.7$   $\mu\text{m}/\text{m } ^\circ\text{C}$ ) and its low resistance to gas corrosion, the application of zirconium oxide (produced by a pre-applied intermediate layer that plays a role in matching the coefficient of thermal expansion (CTE) between the copper base and the ceramic coating. In addition, the intermediate layer protects copper from gas corrosion. In this case, nickel-based alloys were used as intermediate layers. The use of nickel as the basis of intermediate layers is due to the fact that copper and nickel form a continuous series of solid solutions, such as cupronickel or monel metal-like structures. This, in turn, assumes a smooth transition of thermophysical properties from copper to nickel alloy. To ensure increased adhesion of the transition layer to copper by increasing the area of mutual contact between copper and the sublayer (dagger penetration) and significantly increasing the homogeneity of the material of the intermediate layer made of a nickel alloy, laser melting of the intermediate sublayer (Ni–B–Si system) was used on a laser complex based on laser LS-5 with a power of 5 kW with a KUKA KR-60HA robot in an argon atmosphere. To test the modes, experiments were carried out on copper samples of a flat shape and a body of rotation. The optimal parameters for the process of melting flat samples were: processing speed 33 mm/s, power from 400 to 3900 W, focal length from 200 to 230 mm, pitch between tracks: 0.25, 0.5 and 1 mm. The optimal parameters for the process of melting rotating samples were: laser radiation power 400–450 W, processing step 0.125; 0.5, focal length from 200 to 210 mm.

*Keywords:* copper tuyeres, coating technology, cladding, plasma spraying, laser doping, laser infusion.

## REFERENCES

1. Zhuk V.I. Analiz teplovoy raboty vozdukhnykh furn domennoy pechi [Analysis of thermal performance of blast furnace air tuyeres] // Vestnik priazovskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2002. № 12. P. 25–30. [In Russian].
2. Li G., Huang P., Cheng P., Wu W., Zhang Y., Pang Zh., Xu Q., Zhu K., Zou X., Li R. // Engineering Failure Analysis. 2023. **153**. 107537  
<https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2023.107537>
3. Chai Y.-F., Zhang J., Ning X.-J., Wei G.-Y., Chen Y.-T. // High Temperature Materials and Processes. 2015. № 4.  
<https://doi.org/10.1515/htmp-2014-0149>
4. Oleynik K.I., Bakhteyev I.S., Russkikh A.S., Osinkina T.V., Zhilina Ye.M. Naplavlennyye mnogo- komponentnykh splavov, soderzhashchikh tugoplavkiye metally [Surfacing of multicomponent alloys containing refractory metals] // Rasplavy. 2024. № 1. P 106–113. [In Russian].
5. Manshilin A.G., Skladanovskiy Ye.N., Netsvetov V.I., Tunik O.A. Dut'yevaya furma domennoy pechi i sposob naneseniya zashitnogo pokrytiya na dut'yevuyu furmu domennoy pechi [Blast furnace tuyere and method for applying a protective coating to a blast

- furnace tuyere]. Patent RF №2235789. Applied 04.11.2002. Published 27.05.2004. [In Russian].
6. Materialy v mashinostroyenii. Mashinostroyeniye. Entsiklopediya [Materials in mechanical engineering. Mechanical engineering. Encyclopedia] / Ed. Frolov K.V. / M.: Mashinostroyeniye, 1994. [In Russian].
  7. Komolikov Yu.I., Kashcheyev I.D., Khrustov V.R. // *Novyye ognepury*. 2016. № 9. P. 59–62. [In Russian].  
<https://doi.org/10.17073/1683-4518-2016-9-59-62>
  8. Samedov E.M. Povyseniye iznosostoykosti vozdushnykh furn domennykh pechey putem sozdaniya zashchitnogo aluminiovogo gazotermicheskogo pokrytiya [Increasing the wear resistance of blast furnace air tuyeres by creating a protective aluminum thermal coating]. Dissertation of a candidate of technical sciences. 05.02.2013. Moscow, 2007. [In Russian].
  9. Huang H., Singh S., Juhasz A., Roccisano A., Ang A., Stanford N. // *SSRN*. 2023. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4613064>
  10. Hu D., Yan L., Chen H., Liu J., Mengchao W., Deng L. // *Optics & Laser Technology*. 2021. **142**. 107210.  
<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107210>.
  11. Pavlov A.Yu., Ovchinnikov V.V., Shlyapin A.D. *Osnovy gazotermicheskogo napyleniya zashchitnykh pokrytiy: ucheb. Posobiye* [Fundamentals of thermal spraying of protective coatings: textbook. Manual.]. Moskva; Vologda: Infra-Inzheneriya, 2020. [In Russian].
  12. Gu D., Meiners W., Wissenbach K., Poprawe R. Laser additive manufacturing of metallic components: Materials, processes and mechanism // *International Materials Reviews*. 2012. **57**. P. 133–164.
  13. Kefeni K., Msagati T., Alfred M., Mamba B. Ferrite nanoparticles: Synthesis, characterisation and applications in electronic device // *Materials Science and Engineering: B*. 2017. **215**. P. 37–55.
  14. Wang T., Zhang J., Zhang Y., Chen S., Luo Z., Wu J., Zhu L., Lei J. Improving wear and corrosion resistance of LDEDed CrFeNi MEA through addition of B and Si // *J. Alloy. Compd.* 2023. 968. 172223.
  15. Lyu Y., Sun Y., Yang Y. Non-vacuum sintering process of WC/W2C reinforced Ni-based coating on steel // *Metals and Materials International*. 2016. **22**. P. 311–318.
  16. Krlrgay K., Buytoz S., Ulutan M. Microstructural and tribological properties of induction cladded NiCrBSi/WC composite coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2020. **397**. 125974.
  17. Loginov Yu.N. *Med' i deformiruyemyye mednyye splavy: ucheb. posobiye*. [Copper and wrought copper alloys: study guide]. UPI. Yekaterinburg: UGTU-UPI, 2004. [In Russian].
  18. Lyakishev N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Borsoderzhashchiye stali i splavy* [Boron-containing steels and alloys]. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
  19. Devoyno O.G. *Tekhnologiya formirovaniya iznosostoykikh pokrytiy na zheleznoy osnove metodami lazernoy obrabotki* [Technology of formation of wear-resistant coatings on an iron base by laser processing methods]. Minsk: BNTU, 2020. [In Russian].

**ВЛАДИМИРУ ЮРЬЕВИЧУ ШИШКИНУ – 75 ЛЕТ**

4 июля исполняется 75 лет ведущему научному сотруднику лаборатории радиохимии, кандидату химических наук Владимиру Юрьевичу Шишкину.

В.Ю. Шишкин родился в 1949 г. в Свердловске. В 1972 г. закончил Уральский политехнический институт имени С.М. Кирова. Еще будучи студентом, начал работать в Институте электрохимии Уральского научно-го центра АН СССР в должности лаборанта, а затем по распределению был направлен в аспирантуру того же института. В 1977 г. под руководством Михаила Владимировича Смирнова защитил диссертацию на соискание степени кандидата химических наук, посвященную исследованию равновесных потенциалов и комплексообразованию тория в расплавах галогенидов щелочных металлов. В трудовой деятельности в стенах родного института Владимир Юрьевич прошел путь от лаборанта до заведующего лабораторией радиохимии.

Область научных интересов В.Ю. Шишкина связана с изучением физической химии расплавов, электрохимических процессов в расплавленных солевых электролитах, содержащих галогениды тория, урана и редкоземельных металлов. За время работы в институте были проведены исследования равновесных электродных потенциалов тория в иодидных, бромидных

и хлоридных расплавах галогенидов щелочных металлов, а также комплексообразования тория в галогенидных расплавах щелочных металлов. Всесторонне изучен и усовершенствован процесс электролитического восстановления оксидов актинидов в присутствии различных имитаторов продуктов деления в расплаве хлорида лития, содержащего его оксид.

Опубликовано несколько циклов исследований о различных работах, связанных с высокотемпературной электрохимией расплавленных солевых электролитов. Разработаны технологические приемы получения высокочистых галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки и электролитического восстановления модельного ядерного топлива (МЯТ) на основе двуокиси урана.

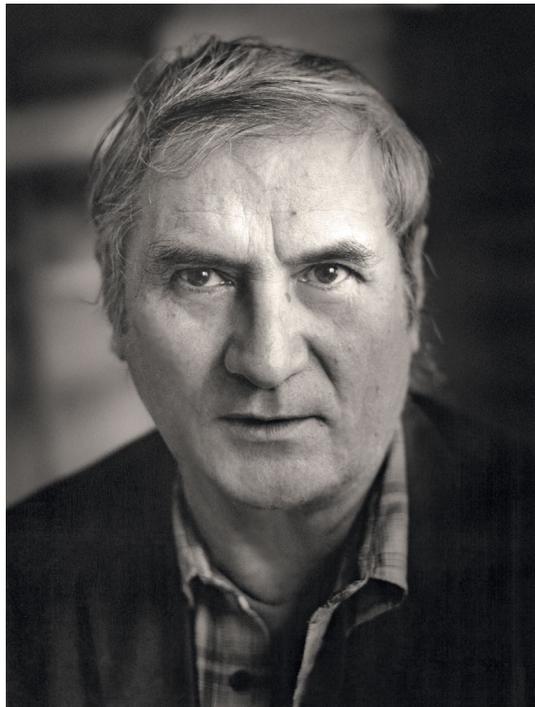
В настоящее время научное направление деятельности Владимира Юрьевича связано с разработкой и созданием технологии переработки высокоактивного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) быстрых энергетических реакторов с целью выделения целевых продуктов (уран, плутоний) и после фабрикации топлива – скорейшего его возвращения в реакторы электростанций. Данные работы ведутся в рамках проектного направления «Прорыв» государственной корпорации «Росатом».

Владимир Юрьевич Шишкин – талантливый ученый, обладающий особенной чуткостью, пронизательным взглядом и уникальным багажом знаний об изучаемых вопросах в области электрохимии в расплавленных солевых электролитах. Полученные им научные результаты представлены в 84 научных публикациях, включая статьи в высокорейтинговых журналах и патенты. Немало трудов представлено и на страницах журнала «Расплавы».

Достижения В.Ю. Шишкина отмечены Благодарственным письмом Администрации города Екатеринбурга и медалью к 300-летию Российской академии наук.

Редакция журнала «Расплавы», руководство и коллектив Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук от всей души поздравляют Владимира Юрьевича и желают крепкого здоровья, продолжения долгого и плодотворного научного пути, достижения поставленных целей и уютной рабочей атмосферы в родном институте!

## ВЛАДИМИРУ МИХАЙЛОВИЧУ ИВЕНКО – 75 ЛЕТ



Старшему научному сотруднику лаборатории расплавленных солей, кандидату химических наук Владимиру Михайловичу Ивенко 13 июля исполняется 75 лет.

В.М. Ивенко родился в 1949 г. в с. Кулун Ужурского района Красноярского края. В 1975 г. закончил вечернее отделение химического факультета Уральского государственного университета имени А.М. Горького по специальности «химия». После службы в армии в 1976 г. приступил к работе в должности инженера лаборатории расплавленных солей Института электрохимии Уральского научного центра АН СССР. Владимир Михайлович продолжает свой научный путь в родном институте и в родной лаборатории. В 1988 г. под руководством Михаила Владимировича Смирнова защитил диссертацию на соискание степени кандидата химических наук по теме «Давление насыщенных паров и термодинамические свойства растворов калия в расплавленных бинарных смесях его галогенидов».

Направления научных исследований В.М. Ивенко включают в себя исследования термодинамики растворов щелочных металлов в их расплавленных галогенидах. Использование тензиметрических методов исследования позволило изучить термодинамические свойства растворов щелочных

металлов в их галогенидах во всей области составов, в том числе недоступной для изучения электрохимическими методами из-за появления в расплаве электронной составляющей проводимости. Благодаря систематическому изучению подобных ионно-электронных сред удалось понять природу этих расплавов, связать электрохимический потенциал расплава с концентрацией щелочного металла, применить их для переноса электроположительных металлов на электроотрицательные металлы.

В исследованиях Владимира Михайловича впервые было показано, что серебро заметно растворимо в калии и цезии. Причем в цезии серебро более растворимо, чем в калии, и растворимость растет с повышением температуры. Более того, в металл-солевых смесях на основе калия и цезия растворимость серебра линейно зависит от концентрации металла, она максимальна в индивидуальных щелочных металлах и не зависит от природы солевого компонента. Так, растворимость серебра в расплаве  $K-KCl$  при одинаковой температуре практически совпала с растворимостью серебра в расплаве  $K-KI$ .

Владимир Михайлович Ивенко — представитель поколения ученых, создающих нестандартные и уникальные методы исследования, оборудование и технологии для достижения поставленных научных задач. Многие результаты научных работ В.М. Ивенко представлены на страницах журнала «Расплавы» и его переводной версии — *Russian Metallurgy*.

От имени редакции журнала «Расплавы», руководства и сотрудников Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук сердечно поздравляем Владимира Михайловича с 75-летием и желаем счастливых и плодотворных лет работы в родном институте на благо развития электрохимической науки!

## РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ АВТОРОВ ПО ПОДГОТОВКЕ РУКОПИСЕЙ

Файлы рукописи необходимо передавать в редакцию журнала по электронной почте [jmelts@mail.ru](mailto:jmelts@mail.ru). В состав электронной версии рукописи должны входить: файлы, содержащие все элементы статьи (текст, таблицы, иллюстрации) в форматах PDF и DOC (или DOCX, RTF) и исходные файлы иллюстраций, соответствующие техническим требованиям. В названиях файлов используйте латинские буквы без пробелов. Стандартное оформление рукописи – 12 размер шрифта через 1.5 интервала. Старайтесь использовать только следующие шрифты: Times New Roman – для текста, Symbol – для греческих букв, MathematicalPi2 – для рукописных и готических символов. Рекомендуется стандартизировать структуру произведения, используя подзаголовки: «Введение», «Теоретический анализ», «Методика», «Экспериментальная часть», «Результаты и их обсуждение», «Заключение», «Список литературы». Используйте физические единицы и обозначения, принятые в Международной системе единиц СИ (ГОСТ 9867-61) в данной области науки, а также относительные атомные массы элементов по шкале  $^{12}\text{C}$ .

Файл рукописи должен быть полностью идентичен оригиналу, согласованному с редакцией журнала, и содержать всю правку рецензента и редактора. Исправления, дополнения и т.п., внесенные без ведома редакции, учитываться не будут.

Текстовая части рукописи должна включать в себя:

*На русском языке*

1. Название статьи;
2. Полный список авторов;
3. Полное название организации для каждого автора с указанием страны, города, адреса и почтового индекса;
4. Электронный адрес автора, ответственного за переписку;
5. Аннотацию (около 250 слов)
6. Ключевые слова;
7. Структурированный основной текст;
8. Список литературы.

*На английском языке*

1. Название статьи;
2. Полный список авторов;
3. Полное название организации для каждого автора с указанием страны, города, адреса и почтового индекса;
4. Электронный адрес автора, ответственного за переписку;
5. Аннотацию (около 250 слов)
6. Ключевые слова;
7. References (Список литературы в латинской транскрипции).

Материалы должны сопровождаться надлежаще заполненным автором(-ами) и редакцией авторскими договорами (Договор о передаче авторских прав). Типовые формы авторских договоров расположены в открытом доступе на сайте по адресу:

<http://www.maik.ru/cgi-perl/contents.pl?lang=rus&catalog=4&page=2>

По вопросам подготовки рукописей, а также срокам их рассмотрения и публикации просим обращаться в редакцию журнала [jmelts@mail.ru](mailto:jmelts@mail.ru).