

ISSN 0235-0106

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

РАСПЛАВЫ

6

Ноябрь – Декабрь



2024



НАУКА

— 1727 —

СОДЕРЖАНИЕ

Коррозия стали ЭП-823 (16Х12МВСФБР) в условиях высокотемпературной обработки ОЯТ <i>Карфидов Э.А., Никитина Е.В., Мазанников М.В., Потапов А.М., Дедюхин А.Е.</i>	581
Термическая стабильность и электрофизические свойства оксидных вольфрамовых бронз, полученных электролизом расплавов <i>Семерикова О.Л., Косов А.В., Гришенкова О.В., Щелканова М.С.</i>	596
Хлорированный графит как положительный электрод алюминий-ионных источников тока с электролитом 1-этил-3-метилимидазолхлорид/хлорид алюминия <i>Дружинин К.В., Кукин А.С., Балакин К.Ю.</i>	609
Кластерная структура никеля и его сплавов с хромом в жидком состоянии <i>Тягунов А.Г., Барышев Е.Е., Тягунов Г.В., Зайцева Н.А., Мушников В.С.</i>	624
Исследование кинематической вязкости и удельного электросопротивления износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4 в жидком состоянии <i>Синицин Н.И., Чикова О.А., Потапов М.Г., Цепелев В.С., Вьюхин В.В.</i>	633
Кинетика электровосстановления фторцирконатов во фторидных расплавах <i>Филатов А.А.</i>	643
Кинетика электровосстановления циркония на вольфраме во фторидных расплавах <i>Филатов А.А.</i>	653
Получение разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных металлов хлорированием их оксидов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl <i>Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А.</i>	663
Растворимость оксидов редкоземельных элементов в хлоридных, хлоридно-фторидных и фторидных расплавах щелочных и щелочноземельных металлов <i>Жук С.И., Власов М.И.</i>	676
К юбилею Закирьяновой И.Д.	695
Памяти Красикова С.А.	697

CONTENTS

Corrosion of EP-823 steel (16Kh12MVSFBR) under conditions of high-temperature processing of spent fuel <i>Karfidov E.A., Nikitina E.V., Mazannikov M.V., Potapov A.M., Dedyukhin A.E.</i>	581
Thermal stability and electrophysical properties of oxide tungsten bronzes produced by electrolysis of melts <i>Semerikova O.L., Kosov A.V., Grishenkova O.V., Shchelkanova M.S.</i>	596
Chlorinated graphite as positive electrode for aluminium-ion batteries with 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride/aluminium chloride electrolyte <i>Druzhinin K.V., Kulin A.S., Balakin K. Yu.</i>	609
Cluster structure of nickel and its alloys with chromium in the liquid state <i>Tyagunov A.G., Baryshev E.E., Tyagunov G.V., Zaitseva N.A., Mushnikov V.S.</i>	624
Study of kinematic viscosity and specific electrical resistance of wear-resistant cast irons IChKh28N2 and ICh300Kh25F4 in liquid state <i>Sinityn N.I., Chikova O.A., Potapov M.G., Tsepelev V.S., Vyukhin V.V.</i>	633
Kinetics of electroreduction of fluorozirconates in fluoride melts <i>Filatov A.A.</i>	643
Kinetics of electroreduction of zirconates on tungsten in fluoride melts <i>Filatov A.A.</i>	653
Preparation of dilute solutions of rare earth metal trichlorides by chlorination of their oxides in a molten NaCl-KCl equimolar mixture <i>Kolobov A. Yu., Potapov A.M., Khokhlov V.A.</i>	663
Solubility of rare earth oxides in chloride, chloride-fluoride and fluoride melts of alkali and alkaline earth metals <i>Zhuk S.I., Vlasov M.I.</i>	676
On the anniversary of Zakiryanova I.D.	695
In memory of Krasikov S.A.	697

УДК 620.193.5

КОРРОЗИЯ СТАЛИ ЭП-823 (16Х12МВФСФБР) В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОЯТ

© 2024 Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, М. В. Мазанников,
А. М. Потапов, А. Е. Дедюхин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

**E-mail: neekeetina@mail.ru*

Поступила в редакцию 16.08.2023 г.

После доработки 06.04.2024 г.

Принята к публикации 01.08.2024 г.

Изучено коррозионное поведение стали ЭП-823 при высокотемпературной обработке (ВТО) азотом. Установлено, что в азоте при температурах 650–800°С сталь подвергается лишь незначительной поверхностной коррозии. Показано, что происходит незначительное изменение поверхностного состава и структуры стали, не оказывающее существенного влияния на процессы переработки модельного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Показано, что на поверхности материала протекают процессы взаимодействия некоторых электроотрицательных компонентов ферритно-мартенситной стали с компонентами газовой фазы – азотом и примесным кислородом с образованием включений нитридных и оксидных соединений хрома и марганца различного стехиометрического состава. Процесс лимитируется диффузией этих компонентов из объема сплава на поверхность. Скорости коррозии стали ЭП-823 при температурах 650 и 800°С составили при 12-часовой выдержке 0.104 и 0.241 мм/год, а при 84-часовой выдержке 0.013 и 0.02 мм/год соответственно. Характер разрушения поверхности образцов сплошной неравномерный, отчетливо наблюдается локализация коррозии на границах зерен стали, что связано с образованием вторичных фаз вдоль границ зерен. В процессе ВТО происходит значительная сенсibilизация стали, по границам зерен наблюдается цепочечное выделение вторичных фаз, что приводит к развитию межкристаллитной коррозии. Сделаны выводы об изменении структуры материала в ходе высокотемпературного воздействия и определен характер коррозионного поражения материала; на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа сделаны выводы о составе продуктов коррозии стали ЭП-823.

Ключевые слова: сталь ЭП-823, высокотемпературная обработка азотом, коррозия, нитриды марганца и хрома

DOI: 10.31857/S0235010624060014

Существенная проблема процесса высокотемпературной обработки (ВТО) ОЯТ – возможное взаимодействие с газовой фазой не только нитрида урана, но и оболочки ТВЭЛа, для которой используется сталь ЭП 823. Необходимо изучить взаимодействие данного материала с газовой фазой, а также проанализировать, влияют ли образующиеся продукты взаимодействия компонентов оболочки с газовой фазой на состав ОЯТ, что может усложнить его переработку.

Тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) в реакторах на быстрых нейтронах изготовлены из жаропрочной, высоколегированной стали ЭП-823, которая обладает

Таблица 1. Химический состав стали ЭП-823 (ТУ 14-131-1126-2013), мас. %.

C	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Fe
0.14–0.18	≤0.01	≤0.015	0.5–0.8	10–12	1.0–1.3	0.5–0.8	остаток
V	B	Mo	Nb	Ti	W	Ce	Al
0.2–0.4	≤0.006	0.6–0.9	0.2–0.4	0.01	0.5–0.8	≤0.10	≤0.02

ферритно-мартенситной структурой твердого раствора и является стойкой к радиационному набуханию.

Согласно ТУ 14-131-1126-2013, сталь ЭП-823 (16X12МВСФБР) имеет химический состав, приведенный в таблице 1. Содержание титана, азота и алюминия должно составлять не более 0.05%. При условии соответствия всем требованиям ТУ допускаются отклонения по химическому составу – по сере и фосфору $\pm 0.005\%$, по никелю $\pm 0.05\%$.

Сортамент исследуемой стали – труба особо тонкостенная, типоразмер 9×0.8 (диаметр 9 мм, толщина стенки трубы 0.8 мм). Образцы для коррозионных исследований представляли собой кольца высотой 3–4 мм, нарезка осуществлялась холодным механическим способом, площадь образцов составляла от 2.0 до 2.5 см², как рекомендовано в [2–3]. Каждый образец шлифовали и полировали до достижения шероховатости поверхности не более 0.4 мкм по параметру Ra с использованием системы пробоподготовки Struers. Перед ВТО образцы были обезжирены, промыты дистиллированной водой, этиловым спиртом, высушены и взвешены [1–3].

Образцы в исходном состоянии имеют блестящую полированную поверхность серого цвета без рисок и царапин (рис. 1а).

Эксперименты по изучению взаимодействия стали ЭП-823 с газовой средой [4] и продуктов их взаимодействия применительно к технологической операции извлечения уран-нитридного топлива были проведены при температурах 650 и 800 °С. Время испытаний составило 12 и 84 часа. При испытаниях длительностью 12 часов в ряде экспериментов внутрь кольца из стали была помещена таблетка прессованного монокрида урана (UN). В ходе эксперимента происходило взаимодействие образца с непрерывно подаваемым в систему газообразным азотом, таблетка нитрида частично осыпалась сквозь отверстие в алундовой подставке (рис. 2). Конструкция помещена в защитный чехол из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (рис. 2).



Рис. 1. Внешний вид образцов: а) до испытаний, б) после выдержки 12 часов при температуре 650°C в атмосфере азота, в) после выдержки 12 часов при температуре 800°C в атмосфере азота.

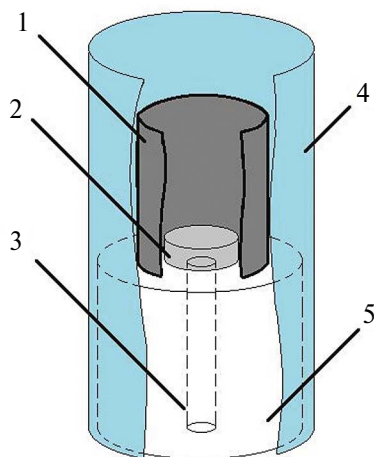


Рис. 2. Изображение конфигурации расположения исследуемого образца.

1 – Исследуемый цилиндрический образец стали ЭП-823; 2 – таблетка из мононитрида урана; 3 – сквозное отверстие в алуновой подставке; 4 – защитный чехол из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония; 5 – алуновая подставка цилиндрической формы.

Время эксперимента начинали отсчитывать с момента нагрева печи до рабочей температуры.

Для изучения механизма взаимодействия стали ЭП-823 с исследуемой газовой фазой использовали микрорентгеноспектральный анализ поверхности и шлифов, рентгенофлуоресцентный, термогравиметрический и металлографический анализы, также была определена микротвердость.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СТАЛИ ЭП-823

Термогравиметрический анализ

Для оценки скорости коррозии выполнены термогравиметрические испытания коррозионной устойчивости стали в атмосфере азота в течение 12 и 84 ч.

Результаты гравиметрического анализа представлены в таблицах 2 и 3.

По результатам данных гравиметрического взвешивания (табл. 2 и 3), можно отметить, что скорость коррозии при 800°C выше в 1.5–2 раза, чем при 650°C.

Состояние поверхности исследуемых образцов после коррозионных испытаний существенно изменяется [5–6]. Несмотря на то, что образец после экспериментов в атмосфере азота при температуре 650°C сохранил металлический блеск, на его поверхности появились очаги локальной коррозии в виде пятен округлой формы с размером от десятых долей мм до ~2 мм и цветом, изменяющимся от светло-серого до темного серого оттенка.

На образцах, выдержанных при температуре 800°C, обнаружена сплошная пленка продуктов коррозии, закономерно, что поверхностная пленка с увеличением температуры формируется более активно [5–8].

Таблица 2. Гравиметрические показатели образцов стали ЭП-823 после 12-ти часовой выдержки

Начальная масса, г	T, °C	Масса после обработки азотом, г	Скорость коррозии, г/(м ² ч)	Глубинные показатели, мм/год	Среднее значение скорости коррозии, г/(м ² ч)	Среднее значение глубинного показателя, мм/год
1.0030	800	1.0040	0.180	0.225	0.192±0.004	0.241±0.005
1.0125		1.0133	0.153	0.192		
1.0887		1.0898	0.174	0.218		
1.0288		1.0298	0.171	0.214		
1.0689		1.0698	0.141	0.177		
1.0019		1.0028	0.144	0.181		
0.7971		0.7988	0.380	0.476		
1.0636	650	1.0639	0.056	0.071	0.083±0.002	0.104±0.002
0.9605		0.9609	0.074	0.093		
1.0425		1.0429	0.089	0.112		
1.1788		1.1795	0.102	0.127		
1.0023		1.0027	0.087	0.108		
0.9787		0.9794	0.122	0.153		
1.0138		1.0141	0.049	0.062		

Таблица 3. Гравиметрические показатели образцов стали ЭП-823 после 84-часовой выдержки

Температура, °C	Скорость коррозии, г/(м ² ч)	Глубинные показатели, мм/год	Среднее значение скорости коррозии, г/(м ² ч)	Среднее значение глубинного показателя, мм/год
800	0.0165	0.0206	0.0160±0.0008	0.020±0.001
	0.0159	0.0199		
	0.0157	0.0196		
650	0.0101	0.0126	0.0103±0.0005	0.013±0.006
	0.0111	0.0139		
	0.0097	0.0121		

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов стали ЭП-823 после 12-часовой выдержки при 650 и 800°C.

На основании данных микрорентгеноспектрального анализа можно сделать вывод о том, что на поверхности стали формируется слой, состоящий в основном из соединений марганца и хрома. Поверхность образца, выдержанного при 800°C, имеет ярко выраженную развитую равномерно распределенную структуру, а также большее содержание марганца и хрома на поверхности, относительно стали, испытанной при 650°C.

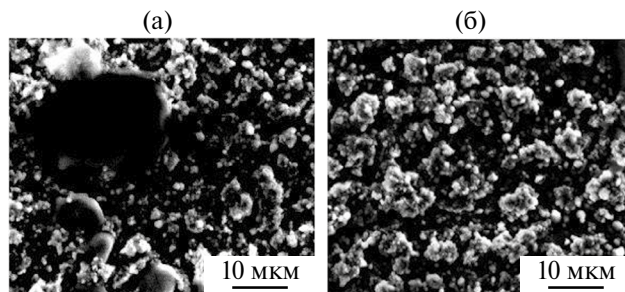


Рис. 3. Морфология поверхности образцов ЭП-823 после выдержки 12 ч: а – при 650°C, б – при 800°C.

Микрорентгеноспектральный анализ шлифов поперечного сечения

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения и элементное картирование поперечного шлифа образцов, выдержанных 12 часов при температуре 650 и 800°C. Оксидный слой образца, испытанного при 650°C, имеет очаговый вид, хаотично распределенный по поверхности с толщиной до 3 мкм (рис. 4а).

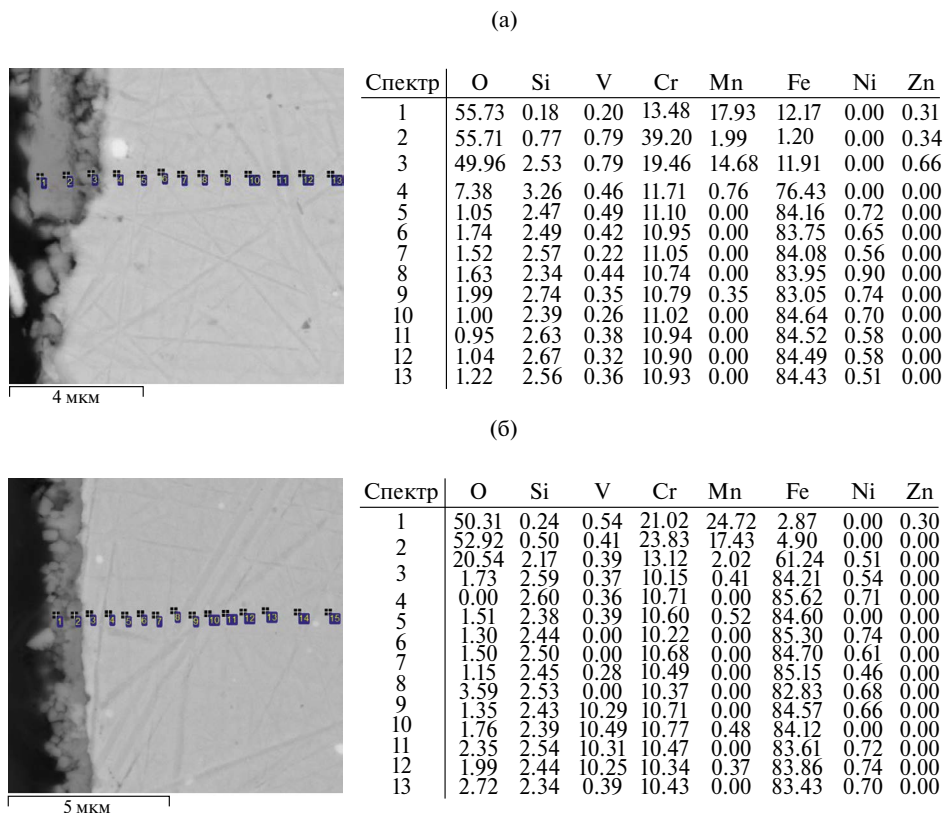


Рис. 4. Морфология шлифов образцов, выдержанных 12 часов при: а – 650°C, б – 800°C.

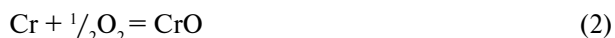
При этом слой, образующийся при температуре 800 °С, формируется равномерно по поверхности и имеет толщину 1.5—1.7 мкм. (рис. 4б).

Из полученных данных можно сделать вывод, что исходный почти инертный газ — азот, несмотря на свою высокую чистоту 99.9998%, приводит к образованию на поверхности слоя продуктов коррозии.

Наиболее активно поверхность обогащается марганцем, наличие которого в поверхностном (оксидном) слое становится в среднем 16.3 ат. %, в то время как в подповерхностном слое (как и в исходном материале) его содержание составляет не более 2 ат. %.

Также поверхность обогащается хромом, содержание которого в среднем 22 ат. %, в то время как в исходном материале его концентрация 10.7 ат. % (табл. 4).

Основные процессы, протекающие на поверхности образца, можно описать уравнениями следующих реакций:



На изображениях поверхности образцов после взаимодействия с газовой фазой нет видимых изменений. На рис. 5 и 6 представлено распределение элементов по объему оксидного слоя для образцов, выдержанных при 650 и 800 °С, соответственно.

В приповерхностном слое наблюдается резкое увеличение концентрации таких элементов как кислород, хром и марганец. В свою очередь, образующийся поверх-

Таблица 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов ЭП-823 после выдержки в течение 12 ч

650°С			800°С		
Элемент	Мас. %	Ат. %	Элемент	Мас. %	Ат. %
C	3.38	9.82	O	17.71	41.16
O	15.95	34.77	Na	1.48	2.40
F	1.33	2.44	Al	0.36	0.49
Na	1.14	1.73	Si	0.35	0.46
Al	0.45	0.59	Cl	0.87	0.91
Si	0.45	0.56	K	0.21	0.20
Cl	0.69	0.68	V	0.56	0.41
V	4.96	3.39	Cr	29.11	20.82
Cr	21.85	14.66	Mn	25.83	17.48
Mn	24.48	15.55	Fe	23.53	15.67
Fe	25.32	15.81			
Общее	100.00		Общее	100.00	

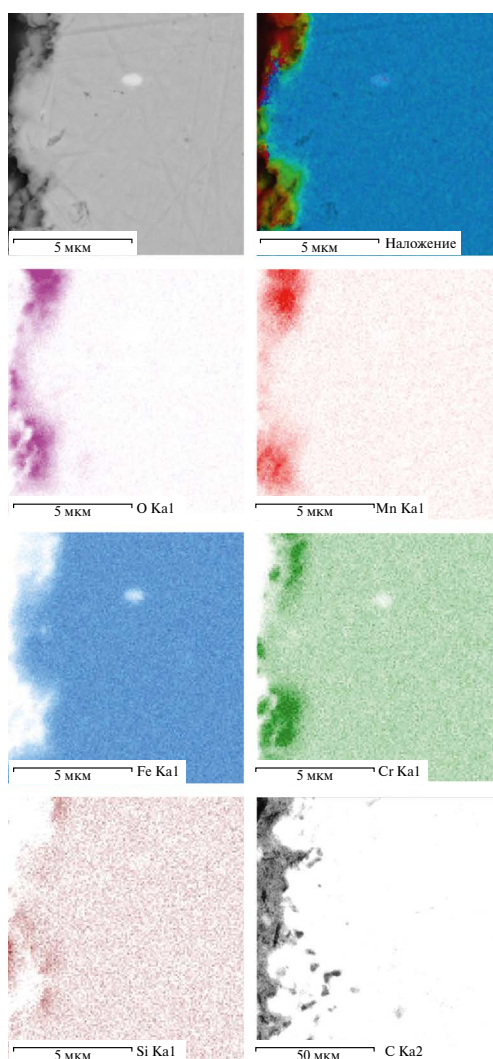


Рис. 5. Распределение элементов у поверхности образца стали ЭП-823, выдержанного при температуре 650°C в течение 12 часов.

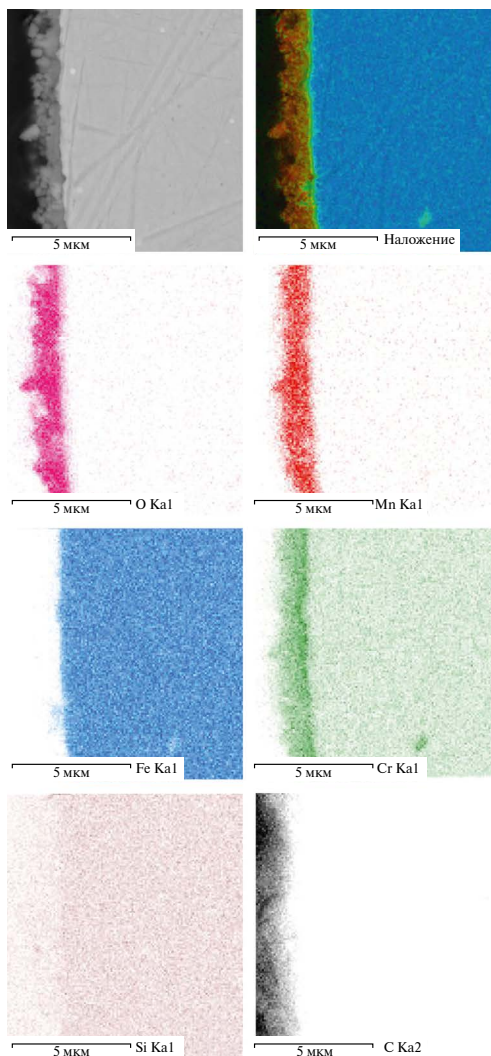


Рис. 6. Распределение элементов на шлифе поперечного сечения образца стали ЭП-823, выдержанного при температуре 800°C в течение 12 часов.

ностный слой не содержит железа, и в нем практически отсутствует кремний. Присутствие кремния и углерода обусловлено составом применяемой токопроводящей смолы для создания шлифов.

Результаты данных рентгенофлуоресцентного анализа не противоречат сделанной ранее гипотезе о составе формирующегося слоя продуктов коррозии.

Кроме того, в ряде снятых рентгенофлуоресцентных спектров образцов, выдержанных при 800 °С, присутствовали стехиометрические пики U и с увеличенным содержанием кремния.

В подобных спектрах образцов содержание кремния имеет значение до 1.5 мас. %, в то время как количество урана до 0.35 мас. %. Исходя из литературных данных, можно предположить, что подобное увеличение содержания кремния связано с взаимодействием последнего с кислородосодержащими примесями в азоте.

При температуре выше 700 °С реакция начинает протекать с заметной скоростью. Уравнения реакций, описывающих процесс, происходящий при окислении кремния, можно представить следующим образом:



Отмечается некоторое обогащение поверхностного слоя кремнием при повышенной температуре обработки, относительно исходного состава поверхности материала.

В то же время, небольшое количество урана, фиксируемое на поверхности образца, скорее всего является остатком таблетки нитрида урана или продуктов ее распада, которые были в непосредственном контакте с исследуемой цилиндрической частью испытуемого образца ЭП-823.

Значение скоростей коррозии при 12-часовой выдержке на порядок выше, чем при 84-часовой. Это связано с тем, что на поверхности формируется слой продуктов взаимодействия материала с газовой фазой, толщина которого лимитирована определенным значением, по достижению которого пленка практически перестает расти [9].

С помощью синхронного термоанализатора NETSZCH STA JUPITER F3 был проведен термогравиметрический анализ взаимодействия образцов стали с азотом при температурах 650 и 800 °С в течение 84 часов. По термограмме (рис. 7) авторы

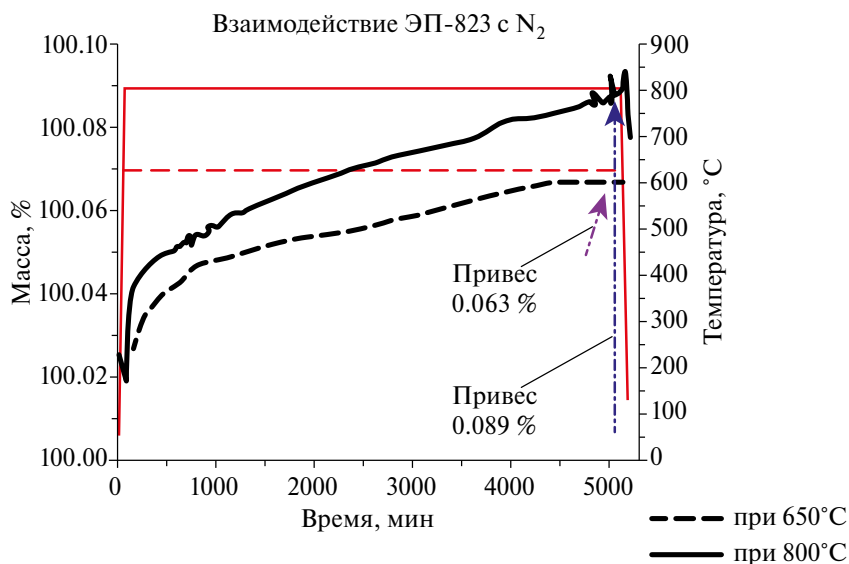


Рис. 7. Термограмма взаимодействия стали ЭП-823 с азотом при температурах 650 и 800 °С в течение 84 часов.

закljučают, что при температуре 800°С 57% от общего привеса образца было набрано в первые 10 часов выдержки. Предположительно, за это время сформировался стабильный слой продуктов взаимодействия. Термогравиметрическая кривая процесса при 650°С имеет схожий характер, однако разница заключается в конечном изменении массы образца, которая на 29.2% меньше, чем при температуре процесса 800°С.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Термодинамическое моделирование

Было проведено термодинамическое моделирование для анализа возможности прямого взаимодействия элементов марганца, хрома и железа с азотом. Результаты приведены на рис. 8.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что взаимодействие между железом и азотом — термодинамически невозможно. В свою очередь, процесс образования нитридов марганца и хрома является термодинамически возможным, что согласуется с данными [10–12].

Таблица 5. Результаты рентгенофлуоресцентного анализа образца стали ЭП-823 после опыта

Элемент	Состав после опыта при температуре	
	650°С	800°С
Mg	0.249	—
Al	0.861	0.226
Si	—	0.360
K	0.356	0.052
Cl	0.498	—
Ca	0.595	0.028
V	0.258	0.483
Cr	13.770	14.500
Mn	2.950	4.700
Fe	78.100	77.00
Ni	0.905	0.665
Cu	—	0.121
Nb	0.315	0.397
Mo	0.690	0.995
W	—	0.529

Таблица 6. Результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия наиболее активных элементов, входящих в сталь, с газообразным азотом

$T, ^\circ\text{C}$	Энергия Гиббса ΔG , кДж		
	$\text{Mn} + 0.333\text{N}_2(\text{r}) = 0.333\text{Mn}_3\text{N}_2$	$\text{Cr} + 0.5\text{N}_2(\text{r}) = \text{CrN}$	$\text{Fe} + 0.25\text{N}_2(\text{r}) = 0.5 \text{Fe}_2\text{N}$
500	–26.3896	–56.4867	16.7365
650	–19.9704	–45.6094	20.4485
800	–13.6529	–34.8751	24.4565
1000	–5.5837	–20.6936	30.2209
1200	2.1012	–6.5643	36.0015

В таблице 6 представлены результаты термодинамического моделирования взаимодействия основных элементов стали с кислородом, а также рассчитанные энергии Гиббса для взаимодействия кислорода с нитридами хрома и марганца, которые могли образоваться в процессе высокотемпературной обработки. Даже при незначительном количестве кислородных примесей, содержащихся в азоте, в системе термодинамически вероятно протекание процесса взаимодействия компонентов стали с кислородом (рис. 8, 9).

Нитриды железа не образуются при температуре выше 400°C (рис. 9). Хотя известно, что их термическое разложение заканчивается выше 1000°C [13, стр. 8]. Наиболее отрицательное ΔG у реакций образования Cr_2O_3 и MnO_2 . Поэтому можно

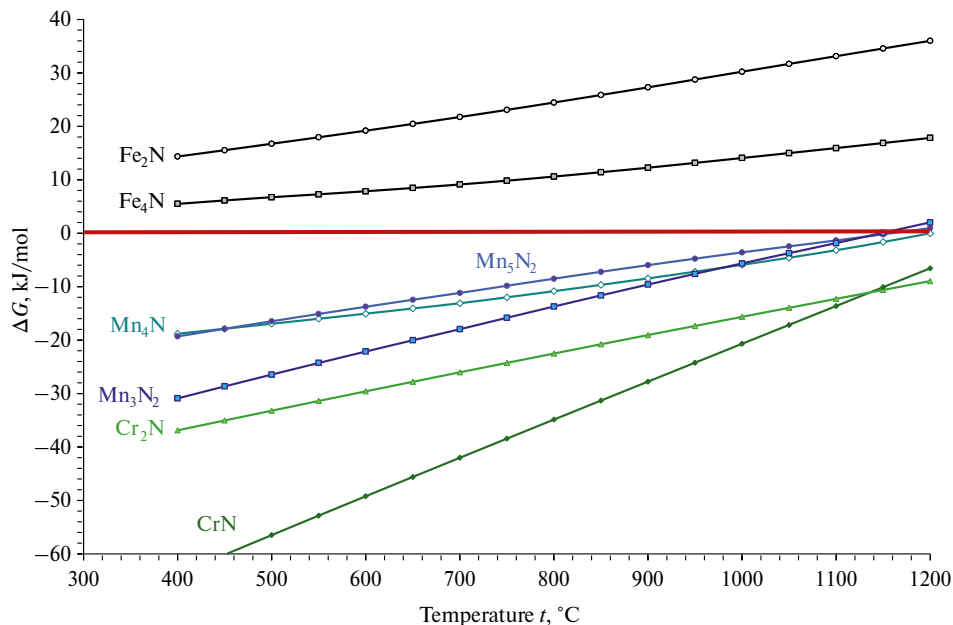


Рис. 8. Изменение энергии Гиббса при образовании нитридов хрома, марганца и железа.

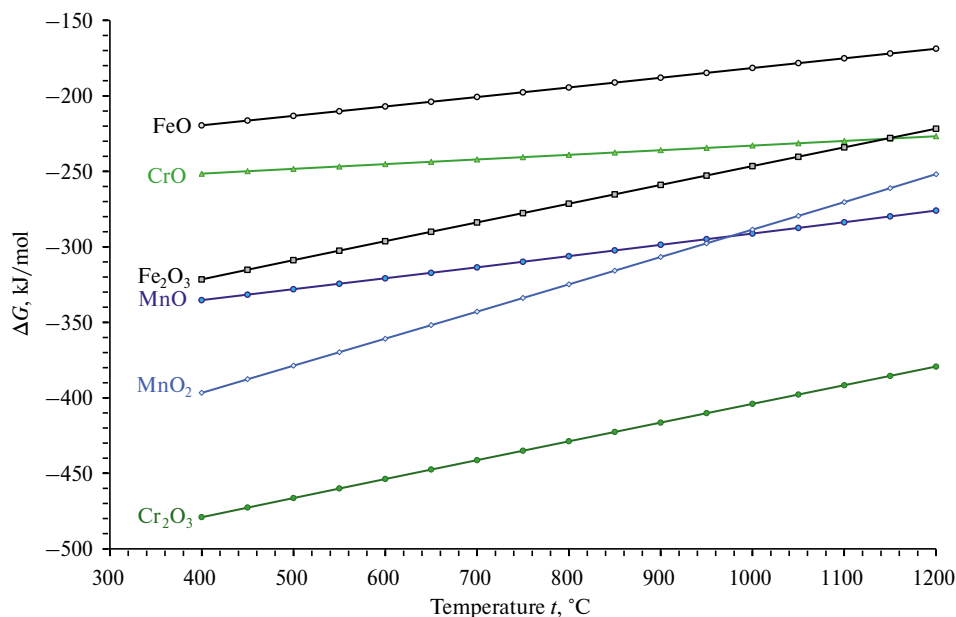
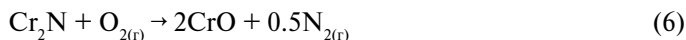


Рис. 9. Изменение энергии Гиббса при образовании низших и средних оксидов хрома, марганца и железа.

ожидать, что эти оксиды будут образовываться в первую очередь. Но, с другой стороны, реакции идут в условиях очень низкой концентрации кислорода, поэтому более вероятно образование самых низших оксидов MnO и CrO (табл. 7).

Из всех нитридов наиболее отрицательное ΔG образования имеет моноснитрид хрома, CrN . Как отмечено в [14], нитрид CrN является наряду с нитридом тантала TaN одним из самых устойчивых среди нитридов переходных металлов.

Кроме того, если на поверхности формируется незначительное количество нитридов хрома и марганца, то даже незначительное количество кислорода в системе приводит к образованию их оксидов по реакциям:



В технологическом процессе создание абсолютно инертной атмосферы практически невозможно, а значит реакции окисления железа, хрома и марганца являются основными, происходящими в данной исследуемой системе, что подтверждается данными термодинамических исследований и результатами рентгенофлуоресцентного анализа:



Таблица 7. Результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия активных элементов, входящих в состав стали ЭП-823, и их нитридов с кислородом

t (°C)	Энергия Гиббса ΔG , кДж		
	$\text{Mn} + \text{O}_2(\text{r}) = \text{MnO}_2$	$\text{Cr} + \text{O}_2(\text{r}) = \text{CrO}_2$	$\text{Fe} + 0.5\text{O}_2(\text{r}) = \text{FeO}$
0	–469.722	–533.721	–245.930
300	–414.760	–480.187	–225.875
650	–351.847	–416.202	–203.916
800	–324.837	–388.478	–194.421
1000	–288.595	–351.259	–181.526
1200	–251.841	–313.749	–168.768

t , °C	$\text{Mn}_4\text{N} + 2\text{O}_2(\text{r}) = 4\text{MnO} + 0.5\text{N}_2(\text{r})$	$\text{Cr}_2\text{N} + 2\text{O}_2(\text{r}) = 2\text{CrO}_2 + 0.5\text{N}_2(\text{r})$
0	–1352.537	–963.234
300	–1287.437	–879.164
650	–1212.461	–776.805
800	–1181.199	–731.917
1000	–1141.153	–671.204
1200	–1103.828	–609.554

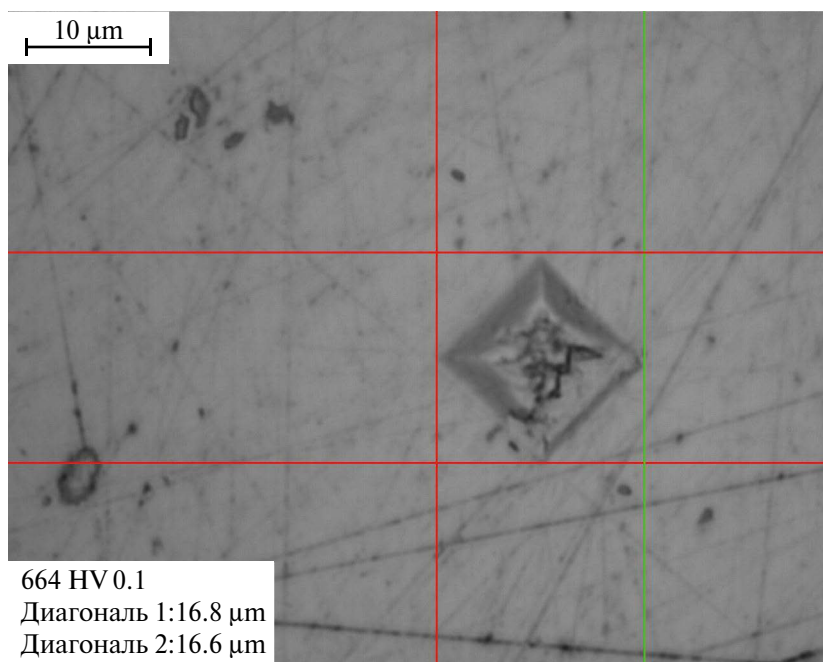


Рис. 10. Определение микротвердости исходного образца стали ЭП-823.

Таблица 8. Значения усредненной микротвердости для стали ЭП-823

Образец	Микротвердость образца, h_v
Исходный	671.1 ± 13.4
Выдержанный при 650°C	655.2 ± 13.1
Выдержанный при 800°C	648.7 ± 12.9

Микротвердость

Микротвердость исходных образцов и после взаимодействия их с азотом в течение 12 часов была снята с усилием в 0.1 Ньютон (рис. 10, табл. 8). В качестве выборки исследовалось по 3 образца исходных и после выдержки при каждой температуре. На каждом образце было проведено по 3 исследования в разных частях образца.

С увеличением температуры экспериментов микротвердость незначительно снижается как за счет образования слоя продуктов взаимодействия, так и за счет снятия напряжений в результате отжига. С увеличением температуры увеличивается толщина формируемого слоя продуктов коррозии.

ВЫВОДЫ

В представленной работе изучены коррозионные процессы на стали ЭП-823 при высокотемпературной обработке азотом. Показано, что на поверхности микротрещин активно протекают процессы взаимодействия электрохимически активных компонентов ферритно-мартенситной стали с компонентами газовой фазы – азотом и примесным кислородом с образованием включений нитридных и оксидных соединений хрома и марганца различного стехиометрического состава.

По результатам работы установлены скорости коррозии стали ЭП-823 в заданных системах при температурах 650 и 800 °С; сделаны выводы об изменении структуры материала в ходе высокотемпературного воздействия и определен характер коррозионного разрушения материала; на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа сделаны выводы о составе продуктов коррозии сплава ЭП-823.

Сталь устойчива в исследуемом диапазоне температур, незначительное изменение поверхностного состава и структуры стали не оказывает влияния на процессы высокотемпературной обработки, и, вероятно, не будет загрязнять ОЯТ продуктами взаимодействия компонентов стали с газовой атмосферой.

Характер разрушения поверхности образцов сплошной неравномерный, отчетливо наблюдается локализация коррозии на границах зерен стали, что связано с образованием вторичных фаз вдоль границ зерен. При температурах пирохимических переделов происходит значительная сенсibilизация стали, по границам зерен наблюдается цепочечное выделение вторичных фаз, что приводит к развитию межкристаллитной коррозии. Тот факт, что наиболее электроотрицательные компоненты стали хром и марганец взаимодействуют с газовой средой, указывает на электрохимическую природу процесса коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Озеряная И.Н., Залазинский Г.Г., Смирнов М.В., Финкельштейн С.Д., Шаманова Н.Д. Коррозия молибдена в расплавленном хлориде натрия в присутствии углерода // Защита металлов. 1975. № 1. С. 66–68.
2. Кузнецов В.А., Ялунина Г.В. Основы метрологии. М.: ИМК Издательство стандартов, 2001.
3. ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения, 2011.
4. Borisov V.M., Trofimov V.N., Kuz'menko V.A., Sapozhkov A.Yu., Mikhailov V.B., Yakushkin A.A., Cherkovets V.E. Laser plasma methods for improving the corrosion resistance of EP-823 steel fuel-element cladding at 650–720°C // Atomic Energy. 2017. **121**. № 5. P.
5. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
6. Улиг Г. Г., Ревы У. У., Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. М.: Химия, 1988.
7. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1970.
8. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов; Учеб. пособие. М.: Металлургия, 1976.
9. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Ленинград: Химия, 1989.
10. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985.
11. Реми Г. Курс неорганической химии, Т. 2. М.: Мир, 1963.
12. Devine T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel // J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. № 3. P. 374–385.
13. Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. М.: ГНТИ, 1961.
14. Самсонов Г.В. и др. Анализ тугоплавких соединений. М, 1962.

CORROSION OF EP-823 STEEL (16KH12MVSFBR) UNDER CONDITIONS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL

E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, M. V. Mazannikov, A. M. Potapov, A. E. Dedyukhin

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

**E-mail: neekeetina@mail.ru*

The corrosion behavior of EP-823 steel was studied during high-temperature treatment (HTT) with nitrogen. It was found that in nitrogen at temperatures of 650–800°C, the steel is subject to only slight surface corrosion. It is shown that there is a slight change in the surface composition and structure of steel, which does not have a significant effect on the reprocessing of model SNF. It is shown that on the surface of the material, processes of interaction of some electronegative components of ferritic-martensitic steel with components of the gas phase — nitrogen and impurity oxygen — occur with the formation of inclusions of nitride and oxide compounds of chromium and manganese of different stoichiometric compositions. The process is limited by the diffusion of these components from the volume of the alloy to the surface. The corrosion rates of EP-823 steel at temperatures of 650 and 800 °C were 0.104 and 0.241 mm / year for 12 hours of exposure, and 0.013 and 0.02 mm/year for 84 hours of exposure, respectively. The nature of the destruction of the surface of the samples is continuous and uneven, localization of corrosion at the boundaries of steel grains is clearly observed, which is associated with the formation of secondary phases along the grain boundaries.

At the temperature of the treatment, significant sensitization of steel occurs, chain-like precipitation of secondary phases is observed along the grain boundaries, which leads to the development of intercrystalline corrosion. Conclusions are made about the change in the structure of the material during high-temperature exposure and the nature of the corrosion damage of the material is determined; based on the results of X-ray fluorescence analysis, conclusions are made about the composition of the corrosion products of EP-823 steel.

Keywords: EP-823 steel, high-temperature nitrogen treatment, corrosion, manganese and chromium nitrides

REFERENCES

1. Ozeryanaya I.N., Zalazinsky G.G., Smirnov M.V., Finkelstein S.D., Shamanova N.D. Korroziya molibdena v rasplavlennom khloride natriya v prisutstvii ugleroda [Corrosion of molybdenum in molten sodium chloride in the presence of carbon] // *Zashchita metallov*. 1975. № 1. P. 66-68. [In Russian].
2. Kuznetsov V.A., Yalunina G.V. Osnovy metrologii [Fundamentals of metrology]. M.: IMK Izdatel'stvo standartov, 2001. [In Russian].
3. GOST R 8.736-2011. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Izmereniya pryamyie mnogokratnyie. Metody obrabotki rezul'tatov izmereniy. Osnovnyie polozheniya [State system for ensuring the uniformity of measurements. Direct multiple measurements. Methods of processing measurement results. Basic Provisions], 2011. [In Russian].
4. Borisov V.M., Trofimov V.N., Kuz'menko V.A., Sapozhkov A.Yu., Mikhailov V.B., Yakushkin A.A., Cherkovets V.E. Laser plasma methods for improving the corrosion resistance of EP-823 steel fuel-element cladding at 650–720°C // *Atomic Energy*. 2017. **121**. № 5. P. 344–349.
5. Semenova I.V. Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow: FIZMATLIT, 2002. [In Russian].
6. Ulig G.G., Revi U.U. Korroziya i bor'ba s ney. Vvedeniye v korroziionnyuyu nauku i tekhniku [Corrosion and its control. Introduction to corrosion science and technology]. M.: Khimiya, 1988. [In Russian].
7. Rosenfeld I. L. Korroziya i zashchita metallov [Corrosion and protection of metals] M.: Metallurgiya, 1970. [In Russian].
8. Zhuk N. P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov [Course in the theory of corrosion and protection of metals: Textbook. Manual] M.: Metallurgiya, 1976. [In Russian].
9. Sukhotin A. M. Fizicheskaya khimiya passiviruyushchikh plenok na zheleze [Physical chemistry of passivating films on iron]. Leningrad: Khimiya, 1989. [In Russian].
10. Kolotyarkin Ya. M. Metall i korroziya [Metal and corrosion]. M.: Metallurgiya, 1985. [In Russian].
11. Remy G. Kurs neorganicheskoy khimii [Course in inorganic chemistry], Vol. 2. M.: Mir, 1963. [In Russian].
12. Devine T. M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel // *J. Electrochem. Soc.* 1979. **126**. № 3. P. 374-385.
13. Korolev M.L. Azot kak legiruyushchiy element stali [Nitrogen as an alloying element of steel]. M.: GNTI, 1961. [In Russian].
14. Samsonov G.V. et al. Analiz tugoplavkikh soyedineniy [Analysis of refractory compounds]. M., 1962. [In Russian].

УДК 544.6

ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ, ПОЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСПЛАВОВ

© 2024 О. Л. Семерикова*, А. В. Косов,

О. В. Гришенкова, М. С. Щелканова

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

Поступила в редакцию 12.09.2024 г.

После доработки 17.09.2024 г.

Принята к публикации 20.09.2024 г

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) кубической, тетрагональной и гексагональной структуры электроосаждали из поливольфраматных расплавов $0.8\text{Na}_2\text{WO}_4-0.2\text{WO}_3$, $0.25\text{Na}_2\text{WO}_4-0.25\text{K}_2\text{WO}_4-0.5\text{WO}_3$ и $0.1\text{K}_2\text{WO}_4-0.55\text{Li}_2\text{WO}_4-0.35\text{WO}_3$ соответственно в гальваностатических условиях (катодная плотность тока $25\text{ мА}\cdot\text{см}^{-2}$, длительность электролиза 20 мин) при 973 К. Синтезированные порошки ОВБ исследовали методами рентгеноструктурного анализа, лазерной дифракции и сканирующей электронной микроскопии с микрорентгено-спектральным анализом. Для определения верхней границы диапазона термической стабильности изучали фазовый состав порошков ОВБ со средним размером частиц 40–50 мкм после изотермической выдержки при 373–1173 К в течение 2 ч в атмосфере воздуха или аргона. Порошки ОВБ тетрагональной структуры дополнительно исследовали методом синхронного термического анализа. Электросопротивление спрессованных при 473 К образцов измеряли на воздухе на постоянном и переменном токе. Установлено, что наиболее стабильными являются ОВБ гексагональной структуры, изоструктурные $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$, фазовый состав которых не меняется до 773 К при термообработке на воздухе и остается постоянным во всем изученном диапазоне температур в инертной атмосфере. Порошки ОВБ тетрагональной структуры, изоструктурные $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ и $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$, стабильны до 1073 К в атмосфере аргона и частично окисляются на воздухе выше 673 К с образованием ОВБ с более низким содержанием щелочного металла, WO_3 и $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$. Фазовый состав ОВБ кубической структуры, изоструктурных $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$, стабилен до 673 К на воздухе и до 873 К в аргоне. Исследования электропроводности всех образцов свидетельствуют о смешанной ионно-электронной проводимости с преобладанием электронной составляющей. Значения удельной электропроводности при 298–573 К для образцов ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры варьируются в пределах 0.035–0.051, 0.012–0.030 и 0.005–0.019 ($\text{Ом}\cdot\text{см}$)^{–1} соответственно.

Ключевые слова: поливольфраматные расплавы, щелочные вольфрамовые бронзы, электроосаждение, термостойкость, электропроводность

DOI: 10.31857/S0235010624060028

ВВЕДЕНИЕ

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) — нестехиометрические соединения с общей формулой M_xWO_3 , где $0 < x < 1$, а M — металл, преимущественно щелочной или щелочноземельный [1–3]. Основу кристаллической структуры ОВБ составляют соединенные вершинами октаэдры WO_6 , образующие трехмерный каркас с туннельными пустотами, содержащими катионы M^+ [3–5]. Геометрия каналов определяет их размеры, ограничивает максимальный радиус и содержание катионов, что обуславливает возможность формирования натриевых ОВБ кубической и тетрагональной (ТИ и ТП) структур, калиевых, калий-литиевых и калий-натриевых ОВБ тетрагональной (ТП) и гексагональной структур [4–9] (рис. 1). Симметрия кристаллической структуры снижается по мере уменьшения x ; с ростом температуры переход от более низкой симметрии к более высокой наблюдается при меньшем значении x [3, 9].

Электрические, оптические, магнитные свойства ОВБ определяются их структурой и составом и могут варьироваться в широких пределах [3, 9–12]. В частности, ранние исследования показали, что монокристаллы Na_xWO_3 с $x > 0.25$ обладают металлической проводимостью, низким удельным сопротивлением при 298 К ($\sim 10^{-4}$ – 10^{-5} Ом·см), линейно растущим с повышением температуры T , в то время как при низких и очень низких значениях x они могут вести себя как примесные полупроводники ($\ln \sigma \sim 1/T$, где σ — удельная электропроводность) и диэлектрики соответственно [9–13]. В тетрагональных ТП натрий- и калий-вольфрамовых бронзах была выявлена анизотропия оптических и электрических свойств [14]. Тетрагональные и гексагональные бронзы могут обладать сверхпроводимостью [15–17].

С другой стороны, туннельная структура ОВБ может обеспечивать наряду с электронным и эффективный ионный перенос (выше некоторой критической температуры) [18, 19]. Высокие значения электронной проводимости и ионной подвижности

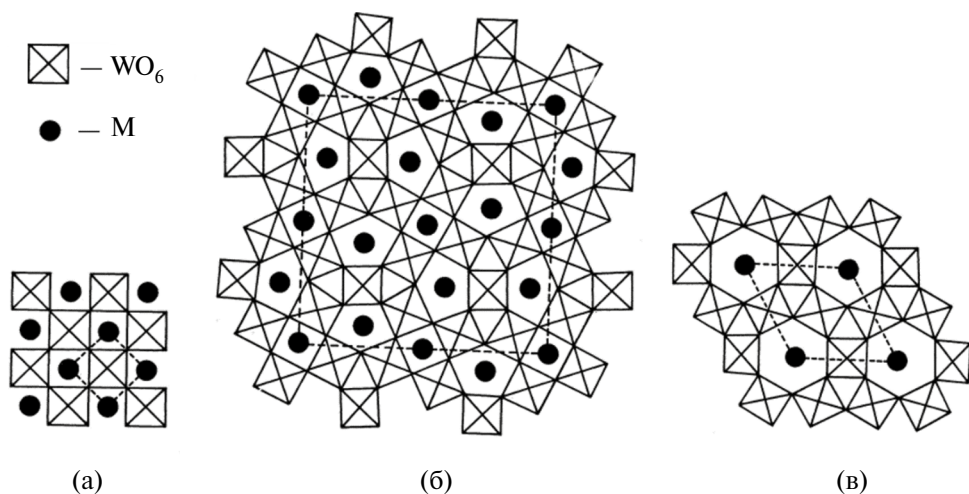


Рис. 1. ОВБ кубической (а), тетрагональной П (б) и гексагональной (в) структуры в проекции 001 [9]. Позиции М внутри каналов, образованных октаэдрами WO_6 , заняты случайным образом. Границы элементарной ячейки обозначены пунктиром.

в сочетании с высокой коррозионной стойкостью (M_xWO_3 не растворяются в воде и очень устойчивы к кислотам), селективностью к определенным сортам катионов в водных растворах делают ОБВ востребованными в качестве материалов электродов сравнения, ионселективных электродов, электрохромных материалов и т.п. [10, 19]. Возможность управления нестехиометрией оксидных бронз как по металлу, так и по кислороду, большой интервал по концентрации внедряющегося щелочного металла обуславливают их перспективы и в качестве рабочих электродов в источниках тока и твердооксидных топливных элементах [18–21].

Для понимания действительных перспектив оксидных бронз в качестве электродных материалов для устройств, функционирующих при повышенных температурах, необходимы достоверные данные по электропроводности и термической стойкости спеченных порошков ОБВ на воздухе и в вакууме. Литературные данные неоднозначны и свидетельствуют о том, что условия синтеза и испытаний в значительной степени влияют на результаты измерения этих характеристик.

Например, в работе [22] было установлено, что измеренная четырехзондовым методом при 298 К удельная электропроводность спрессованных в таблетки порошков тетрагональных ОБВ $Na_{0.36}WO_3$ и $K_{0.57}WO_3$ со средним размером частиц 40 и 200 нм, полученных методами механохимического и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, составляет 0.022 и 0.016 (Ом·см) $^{-1}$ соответственно для крупнодисперсных образцов и 0.040 и 0.026 (Ом·см) $^{-1}$ для мелкодисперсных. В то же время значения, измеренные на переменном токе, были близки для этих ОБВ и составили 0.002 и $0.007–0.008$ (Ом·см) $^{-1}$ для большего и меньшего размера частиц порошка соответственно. Результаты, полученные методом импеданса, свидетельствовали о преобладании ионной составляющей при $T > 398$ К.

Измерения удельной электропроводности, выполненные при нагреве порошкообразных образцов $Na_{0.1}WO_3$ [23], показали наличие участков экспоненциального роста с $6 \cdot 10^{-6}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ (Ом·см) $^{-1}$ и с 1 до 400 (Ом·см) $^{-1}$ в интервалах 310–405 К и 405–530 К соответственно, резкий спад и установление постоянного значения ~ 7.5 (Ом·см) $^{-1}$ при 530–560 К. Результаты были объяснены термостимулированной деинтеркаляцией ионов натрия в полупроводнике.

В работе [24] были изучены электрофизические характеристики спрессованных без введения связующего мелкокристаллических порошков ОБВ со средним размером частиц от 100 нм до 10 мкм. Измерения были выполнены в вакууме ($1.33–1.33 \cdot 10^{-2}$ Па) в термоциклах нагрева-охлаждения 295–745–295 К методом компенсации на постоянном токе. Авторы установили, что после термообработки все образцы являются полупроводниками n-типа и их электропроводность в исследованном режиме возрастает в десятки раз. Для кубических натрий-вольфрамовых бронз с x равным 0.56, 0.70 и 0.92 удельная электропроводность после термоцикла находится в пределах $46.3–227.3$ (Ом·см) $^{-1}$ (максимальное значение соответствует $Na_{0.70}WO_3$), а для тетрагональных ОБВ $Na_{0.38}WO_3$ и $K_{0.45}WO_3$ σ составляет 3.4 и 27.5 (Ом·см) $^{-1}$ соответственно. Было отмечено также, что эффективность воздействия термообработки на воздухе значительно меньше, чем в вакууме, поскольку сопротивление образцов возрастает на несколько порядков в результате окисления их поверхности кислородом.

С другой стороны, авторы [11] сделали вывод о металлическом типе проводимости порошков натрий-вольфрамовых бронз с x от 0.25 до 0.85, синтезированных по методу Страуманиса и спеченных в атмосфере аргона при 1023 К, на основании выполненных двухзондовым методом исследований температурной зависимости σ .

С ростом температуры в диапазоне 300–560 К удельная электропроводность снижалась с 0.018 до 0.012 (Ом·см)⁻¹ и с 0.040 до 0.022 (Ом·см)⁻¹ для Na_xWO₃ с наименьшим и наибольшим значением *x* соответственно. Во всем диапазоне исследованных составов зависимости lnσ(1/*T*) имели небольшие отклонения от линейности.

Испытания термостойкости на воздухе для таблетированных образцов Na_{0.92}WO₃ и Na_{0.53}WO₃, проведенные Дробашевой и Растороповым [25], показали, что при нагреве ОБВ с *x*=0.92 от 293 до 1143 К наблюдается одно эндотермическое превращение при 998 К, соответствующее фазовому переходу WO₃, и фиксируется потеря веса, отвечающая выделению адсорбированных влаги и газов. При меньшем значении *x* вес образца резко меняется при 773 К вследствие окислительного процесса, эндотипики при 1015 и 1113 К принадлежат WO₃ и W₁₈O₄₉, экзотермический эффект при 1393 К обусловлен полным окислением образца до Na₂WO₄ и WO₃. Разложение Na_{0.68}WO₃ и Na_{0.37}WO₃ в вакууме происходило при 773–809 К [24,25]. Павлова [22] установила, что таблетированные порошки Na_{0.1}WO₃ и K_{0.31}WO₃ термически стабильны на воздухе вплоть до 833 и 843 К соответственно, при более высоких температурах происходит их разложение, сопровождающееся окислением до соответствующих оксидов.

Таким образом, сохраняется необходимость дополнительного изучения электрофизических свойств и термостойкости образцов ОБВ, синтезированных в конкретных условиях. В этой работе представлены результаты определения температурных интервалов стабильности и измерения удельной электропроводности щелочных вольфрамовых бронз кубической, тетрагональной и гексагональной структуры, полученных электрохимическим методом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ОБВ кубической, тетрагональной и гексагональной структуры (Na_xWO₃, K_xNa_yWO₃, K_xLi_yWO₃ соответственно) получали электролизом поливольфраматных расплавов 0.8Na₂WO₄–0.2WO₃, 0.25Na₂WO₄–0.25K₂WO₄–0.5WO₃ и 0.1K₂WO₄–0.55Li₂WO₄–0.35WO₃ соответственно. Составы расплавов были выбраны на основании анализа литературных данных [1,2]. Для приготовления электролитов использовали WO₃ («хч», ТУ 6-09-397-75), K₂WO₄ («хч», ТУ 6-09-01-322-76) и Na₂WO₄·2H₂O («осч 6-3», ТУ 6-09-2860-78). Просушенные в течение 2 ч при 473–573 К реактивы взвешивали с помощью весов ВК-600 (Масса-К, Россия) с точностью ±0.01 г, смешивали в необходимых пропорциях и механически растирали в керамической ступке до получения однородного порошка. Подготовленную смесь плавил в атмосфере воздуха в помещенном в шахтную печь платиновом тигле (как правило, платиновом, если не указано иное).

Электроосаждение образцов проводили с помощью Autolab PGSTAT302N (Metrohm, Нидерланды) гальваностатическим методом при катодной плотности тока 25 мА·см⁻² и температуре 973 К в течение 20 мин. В качестве катода использовали вольфрамовую фольгу размерами 4 × 11 × 0.1 мм. Анодом служила свернутая в спираль платиновая проволока диаметром 1 мм. Перед проведением эксперимента рабочие электроды промывали дистиллированной водой и обезжиривали этанолом.

Полученные осадки отмывали в щелочном растворе (10 мас. % КОН) комнатной температуры в течение 12 ч, затем промывали дистиллированной водой и этанолом; сухие порошки ОБВ измельчали в яшмовой ступке. Морфологию и элементный состав

порошков ОБВ изучали методом сканирующей электронной микроскопии с микро-рентгеноспектральным анализом (СЭМ-МРСА) с помощью электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMU (TESCAN, Чехия) с системой микроанализа INCA Energy 350 и энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments X-MAX 80. Фазовый состав образцов исследовали с использованием рентгеновского дифрактометра RIGAKU D/MAX-2200VL/PC (Rigaku Corp., Япония) в $\text{CuK}\alpha$ излучении. Гранулометрический анализ порошков выполняли на лазерном дифракционном анализаторе Malvern Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Великобритания).

Для определения верхней границы диапазона термической стабильности порошки ОБВ помещали в алундовый тигель и нагревали в шахтной печи в атмосфере воздуха либо аргона. Образцы выдерживали при заданной в диапазоне 373–1173 К температуре в течение 2 ч, медленно охлаждали в печи и исследовали их фазовый состав.

Для порошков ОБВ тетрагональной структуры дополнительно проводили термобариметрические измерения (ТГ) и исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с помощью синхронного термоанализатора STA 449C Jupiter® (NETZSCH, Германия). В качестве контейнера использовали платиновый тигель с отверстием в крышке. Нагрев производился со скоростью $10 \text{ K}\cdot\text{мин}^{-1}$, воспроизводимость базовой линии составляла $\pm 2.5 \text{ мВт}$.

Перед измерением электропроводности порошки ОБВ прессовали в круглые таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1–2 мм в стальной пресс-форме при 200–300 МПа и выдерживали при 473 К в течение 8 ч. На обе стороны таблеток наносили электроды из галлий-серебряной пасты. Изучение электропроводности образцов проводили с помощью потенциостата/гальваностата/импедансметра Р-5Х (НТЦ Элинс, РФ) при нагреве и охлаждении на воздухе в интервале термостабильности. Общую проводимость определяли импульсным методом с разрешением по времени регистрации импульса 20 мкс с последующей экстраполяцией поляризационных кривых на время импульса [26] и методом импедансной спектроскопии в интервале частот 1 Гц–500 кГц. Электронную составляющую проводимости бронзы, кроме того, измеряли на постоянном токе двухэлектродным методом при напряжении 20–40 мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа (РФА) показывают, что образцы ОБВ кубической и гексагональной структуры являются однофазными и изоструктурными $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ соответственно. ОБВ тетрагональной структуры содержит две фазы, изоструктурные $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3$ (около 85%) и $\text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$. СЭМ изображения соответствующих образцов и результаты СЭМ-МРСА приведены на рис. 2 и в табл. 1. Размеры частиц порошка варьировались в пределах 0.8–450 мкм, средние значения для ОБВ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры составляли 41.9, 44.4 и 49.9 мкм соответственно.

При изотермической выдержке в инертной атмосфере порошков ОБВ тетрагональной структуры было отмечено, что повышение температуры до 973 К приводит к появлению неоднородности окраски, потере металлического блеска и спеканию частиц порошка. В соответствии с данными РФА, порошки тетрагональной ОБВ стабильны до температуры 1073 К (табл. 2). С другой стороны, результаты синхронного термического анализа тетрагональных ОБВ (рис. 3а, б) свидетельствуют

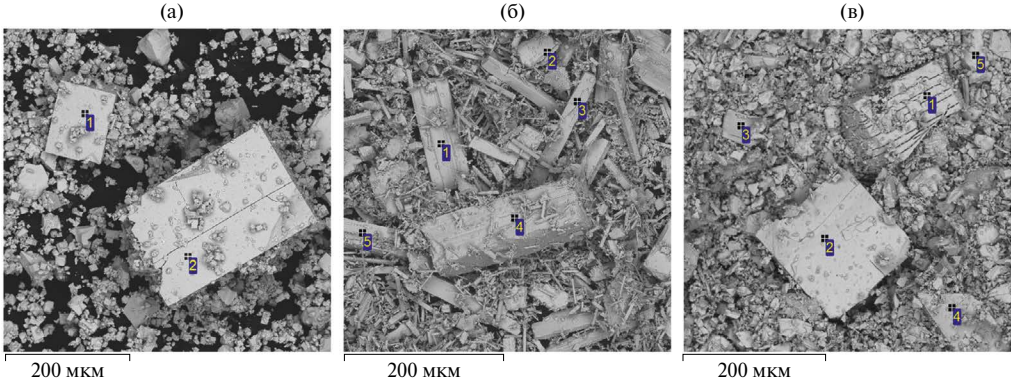


Рис. 2. СЭМ изображения порошков ОВБ кубической (а), тетрагональной (б) и гексагональной (в) структуры, изоструктурных $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3 + \text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$ и $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ соответственно. Результаты МРСА в указанных точках приведены в табл. 1.

Таблица 1. Результаты МРСА в точках, указанных на рис. 2

Спектр	Рисунок	Элементный состав поверхности образцов (ат.%)			
		О	Na	К	W
1	Рис. 2а	66.63	14.51	—	18.86
2		62.43	15.72	—	21.85
1	Рис. 2б	53.99	15.09	—	30.92
2		65.93	4.21	6.51	23.35
3		70.99	3.71	5.74	19.56
4		72.12	3.55	5.47	18.86
5		62.72	4.28	7.47	25.53
1	Рис. 2в	70.15	1.24	4.92	23.69
2		68.20	—	6.28	25.52
3		77.93	—	4.53	17.54
4		74.28	—	4.75	20.97
5		70.39	—	6.01	23.60

о небольших изменениях ДСК сигнала и массы образца в диапазоне температур 300–1300 К, что может быть связано с незначительным вкладом поверхностных процессов, например, испарением щелочного металла [19] или окислением W(V) до W(IV) в составе ОВБ следами кислорода. Расхождения в диапазонах термоста-

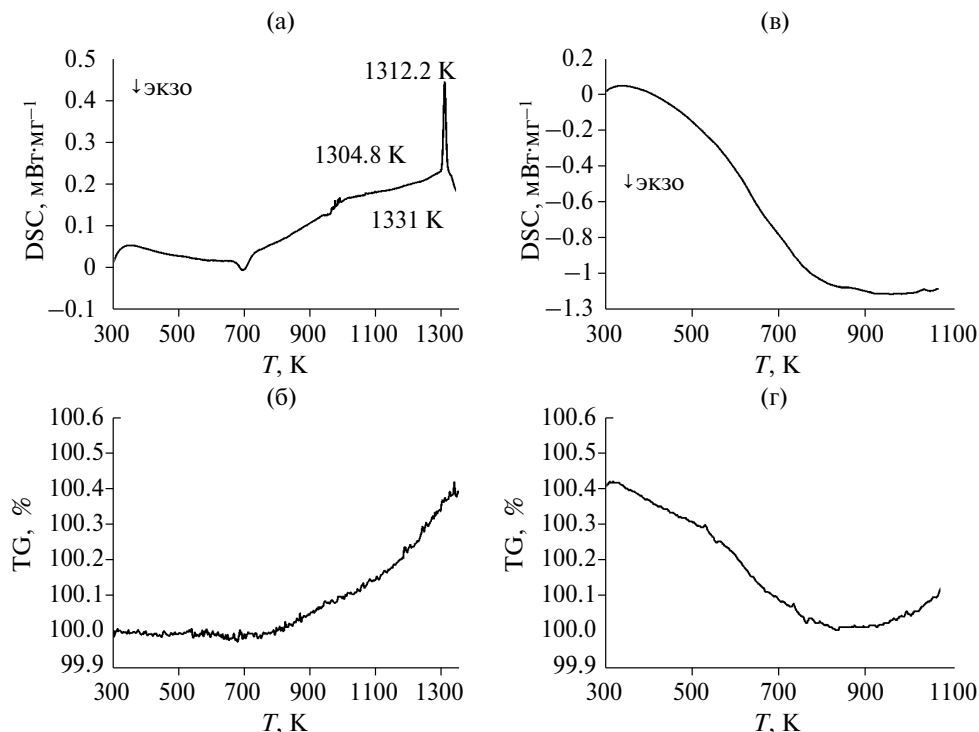


Рис. 3. Результаты ДСК (а, в) и ТГ (б, г) измерений порошков ОВБ тетрагональной структуры в атмосфере аргона (а, б) и воздуха (в, г). Эндотермический пик на рис. За обусловлен плавлением ОВБ.

бильности по данным РФА и ДСК-ТГ измерений могут быть объяснены разницей в температурном режиме испытаний.

С учетом данных ДСК для ОВБ тетрагональной структуры в атмосфере воздуха (рис. 3в), убыль массы, наблюдаемую на ТГ кривых до ~800 К (рис. 3г), по-видимому, можно связать с удалением остатков влаги, адсорбированных газов и частичным испарением щелочного металла, а ее последующий прирост — с поверхностным окислением частиц порошка. Это не противоречит результатам РФА после изотермической выдержки аналогичных образцов, показывающим, что при 673–873 К порошки ОВБ частично окисляются на воздухе с образованием бронзы с более низким содержанием щелочного металла и триоксида вольфрама или дивольфрамата натрия (см. табл. 2). Изменения фазового состава сопровождаются потускнением и выраженной потерей цвета (фиолетовые порошки становятся серыми).

Наиболее термостабильными оказались ОВБ гексагональной структуры, фазовый состав которых не менялся и при 1173 К в случае отжига в атмосфере аргона или 673 К при термообработке на воздухе (см. табл. 2). Частичное окисление ОВБ кубической структуры, приводящее к образованию преимущественно ди-, три- и тетравольфраматов натрия, происходило уже при 873 и 673 К в аргоне и на воздухе соответственно.

Как показали измерения, выполненные методом импедансной спектроскопии, электропроводность всех образцов, спеченных при 473 К, в интервале их термостабильности

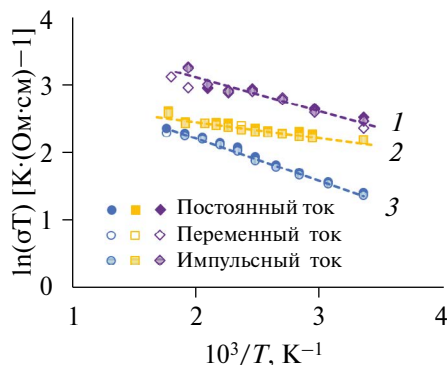


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности. Структура ОВБ: 1 – тетрагональная, 2 – кубическая, 3 – гексагональная.

не зависит от частоты переменного тока, что свидетельствует о практически электронном характере проводимости. Доминирующий электронный характер подтверждают близкие значения проводимости, полученные при определении электронной составляющей поляризационным методом (на постоянном токе) и общей электропроводности ячейки Ga-Ag | ОВБ | Ga-Ag методами импеданса и импульсной потенциометрии.

Температурные зависимости удельной электропроводности, определенные тремя вышеуказанными способами, приведены на рис. 4. Удовлетворительное согласие значений σ , полученных разными методами, и подчинение температурных зависимостей уравнению Аррениуса позволяет сделать вывод о смешанной ионно-электронной проводимости образцов с преобладанием электронной составляющей. Энергия активации проводимости составила 0.96, 1.41 и 1.99 кДж·моль⁻¹ для ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры соответственно. Найденные нами значения удельной электропроводности (0.035–0.051, 0.012–0.030, 0.005–0.019 (Ом·см)⁻¹ для ОВБ в вышеперечисленной последовательности) близки к установленным в работах [11, 22], но существенно ниже измеренных в [24], по-видимому, из-за частичного окисления образцов в ходе спекания и проведения измерений на воздухе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) кубической, тетрагональной и гексагональной структуры с изоструктурными формулами $\text{Na}_{0.74}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.475}\text{WO}_3 + \text{Na}_{0.28}\text{WO}_3$, $\text{K}_{0.3}\text{WO}_3$ соответственно были получены электролизом поливольфраматных расплавов. Термическая стабильность порошков ОВБ со средним размером частиц ~40–50 мкм была исследована на воздухе и в атмосфере аргона при изотермической выдержке в диапазоне температур 573–1173 К. Установлено, что на воздухе ОВБ тетрагональной и кубической структуры окисляются с образованием бронз с низким содержанием щелочного металла и соединений шестивалентного вольфрама при температурах выше 573 К, а гексагональной структуры – выше 673 К. В инертной атмосфере фазовый состав ОВБ кубической и тетрагональной структуры меняется

при 873 и 1173 К соответственно, в то время как ОВБ гексагональной структуры стабильна во всем исследованном диапазоне температур.

Электропроводность спрессованных при 473 К образцов была измерена в диапазоне их термостабильности поляризационным методом, методами импедансной спектроскопии и импульсной потенциометрии. Полученные результаты указывают на доминирующий электронный характер проводимости. Найденные значения удельной электропроводности при 298–573 К для ОВБ тетрагональной, кубической и гексагональной структуры варьируются в пределах 0.035–0.051, 0.012–0.030 и 0.005–0.019 (Ом·см)⁻¹ соответственно.

Исследование выполнено (частично) с использованием оборудования ЦКП «Состав вещества» (ИВТЭ УрО РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Калиев К.А., Барабошкин А.Н. Электрокристаллизация оксидных бронз переходных металлов из расплавленных солей. В кн.: Оксидные бронзы: сб. науч. тр.; ред. В.И. Спицын. М. Наука, 1982. С. 137–175.
2. Вакарин С.В. Ориентированный рост вольфрамовых бронз при электролизе расплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 2005. 108 с.
3. Labbe Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures // Key Eng. Mater. 1992. **68**. P. 293–339.
4. Zheng Z., Yan B., Zhang J., You Y., Lim C. T., Shen Z., Yu T. Potassium Tungsten Bronze Nanowires: Polarized MicroRaman Scattering of Individual Nanowires and Electron Field Emission from Nanowire Films // Adv. Mater. 2008. **20**. P. 352–356.
5. Vemuri R.S., Carbjal Franco G., Ferrer D.A., Engelhard M.H., Ramana C.V. Physical properties and surface/interface analysis of nanocrystalline WO₃ films grown under variable oxygen gas flow rates // Appl. Surf. Sci. 2012. **259**. P. 172–177.
6. Semerikova O.L., Vakarin S.V., Kosov A.V., Plaksin S.V., Pankratov A.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. Electrochemical Synthesis of Nanohybrid Systems Based on Copper and the Oxide Tungsten Bronzes // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. P. D792–D797.
7. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Zaykov Yu.P. Electrochemical synthesis of tetragonal oxide tungsten bronze nanofilms on platinum // Russ. Metall. 2017. **2017**. P. 152–157.
8. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Zaykova Yu.P. Elektrokhimicheskoye povedeniye sistemy nikel'/oksidnaya vol'framovaya bronza pri tsiklicheskoj razvertke potentsiala // Rasplavy. 2019. № 4. P. 350–359.
9. Dickens P.G., Whittingham M.S. The tungsten bronzes and related compounds // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. **22**. P. 30–44.
10. Saito M., Kishi T., Nagai T. Electrochemical Characteristics of Semiconducting Na_xWO₃ // Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1977. **45**. P. 149–153 [In Japanese].
11. El-Sayed A.M., Mousa S.M.A. Some properties of sodium tungsten bronzes as a function of sodium concentration // Ind. J. Chem. Technol. 2005. **12**. P. 304–308.
12. Lekshmi I.C., Hegde M.S. Synthesis and electrical properties of cubic Na_xWO₃ thin films across the metal–insulator transition // Mater. Res. Bull. 2005. **40**. P. 1443–1450.
13. Goodenough J.B. Metallic oxides // Progress in Solid State Chemistry. 1971. **5**. P. 145–399.

14. Tegg L., Haberkorn G., Kothleitner G., Kisi E., Keast V.J. Crystal structures, electrical properties, and electron energy-loss spectroscopy of the sodium and potassium tetragonal tungsten bronzes // *J. Alloys Compd.* 2021. 868. P. 159200.
15. Гарифьянов Н.Н., Марамзин В.Ю., Халиуллин Г.Г., Гарифуллин И.А. Исследование электронных свойств натрий-вольфрамовых бронз // *ЖЭТФ*. 1995. **107**. С. 556–567.
16. Chen R., Gao C., Bu K., Hao X., Wang Z., Wen L., Guo J., Chao M., Liang E., Yang L., Dong C. Charge Density Wave and Crystal Structure of K_xWO_3 ($x = 0.20$ and 0.22) Prepared by Hybrid Microwave Method // *Low Temp. Phys.* 2017. 188. P. 1–10.
17. Sano K., Nitta Y., Ono Y. Transition Temperature of Superconductivity in Sodium Tungsten Bronze - Theoretical Study Based on First-principles Calculations // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2020. **89**. P. 113704.
18. Lawrence S., Stevenson S., Mavadia K., Sermon P. Solid-State Properties of Some Polycrystalline Alkali-Metal Tungsten Bronzes // *Proc. Royal Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Sci.* 1987. **411**. P. 95–121.
19. Букун Н.Г., Леонова Л.С. Ионный обмен на границе металл-оксидные бронзы/твердый электролит // *ISJAEE*. 2009. № 8. С. 38–50.
20. Espinosa-Angeles J.C., Quarez E., Mvele Eyé'a L.-B., Douard C., Iadecola A., Shao H., Taberna P.-L., Simon P., Crosnier O., Brousse T. Charge Storage Mechanism of $LixWO_3$ Hexagonal Tungsten Bronze in Aqueous Electrolytes // *Batteries* 2023. **9**. P. 136.
21. Azimirad R., Goudarzi M., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of heating time on growth of Na_xWO_3 nanowhiskers // *Vacuum*. 2008. **82**. P. 821–826.
22. Павлова С.С. Синтез и свойства высокодисперсных порошков оксидных бронз Ti, Mo, W и материалов на их основе. Дисс. ... канд. техн. наук. Ханты-Мансийск, 2019. 146 с.
23. Бикбердина Н.Я., Бороненко М.П., Гуляев П.Ю., Юнусов Р.Д. Электрофизические свойства оксидной бронзы Na_xWO_3 // *Вестник Югорского гос. ун-та*. 2017. **46**. № 3. С. 7–11.
24. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. Электрофизические свойства порошков многощелочных оксидных бронз вольфрама // *Инж. вестник Дона*. 2016. № 2.
25. Дробашева Т.И., Расторопов С.Б. Термостойкость кислородных щелочных вольфрамовых и молибденовых бронз // *Инж. вестник Дона*. 2013. № 1.
26. Shchelkanova M.S., Shekhtman G.Sh., Pershina S.V., Pankratov A.A., Khodimchuk A.V., Pryakhina V.I. The study of sodium-vanadium oxide NaV_3O_8 as an electrode material for all-solid-state sodium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. **864**. P. 158516.

THERMAL STABILITY AND ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF OXIDE TUNGSTEN BRONZES PRODUCED BY ELECTROLYSIS OF MELTS

O. L. Semerikova*, A. V. Kosov, O. V. Grishenkova, M. S. Shchelkanova

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

*E-mail: o.semerikova@ihte.ru

Oxide tungsten bronzes (OTB) of cubic, tetragonal and hexagonal structure were electro-deposited under galvanostatic conditions. Electrolysis of polytungstate melts $0.8Na_2WO_4 - 0.2WO_3$, $0.25Na_2WO_4 - 0.25K_2WO_4 - 0.5WO_3$ and $0.1K_2WO_4 - 0.55Li_2WO_4 - 0.35WO_3$ was performed at a temperature of 973 K and a cathode current density of 25 mA cm^{-2} for 20 min. The synthesized OTB powders were studied by X-ray diffraction analysis, laser diffraction, and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy. To determine the upper limit of the thermal stability range, the phase composition of OTB powders with an average particle size of 40–50 μm was studied after isothermal annealing at 373–1173 K for 2 h in an air or argon atmosphere. OTB powders with a tetrag-

onal structure were additionally studied by synchronous thermal analysis. The electrical resistance of the samples sintered at 473 K was measured in air using direct and alternating current. It has been established that the most stable are the hexagonal OTBs isostructural to $K_{0.3}WO_3$, since their phase composition does not change up to 773 K during heat treatment in air and remains constant over the entire studied temperature range in an inert atmosphere. Tetragonal OTB powders isostructural to $K_{0.475}WO_3$ and $Na_{0.28}WO_3$ are stable up to 1073 K in argon and partially oxidize in air above 673 K to form OTBs with lower alkali metal content, WO_3 and $Na_2W_2O_7$. The phase composition of cubic OTB isostructural to $Na_{0.74}WO_3$ is stable up to 673 K in air and up to 873 K in argon. Conductivity studies of all samples indicate mixed ion-electron conductivity with a predominance of the electronic component. At 298–573 K, the specific electrical conductivity values vary within the range of 0.035–0.051, 0.012–0.030 and 0.005–0.019 $(\Omega\cdot\text{cm})^{-1}$ for the OTB samples of tetragonal, cubic and hexagonal structures, respectively.

Keywords: polytungstate melts, alkali tungsten bronzes, electrodeposition, heat resistance, electrical conductivity

REFERENCES

1. Kaliev K.A., Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya oksidnykh bronz perekhodnykh metall-ov iz rasplavlennykh soley. In book: Oksidnyye bronzy [Electrocrystallization of oxide bronzes of transition metals from molten salts. In book: Oxide bronzes]. ed. V.I. Spitsyn. M.: Nauka, 1982. P. 137–175. [In Russian].
2. Vakarin S.V. Oriyentirovannyi rost vol'framovykh bronz pri elektrolize rasplavov [Oriented growth of tungsten bronzes during electrolysis of melts]. Yekaterinburg: Ural Branch of the RAS, 2005. 108 p. [In Russian].
3. Labbe Ph. Tungsten oxides, tungsten bronzes and tungsten bronze-type structures // Key Eng. Mater. 1992. **68**. P. 293–339.
4. Zheng Z., Yan B., Zhang J., You Y., Lim C. T., Shen Z., Yu T. Potassium Tungsten Bronze Nanowires: Polarized MicroRaman Scattering of Individual Nanowires and Electron Field Emission from Nanowire Films // Adv. Mater. 2008. **20**. P. 352–356
5. Vemuri R.S., Carbjal Franco G., Ferrer D.A., Engelhard M.H., Ramana C.V. Physical properties and surface/interface analysis of nanocrystalline WO_3 films grown under variable oxygen gas flow rates // Appl. Surf. Sci. 2012. **259**. P. 172–177
6. Semerikova O.L., Vakarin S.V., Kosov A.V., Plaksin S.V., Pankratov A.A., Grishenkova O.V., Zaykov Yu.P., Shishmakov A.B., Mikushina Yu.V., Petrov L.A. Electrochemical Synthesis of Nanohybrid Systems Based on Copper and the Oxide Tungsten Bronzes // J. Electrochem. Soc. 2019. **166**. P. D792–D797
7. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Pankratov A.A., Plaksin S.V., Zaykov Yu.P. Electrochemical synthesis of tetragonal oxide tungsten bronze nanofilms on platinum // Russ. Metall. 2017. **2017**. P. 152–157.
8. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V., Zaykova Yu.P. Elektrokhimicheskoye povedeniye sistemy nikel'/oksidnaya vol'framovaya bronza pri tsiklicheskoj razvertke potentsiala // Rasplavy. 2019. № 4. P. 350–359.
9. Dickens P.G., Whittingham M.S. The tungsten bronzes and related compounds // Q. Rev. Chem. Soc. 1968. **22**. P. 30–44.
10. Saito M., Kishi T., Nagai T. Electrochemical Characteristics of Semiconducting $NaxWO_3$ // Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku. 1977. **45**. P. 149–153 [In Japanese].

11. El-Sayed A.M., Mousa S.M.A. Some properties of sodium tungsten bronzes as a function of sodium concentration // *Ind. J. Chem. Technol.* 2005. **12**. P. 304–308.
12. Lekshmi I.C., Hegde M.S. Synthesis and electrical properties of cubic Na_xWO_3 thin films across the metal–insulator transition // *Mater. Res. Bull.* 2005. **40**. P. 1443–1450.
13. Goodenough J.B. Metallic oxides // *Progress in Solid State Chemistry*. 1971. **5**. P. 145–399.
14. Tegg L., Haberfehlner G., Kothleitner G., Kisi E., Keast V.J. Crystal structures, electrical properties, and electron energy-loss spectroscopy of the sodium and potassium tetragonal tungsten bronzes // *J. Alloys Compd.* 2021. **868**. P. 159200.
15. Garifyanov N.N., Maramzin V.Yu., Khaliullin G.G., Garifullin I.A. Garifyanov N.N., Maramzin V.Yu., Khaliullin G.G., Garifullin I.A. Study of the electronic properties of sodium-tungsten bronzes [Study of the electronic properties of sodium-tungsten bronzes] // *JETP*. 1995. **107**. P. 556–567. [In Russian].
16. Chen R., Gao C., Bu K., Hao X., Wang Z., Wen L., Guo J., Chao M., Liang E., Yang L., Dong C. Charge Density Wave and Crystal Structure of K_xWO_3 ($x = 0.20$ and 0.22) Prepared by Hybrid Microwave Method // *Low Temp. Phys.* 2017. **188**. P. 1–10.
17. Sano K., Nitta Y., Ōno Y. Transition Temperature of Superconductivity in Sodium Tungsten Bronze - Theoretical Study Based on First-principles Calculations // *J. Phys. Soc. Jpn.* 2020. **89**. P. 113704. <https://doi.org/10.7566/JPSJ.89.113704>
18. Lawrence S., Stevenson S., Mavadia K., Sermon P. Solid-State Properties of Some Polycrystalline Alkali-Metal Tungsten Bronzes // *Proc. Royal Soc. London. Ser. A: Math. Phys. Sci.* 1987. **411**. P. 95–121.
19. Bukun N.G., Leonova L.S. Ionnyy obmen na granitse metall-oksidnyye bronzy/tverdyi elektrolit [Ion exchange at the metal-oxide bronze/solid electrolyte interface] // *ISJAE*. 2009. № 8. P. 38–50. [In Russian].
20. Espinosa-Angeles J.C., Quarez E., Mvele Eyé'a L.-B., Douard C., Iadecola A., Shao H., Taberna P.-L., Simon P., Crosnier O., Brousse T. Charge Storage Mechanism of Li_xWO_3 Hexagonal Tungsten Bronze in Aqueous Electrolytes // *Batteries* 2023. **9**. P. 136.
21. Azimirad R., Goudarzi M., Akhavan O., Moshfegh A.Z. The effect of heating time on growth of Na_xWO_3 nanowhiskers // *Vacuum*. 2008. **82**. P. 821–826.
22. Pavlova S.S. Sintez i svoystva vysokodispersnykh poroshkov oksidnykh bronz Ti, Mo, W i materialov na ikh osnove [Synthesis and properties of highly dispersed powders of Ti, Mo, W oxide bronzes and materials based on them]. Candidate of Technical Sciences dissertation. Khanty-Mansiysk, 2019. 146 p. [In Russian].
23. Bikberdina N.Ya., Boronenko M.P., Gulyaev P.Yu., Yunusov R.D. Elektrofizicheskiye svoystva oksidnoy bronzy Na_xWO_3 [Electrophysical properties of oxide bronze Na_xWO_3] // *Bulletin of the Yugra State University*. 2017. **46**. № 3. P. 7–11. [In Russian].
24. Drobasheva T.I., Rastoropov S.B. Elektrofizicheskiye svoystva poroshkov mnogoshchelochnykh oksidnykh bronz vol'frama [Electrophysical properties of powders of multialkali oxide tungsten bronzes] // *Engineering Bulletin of the Don*. 2016. № 2. URL: ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2y2016/3576 [In Russian].
25. Drobasheva T.I., Rastoropov S.B. Termostoykost' kislorodnykh shchelochnykh vol'framovykh i molibdenovykh bronz [Heat resistance of oxygen alkaline tungsten and molybdenum bronzes] // *Engineering Bulletin of the Don*. 2013. № 1 URL: ivdon.ru/magazine/archive/n1y2013/1488/ [In Russian].
26. Shchelkanova M.S., Shekhtman G.Sh., Pershina S.V., Pankratov A.A., Khodimchuk A.V., Pryakhina V.I. The study of sodium-vanadium oxide NaV_3O_8 as an electrode material for all-solid-state sodium-ion batteries // *J. Alloys Compd.* 2021. **864**. P. 158516.

УДК 544.653.3

ХЛОРИРОВАННЫЙ ГРАФИТ КАК ПОЛОЖИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕКТРОД АЛЮМИНИЙ-ИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА С ЭЛЕКТРОЛИТОМ 1-ЭТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛХЛОРИД/ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

© 2024 К. В. Дружинин^{1, 2, *}, А. С. Кукин², К. Ю. Балакин¹¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*E-mail: druzginin@mail.ru

Поступила в редакцию 30.04.2024 г.

После доработки 11.08.2024 г.

Принята к публикации 11.09.2024 г.

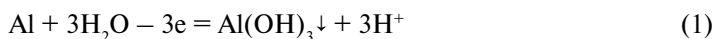
В данной работе определен тип зависимости поляризации катода алюминий-ионного источника тока на основе хлорированного графита исходной марки ЕС-02 в низкотемпературном расплаве хлорида алюминия с 1-этил-3-метилимидазолхлоридом от геометрических характеристик электрода и плотности тока. Определено, что для хлорированного графитного материала величины поляризации немного снижены по сравнению с исходным нехлорированным графитом той же марки в аналогичном расплаве и составляют 25–50 мВ при 1 мА/см², кроме того, на зависимости поляризации от плотности тока отсутствует излом между значениями 1 и 1.2 мА/см², характеризующий предельную скорость токогенерирующей реакции на нехлорированном графите и выход к режиму предельного тока, что означает повышение скорости основного процесса на лимитирующем электроде в результате хлорирования. С помощью реперного эксперимента на стеклоуглеродном плоском электроде оценена плотность сорбции хлоралюминатных комплексов по поверхности хлорированного графита, которая для разных площадей электродов и плотностей тока составила величины около 15%. Соответственно, предельная степень интеркаляции для таких материалов равна 6. Поскольку хлорирование графита не приводит к искажениям геометрических параметров межслоевых щелей, установлено, что плотность сорбции хлоралюминат-ионов в результате хлорирования возрастает, в случае нехлорированного графита величина степени интеркаляции варьируется с плотностью тока от 9 до 18.

Ключевые слова: графит, ионный источник тока, интеркаляция, плотность тока

DOI: 10.31857/S0235010624060037

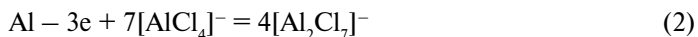
ВВЕДЕНИЕ

Попытки создать устройство для хранения энергии на основе металлического алюминия, являющегося дешевым распространенным материалом, пока что не завершились организацией массового выпуска таких устройств, несмотря на неоднократно появлявшиеся заявления о готовности технологии [1–3]. Использование электролита на водной основе для электрохимической системы с алюминиевым анодом невозможно из-за активно протекающей побочной реакции [4]:

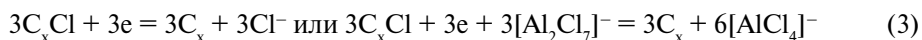


Алюминиевый анод легко пассивируется оксидной/гидроксидной пленкой, что снижает плотность тока в ходе разряда. К тому же, продукт реакции очень трудно преобразовать обратно в алюминий в ходе заряда устройства. При исследовании способов электровосстановления алюминия в металлургической промышленности было обнаружено, что алюминий легче восстанавливать из галогенидных расплавов [5]. В производстве алюминия обычно используются электролизные ванны на основе хлорида или фторида алюминия в смеси с хлоридами или фторидами щелочных металлов, а также с добавками оксида алюминия как основного сырья. Температура плавления таких смесей превышает 700°C, что не подходит для создания устройства индивидуального пользования массовым потребителем при температурах окружающей среды. Соответствующие жидкие расплавы на основе хлоридов, работающие при комнатной температуре, были позже обнаружены в семействе имидазолхлорида. Смеси хлорида алюминия с имидазолхлоридными добавками характеризуются формированием стабильных хлоралюминатных комплексных анионов AlCl_4^- или Al_2Cl_7^- .

Реакция на аноде протекает в таких электролитах путем переключения между различными хлоралюминатными комплексами по уравнению:



Наиболее простым, дешевым и доступным вариантом положительного электрода для данной системы является графит. В ранних исследованиях таких электрохимических систем считалось, что реакцию на углеродном противэлектроде следует представлять как через комплексную диссоциацию с сорбцией ионов хлора [6]:



Было обнаружено, что при высоких зарядных напряжениях (2,5 В и выше) реакция на катоде идет до образования газообразного хлора, что приводит к сокращению срока службы и повышенной опасности таких устройств [6]. Углеродный положительный электрод не дает значительной емкости при разряде, однако характеризуется как более устойчивый во время циклирования (более 10000 циклов с падением емкости менее 10%), чем катодные материалы другой химической природы [7].

В работе [8] реакция на положительном углеродном электроде была исследована в диапазоне напряжений до 2.3 В. Показано, что реакцию на электроде в таких условиях можно рассматривать как сорбцию/десорбцию хлоралюминатных комплексов следующим образом:



В таких электрохимических ячейках можно предполагать протекание реакции на положительном электроде по обоим вышепредставленным конкурирующим механизмам по уравнениям (3) и (4) при потенциалах 2.5 В и выше, и только по последнему механизму при более низких потенциалах.

Реакция протекает не только на поверхности положительного электрода, как было показано в [9]. Сорбция может происходить в межслоевых щелях между графеновыми листами графитоподобных углеродов, если эти щели достаточно широки и свободны для интеркалирования. Количество межслоевых щелей в материале

со слоистой структурой, приходящихся на 1 слой, заполненный интеркалированными ионами, называется степенью интеркаляции материала.

Расчеты, приведенные в работе [10] показывают, что размер комплекса AlCl_4 (3.1 \AA) позволяет внедрение в межслоевую щель большинства графитовых материалов (обычно 3.3 \AA). Однако, очевидно, что даже небольшое варьирование параметров щели может привести к ее полной недоступности. Авторы [11] отмечают, что внедрение акцепторных интеркалантов, например, молекулярного хлорида алюминия сужает межслоевую щель на величины порядка 0.02 \AA при степени интеркаляции 1 за счет расширения соседних щелей, повышая при этом их доступность для интеркаляции. Введение же донорных интеркалантов, например атомов металлов, приводит к расширению щели до 0.1 \AA при степени интеркаляции 1 либо за счет сужения соседних щелей, что приводит к их недоступности для интеркаляции, либо за счет изменения геометрических параметров всего углеродного материала. Очевидно, что первый вариант подразумевает повышенную интеркаляционную емкость, однако невысокую механическую стабильность, второй же вариант обеспечивает сохранение целостности катода, снижая при этом его электрохимическую емкость. В работе [12] была оценена пригодность использования отработанных анодов литий-ионных аккумуляторов с расширенными за счет интеркаляции лития межслоевыми щелями в качестве катодов для алюминий-ионных элементов.

Расчеты DFT, приведенные в работе [13] показывают, что предпочтительной степенью интеркаляции для графеноподобного материала является степень 3 или 4, при этом значимых изменений геометрии образца не наблюдается, однако при повышении плотности интеркаляции до степени 2 графитовый материал увеличивает объем уже на 40%. Аналогичные расчеты, проведенные для исследования хемосорбции ионов лития в анодах литий-ионных аккумуляторов показывают, что наиболее устойчивой в графитах является степень интеркаляции 6 [14]. Также расчеты показывают, что коэффициенты диффузии комплексов в прослойках в графитном материале значительно ниже, чем в графенах и в исходном электролите, что позволяет предположить, что сорбция ионов в графите будет проходить преимущественно на глубину внедрения только одного иона.

Авторы [15] предполагают, что даже первая стадия внедрения ионов в межслоевую щель может испытывать затруднения для определенных типов материалов, особенно если межслоевые щели блокированы частичным окислением графита при выдержке на воздухе. Одним из вариантов надежной очистки графита от сорбированного кислорода является его предварительное хлорирование, которое используется, например, для подготовки электродов для осаждения алюминия из хлоридных расплавов [16]. Предполагается также возможность расширения щелей, доступных для интеркаляции комплексных ионов, за счет поверхностной хемосорбции хлора при данном типе обработки, что приводит к более стабильной работе углеродного электрода [17, 18]. Оценке эффективности предварительного хлорирования углеродного материала на электрохимическое поведение ячейки, моделирующей работу алюминий-ионного источника тока, посвящена данная работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

В качестве исследуемого материала был выбран графит марки ЕС-02 с удельной площадью поверхности $0.78 \pm 0.05 \text{ м}^2/\text{г}$ по данным метода сорбции холодного азота. Исходное содержание сорбированного кислорода составляет 2 мас. %. Предварительные

испытания электрохимического поведения исходного графита показали его достаточно низкую удельную емкость по сравнению с графеновыми материалами, что позволяет утверждать, что диффузия внутри межслоевого пространства затруднена и хлоралюминатные комплексы проникают в щель только на глубину одного иона.

Определение величины удельной поверхности проводили с помощью SORBI-II. Аттестацию химического состава графита проводили с помощью метода рамановской спектроскопии на RENISHAW U-1000 (Ar – излучение, $\lambda = 514$ нм). Пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания в керосине с помощью весов ВЛТЭ-1100 (точность определения массы – 0.01 г.), величина открытой пористости составила 20.4 ± 1.7 %.

Хлорирование проводили при температуре 650 °С в токе хлора двумя сериями – графит первой серии выдерживали 4 часа, графит второй серии – 12 часов. Подготовку материала проводили в печи с контролируемой атмосферой СУОЛ 2/14-В, Россия. Рамановские спектры хлорированного графита серии 1 и 2 в сравнении со спектром исходного графита приведены на рисунке 1. Спектры хлорированного графита серий 1 и 2 при одних и тех же условиях съемки полностью повторяли друг друга и отличались от спектра исходного графита лишь наличием одного дополнительного пика при 690 см^{-1} (отмечен звездочкой на рисунке 1). Согласно [19], это колебание является валентным колебанием связи C-Cl, по его интенсивности следует предположить, что содержание хлора в приповерхностном слое не достигает состояния полного хлорирования графеновых листов, точный количественный анализ таким методом невозможен.

После процедуры хлорирования были выбраны образцы для проведения повторного анализа их геометрии. По данным метода сорбции холодного азота удельная площадь поверхности доступной для сорбции составила для первой серии и $0.72 \pm 0.05\text{ м}^2/\text{г}$ для второй серии, что, в пределах погрешности совпадает с величиной для исходного графита. Содержание сорбированных газов оценено в 4 мас.%,

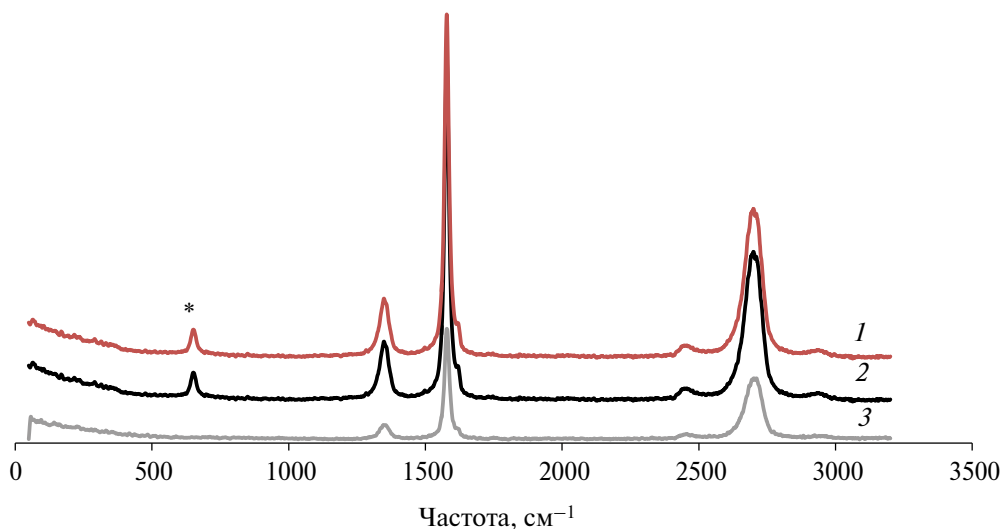


Рис. 1. Рамановские спектры хлорированного графита серий 1 (1) и 2 (2) в сравнении со спектром исходного графита (3).

в составе газовой фазы заметно преобладает хлор, более точный количественный анализ данным методом не проводится. Открытая пористость образцов составила $19,5 \pm 1,7 \%$ для образца серии 1 и $19,9 \pm 1,7 \%$ для образца серии 2. По полученным данным о геометрии и природе химических связей в материале после хлорирования можно утверждать, что в процессе термообработки и выдержки в среде хлорирующего агента графит не меняет своей геометрии и химической структуры. В результате процедуры хлорирования в любом из выбранных режимов с поверхности графита удаляется сорбированный кислород и сорбируется хлор, кроме того, происходит частичная химическая прививка атомов хлора к поверхностным атомам углерода.

Электрохимический эксперимент был выполнен с помощью потенциостата-гальваностата Р-40Х с модулем импеданса FRA 24 и собственным программным пакетом математической обработки результатов ES-8, Элинс, Россия (разрешение по току 100 пА, разрешение по потенциалу 80 мкВ, диапазон частот импеданса 1 мГц – 500 КГц). Эксперимент проводили в тефлоновых ячейках по электрохимической схеме $\text{Al}|\text{EMImCl}-\text{AlCl}_3|\text{C}$. Токовыводы соответствовали электродному материалу, состав электролита соответствовал традиционному для данных ячеек – $\text{EMImCl}:\text{AlCl}_3 = 1:1.3$. Объем электролита в ячейке (3.5 мл) значительно превышал минимально требуемый по уравнению катодной реакции (ур. (4)), то есть все лимитирование работы электрохимической ячейки задавалось исключительно реакцией на положительном электроде. Эксперимент проводили на графитовых электродах различной площади – от 0.5 до 4,5 см². Графитовые электроды были выполнены из цельного графита в виде флажков с электродным полем квадратной формы и токовыводом шириной 5,0 мм и длиной 30,0 мм. Электрод помещали в сепаратор, пропитанный электролитом строго по верхнюю границу рабочей зоны. После разборки ячеек при выдержке на воздухе по побелению электрода за счет гидролиза хлорида алюминия определяли высоту капиллярного поднятия электролита по токовыводящей части электрода. Во всех случаях высота поднятия составляла 1.5–2.0 мм, что вносило погрешность в определение удельных характеристик не более 4%. Толщина всех электродов составляла 0.50 ± 0.05 мм. Графитовый электрод помещали в ячейку между двумя алюминиевыми электродами, пространство между ними разделял сепаратор из стекловолокна, пропитанный электролитом. Алюминиевые электроды выполняли в геометрическом соответствии с одной стороной графитового электрода и помещали в ячейку строго соосно, при измерениях их подключали к одному токовому контакту потенциостата-гальваностата. После сборки все ячейки выдерживали в течение 24 часов для пропитки графита электролитом перед началом электрохимических испытаний.

Все эксперименты по циклированию проводили в рамках окна 0.5–2.3 В. Циклирование электродов различной площади проводили нарастающей плотностью тока в порядке 0.1; 0.2; 0.3; 0.5; 0.75; 1.0; 1.25; 1.5 мА/см² площади графитного электрода в течение 1 часа по 100 циклов на каждом значении. Поведение электродов проводили путем изучения зависимости их поляризации от приложенной плотности тока. Сущность математической обработки данных заключается в том, что разницу в рабочих напряжениях ячейки между последней точкой цикла заряда и первой точкой последующего цикла разряда (и наоборот) уменьшали на величину падения напряжения на сопротивлении электролита и делили на два, в результате чего получали суммарное значение поляризации электрода.

$$\Delta U = IR + \eta_c + \eta_i \quad (5)$$

здесь I — ток заряда/разряда, R — сопротивление электролита, η_c — суммарное изменение концентрационной поляризации электродов, η_i — суммарное перенапряжение электродов за исключением концентрационной поляризации.

Поскольку получаемая величина складывается из концентрационной поляризации и перенапряжения, причем на обоих электродах, то выявление поведения графитового электрода проводили в стандартизированных условиях, задающих лимитирование по катоду. Ранее в работах нашей лаборатории было показано, что значение величины концентрационной поляризации на алюминии в диапазоне использованных плотностей тока незначительно и стабильно. При варьировании плотности тока не доходя до величины предельного тока при доминировании концентрационной поляризации график в координатах поляризация — плотность тока линеаризуется. В случае повышения вклада перенапряжения мы наблюдаем отклонение от линейности в сторону, обусловленную лимитированием по току с повышенными значениями общей поляризации электродов. В нашем модельном эксперименте предельный ток характеризует предельную скорость лимитирующей стадии работы устройства, то есть скорость электродной реакции на графите.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Вид зарядно-разрядных кривых

Все ячейки показывали нестабильное поведение на первых, так называемых формировочных циклах (рис. 2). Число формировочных циклов зависело от скорости циклирования — так, для минимальной плотности тока выход на рабочие характеристики не наблюдался в течение всех 100 циклов, с повышением плотности тока количество формировочных циклов резко снижалось. При испытаниях ячеек плотностями тока 1.0–1.5 мА/см², кривые заряда и разряда идеально повторяли друг друга при одной плотности тока и все имели однотипный вид с четко выраженными зарядными и разрядными плато (рис. 3).

При повторном циклировании низкими плотностями токов после установления воспроизводимого характера разрядно-зарядных кривых на высоких плотностях тока, ячейка показывала также воспроизводимый характер кривых и значения удельные значения емкости для электродов с разной площадью составляли одну величину — 1.9 мАч/см² или 10.3 мАч/г, что в 4 раза выше значений, полученных при циклировании аналогичных ячеек с хлорированным графитом в качестве электродов (в этом случае емкость менялась при варьировании площади электродов, видимо имела место недостаточная пропитка электролитом исходного графита).

Поляризация электрода

Внутреннее сопротивление переноса заряда для расчета поляризации определяли методом импедансной спектроскопии. Типичный вид годографа измерительной ячейки изображен на рис. 4. Все годографы раскладывались на три арка, наиболее высокочастотный из которых соответствовал сопротивлению электролита составив-

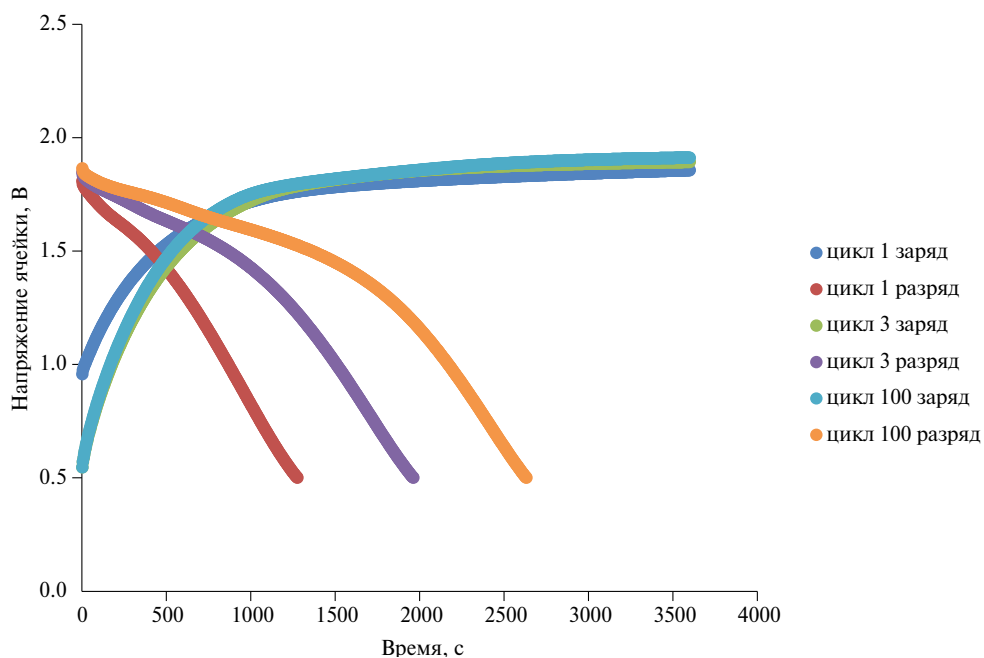


Рис. 2. Типичный вид зарядно-разрядных кривых на формировочных циклах ячеек с хлорированным графитом серии 2 площадью 2 см^2 при плотности тока 0.1 мА/см^2 .

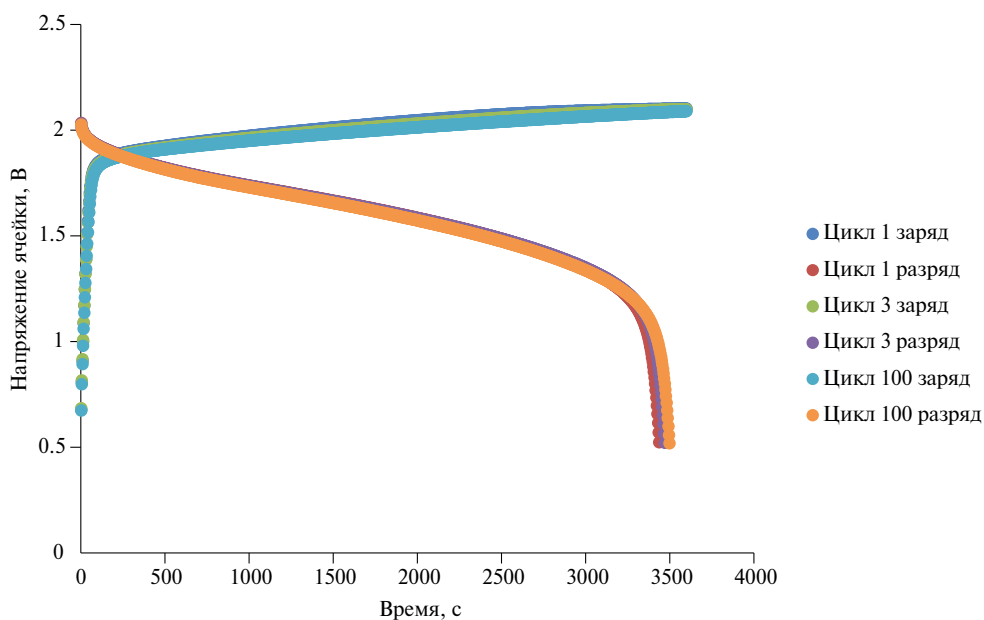


Рис. 3. Типичный вид зарядно-разрядных кривых на основных циклах ячеек с хлорированным графитом серии 2 площадью 2 см^2 при плотности тока 1 мА/см^2 .

шему для разных площадей электродов величины от 5 до 20 Ом. Эта величина была одинакова для обеих серий хлорированного, а также для нехлорированного графита аналогичной геометрии.

В случае хлорированного графита всех серий зависимость величины поляризации ячейки от плотности тока имела вид прямой линии или слабоискаженной дуги без заметных изломов во всем диапазоне плотностей токов до 1.5 mA/cm^2 , кроме образца серии 1 с наибольшей площадью 4.5 cm^2 , для которого последняя точка выбивается из тренда (рис. 5). Такое поведение могло бы указывать на переход к кинетике с лимитированием, однако для электродов серии 2 оно не повторилось, хотя значения поляризации для электрода с наибольшей площадью тоже выбивались из общей закономерности (рис. 6). В обеих сериях значения поляризации при равных плотностях тока лежали в одном интервале для каждой плотности тока, расхождение можно считать статистическим. Как уже говорилось выше, основной вклад в величину общей поляризации, определяемую в ячейке, вносит поляризация графитового электрода.

Поскольку все параметры проведения эксперимента были аналогичными для измерений на нехлорированном графите, можно сравнивать полученные данные в аспекте рассмотрения затруднений при генерации тока со стороны положительного электрода, а значит сравнивать скорости основной электродной реакции для хлорированного и нехлорированного графита. Следует отметить, что наблюдаемое для нехлорированных графитов изменение линии тренда, имевшее место между 1.0 и 1.2 mA/cm^2 , характеризовавшее переход к кинетике с лимитированием (рис. 5), для большинства образцов хлорированного графита первой и второй серии не наблюдается, что говорит о повышении скорости токогенерирующей химической реакции на хлорированном графите по сравнению с нехлорированным.

Сами величины поляризации при сравнении хлорированных графитов серий 1 и 2 ниже поляризации при аналогичных условиях электродов из нехлорированного графита той же марки и тех же типоразмеров (при плотности тока 0.1 mA/cm^2 — 40 mV на нехлорированном и 10 – 20 mV на хлорированном, при 1.0 mA/cm^2 — 70 mV

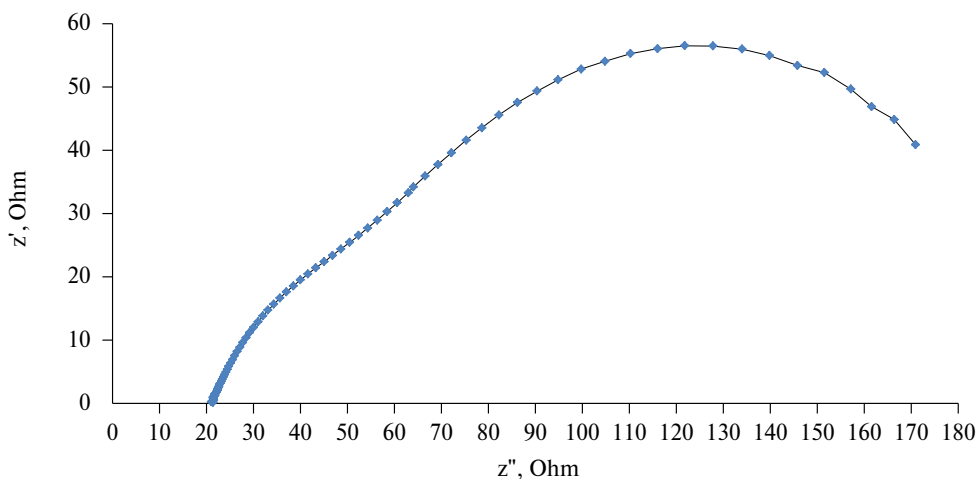


Рис. 4. Типичный вид годографа импеданса ячейки $\text{Al}|\text{EMImCl}+\text{AlCl}_3(1:1.3)|\text{C}(\text{Cl})|\text{Mo}$, площадь электродов 1 cm^2 .

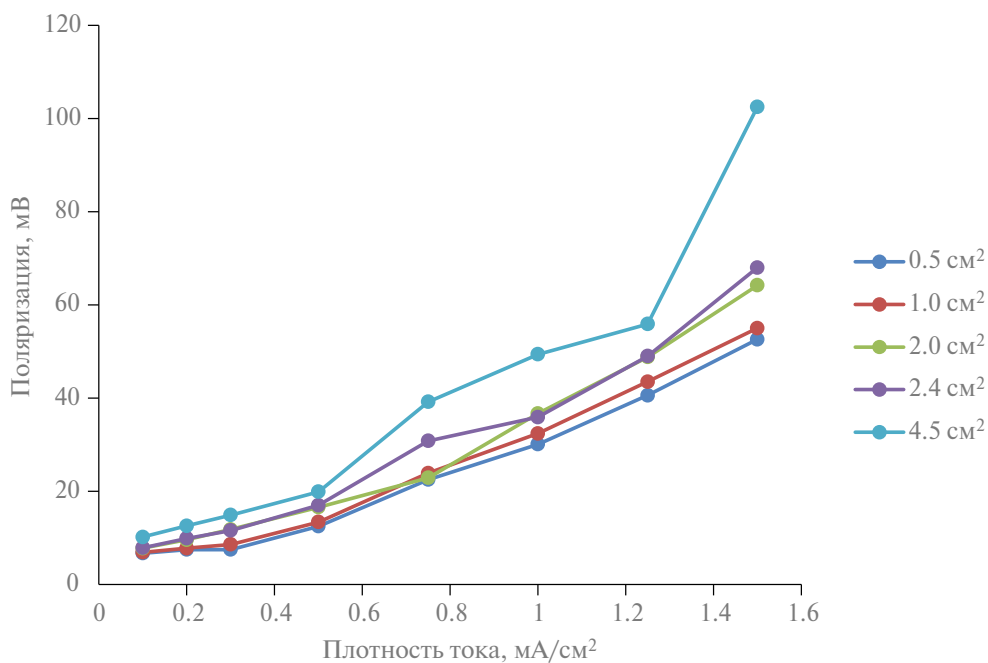


Рис. 5. Поляризация ячеек с хлорированным графитом серии 1.

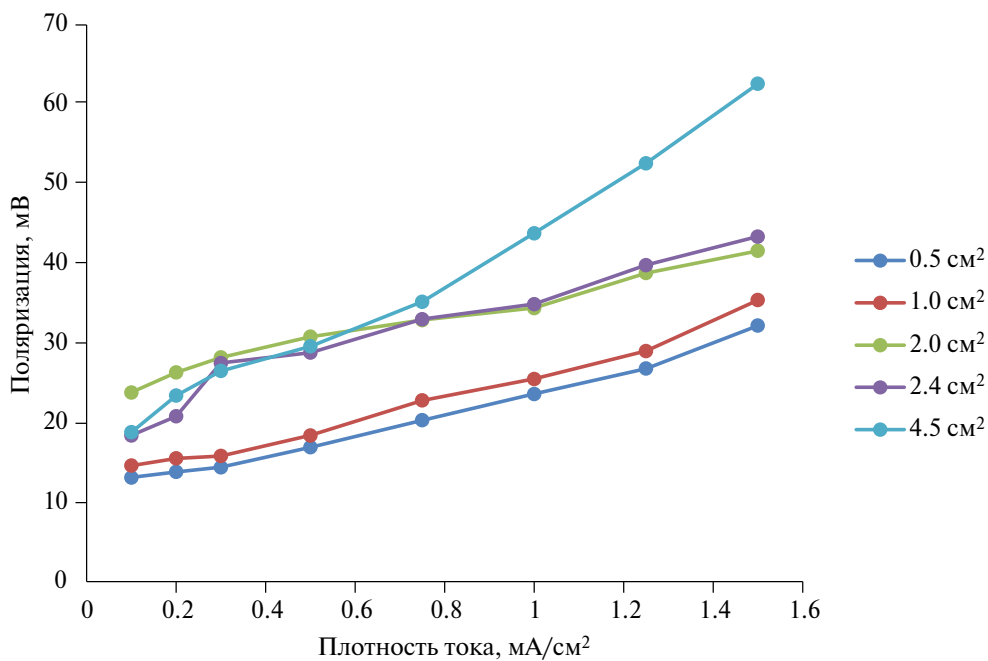


Рис. 6. Поляризация ячеек с хлорированным графитом серии 2.

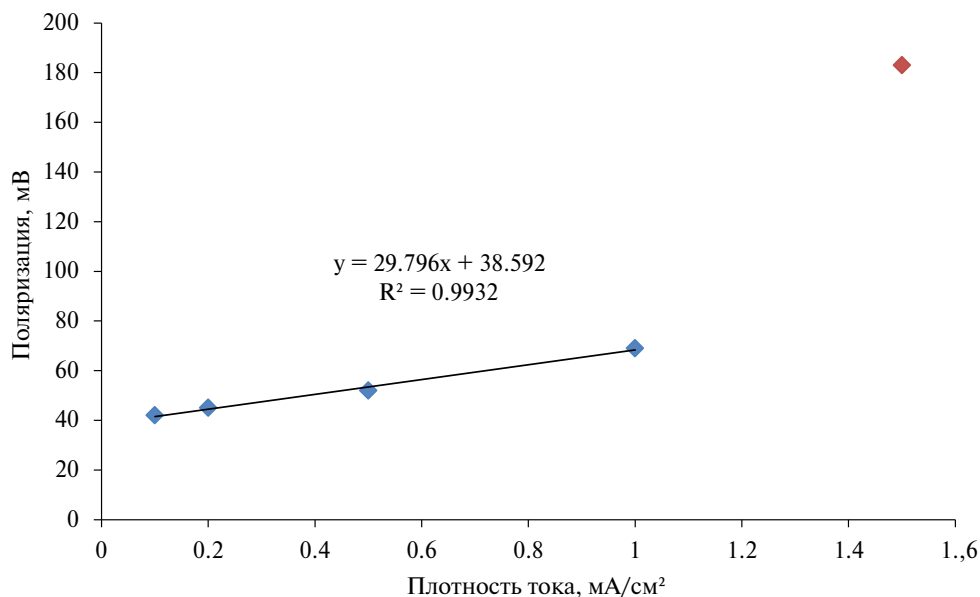


Рис. 7. Зависимость поляризации ячейки с катодом из нехлорированного графита ЕС-02 площадью 2 см² от величины накладываемой плотности тока.

на не хлорированном графите и 25–50 мВ на хлорированном, рис. 7). Это говорит о том, что основная реакция на хлорированном графите идет с меньшими затруднениями, что в свою очередь, также может быть объяснено повышением скорости химической реакции.

Площадь зоны реакции

По величине разрядной емкости ячейки, которая также лимитируется площадью зоны сорбции хлоралюминатных ионов на поверхности графита, можно оценить относительную площадь реакционной зоны на положительном электроде. В качестве величины разрядной емкости брали емкость, извлекаемую только в пределах основного плато на разрядной кривой. После окончания плато генерация тока сопряжена с повышением поляризации и может быть обеспечена за счет вывода ионов из более глубоких позиций межслоевых щелей с соответствующими диффузионными и активационными затруднениями, либо за счет поляризации электролита, что, в любом случае вносит искажения в расчеты.

В качестве опорных точек для обсуждения полученных данных помимо исходного нехлорированного графита той же марки ЕС-02, дополнительно организовали аналогичный эксперимент в ячейке со стеклоуглеродом площадью 1 см² в качестве положительного электрода. Все геометрические параметры ячейки и электрода были идентичны аналогичным для экспериментов с хлорированными и нехлорированными графитами. Следует помнить, что структура стеклоуглерода отличается от структуры графитовых материалов, но в предположении о том, что сорбция хлоралюминатных комплексов как основной катодный процесс, протекает только по поверхности

и задается преимущественно площадью сорбции, сопоставление со стеклоуглеродным катодом можно проводить.

Кривые заряда/разряда ячейки со стеклоуглеродным катодом имели значительно искаженные плато с резким нарастанием/убыванием рабочего напряжения даже при низких плотностях тока, что говорит о значительном вкладе поляризации. При плотности тока 0.1 мА/см^2 (100 мкА) разряд ячейки в пределах плато дал удельную емкость поверхности стеклоуглерода равную 3.9 мАч/см^2 . Исходя из этой величины, а также массогабаритных характеристик электродов из хлорированного графита можно оценить степень использования поверхности катода как отношение реально извлекаемой на разряде к доступной на гладком стеклоуглеродном электроде при учете, что его поверхность полностью соответствует площади сорбции по ур. (6):

$$\frac{Q_{dis}}{S_{graphite}} = C'_{graph} = \delta \times C_{glass} \quad (6)$$

где Q_{dis} — заряд, извлекаемый в течение разрядного плато; $S_{graphite}$ — общая площадь поверхности графитного электрода, доступная для сорбции (определенная методом сорбции холодного азота); C'_{graph} — емкость графитового электрода удельно на общую площадь графита; C_{glass} — емкость стеклоуглеродного электрода, извлекаемая в течение разрядного плато (3.9 мАч/см^2); δ — коэффициент пропорциональности, в нашем случае характеризующий долю поверхности графита, десорбирующей хлоралюминатные ионы в ходе разряда относительно общей площади поверхности графита.

Результаты расчетов по ур. (6) для электродов из хлорированного графита серии 2 представлены в таблице 1.

Видно, что в большинстве случаев при стабильном протекании зарядно-разрядных процессов, извлекаемая на разряде емкость составляет около 15% от максимальной с теоретической точки зрения. Это может быть следствием недоступности части пор, низкой предпочитаемой плотностью сорбции или существованием некоего равновесного сорбционного слоя на поверхности графита. Точное указание причин требует дополнительных исследований. Учитывая, что в нашем случае по данным гидростатического взвешивания можно утверждать полную пропитку исследуемых

Таблица 1. Общая площадь поверхности, разрядная емкость и коэффициент δ для данных по циклированию ячеек с хлорированным графитом серии 2

Площадь электрода, см^2	Полная площадь поверхности графита, $S_{graphite}$, см^2	Емкость электрода на разряде, Q_{dis} , мАч	δ
0.5	405.2	1.58	0.15
1.0	794.1	3.10	0.16
2.0	1620.7	6.32	0.13
2.4	1944.8	7.58	0.13
4.5	3646.5	14.22	0.14

электродов, а сорбция остаточного хлора может быть рассмотрена как компонент основной электродной реакции, коэффициент δ , очевидно, должен характеризовать предпочитаемую плотность сорбции графитового электрода, что в свою очередь, в самом простом рассмотрении, связано с количеством межслоевых целей в микро-структуре графита, доступных для интеркаляции хлоралюминатных ионов.

Исходя из этого была оценена степень интеркаляции по простому соотношению

$$IG = \frac{1}{\delta}, \quad (7)$$

где IG — степень интеркаляции.

Для обеих серий графита во всем диапазоне плотностей тока разряда расчетные значения степени интеркаляции составляют величины от 6,25 до 7,70. Предельной степени интеркаляции материала можно предположить из полученных данных величину 6, что означает, что сорбция идет не чаще чем по 1 межслоевой позиции из 6. Аналогичная величина для нехлорированного графита имела зависимость от приложенной плотности тока и варьировалась от 18 до 9, что указывает на большую плотность сорбции на хлорированном графите, а отсутствие аналогичной зависимости от плотности тока, скорее всего говорит о том что для графитных материалов в заданных условиях работы алюминий-углеродного аккумулятора 6 является предельной степенью интеркаляции хлоралюминат-ионов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

В ходе работы исследовано электрохимическое поведение хлорированного в двух разных режимах графитного материала ЕС-02 как положительного электрода алюминий-ионного источника тока с ионной жидкостью 1-этил-3-метилимидазолхлорид — хлорид алюминия (1:1.3 мольное отношение) в качестве электролита. Показано, что разница во времени хлорирования (4 ч. и 12 ч.) не оказывает влияния на геометрические параметры, химическую природу и функциональные характеристики графитного электрода. Режим хлорирования не приводит к значимым изменениям величины общей площади поверхности графита и его пористости. Показано, что в результате такой обработки с поверхности графита удаляется сорбированный кислород, оказывающий негативное влияние на работу электрохимической ячейки выбранного типа, за счет сорбции хлора, частично образующего химические связи с поверхностными атомами графита.

Величина электродной поляризации в ячейке, которая задается преимущественно углеродным электродом, в случае хлорированного графита принимала значения 10–60 мВ в диапазоне плотностей токов заряда/разряда 0.1–1.5 мА/см², в то время, как для нехлорированного графита эта величина в том же диапазоне варьируется от 40 до 180 мВ. На каждой выбранной плотности тока значение поляризации на графите выше, чем на хлорированном графите. Кроме того, на зависимости поляризация — плотность тока для нехлорированного графита наблюдается переход к кинетике с лимитированием по скорости электродной реакции на положительном электроде в области плотностей тока 1.0–1.2 мА/см², в то время, как на хлорированном

электроре такого поведения не наблюдалось, что говорит о повышенной скорости основной токогенерирующей реакции на хлорированном графите.

Ячейки с исследованными графитными материалами выдержали 800 циклов с нарастающей каждые 100 циклов плотностью тока без значимых потерь емкости. Более стабильное поведение наблюдалось в области плотностей тока 0.5–1.5 мА/см². Рассчитанная из величины удельной площади поверхности площадь зоны реакции сорбции хлоралюминатных комплексов показала, что предпочтительной ступенью интеркаляции для материала данной марки в выбранном режиме тестирования является 6, эта величина не зависит от площади хлорированного графита, в то время, как в случае исходного графита эта величина составляла 9–18 и варьировалась с плотностью тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://projects.leitat.org/horizon-2020-alion-project-kick-off-meeting-leitat-2/> (accessed 24.03.2024);
2. <https://graphenemg.com/graphene-products/graphene-aluminium-ion-battery/> (accessed 24.03.2024);
3. Brahambhatt R. New aluminum batteries could be the dirt cheap alternative to lithium-ion that we've all been waiting for / ZME Science, URL: <https://www.zmescience.com/science/news-science/new-aluminum-batteries-could-be-the-dirt-cheap-alternative-to-lithium-ion-that-weve-all-been-waiting-for/> (accessed 24.03.2024);
4. Li Q., Bjerrum N.J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review // J. Pow. Sour. 2002. **110**. № 1. P. 1–10.
5. Kannan G. N., Desikan P. S. A critical appraisal and review of aluminium chloride electrolysis for the production of aluminium // Bul. Electrochem. 1985. **1**. № 5. P. 483–488.
6. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // J. Electrochem. Soc. 1987. **134**. P. 650–654.
7. Zafar Z. A., Imtiaz S., Razaq, R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // J. Mater. Chem. A. 2017. **5**. P. 5646–5660.
8. Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // Nature. 2015. **520**. № 7547. P. 324–328.
9. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // Royal Soc. Chem. 2015. **65**. P. 15–18.
10. Wu M., Xu B., Chen L. Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of AlCl₄ cluster intercalated in graphite // El. Acta. **195**. P. 158–165.
11. Krapchev, T., Ogivil, R., Dresselhaus, M.S. The effect of intercalation on the lattice constants of graphite // Carbon. 1982. **20**. № 4. P. 331–337.
12. Pham H. D., Horn M., Fernando J. F. S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // Sus. Mater. Tech. 2020. **26**. P. e00230-1–e00230-6.
13. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // J. Phys. Chem. C. 2017. **121**. P. 7131–7138.
14. Fialkov A.S. Uglерod. Mezhsloynnye soyedineniya i kompozity na yego osnove [Carbon. Interlayer connections and composites based on it]. M.: Aspect-Press, 1997. [In Russian].

15. Jung S. C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J. W., Han Y.-K. et.al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 25. P. 13384–13389.
16. Mohandas K. S., Sanil N., Rodrigues P., Noel M. Electrochemical intercalation of aluminium chloride in graphite in the molten sodium chloroaluminate medium // *Carbon*. 2003. **41**. P. 927–932.
17. Crone W., Wortmann G., Kaindl G. Intercalation structure in halogen-intercalated graphite // *Synt. Metals*. 1989. **28**. P. F247-F252.
18. Suzuki S., Mazej Z., Zemva B., Ohzawa Y., Nakajima T. Surface passivation of natural graphite electrode for lithium ion battery by chlorine gas // *Acta Chim. Slov.* 2013. **60**. № 3. P. 513-520.
19. Larkin P.J. IR and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Elsevier. 2011.

CHLORINATED GRAPHITE AS POSITIVE ELECTRODE FOR ALUMINIUM-ION BATTERIES WITH 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM CHLORIDE/ALUMINIUM CHLORIDE ELECTROLYTE

K. V. Druzhinin^{1,2,*}, A. S. Kukin², K. Yu. Balakin¹

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

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

*E-mail: druzhinin@mail.ru

The article defines the dependence type of the cathode polarization of an aluminum-ion battery based on chlorinated graphite of the initial EC-02 type in a low-temperature melt of aluminum chloride with 1-ethyl-3-methylimidazole chloride on the geometric characteristics of the electrode and the current density. It is determined that for the chlorinated graphite material the polarization values are slightly reduced compared to the initial non-chlorinated graphite of the same brand in a similar melt and are 25–50 mV at 1 mA/cm². The dependence of polarization on the current density does not have a break between the values of 1 and 1.2 mA/cm², observed for initial graphite, which characterizes the maximum rate of the current-generating reaction, which means an increase in the rate of the main process on the chlorinated graphite. Using a reference experiment on a glassy carbon electrode, the surficial density of chloroaluminate complexes intercalation sites was estimated as about 15%. Accordingly, the maximum degree of intercalation for such materials is 6. Since graphite chlorination does not lead to distortions geometric parameters of its interlayer gaps, the sorption density of chloroaluminate ions is found to increase after chlorination; in the case of non-chlorinated graphite, the degree of intercalation varies with current density from 9 to 18.

Keywords: graphite, ion current source, intercalation, current density

REFERENCES

1. <https://projects.leitat.org/horizon-2020-alion-project-kick-off-meeting-leitat-2/> (дата обращения 24.03.2024);
2. <https://graphenemg.com/graphene-products/graphene-aluminium-ion-battery/> (дата обращения 24.03.2024);
3. Brahambhatt R. New aluminum batteries could be the dirt cheap alternative to lithium-ion that we've all been waiting for / ZME Science, URL: <https://www.zmescience.com/science/news-sci->

ence/new-aluminum-batteries-could-be-the-dirt-cheap-alternative-to-lithium-ion-that-weve-all-been-waiting-for/ (дата обращения 24.03.2024);

4. Li Q., Bjerrum N.J. Aluminum as anode for energy storage and conversion: A review // *J. Pow. Sour.* 2002. **110**. № 1. P. 1-10.
5. Kannan G. N., Desikan P. S. A critical appraisal and review of aluminium chloride electrolysis for the production of aluminium // *Bul. Electrochem.* 1985. **1**. № 5. P. 483-488.
6. Gifford R., Palmisano B. An aluminum/chlorine rechargeable cell employing a room temperature molten salt electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1987. **134**. P. 650-654.
7. Zafar Z. A., Imtiaz S., Razaq, R., Ji S., Huang T., Zhang Z., Huang Y., Anderson J. A. Cathode materials for rechargeable aluminum batteries: current status and progress // *J. Mater. Chem. A*. 2017. **5**. P. 5646-5660.
8. Lin M.-C., Gong M., Lu B., Wu Y., Wang D.-Y., Guan M., Angell M., Chen C., Yang J., Hwang B.-J., Dai H. An ultrafast rechargeable aluminium-ion battery // *Nature*. 2015. **520**. № 7547. P. 324-328.
9. Sun H., Wang W., Yu Z., Yuan Y., Wang S., Jiao S. A new aluminium-ion battery with high voltage, high safety and low cost // *Royal Soc. Chem.* 2015. **65**. P. 15-18.
10. Wu M., Xu B., Chen L. Q., Ouyang C. Geometry and fast diffusion of $AlCl_4$ cluster intercalated in graphite // *El. Acta*. **195**. P. 158-165.
11. Krapchev, T., Ogivil, R., Dresselhaus, M.S. The effect of intercalation on the lattice constants of graphite // *Carbon*. 1982. **20**. № 4. P. 331-337.
12. Pham H. D., Horn M., Fernando J. F. S., Patil R., Phadatare M., Golberg D., Olin H., Dubal D.P. Spent graphite from end-of-life Li-ion batteries as a potential electrode for aluminium ion battery // *Sus. Mater. Tech.* 2020. **26**. P. e00230-1-e00230-6.
13. Gao Y., Zhu C., Chen Z., Gang L. Understanding ultrafast rechargeable aluminum-ion battery from first-principles // *J. Phys. Chem. C*. 2017. **121**. P. 7131-7138.
14. Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.:Аспект-Пресс, 1997.
15. Jung S. C., Kang Y.-J., Yoo D.-J., Choi J. W., Han Y.-K. et.al. Flexible few-layered graphene for the ultrafast rechargeable aluminum-ion battery // *J. Phys. Chem. C*. 2016. **120**. № 25. P. 13384-13389.
16. Mohandas K. S., Sanil N., Rodrigues P., Noel M. Electrochemical intercalation of aluminium chloride in graphite in the molten sodium chloroaluminate medium // *Carbon*. 2003. **41**. P. 927-932.
17. Crone, W., Wortmann, G., Kaindl, G. Intercalation structure in halogen-intercalated graphite // *Synt. Metals*. 1989. **28**. P. F247-F252.
18. Suzuki S., Mazej Z., Zemva B., Ohzawa Y., Nakajima T. Surface passivation of natural graphite electrode for lithium ion battery by chlorine gas // *Acta Chim. Slov.* 2013. **60**. № 3. P. 513-520.
19. Larkin P.J. IR and Raman spectroscopy. Principles and spectral interpretation. Elsevier. 2011.

УДК:669.018.73

КЛАСТЕРНАЯ СТРУКТУРА НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ С ХРОМОМ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 А. Г. Тягунов, Е. Е. Барышев*, Г. В. Тягунов,
Н. А. Зайцева**, В. С. Мушников

Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: e.e.baryshev@urfu.ru

**e-mail: n.a.zaitceva@urfu.ru

Поступила в редакцию 16.05.2024г.

После доработки 20.07.2024 г.

Принята к публикации 24.09.2024 г.

Рассмотрены современные представления о строении жидких металлов и сплавов. Основной акцент сделан на кластерной модели и ее структурных параметрах. Показано влияние концентрации хрома в никель-хромовых расплавах на изменение параметров кластерной структуры. На основе известных методик рассчитаны изменения энергии Гиббса и энергии межатомного взаимодействия при температуре 1600°C для сплавов никеля с хромом. Определены параметры кластерной и межкластерной структуры изучаемых композиций, такие как радиус кластера, среднее количество атомов в кластере, количество кластеров в моле вещества, площади межкластерных разрывов и объем межкластерного пространства. Построены политермы, и изотермы рассчитанных параметров. Показано, что все изотермы демонстрируют изменение характера зависимости при 20–25 мас. % Cr, причем, с повышением температуры отмеченная особенность становится убедительнее. Результаты расчетов сопоставлены с ранее полученными экспериментальными рентгеноструктурными данными и результатами исследования температурных зависимостей физических свойств никеля и его сплавов с хромом в жидком состоянии. Обращено внимание на то, что при температуре близкой к 1900°C радиус кластеров становится менее 10 Å и именно такие значения имеют критические температуры, характерные для бинарных и многокомпонентных никелевых расплавов, при достижении которых происходят структурные изменения и металлическая жидкость становится более равновесной и микрооднородной. Таким образом, режим термовременной обработки, применяемый в процессе выплавки и назначаемый по результатам исследования физических свойств расплава необходимо связывать с температурой структурного превращения в жидкости, когда кластеры становятся наноразмерными.

Ключевые слова: расплавы, кластерная структура, структурная единица, никелевые сплавы, критическая температура, термовременная обработка

DOI: 10.31857/S0235010624060043

ВВЕДЕНИЕ

Среди элементов периодической системы Д.Н. Менделеева никель представляет интерес не только как легирующая составляющая многоатомных комплексов, но и как базовая основа сплавов, совокупно обладающих хорошей технологичностью

и эксклюзивными свойствами. Обязательной компонентой таких материалов является хром, обеспечивающий стойкое сопротивление окислению.

Свидетельством поглощения или выделения энергии является изменение энтальпии (ΔH), а структурного упорядочения—изменение энтропии (ΔS). Отмеченные термодинамические характеристики связаны с энергией Гиббса (G) известным уравнением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (1)$$

а вид концентрационной зависимости термодинамических функций определяется физико-химическими свойствами компонентов и природой химической связи между ними [1–4].

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Аналитический обзор моделей и способов математического описания концентрационных зависимостей термодинамических функций позволил авторам работ [2, 5] предложить обоснованный вариант расчета свойств различных бинарных сплавов. Исходными данными являются химический состав, координационное число и параметр взаимодействия или энергии взаимодействия пар атомов (W).

Расчитанные авторами данной статьи, термодинамические функции сплавов системы Ni-Cr показаны на рис. 1 в виде относительных величин приведенных к уровню значений сплава, содержащему 1 мас. % Cr. Такой прием используется в термодинамике для ускоренного и наглядного понимания тенденции протекающих процессов и позволяет избежать ряда процедурных ошибок, пробелов.

С увеличением концентрации хрома наблюдается линейное изменение относительных величин энергии Гиббса $\frac{G_x}{G_{1\%Cr}}$ и энергии межатомного взаимодействия $\frac{W_x}{W_{1\%Cr}}$, причем в точке, соответствующей концентрации хрома ≈ 20 мас. % заметно

меняется угол наклона прямых к оси абсцисс (рис. 1).

Особенности взаимодействия атомов никеля и хрома вблизи концентрации хрома ≈ 20 мас.% на рис. 1 соответствуют известным изменениям структуры твердого металла, приводящим к уменьшению растворимости хрома и появления интерметаллидной фазы Ni_2Cr [6, 7].

В качестве структурной единицы твердого вещества рассматривается элементарная ячейка кристаллической решетки, а в расплавах эта роль принадлежит кластеру. Термодинамически любая система состоит, как минимум, из двух фаз. К сожалению, существует расхожее мнение о структуре расплава, как совокупности кластеров и межкаустерной разупорядоченной зоны, образованной хаотически расположенными атомами. Однако, такой вариант структуры предусматривает участие одних и тех же атомов в создании двух фаз не разделяемых границами, что противоречит законам термодинамики.

Среди известных теоретических подходов к структурированию металлических жидкостей приятным исключением является теория профессора Попеля П.С., которая

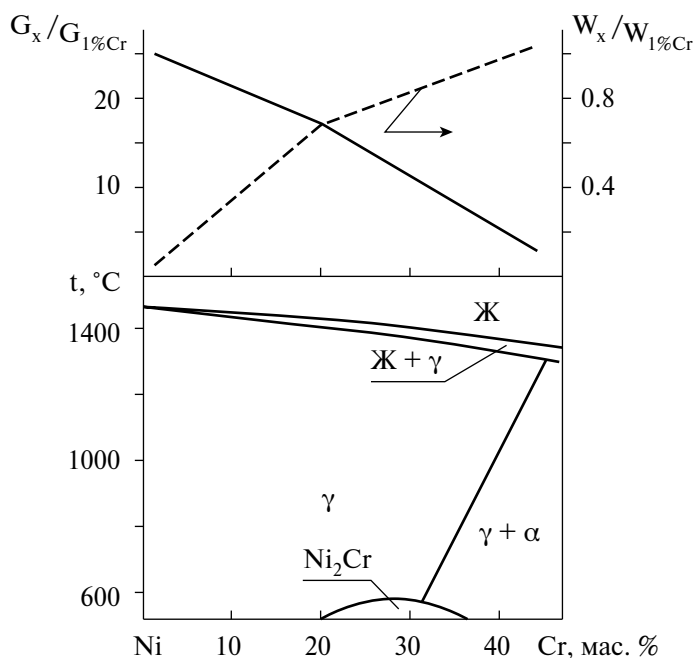


Рис. 1. Влиянии концентрации хрома в сплавах Ni+Cr на относительные величины изменения энергии Гиббса $\left(\frac{G_x}{G_{1\%Cr}}\right)$ и энергии межатомного взаимодействия $\left(\frac{W_x}{W_{1\%Cr}}\right)$ при температуре 1600°C.

физически обоснована, не противоречит термодинамическим принципам, способствует развитию модельных представлений структурирования многоатомных композиций и широко используется при научном обосновании технологических приемов подготовки структуры равновесных расплавов перед затвердеванием, что способствует повышению качества металлопродукции и функциональных показателей изделий [8].

Другой вариант термодинамически обоснованной структурной модели вытекает из трудов В.И. Вернадского и других исследователей о роли пространства в строении вещества. В частности, академик Я.И. Френкель показал, что одной из структурных составляющих металлов и сплавов являются естественные моновакансии. При нагреве происходит генерация вакансий и их объем при температурах близких к плавлению приближается к 1.5 %.

Развивая эту идею, применительно к жидкому состоянию И.В. Гаврилин предложил модель строения, в которой второй структурной составляющей являются межкластерные разрывы, образующиеся в результате тепловых колебаний кластеров [9]. Математический аппарат модели, позволяющий показать влияние температуры и химического состава на параметры кластерной структуры расплава, разработан на основе сведений о геометрии ближнего порядка, теплоемкости, теплотах плавления и испарения.

Параметрами кластерной структуры являются радиус $r_{кл}$, среднее количество атомов в кластере $n_{ат}$ и количество кластеров в грамм-атоме и моле $N_{кл}$. С ростом температуры расплава параметры $r_{кл}$ и $n_{ат}$ уменьшаются, а $N_{кл}$ — увеличивается (рис. 2).

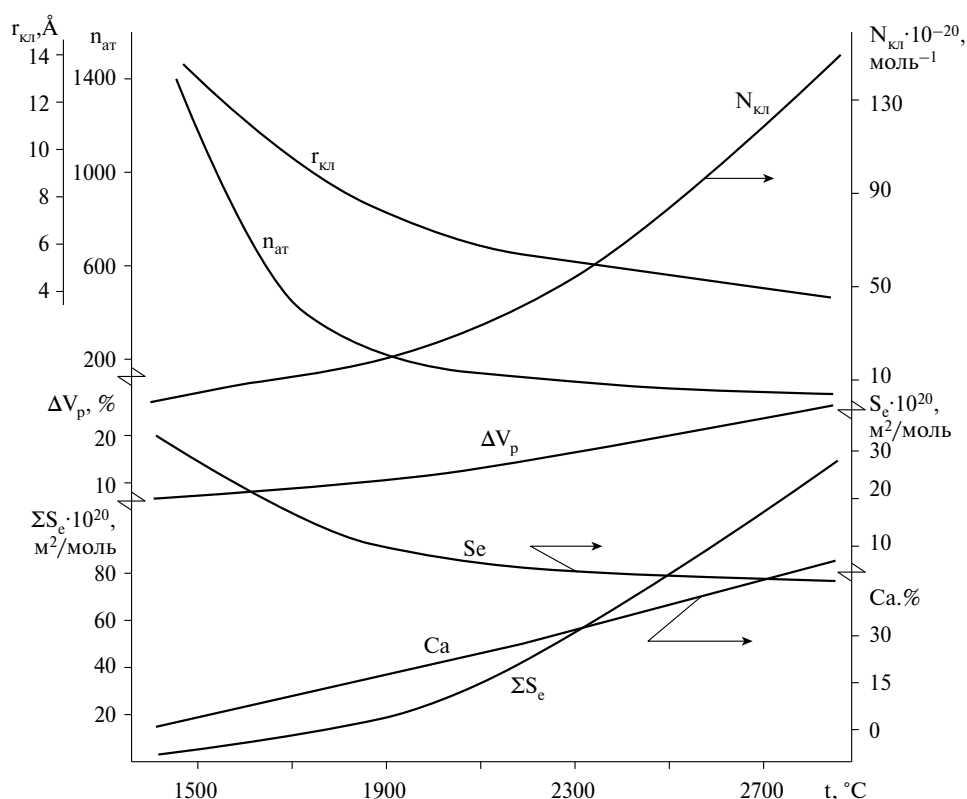


Рис. 2. Политермы параметров кластерной структуры жидкого никеля.

К параметрам межкластерной структуры, по мнению Гаврилина И.В., относятся единичные (S_e) и суммарные (ΣS_e) площади межкластерных разрывов, объем межкластерного пространства (ΔV_p) и количество активированных атомов (C_a), имеющих, как минимум одну степень свободы, и входящих в состав кластеров на границе раздела «кластер–межкластерное пространство».

С повышением температуры площадь единичных межкластерных разрывов (S_e) уменьшается, а показатели параметров ΔV_p , ΣS_e и C_a возрастают (рис. 2). Вид политерм структурных параметров расплавленного никеля, приведенных на этом рисунке, различен. Графически функции $\Delta V_p(t)$ и $\Sigma S_e(t)$ линейны, остальные близки к экспоненциальному типу. Однако при нагреве выше 1900°C угол наклона линейных функций к оси абсцисс изменяется, что, по-видимому, связано с неоднозначным влиянием внешнего фактора на состояние системы. Такие же отклонения наблюдаются при анализе остальных структурных параметров, представленных в логарифмических координатах. Отметим также изменение интенсивности влияния термического фактора на параметры структуры жидкого никеля при $r_{\text{кл}} \leq 7 \text{ \AA}$, т.е. при его нагреве до температур, превышающих 1900°C .

Особенности электронной структуры никеля и хрома оказывают влияние на формирование структуры их сплавов [10, 11]. Так, после плавления наибольшим радиусом обладают кластеры никеля $\approx 14 \text{ \AA}$. С повышением концентрации

хрома в сплавах энергия межатомного взаимодействия понижается, радиусы кластеров уменьшаются, снижается и интенсивность изменения этого параметра при нагреве (рис. 3). Оказалось, что в температурном интервале $t_{\text{пл}} + 250^\circ\text{C}$, величина $\frac{\partial r_{\text{кл}}}{\partial t}$ уменьшается в ряду Ni+... +45% Cr, практически в два раза.

Постепенное увеличение концентрации хрома сопровождается не только уменьшением радиуса кластеров, но и снижением количества атомов в кластере, а также площади единичных межкластерных разрывов. При этом величина остальных параметров кластерной структуры повышается. Благодаря такому структурному параметру, как активированные атомы, осуществляется постоянная взаимосвязь между кластерами по всему объему расплава. Такой характер зависимости параметров кластерной структуры закономерен, а их взаимосвязь очевидна и логична. Послед-

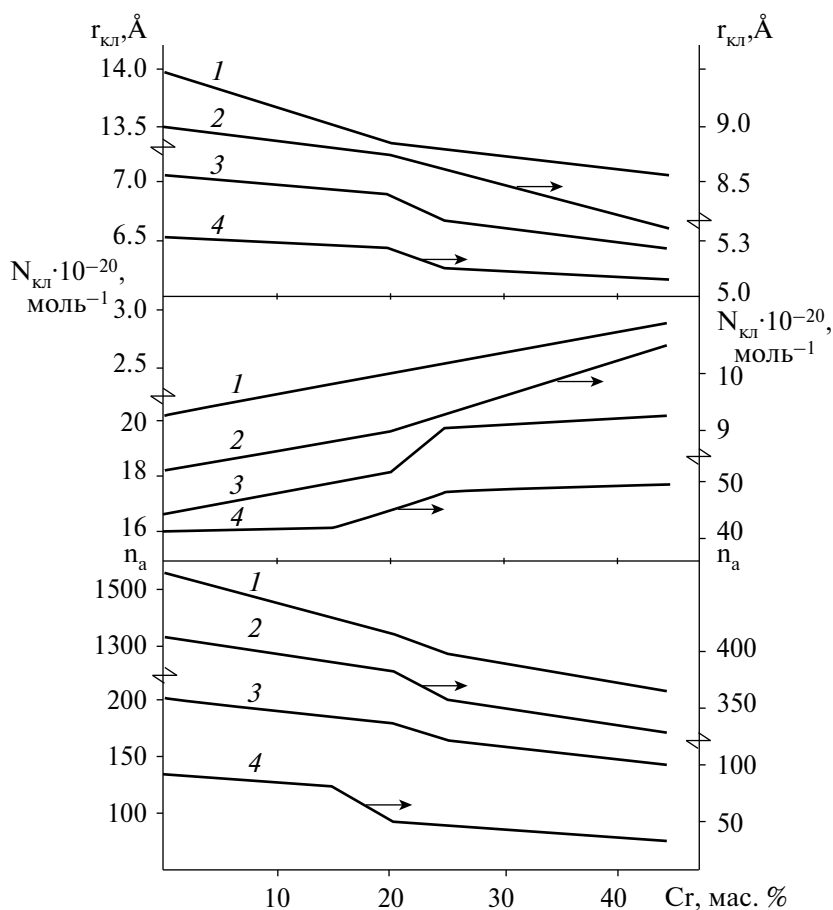


Рис. 3. Влияние концентрации хрома в сплавах системы Ni—Cr на величину кластеров — $r_{\text{кл}}$, их количество в одном моле — $N_{\text{кл}}$ и среднее количество атомов в кластере — n при температурах плавления (1), 1700 (2), 1900 (3) и 2200°C (4).

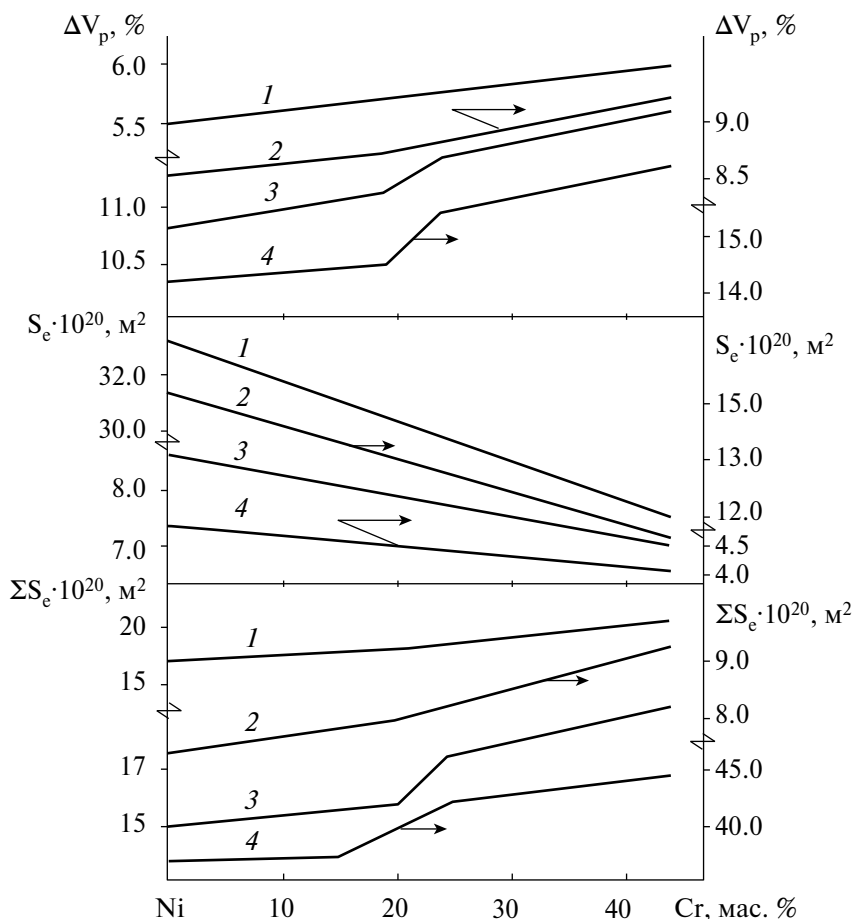


Рис. 4. Влияние концентрации хрома в никель хромистых расплавах на долю объема межкластерных разрывов от общего объема расплава – ΔV_p , площадь единичного межкластерного разрыва – S_e и суммарную площадь межкластерных разрывов – ΣS_e при температурах плавления (1), 1700 (2), 1900 (3) и 2200°C (4).

нее относится и к резкому изменению вида изотерм при содержании хрома 20–25 мас. %. С повышением температуры отмеченная особенность становится убедительнее (рис. 3, 4).

Результаты выполненных расчетов параметров структуры никель хромовых расплавов на 90–95% согласуется с данными наших рентгеноструктурных исследований никеля, его сплавов с хромом и жаропрочных никелевых композиций [12], а также подтверждаются вычислениями радиусов по методике Гурова–Боровского.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повышение температуры Ni,Cr-сплавов способствует увеличению частоты и амплитуды колебаний кластеров, а также возрастанию роли трансляционных процессов.

Последнее повышает вероятность распределения атомов различных элементов по объему кластеров, а также кластеров различного состава по объему расплава. Следствием отмеченного является выравнивание полей напряжений и уменьшение их влияния на структуру ближнего упорядочения [13].

При температурах выше 1900°C и минимизации радиуса кластеров ниже 10 Å продолжительность существования системы в метастабильном или возбужденном состоянии увеличивается. Переход в стабильное состояние возможен при изменении внешнего воздействия, т.е. в процессе охлаждения.

Такой же вывод вытекает из анализа результатов исследований политерма структурных параметров и физических свойств, синтезированных в лаборатории и промышленных расплавах. Созданный на основе таких результатов, технологический прием, известный как термовременная обработка расплава в процессе выплавки [3]. Неоднократно обсуждаемая выше температура близкая к 1900°C для многих сплавов на никелевой основе является критической (t_k), так как способствует формированию равновесной и однородной структуры жидкого, а затем и твердого металла. Такой технологический прием позволяет без изменения химического состава не только изменить структуру и свойства металлопродукции в заданном направлении, но и стабилизировать их качественные показатели по объему и времени эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еланский Г.Н., Еланский Д.Г. Строение и свойства металлических расплавов. М.: МГВМИ, 2006.
2. Могутнов Б.М., Томилин И.А., Шварцман Л.А. Термодинамика сплавов железа. М.: Металлургия, 1984.
3. Баум Б.А., Хасин Г.А., Тягунов Г. В и др. Жидкая сталь. М.: Металлургия, 1984.
4. Sommer F. Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. I. Basic concepts // Z. Metallkunde. 1982. **73**. № 2. P. 72–86.
5. Зайцев А.И., Шелкова Н.Е., Могутнов Б.М. Ассоциация в металлических расплавах // Тезисы докладов IX Всероссийской конференции «Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов». Челябинск: Изд-во ЮурГУ. 1998. **1**. С. 39–41.
6. J.O. Andersson, J. Ågren. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases // Journal of Applied Physics. 1992. **72**. P. 1350–1355.
7. J.O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P.F. Shi, B. Sundman. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science // Calphad. 2002. **26**. P. 273–312.
8. Попель П.С., Сидоров В.Е., Бродова И.Г., Кальво-Дальборг М., Дальборг У. Влияние термической обработки исходного расплава на структуру и свойства кристаллических слитков или отливок // Расплавы. 2020. № 1. С. 3–36.
9. Гаврилин И. В. Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. Владимир: Владим. Гос. ун-т, 2000.
10. Зин Мин У., Милосердии В.Ю., Самосадный В.Т., Колотушкин В.П., Речицкий В.Н. Исследование влияния легирования и термообработки на электронную структуру и дефекты структуры сплавов Ni- Cr методом аннигиляции позитронов // Физика и химия обработки материалов. 2005. № 4. С. 12–16.
11. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Применение позитронной аннигиляционной спектроскопии для изучения строения вещества // Успехи физических наук. 2002. **172**. № 1. С. 67–83.

12. Барышев Е. Е., Тягунов А. Г., Степанова Н. Н. Влияние структуры расплава на свойства жаропрочных никелевых сплавов в твердом состоянии. Екатеринбург: ИФМ УрОРАН. 2010.
13. Григорович В. К. Металлическая связь и структура металлов. М.: Наука, 1998.

CLUSTER STRUCTURE OF NICKEL AND ITS ALLOYS WITH CHROMIUM IN THE LIQUID STATE

A. G. Tyagunov, E. E. Baryshev, G. V. Tyagunov, N. A. Zaitseva, V. S. Mushnikov

Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

**e-mail: e.e.baryshev@urfu.ru*

***e-mail: n.a.zaitseva@urfu.ru*

Modern ideas about the structure of liquid metals and alloys are considered. The main emphasis is placed on the cluster model and its structural parameters. The effect of chromium concentration in nickel-chromium melts on the change in the parameters of the cluster structure is shown. The calculation results are compared with the previously obtained experimental X-ray diffraction data and the results of studying the temperature dependences of the physical properties of nickel and its alloys with chromium in the liquid state. Attention is drawn to the fact that at a temperature close to 1900°C the cluster radius becomes less than 10 Å and these are the critical temperatures characteristic of binary and multicomponent nickel melts, upon reaching which structural changes occur in the melts and the metallic liquid becomes more equilibrium. and microhomogeneous.

Keywords: melts, cluster structure, structural unit, nickel alloys, critical temperature, thermal treatment

REFERENCES

1. Yelanskii G.N., Yelanskii D.G. Stroyeniye i svoystva metallicheskih rasplavov [Structure and properties of metallic melts]. M.: MGVMi, 2006. [In Russian].
2. Mogutnov B.M., Tomilin I.A., Shvartsman L.A. Termodinamika splavov zheleza [Thermodynamics of iron alloys]. M.: Metallurgya, 1984. [In Russian].
3. Baum B.A., Khasin G.A., Tyagunov G.V, et al. Zhidkaya stal' [Liquid steel]. M.: Metallurgya, 1984. [In Russian].
4. Sommer F. Association model for the description of the thermodynamic functions of liquid alloys. I. Basic concepts // Z. Metallkunde. 1982. **73**. № 2. P. 72–86.
5. Zaitsev A.I., Shelkova H.E., Mogutnov B.M. Assotsiatsiya v metallicheskih rasplavakh [Association in metallic melts] // Abstracts of reports of the IX All-Russian conference “Stroyeniye i svoystva metallicheskih i shlakovykh rasplavov” [Structure and properties of metallic and slag melts]. Chelyabinsk: Publishing house of South Ural State University. 1998. **1**. P. 39–41. [In Russian].
6. J. O. Andersson, J. Ågren. Models for numerical treatment of multicomponent diffusion in simple phases // Journal of Applied Physics. 1992. **72**. P. 1350–1355.
7. J. O. Andersson, T. Helander, L. Höglund, P. F. Shi, B. Sundman. Thermo-Calc and DICTRA, Computational tools for materials science // Calphad. 2002. **26**. P. 273–312.
8. Popel P.S., Sidorov V.E., Brodova I.G., Kalvo-Dahlborg M., Dahlborg U. Vliyaniye termicheskoy obrabotki iskhodnogo raspлава na strukturu i svoystva kristallicheskih slitkov ili otlivok

- [Effect of heat treatment of the initial melt on the structure and properties of crystalline ingots or castings] // *Rasplavy*. 2020. № 1. P. 3–36. [In Russian].
9. Gavrilin I.V. *Plavleniye i kristallizatsiya metallov i splavov* [Melting and crystallization of metals and alloys]. Vladimir: State University, 2000. [In Russian].
 10. Zin Min U., Miloserdii V.Yu., Samosadny V.T., Kolotushkin V.P., Rechitsky V.N. *Issledovaniye vliyaniya legirovaniya i termoobrabotki na elektronnyuyu strukturu i defekty struktury splavov Ni-Cr metodom annigilyatsii pozitronov* [Study of the effect of alloying and heat treatment on the electronic structure and structural defects of Ni-Cr alloys by the positron annihilation method] // *Fizika i khimiya obrabotki materialo*. 2005. № 4. P. 12–16. [In Russian].
 11. Grafutin V.I., Prokopiev E.P. *Primeneniye pozitronnoy annigilyatsionnoy spektroskopii dlya izucheniya stroyeniya veshchestva* [Application of positron annihilation spectroscopy to study the structure of matter] // *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 2002. **172**. № 1. P. 67–83. [In Russian].
 12. Baryshev E.E., Tyagunov A.G., Stepanova N.N. *Vliyaniye struktury rasplava na svoystva zharoprochnykh nikelovykh splavov v tvordom sostoyanii* [Effect of melt structure on the properties of heat-resistant nickel alloys in the solid state]. Yekaterinburg: IPM UBRAS. 2010. [In Russian].
 13. Grigorovich V.K. *Metallicheskaya svyaz' i struktura metallov* [Metallic bond and structure of metals]. M.: Nauka, 1998. [In Russian].

УДК 52.334.4:669.35-404

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕМАТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ И УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКИХ ЧУГУНОВ ИЧХ28Н2 И ИЧ300Х25Ф4 В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

© 2024 Н. И. Синицин^{1, *}, О. А. Чикова¹, М. Г. Потапов²,
В. С. Цепелев¹, В. В. Вьюхин¹

¹Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

²МГТУ им. Г.И. Носова, Магнитогорск, Россия

E-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

Поступила в редакцию 03.06.2024 г.

После доработки 22.08.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г

Представлены результаты экспериментального исследования температурных зависимостей кинематической вязкости и удельного электросопротивления износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4 в жидком состоянии. Кинематическую вязкость определяли методом затухающих крутильных колебаний тигля с расплавом. Удельное электросопротивление измеряли методом вращающего магнитного поля. Измерения проведены в режиме двух последовательных нагревов образцов от 1300 до 1650 °С. После первого измерения образец кристаллизовали и охлаждали до температуры 25 °С со скоростью 1 °С/с. Второе измерение проводили без извлечения образца из лабораторной установки и изменения атмосферы. Результаты измерения температурных зависимостей кинематической вязкости и удельного электросопротивления обсуждаются в рамках представлений о микронеоднородном строении жидких чугунов. Обнаружен гистерезис температурных зависимостей вязкости и электросопротивления, полученных при первом нагреве образцов до 1550 °С, что служит косвенным свидетельством разрушения микронеоднородностей. Отсутствие гистерезиса при втором нагреве образца после кристаллизации подтверждает необратимый характер разрушения микронеоднородностей. Сделан вывод о рекомендованном режиме высокотемпературной обработки расплава (ВТОР) износостойких чугунов, предполагающем нагрев расплава до 1550 °С. Нагрев жидких износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4 до 1550 °С приводит к разрушению микронеоднородностей, вследствие чего при последующем охлаждении и кристаллизации формируется улучшенная микроструктура слитка.

Ключевые слова: износостойкие чугуны, кинематическая вязкость, удельное электросопротивление, аномалии температурных зависимостей, ВТОР

DOI: 10.31857/S0235010624060051

ВВЕДЕНИЕ

Износостойкие чугуны — это сложнолегированные сплавы Fe–Cr–C с высоким содержанием углерода (до 4 %) и хрома (до 30 %), детали из этих сплавов обладают высоким сопротивлением износу и окислению. Функциональные характеристики

износостойких чугунов обусловлены наличием высокотвердых карбидов хрома в микроструктуре [1]. Традиционными путями достижения функциональных характеристик микроструктуры являются — подбор химического состава, скорости кристаллизации или режима термической обработки [2]. Известно что легирование ванадием (износостойкий чугун марки ИЧ300Х25Ф4) и никелем (износостойкий чугун марки ИЧХ28Н2) положительно влияет на микроструктуру отливок [3].

Технология износостойкого чугуна направлена на обеспечение прочной связи карбидной фазы с матрицей. Технология должна обеспечить комплекс мероприятий, к которым относятся подготовка исходных шихтовых материалов и получение качественного расплава, его обработка модифицирующими материалами, а также высокотемпературная обработка расплава (ВТОР), предполагающая нагрев жидкого металла до определенной температуры. Кроме того, на формирование структуры отливки влияют условия кристаллизации и последующая термическая обработка [4]. На опыте показана рациональность использования ВТОР износостойких чугунов для повышения абразивной и ударно-абразивной износостойкости отливок. Например, отливка-образец из ИЧХ28Н2 обладает наибольшей абразивной и ударно-абразивной износостойкостью, когда расплав был выдержан в жидком состоянии при температуре 1420 °С в течение 15 минут. Повышение температуры выдержки до 1520 °С приводит к уменьшению микротвердости основы и эвтектики и повышению микротвердости карбидов хрома [5]. Показана рациональность использования ВТОР износостойких чугунов для достижения стабильности механических свойств отливок [6].

Авторы работы [7] предположили, что перегрев жидкого чугуна выше температуры 1500 °С при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к уменьшению размеров карбидов $(Cr, Fe)_7C_3$, что обусловлено рекристаллизацией в двухфазной области. Обнаруженное изменение структуры и свойств отливок износостойких чугунов после ВТОР связывают с существованием композиционно стабильных кластеров (микронеоднородностей) в расплаве в интервале от температуры плавления до ≈ 1500 °С, что объясняется высоким сродством хрома и углерода и наличием тугоплавкого карбида Cr_7C_3 [7]. Научное обоснование выбора режима ВТОР основано на представлениях физической химии металлургических процессов о микронеоднородном строении металлических сложнелегированных расплавов. Обсуждение структурных переходов, связанных с необратимым разрушением микронеоднородностей при нагреве расплава до определенной для каждого состава температуры T^* , делает это возможным. Измерение температурных зависимостей вязкости, плотности, электросопротивления и поверхностного натяжения расплава позволяет определить температуру структурного перехода — T^* , объяснив ее температурно индуцированным структурным переходом [8], обусловленным разрушением микронеоднородностей. Аномалии температурных зависимостей структурно чувствительных свойств металлических расплавов — вязкости, плотности, электросопротивления и поверхностного натяжения вызваны эволюцией микронеоднородностей при изменении температуры расплава.

Очевидная классификация структурных переходов и связанных с ними аномалий структурно чувствительных свойств расплава основана на известном представлении о масштабе микронеоднородностей в жидких металлических сплавах. Микронеоднородности, которые возникают вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разнотипных атомов, соответствуют нарушению ближнего порядка в расположении атомов (SRO) и диапазону 2–5 Å. Микронеоднородное состояние

металлических расплавов, которое обусловлено сегрегацией атомов флуктуационной природы без четких межфазных границ (кластерами), связано с нарушением среднего порядка (MRO) и диапазоном 5–20 Å. Микрогетерогенное состояние расплава, которое характеризуется наличием дисперсных частиц, обогащенных одним из компонентов, которые взвешены в окружающей среде иного состава с четкой межфазной поверхностью, соответствует нарушению дальнего порядка (LRO) и диапазону более 20 Å. [9]. Определение температуры изменения структурного состояния расплава T^* осуществляется путем анализа температурных и временных зависимостей структурно чувствительных свойств расплавов, таких как удельное электросопротивление и кинематическая вязкость. Температура структурного перехода T^* определяется по наличию на температурной зависимости аномалий в виде изломов или гистерезиса свойств, измеренных в режиме нагрева и охлаждения [9].

Гипотеза о микронеоднородности расплавов Fe–C соответствующей нарушению дальнего порядка (LRO) сформулирована А.А. Вертманом и А.М. Самариным на основании данных седиментационного эксперимента, опыты по центрифугированию жидкого чугуна показали, что размер дисперсных (коллоидных) частиц обогащенных углеродом близок к 10 нм [10]. Представления о микронеоднородном строении расплавов Fe–Cr–C изначально были основаны на данных исследования их структурно чувствительных свойств: вязкости, магнитной восприимчивости, электросопротивления, плотности и поверхностного натяжения. П.В. Гельд, Б.А. Баум, М.С. Петрушевский предположили существование в расплавах Fe–Cr–C двух типов сиботаксических групп, одни из которых обогащены хромом и углеродом, а другие – железом. Сиботаксисы возникают вследствие преобладающего взаимодействия односортовых или разносортовых атомов, соответствуют нарушению ближнего порядка в расположении атомов (SRO) [11].

Таким образом, актуально провести специальное исследование температурных зависимостей кинематической вязкости и удельного электросопротивления в жидком состоянии износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4 в интервале температур от 1300 до 1650°C. С целью выяснения восстанавливается исходная (литая без применения ВТОР) структура расплава после кристаллизации и повторного нагрева образца, измерение необходимо провести дважды на одном и том же образце без разгерметизации рабочей камеры установки: 1-й нагрев исходного образца в интервале температур от 1300 до 1650°C, охлаждение до кристаллизации, затем охлаждение металла до 25°C без разгерметизации рабочей камеры установки; 2-й нагрев образца в интервале температур от 1300 до 1650°C, охлаждение до кристаллизации металла. Результаты исследования будут иметь практическую значимость для разработки оптимальных режимов ВТОР износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4, направленных на повышение функциональных характеристик изделий.

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

Образцы для исследования отобраны от полученных в лабораторных условиях слитков промышленных сплавов марки ИЧХ28Н2 и марки ИЧ300Х25Ф4. Химический состав образцов определен с помощью спектрометра с искровым источником возбуждения спектра (SPECTROMAXx, SPECTRO Analytical Instruments GmbH, Германия) и приведен в табл. 1.

Таблица 1. Химический состав образцов

Сплав	C, %	Si, %	Mn, %	Cr, %	Mo, %	Ni, %	V, %	Fe, %	Ост., %
ИЧХ28Н2	3.0	0.6	0.7	25.1	<0.01	2.0	<0.01	66.5	1.3
ИЧ300Х25Ф4	3.0	0.6	0.3	24.3	0.3	<0.01	3.7	68.0	0.7

Кинематическую вязкость ν жидких износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4 в интервале температур от 1300 до 1650°C измеряли методом крутильных колебаний тигля с расплавом в одно торцевом варианте [12]. Значения ν определяли расчетным путем, наблюдая затухающие крутильные колебания тигля с расплавом, регистрируя период и логарифмический декремент затухания колебаний. Высота расплава в тигле H относительно радиуса тигля R должна составлять $2H \geq 1.85R$, для обеспечения полного затухания вязких волн, распространяющихся от дна тигля к свободной поверхности. Измерения кинематической вязкости расплава проводили на оригинальной установке, описанной в работе [13, 14].

Удельное электросопротивление ρ сплавов в жидком состоянии измеряли по углу закручивания контейнера с исследуемым образцом при отношении высоты образца к диаметру $h/d \approx 1$, подвешенного на упругой нити, под действием вращающего магнитного поля [15–17]. В этом случае угол закручивания подвесной системы ϕ пропорционален удельной проводимости металла. Измерения удельного электросопротивления проводили на оригинальной установке, описанной в работе [18].

Измерение удельного электросопротивления и кинематической вязкости проведены в интервале температур от 1300 до 1650°C. Рабочую камеру предварительно вакуумировали до 0.001 Па. Затем запускали гелий до давления $\sim 10^5$ Па. Образцы выдерживали в камере с инертной средой в течение 10–15 мин. при температуре 1300°C, затем производился нагрев до 1650°C с шагом 30–40°C. Систематическая погрешность измерения ρ и ν составляла 3%, а случайная погрешность, определяющая разброс точек в ходе одного опыта, при доверительной вероятности $p = 0.95$ не превышала 1.5%. Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления и кинематической вязкости было выполнено дважды. После первого измерения образец был закристаллизован и охлажден до температуры 25°C со скоростью 1 °C/с. После охлаждения образец был подвергнут повторному нагреву без его извлечения из лабораторной установки и без изменения атмосферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерения кинематической вязкости и удельного электросопротивления износостойких чугунов марки ИЧХ28Н2 и марки ИЧ300Х25Ф4 в жидком состоянии представлены на рис. 1 и 2. Обнаружен гистерезис (несовпадения значений физических величин в режимах нагрева и охлаждения) температурных зависимостей кинематической вязкости $\nu(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$, полученных при первом нагреве образцов до температуры $T^*=1550^\circ\text{C}$ (рис. 1 и 2). Температура T^* определена как температура начала совпадающего участка температурных зависимо-

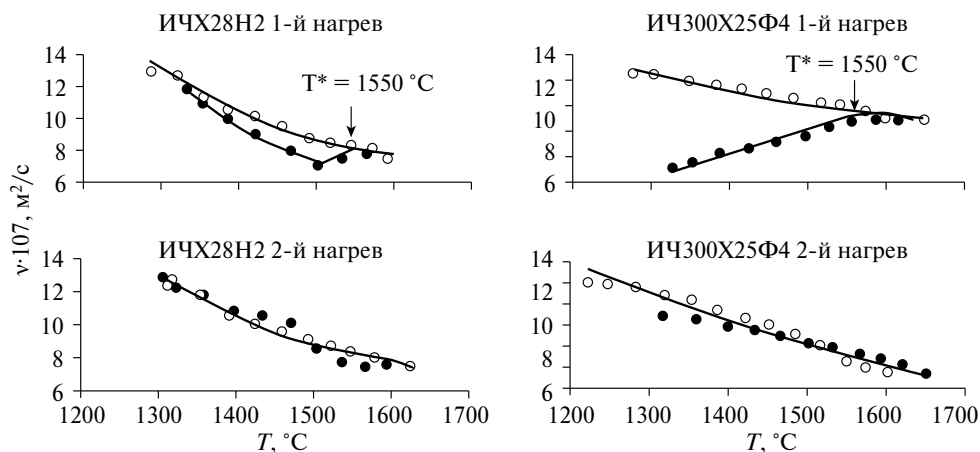


Рис. 1. Температурные зависимости кинематической вязкости расплавов износостойких чугунов в режимах нагрева и охлаждения: ● — нагрев; ○ — охлаждение.

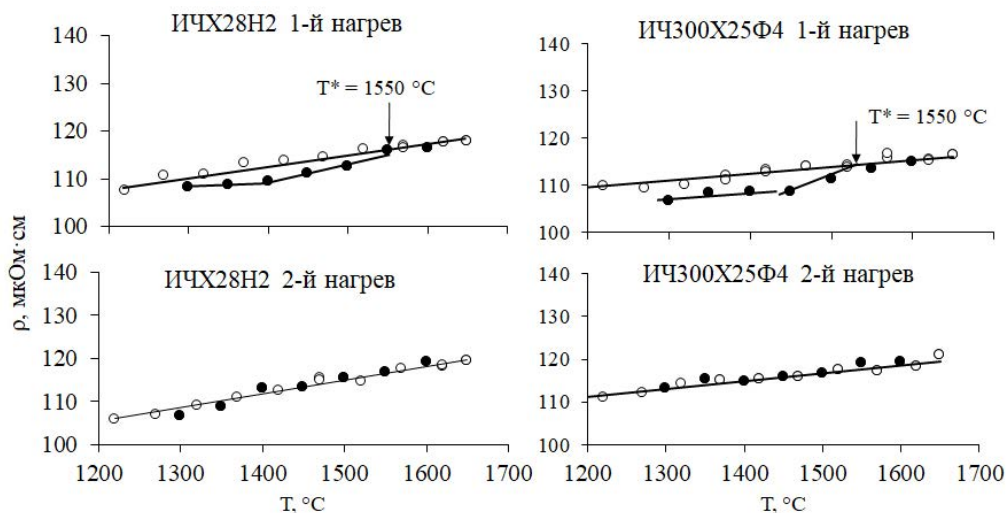


Рис. 2. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ расплавов износостойких чугунов в режимах нагрева и охлаждения: ● — нагрев; ○ — охлаждение

стей вязкости $\nu(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$, измеренных в режиме нагрева до 1650°C и последующего охлаждения. Температурные зависимости удельного электросопротивления и кинематической вязкости, полученные при втором нагреве образца до 1650°C и последующем охлаждении, совпадают. Отсутствие гистерезиса температурных зависимостей кинематической вязкости $\nu(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$ жидких чугунов марки ИЧХ28Н2 и марки ИЧ300Х25Ф4, полученных при повторном нагреве металла после кристаллизации, может служить косвенным

свидетельством наличия в расплаве необратимого структурного превращения (предположительно связанного с разрушением микронеоднородностей) при его нагреве выше $T^*=1550^\circ\text{C}$, которое не восстанавливается после кристаллизации [9]. Необходимо отметить различие значений температур ликвидуса расплавов чугунов $\sim 80^\circ\text{C}$, которые были определены по данным вискозиметрического эксперимента (рис. 1). Агрегатное состояние сплава (жидкое или твердое) определяли по значениям декремента затухания крутильных колебаний тигля с образцом [19]. Аналогичное различие значений температур ликвидуса расплавов чугунов $\sim 80^\circ\text{C}$ зафиксировано и в резистометрическом эксперименте (рис. 2).

Подробно изучены температурные и концентрационные зависимости вязкости и электросопротивления сплавов Fe–Cr–C в жидком состоянии, их особенности объясняли уменьшением коэффициента активности углерода при повышении концентрации хрома (от 0.6–1.0 при 0% Cr до 0.05–0.1 при 75% Cr) [11]. В расплавах Fe–Cr–C при высоком содержании хрома, атомы углерода в основном находятся в окружении атомов хрома, атомы Cr и C отдают свои внешние валентные электроны в связи, которые носят сложный ковалентно-металлический характер. Формирование локализованных взаимодействий Cr–C приводит к образованию в расплавах сиботаксических комплексов типа Cr_yC или $(\text{Fe,Cr})_y\text{C}$ особенно при $[\text{C}] < 4\text{--}5\%$. На зависимостях $\ln \nu(T^{-1})$ в интервале температур 1870–1970 К для расплавов Fe–Cr–C наблюдаются изломы, энергия активации возрастает, что связано с ослаблением прочности связей. Вязкость расплавов Fe–Cr–C хорошо удовлетворяет уравнению Бачинского, что объясняется высокой склонностью их к переохлаждению. В сплавах Fe–Cr–C с 5% углерода наблюдается интенсивный рост вязкости при повышении содержания хрома в интервале 10–20%, энергия активации вязкого течения монотонно возрастает с ростом содержания хрома и достигает в этом интервале составов максимального значения, при дальнейшем увеличении содержания хрома она практически не меняется. Можно предположить, что концентрация комплексов Cr_yC возрастает с ростом содержания хрома и при 30–40% хрома достигает такого значения, что хром и углерод образуют в расплаве карбидный каркас, что вызывает увеличение вязкости [14].

Измерения электросопротивления расплавов хромистых износостойких чугунов Fe–Cr–C показало, что оно слабо зависит от температуры. Наличие прочных связей Cr–C вызывает формирование в расплаве сиботаксических комплексов типа Cr_yC или $(\text{Fe,Cr})_y\text{C}$. Вследствие того, что валентные электроны атомов, входящих в их состав, участвуют в значительной мере в образовании внутренних локализованных связей, концентрация электронов проводимости уменьшается и электросопротивление расплава возрастает. Слабая зависимость электросопротивления расплава от температуры, указывает на то, что существенного разрушения связей Cr–C при этом не происходит. Увеличение электросопротивления расплава с увеличением температуры позволяет полагать, что растущее температурно-независимое рассеяние электронов на примесях (атомы углерода) становится температурно-зависимым из-за роста их числа при нагреве. При этом рассматриваемый эффект и усиливающееся рассеяние на фонах с температурой существенно превышают влияние возможного роста концентрации носителей тока [14].

Результаты измерения кинематической вязкости и удельного электросопротивления износостойких чугунов в жидком состоянии марки ИЧХ28Н2 и марки ИЧ300Х25Ф4 (рис. 1 и 2) согласуются с данными о вязкости и удельном электросопротивлении сплавов Fe–Cr–C в жидком состоянии [11]. Полученные в данной

работе значения кинематической вязкости расплавов износостойких чугунов согласуются с данными о вязкости расплава Fe–15 ат.% Cr–10 ат.%C авторов [20, 21].

Значение температуры, при нагреве расплава до которой происходит необратимое структурное превращение $T^* = 1550^\circ\text{C}$, определенное авторами по данным вискозиметрического (рис. 1) и резистометрического эксперимента (рис. 2) с жидкими чугунами марки ИЧХ28Н2 и марки ИЧ300Х25Ф4, согласуется с результатами работы [7], где установлено, что перегрев жидкого чугуна выше температуры 1500°C при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к изменению структуры и свойств отливок износостойких чугунов после ВТОР. Структурное превращение в расплаве чугуна авторы [7] связывают с существованием композиционно стабильных кластеров (микронеоднородностей) в расплаве в интервале от температуры плавления до $\approx 1500^\circ\text{C}$, что объясняется высоким содержанием хрома и углерода и наличием тугоплавкого карбида Cr_7C_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные о температурных зависимостях кинематической вязкости и удельного электросопротивления жидких износостойких чугунов ИЧХ28Н2 и ИЧ300Х25Ф4. Измерение температурной зависимости удельного электросопротивления и кинематической вязкости проведены в режиме двух последовательных нагревов образцов от 1300 до 1650°C . После первого нагрева образец был закристаллизован и охлажден до температуры 25°C со скоростью $1^\circ\text{C}/\text{с}$. После охлаждения образец был подвергнут повторному нагреву без его извлечения из лабораторной установки и без изменения атмосферы. Обнаружен гистерезис (несовпадения значений физических величин в режимах нагрева и охлаждения) температурных зависимостей кинематической вязкости $\nu(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$, полученных при первом нагреве образцов до температуры $T^*=1550^\circ\text{C}$. Отсутствие гистерезиса температурных зависимостей кинематической вязкости $\nu(T)$ и удельного электросопротивления $\rho(T)$ жидких чугунов марки ИЧХ28Н2 и марки ИЧ300Х25Ф4, полученных при повторном нагреве металла после кристаллизации, авторы считают свидетельством необратимого структурного превращения в расплавах при $T^*=1550^\circ\text{C}$, которое позволяет сделать вывод о рекомендованном режиме ВТОР износостойких чугунов. Значение температуры, при нагреве расплава до которой происходит необратимое структурное превращение $T^*=1550^\circ\text{C}$, определенное авторами по данным вискозиметрического и резистометрического эксперимента, согласуется с результатами работы [7], где установлено, что перегрев жидкого чугуна выше температуры 1500°C при последующем охлаждении и кристаллизации приводит к изменению структуры и свойств отливок износостойких чугунов после ВТОР.

Статья выполнена в рамках государственной работы № FEUZ-2023-0015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wiczerzak K.K., Bała P., Stepień M. et al. The Characterization of Cast Fe-Cr-C Alloy // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. **60**. № 2. P. 779–782.
2. Abdel-Aziz K., El-Shennawy M., Omar A. Effect of boron content on metallurgical and mechanical characteristics of low carbon steel // Int. J. Appl. Eng. Res. 2017. **12**. № 14. P. 4675–4686.

3. Efremenko V.G., Shimizu K., Cheiliakh A.P. et al. Effect of vanadium and chromium on the microstructural features of V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons // *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 2014. **21**. № 11. P. 1096–1108.
4. Колокольцев В.М., Петроченко Е.В. Структура и свойства белых чугунов разных систем легирования // *Вестник Магнитогорского Государственного Технического Университета Им. Г. И. Носова*. 2014. 4. № 48. С. 87–98.
5. Колокольцев В. М., Михалкина И. В., Шевченко А. В. Высокотемпературная обработка расплавов специальных сталей и чугунов // *Литейщик России*. 2016. **9**. С. 18–23.
6. Kolokoltsev V. M., Petrochenko E. V., Molochkova O. S. Influence of aluminium and niobium alloying on phase composition, structure and properties of heat- and wear-resistant cast iron of Cr-Mn-Ni-Ti system // *CIS Iron and Steel Review*. 2021. **22**. P. 55–60.
7. Panichkin A., Wieleba W., Kenzhegulov A. et al. Effect of thermal treatment of chromium iron melts on the structure and properties of castings // *Mater. Res. Express*. 2023. **10**. № 8. 086502.
8. Sun Q.Q., Liu L.J., Li X.F. et al. A new understanding of melt overheating treatment of Sn-20 wt-%Sb from viewpoint of TI-LLST // *Mater. Sci. Technol.* 2009. **25**. № 1. P. 35–38.
9. Чикова О.А. О структурных переходах в сложнелегированных расплавах // *Изв. вузов. Черная Металлургия*. 2020. **63**. № 3–4. С. 261–270.
10. Вертман А.А., Самарин А.М., Якобсон А.М. // *Известия АН СССР. ОТН. Металлургия и топливо*. 1960. **3**. С. 17–21.
11. Гельд П.В., Баум Б.А., Петрушевский М.С. Расплавы ферросплавного производства. М.: Металлургия, 1973.
12. Швидковский Е.Г. Некоторые вопросы вязкости расплавленных металлов. М.: Гос. изд-во. технико-теоретической лит-ры, 1955.
13. Тягунов Г. В., Цепелев В. С., Кушнир М. Н., Яковлев Г. Н. // *Заводская лаборатория*. 1980. № 10. С. 919–920.
14. Конашков В.В., Цепелев В.С., Вьюхин В.В. и др. Автоматизированная установка для изучения кинематической вязкости высокотемпературных металлических расплавов // *Приборы и техника эксперимента*. 2011. **54**. № 2. С. 149–150.
15. Регель А.Р. Измерение электропроводности металлов и сплавов во вращающемся магнитном поле // *ЖТФ*. 1948. **16**. № 12. С. 1511–1520.
16. Регель А.Р. Безэлектродный метод измерения электропроводности и возможности его применения для задач физико-химического анализа // *ЖНХ*. 1956. **1**. С. 1271–1277.
17. Рябинина А.В., Кононенко В.И., Ражабов А.А. Безэлектродный метод измерения электросопротивления металлов в твердом и жидком состояниях и установка для его реализации // *Расплавы*. 2009. № 1. С. 36–42.
18. Тягунов Г.В., Баум Б.А., Цепелев В.С. и др. Измерение удельного электрического сопротивления методом вращающегося магнитного поля // *Заводская лаборатория*. 2003. **69**. С. 35–37.
19. Чикова О.А., Шмакова К.Ю., Цепелев В.С. Определение температур фазовых равновесий высокоэнтропийных металлических сплавов вискозиметрическим методом // *Металлы*. 2016. **2**. С. 54–59.
20. Kamaeva L.V., Sterkhova I.V., Lad'yanov V.I. Viscosity and supercooling of Fe-Cr (≤ 40 at % Cr) melts // *Inorg. Mater.* 2012. **48**. № 3. P. 318–324.
21. Sterkhova I.V., Kamaeva L.V., Lad'yanov V.I. Viscosity of the eutectic Fe₈₅-xCr₁₅Cx (x=10-17) melts // *Phys. Chem. Liquids*. 2020. **58**. № 5. P. 559–565.

STUDY OF KINEMATIC VISCOSITY AND SPECIFIC ELECTRICAL RESISTANCE OF WEAR-RESISTANT CAST IRONS ICHKH28N2 AND ICH300KH25F4 IN LIQUID STATE

N. I. Sinitsyn^{1,*}, O. A. Chikova¹, M. G. Potapov², V. S. Tsepelev¹, V. V. Vyukhin¹

¹Ural Federal University, Ekaterinburg, Russia

²MSTU named after G.I. Nosov, Magnitogorsk, Russia

E-mail: n.i.sinitsin@urfu.ru

The results of an experimental study of the temperature dependences of the kinematic viscosity and specific electrical resistance of wear-resistant cast irons ИЧХ28Н2 and ИЧ300КН25F4 in the liquid state are presented. The kinematic viscosity was determined by the method of damped torsional oscillations of a crucible with a melt. Specific electrical resistance was measured by the rotating magnetic field method. The measurements were carried out in the mode of two successive heatings of the samples from 1300 to 1650 °C. After the first measurement, the sample was crystallized and cooled to a temperature of 25 °C at a rate of 1 °C/s. The second measurement was carried out without removing the sample from the laboratory setup and changing the atmosphere. The results of measuring the temperature dependences of kinematic viscosity and specific electrical resistance are discussed in the context of the concept of the microheterogeneous structure of liquid cast irons. Hysteresis of the temperature dependences of viscosity and electrical resistance obtained during the first heating of the samples to 1550 °C was detected, which serves as indirect evidence of the destruction of microheterogeneities. The absence of hysteresis during the second heating of the sample after crystallization confirms the irreversible nature of the destruction of microheterogeneities. A conclusion is made on the recommended mode of high-temperature melt treatment (HTMT) of wear-resistant cast irons, which involves heating the melt to 1550 °C. Heating of liquid wear-resistant cast irons ИЧХКН28Н2 and ИЧ300КН25F4 to 1550 °C leads to the destruction of micro-inhomogeneities, as a result of which, upon subsequent cooling and crystallization, an improved microstructure of the ingot is formed.

Keywords: wear-resistant cast irons, kinematic viscosity, specific electrical resistance, anomalies of temperature dependences, HTMT

REFERENCES

1. Wiczerzak K.K., Bała P., Stępień M. et al. Effect of vanadium and chromium on the microstructural features of V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. **60**. № 2. P. 779–782.
2. Abdel-Aziz K., El-Shennawy M., Omar A. Effect of boron content on metallurgical and mechanical characteristics of low carbon steel // Int. J. Appl. Eng. Res. 2017. **12**. № 14. P. 4675–4686.
3. Efremenko V.G., Shimizu K., Cheiliakh A.P. et al. Effect of vanadium and chromium on the microstructural features of V-Cr-Mn-Ni spheroidal carbide cast irons // Int. J. Miner. Metall. Mater. 2014. **21**. № 11. P. 1096–1108.
4. Kolokoltsev V.M., Petrenko E.V. Структура и свойства белых чугунов разных систем легирования [Structure and properties of white cast irons of different alloying systems] // Bulletin of Magnitogorsk State Technical University named after G.I. Nosov. 2014. **4**. № 48. P. 87–98. [In Russian].

5. Kolokoltsev V.M., Mikhalkina I.V., Shevchenko A.V. Vysokotemperaturnaya obrabotka rasplavov spetsial'nykh staley i chugunov [High-temperature treatment of melts of special steels and cast irons] // Liteyshchik Rossii. 2016. **9**. P. 18–23. [In Russian].
6. Kolokoltsev V.M., Petrochenko E.V., Molochkova O.S. Influence of aluminium and niobium alloying on phase composition, structure and properties of heat- and wear-resistant cast iron of Cr-Mn-Ni-Ti system // CIS Iron and Steel Review. 2021. **22**. P. 55–60.
7. Panichkin A., Wieleba W., Kenzhegulov A. et al. Effect of thermal treatment of chromium iron melts on the structure and properties of castings // Mater. Res. Express. 2023. **10**. № 8. 086502.
8. Sun Q.Q., Liu L.J., Li X.F. et al. A new understanding of melt overheating treatment of Sn-20 wt-%Sb from viewpoint of TI-LLST // Mater. Sci. Technol. 2009. **25**. № 1. P. 35–38.
9. Chikova O.A. O strukturnykh perekhodah v slozhnolegirovannykh rasplavakh // Izv. vuzov Chernaya metallurgiya. 2020. **63**. № 3–4. P. 261–270. [In Russian].
10. Vertman A.A., Samarin A.M., Yakobson A.M. // Izvestiya AN SSSR. Metallurgiya i toplivo. 1960. **3**. P. 17–21. [In Russian].
11. Gel'd P.V., Baum B.A., Petrushevskiy M.S. Rasplavy ferrosplavnogo proizvodstva [Ferroalloy production melts]. M.: Metallurgiya, 1973. [In Russian].
12. Shvidkovskiy E.G. Nekotoryye voprosy vyazkosti rasplavlennykh metallov [Some questions of the viscosity of molten metals]. M.: Gos. izd-vo tekhnicheskoy i teoreticheskoy literatury, 1955. [In Russian].
13. Tyagunov G.V., Tsepelev V.S., Kushnir M.N., Yakovlev G.N. // Zavodskaya laboratoriya. 1980. № 10. P. 919–920. [In Russian].
14. Konashkov V.V., Tsepelev V.S., V'yukhin V.V. i dr. Avtomatizirovannaya ustanovka dlya issledovaniya kinematicheskoy vyazkosti vysokotemperaturnykh metallicheskich rasplavov [Automated setup for studying the kinematic viscosity of high-temperature metallic melts] // Pribory i tekhnika eksperimenta. 2011. **54**. № 2. P. 149–150. [In Russian].
15. Regel A.R. Izmereniye elektroprovodnosti metallov i splavov vo vrashchayushchemsya magnitnom pole [Measurement of electrical conductivity of metals and alloys in a rotating magnetic field] // ZhTF. 1948. **16**. № 12. P. 1511–1520. [In Russian].
16. Regel A.R. Bezelektroodnyy metod izmereniya elektroprovodnosti i vozmozhnosti ego primeneniya dlya zadach fiziko-himicheskogo analiza // ZhNKh.. 1956. **1**. P. 1271–1277. [In Russian].
17. Ryabinina A.V., Kononenko V.I., Razhabov A.A. Bezelektroodnyy metod izmereniya elektrosoptivleniya metallov v tverdom i zhidkom sostoyaniyakh i ustanovka dlya yego osushchestvleniya [Electrodeless method for measuring the electrical resistance of metals in solid and liquid states and the installation for its implementation] // Rasplavy. 2009. № 1. P. 36–42. [In Russian].
18. Tyagunov G.V., Baum B.A., Tsepelev V.S. i dr. Izmerenie udel'nogo elektricheskogo soprotivleniya metodom vrashchayushchegosya magnitnogo polya // Zavodskaya laboratoriya. 2003. **69**. P. 35–37. [In Russian].
19. Chikova O.A., Shmakova K.YU., Tsepelev V.S. Opredeleniye temperatur fazovogo ravnovesiya vysokoentropiynykh metallicheskich splavov viskozimetricheskim metodom [Tsepelev V.S. Determination of phase equilibrium temperatures of high-entropy metallic alloys by the viscosimetric method] // Metally. 2016. **2**. P. 54–59. [In Russian].
20. Kamaeva L.V., Sterkhova I.V., Lad'yanov V.I. Viscosity and supercooling of Fe-Cr (≤ 40 at % Cr) melts // Inorg. Mater. 2012. **48**. № 3. P. 318–324.
21. Sterkhova I.V., Kamaeva L.V., Lad'yanov V.I. Viscosity of the eutectic Fe_{85-x}Cr₁₅Cx (x=10-17) melts // Phys. Chem. Liquids. 2020. **58**. № 5. P. 559–565.

УДК 544.654.2

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ФТОРЦИРКОНАТОВ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 А. А. Филатов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**E-mail: Aleksander.F.A@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 11.09.2024 г.

Принята к публикации 18.09.2024 г

В настоящее время, существенно возрастает спрос на алюминиевые сплавы, в том числе с добавками циркония. Одним из способов производства таких сплавов является восстановление фторцирконатов щелочных и щелочноземельных металлов в расплавленных солях, данный метод характеризуется высокой степенью извлечения и интенсивностью процесса. Согласно данным научно-технической литературы, повышению эффективности подобных процессов может способствовать применение электролиза, в связи с чем актуальным является изучение электрохимического поведения фторцирконатов в расплавленных средах. Методом циклической хроновольтамперометрии изучены некоторые закономерности электровосстановления циркония и алюминия из легкоплавкого расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ при температуре 750°C , в зависимости от состава добавки и материала подложки. Были получены серии поляризационных кривых, как в чистом расплаве, так и с добавками фторцирконата калия, при скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 В. Показано, что катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6\ldots-1.7$ В, относительно потенциала CO/CO_2 электрода, дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия. При введении K_2ZrF_6 в расплав $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм, появляются площадка разряда ионов циркония при потенциалах -1.4 и -1.6 В. При сравнении вольтамперограмм, полученных с добавками оксида циркония и фторцирконата калия при прочих равных условиях, было установлено, что при добавке оксида на катодной ветви вольтамперограмм наблюдается два перегиба при потенциалах -1.4 и -1.7 В, в то время как при восстановлении фторцирконата наблюдается лишь один перегиб при потенциале -1.3 В. Наличие двух откликов при введении оксида может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава. Анализ дифрактограмм расплавов показывает, что независимо от состава добавки, в расплаве могут присутствовать как фторцирконат калия, так и оксид циркония. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что цирконий может либо разряжаться в несколько стадий, либо образовывать ряд промежуточных соединений при взаимодействии с компонентами расплава.

Ключевые слова: цирконий, оксид, фторцирконат, расплав, электролиз, хроновольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010624060062

ВВЕДЕНИЕ

Резкое увеличение темпов развития оборонной, аэрокосмической и приборостроительной отраслей требует создания новых универсальных материалов с уникальными свойствами, в связи с чем возрастает спрос на алюминиевые сплавы как наиболее распространенные и легко модифицируемые материалы. Уникальность алюминиевых сплавов с небольшими добавками циркония (0.2 мас. %) заключается в сильном увеличении прочности и коррозионной стойкости без существенного изменения плотности [1–3]. В связи с высокой разницей в температурах плавления, вопрос о поиске низкотемпературного, рентабельного и простого способа синтеза таких сплавов является актуальным.

Одним из методов низкотемпературного получения сплавов и лигатур Al-Zr является восстановление циркония из фторцирконатов натрия или калия, который, в свою очередь, характеризуется наибольшей степенью извлечения металла и относительно высокой скоростью процесса.

Ранее в работах [4–6] было отмечено, что восстановлению оксида циркония до металлического способствует электролиз расплава, за счет которого степень извлечения может становиться близкой к 100%. Однако, прежде чем исследовать процесс получения алюмоциркониевых сплавов при электролизе расплавов, содержащих фторцирконаты, требуется изучить основные закономерности совместной электроэкстракции циркония и алюминия в данных условиях.

Данная работа посвящена исследованию основных закономерностей электрохимического восстановления циркония и алюминия из фторидных расплавов с добавками, K_2ZrF_6 методами хроновольтамперометрии и хронопотенциометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения точных результатов электрохимических измерений требуется использование расплавов, приготовленных из чистых исходных компонентов, максимально очищенных от остаточной влаги, оксидов и прочих примесей.

Все расплавы готовили из следующих индивидуальных солей KF (рекристаллизованный из $KF \times HF$) и NaF марки «х.ч.», AlF_3 марки «ч.» (производство ОАО «Вектон») по ранее описанной методике [7–9].

Эксперименты проводили на воздухе в трехэлектродном реакторе, схема которого приведена на рис. 1. Для защиты от выгорания и протекания расплава внутренний графитовый тигель 2 реактора размещали в защитном корундовом контейнере 3. Зазор между корундовым контейнером и графитовым тиглем заполняли графитовой крошкой 4. Там же размещали нихромовый токоподвод 7. В графитовый тигель реактора загружали исследуемый расплав 1 массой 150–200 г и нагревали до рабочей температуры 750°C. После плавления в расплав погружали электроды 5 и 6, добавляли необходимое количество фторцирконата калия (5 мас. %) через корундовую трубку 9 и выдерживали смесь в течение 60 минут для максимального растворения загруженного фторцирконата. Опыты проводили в атмосфере воздуха в условиях естественной конвекции расплава. По окончании эксперимента, расплав сливали в изложницу и анализировали.

Температуру в печи сопротивления задавали и поддерживали в пределах $\pm 2^\circ\text{C}$ при помощи платина-платинародиевой термопары 8 и терморегулятора «Варта ТП-703».

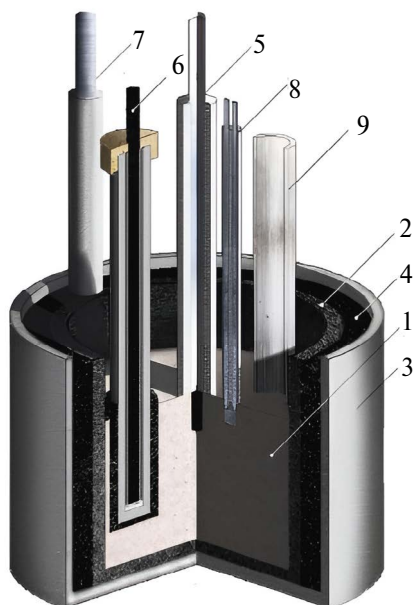


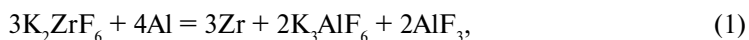
Рис. 1. Схема экспериментального реактора: 1 – исследуемый расплав, 2 – графитовый тигель, 3 – охранный алундовый стакан, 4 – графитовая засыпка, 5 – рабочий электрод (стеклоуглерод или графит), 6 – электрод сравнения CO/CO₂, 7 – токоподвод к тиглю (вспомогательному электроду), 8 – термопара, 9 – трубка для загрузки K₂ZrF₆.

При поляризационных измерениях вспомогательным электродом (противоэлектродом) служил графитовый тигель реактора 2. В качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама (Ø 0.8 мм, погружение 5 мм) и стеклоуглерода (Ø 1.5 мм, погружение 5 мм). Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO₂ электрода 6 [10].

Стационарные поляризационные кривые получали путем измерения и фиксации установившегося значения потенциала катода в зависимости от подаваемого катодного тока при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Вольтамперограммы получали в зависимости от скорости развертки потенциала (0.01–1.0 В/с). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс получения алюминиево-циркониевых сплавов и лигатур алюмотермическим восстановлением фторцирконатов калия протекает по реакции:



при этом степень извлечения циркония в сплав может достигать 96% в зависимости от состава расплава и температуры процесса [11].

С целью установления предварительных параметров электролиза, направленного на повышение степени извлечения, были получены серии поляризационных кривых как в чистом расплаве, так и с добавками фторцирконата калия, при скоростях развертки потенциала от 0.01 до 2 В, и разных материалах рабочего электрода.

Для более точного понимания основных закономерностей совместного электровыделения циркония и алюминия предварительно были получены вольтамперограммы в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ с соотношением $[\text{KF}]/[\text{AlF}_3] = 1.3$ мол/мол без добавки фторцирконатов [6, 12]. Добавку Al_2O_3 (0.5 мас. %) в расплав задавали изначально, поскольку практическая реализация способа предполагается без инертной атмосферы. В этих условиях алюминий в реакционной смеси будет окисляться до Al_2O_3 .

Типичные вольтамперограммы, полученные на стеклогуглероде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ приведены на рис. 2. Видно, что катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6...-1.7$ В, относительно потенциала CO/CO_2 электрода, дальнейшее смещение потенциала в катодную область приводит к совместному выделению алюминия и калия (волна К) [9, 13]. При развертке потенциала в анодную сторону виден явный пик растворения образовавшегося алюминия Al' в области потенциалов $-1.4...-1.5$ В, а также пик растворения калия K' при высоких скоростях развертки потенциала.

При введении K_2ZrF_6 в расплав $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ на катодной ветви вольтамперограмм (Рис. 3) появляются площадка ZrI разряда ионов циркония в диапазоне потенциалов от -1.3 до -1.6 В. При развертке потенциала в анодную область наблюдается широкая волна растворения алюминия и циркония ($\text{Al}' + \text{Zr}'$), природа которой в данной работе не рассматривается.

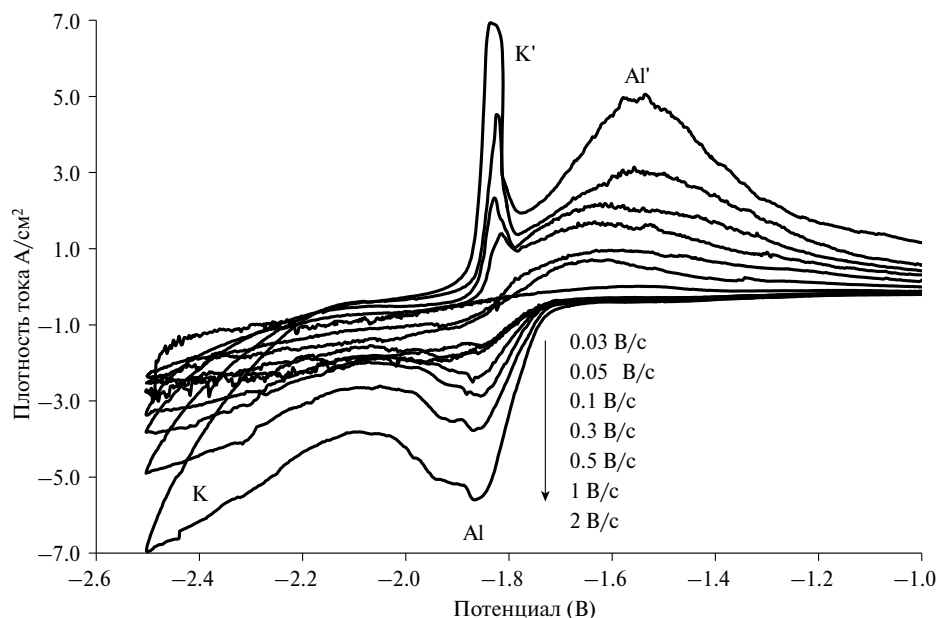


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на стеклогуглероде в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)}\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала 0.03–2 В/с.

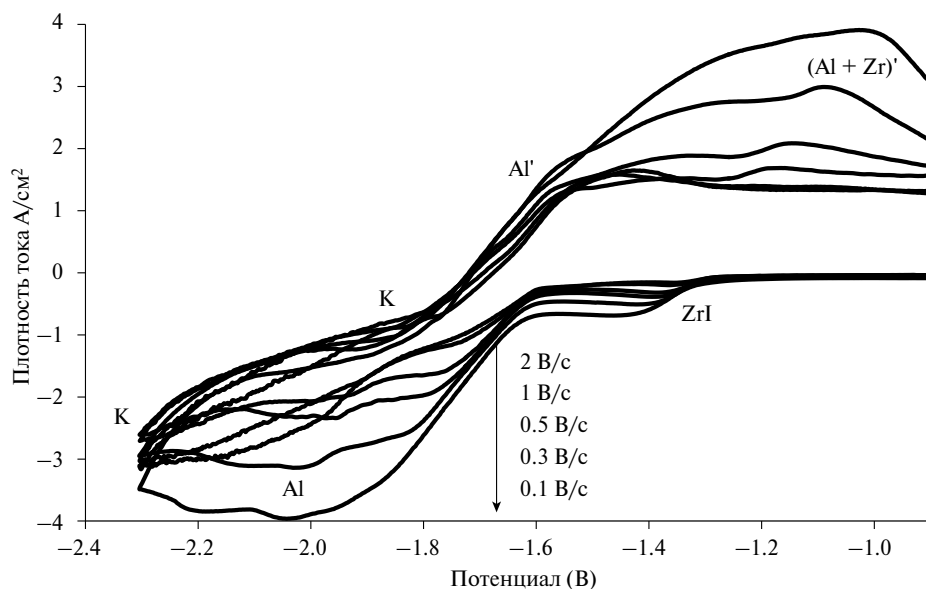
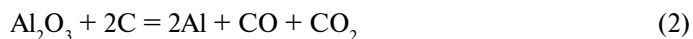


Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные на стеклоуглероде в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с добавкой 5 мас. K_2ZrF_6 при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала 0.03–2 В/с.

Электровыделение циркония при потенциалах положительнее потенциалов выделения алюминия может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, среди образующихся при растворении K_2ZrF_6 в расплавах KF-AlF_3 анионов ZrF_6^{2-} и $\text{Al}_2\text{OF}_6^{2-}$ первый обладает наименьшей энергией связей. Во-вторых, цирконий обладает большим сродством к углероду в сравнении с алюминием при температуре эксперимента, и величина деполяризации при электровыделении циркония на стеклоуглероде больше [14]. С термодинамической точки зрения суммарные процессы электровыделения циркония и алюминия из их оксидов равновероятны. Это следует из значений напряжений разложения Al_2O_3 и ZrO_2 по реакциям, например:



которые составляют 1.304 и 1.309 В, соответственно [13, 14].

При сравнении вольтамперограмм, полученных с добавками оксида циркония и фторцирконата калия при прочих равных условиях (рис. 4) было установлено, что при добавке оксида на катодной ветви вольтамперограмм наблюдается два перегиба при потенциалах -1.4 и -1.7 В, в то время как при восстановлении фторцирконата наблюдается лишь один перегиб при потенциале -1.3 В. Наличие двух откликов при введении оксида может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава.

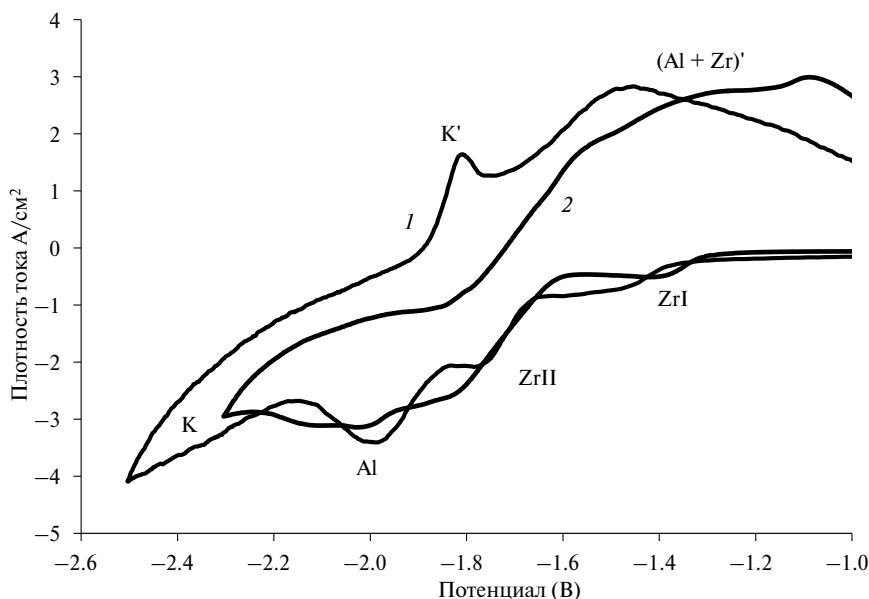


Рис. 4. Вольтамперограммы, полученные на стеклогуглероде в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с 1 мас. % ZrO_2 (1) и 5 мас. % K_2ZrF_6 (2) при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 1 В/с.

Анализ дифрактограмм расплавов (рис. 5 и 6) показывает, что независимо от состава добавки, в расплаве могут присутствовать как фторцирконат калия, так и оксид циркония. Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что цирконий может либо разряжаться в несколько стадий, либо образовывать ряд промежуточных соединений при взаимодействии с компонентами расплава.

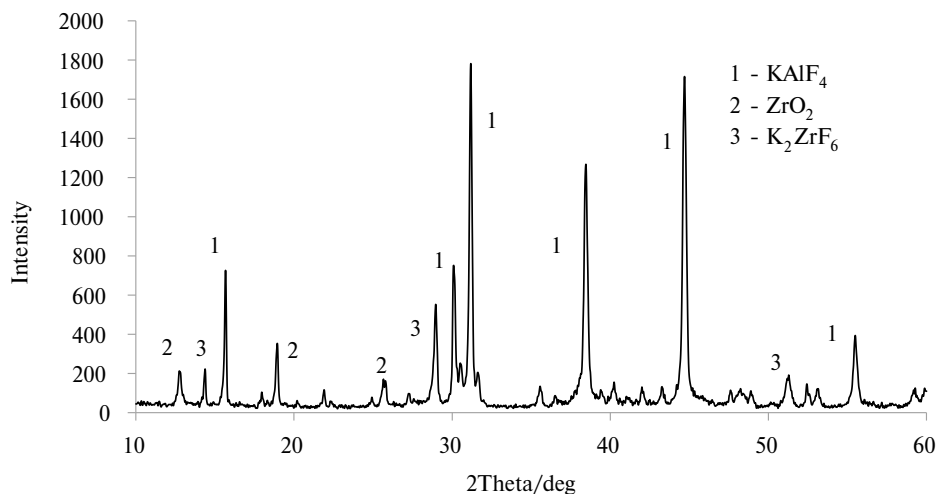


Рис. 5. Дифрактограмма расплава KF-AlF_3 с содержанием 1 мас. % ZrO_2

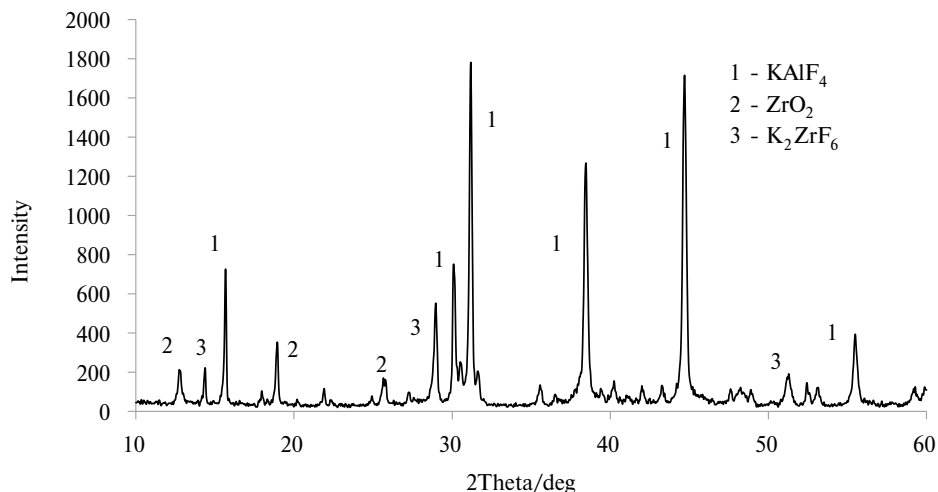


Рис. 6. Дифрактограмма расплава KF-AlF_3 с содержанием 5 мас. % K_2ZrF_6

Аналогичные результаты наблюдаются при восстановлении циркония на фольфраме (рис. 7). Из приведенных зависимостей видно, что электровыделение циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде. Это может объясняться деполяризацией по причине образования интерметаллидных соединений вольфрама как с цирконием, так и с алюминием [15].

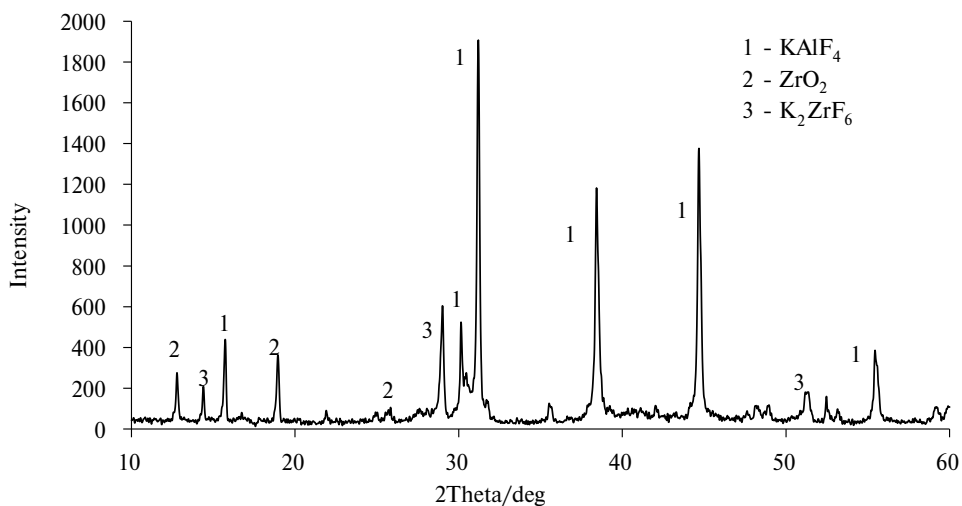


Рис. 7. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с 1 мас. % ZrO_2 (1) и 5 мас. % K_2ZrF_6 (2) при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 0.3 В/с.

ВЫВОДЫ

Катодные токи электровыделения алюминия появляются при потенциалах $-1.6 \dots -1.7$ В. относительно потенциала CO/CO_2 электрода.

При введении K_2ZrF_6 в расплав $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ разряд ионов циркония происходит в диапазоне потенциалов от -1.3 до -1.6 В.

При добавке оксида на катодной ветви вольтамперограмм наблюдается два перегиба при потенциалах -1.4 и -1.7 В, в то время как при восстановлении фторцирконатов наблюдается лишь один перегиб при потенциале -1.3 В. Наличие двух откликов при введении оксида может быть вызвано как электровыделением элементарного циркония в две электрохимические стадии, так и разрядом цирконий-содержащих ионов разного состава.

Независимо от состава добавки, в расплаве могут присутствовать как фторцирконат калия, так и оксид циркония.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Филатов А.А. и др. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al-Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. **55**. № 8. С. 109–115.
2. Уткин Н.И. Металлургия цветных металлов. Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1985.
3. Напалков В.И., Махов С.В. Легирование и модифицирование алюминия и магния. МИСиС.: М., 2002.
4. А.А. Филатов П.С. Першин, А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев. Получение сплавов и лигатур Al-Zr при электролизе расплавов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$ // Цветные металлы. 2017. № 11. С. 27–31.
5. A.V. Suzdaltsev, A. A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, and Yu.P. Zaikov. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
6. Filatov A.A., et. al. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3-\text{ZrO}_2$ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
7. Аписаров А.П. и др. Физико-химические свойства расплавленных электролитов $\text{KF}-\text{NaF}-\text{AlF}_3$ // Электрохимия. 2010. № 46. С. 672–678.
8. Pershin P.S., et. al. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO_2 aluminum-thermal reduction in $\text{KF}-\text{AlF}_3$ -based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
9. P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov. Synthesis of silumins in $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{SiO}_2$ melt // J. Electrochemical Society. 2016. **163**. № 5. P. 167–170.
10. Першин П.С. и др. Катодные процессы при синтезе сплавов Al-Zr в расплаве $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ // Бутлеровские сообщения. 2017. **49**. №2. С. 110–116.
11. Бондарев Б.И. Модифицирование алюминиевых деформируемых сплавов. М.: Металлургия, 1979. С.134–135.
12. A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov, Yu.P. Zaikov. Cathode process at the electrolysis of $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ melts and suspensions // Journal of the Electrochemical Society. 2017. **164**. № 8. P. 5315–5321.
13. Turkdogan E. T. Physical Chemistry of High-Temperature Technology // Academic Press. NY. 1980.
14. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. Том 1. М.: Машиностроение, 1996.

KINETICS OF ELECTROREDUCTION OF FLUOROZIRCONATES IN FLUORIDE MELTS

A. A. Filatov

*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia
E-mail: Aleksander.F.A@yandex.ru*

At present, the demand for aluminum alloys, including those with zirconium additives, is growing significantly. One of the methods for producing such alloys is the reduction of alkali and alkaline earth metal fluorozirconates in molten salts; this method is characterized by a high degree of extraction and process intensity. According to scientific and technical literature, the use of electrolysis can contribute to increasing the efficiency of such processes, in connection with which, it is relevant to study the electrochemical behavior of fluorozirconates in molten media. Using the cyclic chronovoltammetry method, some patterns of electroreduction of zirconium and aluminum from a low-melting melt of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ at a temperature of 750°C were studied, depending on the composition of the additive and the substrate material. A series of polarization curves were obtained, both in a pure melt and with additives of potassium fluorozirconate, at potential sweep rates from 0.01 to 2 V. It was shown that cathode currents of aluminum electrolysis appear at potentials of $-1.6\ldots-1.7$ V, relative to the potential of the CO/CO_2 electrode, and a further shift of the potential to the cathode region leads to the joint release of aluminum and potassium. When K_2ZrF_6 is introduced into the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ melt, a discharge area of zirconium ions appears on the cathode branch of the voltammograms at potentials of -1.4 and -1.6 V. When comparing the voltammograms obtained with the addition of zirconium oxide and potassium fluorozirconate under otherwise equal conditions, it was found that when the oxide is added, two inflections are observed on the cathode branch of the voltammograms at potentials of -1.4 and -1.7 V, while only one inflection is observed at a potential of -1.3 V upon reduction of fluorozirconate. The presence of two responses when introducing the oxide can be caused by both the electrolysis of elemental zirconium in two electrochemical stages and the discharge of zirconium-containing ions of different composition. Analysis of the diffraction patterns of the melts shows that, regardless of the composition of the additive, both potassium fluorozirconate and zirconium oxide can be present in the melt. Based on the data obtained, it can be concluded that zirconium can either discharge in several stages or form a number of intermediate compounds when interacting with the components of the melt.

Keywords: zirconium, oxide, fluorozirconate, melt, electrolysis, chronovoltammetry

REFERENCES

1. Filatov A.A. Korrozionnoye povedeniye splavov i ligatura Al-Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al-Zr alloys and ligatures in NaCl solution] // Butlerovskiye soobshcheniya. 2018. **55**. №8. P. 109–115. [In Russian].
2. Utkin N.I. Metallurgiya tsvetnykh metallov. Uchebnik dlya vuzov [Metallurgy of non-ferrous metals]. Textbook for universities. M.: Metallurgiya, 1985. [In Russian].
3. V.I. Napalkov, S.V. Makhov. Modifitsirovannoye legirovaniye, vozdeystviye i magniya [Alloying and modification of aluminum and magnesium]. MISiS: M., 2002. [In Russian].

4. Filatov A.A. Polucheniye splavov i ligatur Al-Zr pri elektrolize rasplavov KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ [Production of Al-Zr alloys and ligatures by electrolysis of KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ melts] // Tsvetnyye metally. 2017. № 11. P. 27–31. [In Russian].
5. A.V. Suzdaltsev, A.A. Filatov, A.Yu. Nikolaev, A.A. Pankratov, N.G. Molchanova, and Yu.P. Zaikov. Extraction of scandium and zirconium from their oxides during the electrolysis of oxide–fluoride melts // Russian Metallurgy. 2018. № 2. P. 133–138.
6. Filatov A.A., et al. Synthesis of Al-Zr master alloys via the electrolysis of KF-NaF-AlF₃-ZrO₂ melts // Journal of the Electrochemical Society. 2018. **165**. № 2. P. 28–34.
7. Apisarov A.P., [et al.]. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF-NaF-AlF₃ [Physicochemical properties of molten electrolytes KF-NaF-AlF₃] // Elektrokimiya. 2010. № 46. P. 672–678. [In Russian].
8. Pershin P.S., et. al. Synthesis of Al-Zr alloys via ZrO₂ aluminum-thermal reduction in KF-AlF₃-based melts // Metallurgical and Materials Transactions B. 2017. **48**. P. 1962–1969.
9. P.S. Pershin, A.V. Suzdaltsev, Yu.P. Zaikov. Synthesis of silumins in KF–AlF₃–SiO₂ melt // J. Electrochemical Society. 2016. **163**. № 5. P. 167–170.
10. Pershin P.S., [et al.]. Katodnyye protsessy pri sinteze splavov Al-Zr v rasplave KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ [Cathode processes in the synthesis of Al-Zr alloys in the KF-AlF₃-Al₂O₃-ZrO₂ melt] // Butlerovskiy soobshcheniya. 2017. **49**. № 2. P. 110–116. [In Russian].
11. Bondarev B.I. Modifitsirovannyye alyuminiyevyye deformiruyemye splavy [Modification of aluminum deformable alloys]. M.: Metallurgiya. 1979, P. 134–135. [In Russian].
12. A.Yu. Nikolaev, A.V. Suzdaltsev, P. V. Polyakov, Yu. P. Zaikov. Cathode process at the electrolysis of KF-AlF₃-Al₂O₃ melts and suspensions // Journal of the Electrochemical Society. 2017. **164**. № 8. P. 5315–5321.
13. Turkdogan E.T. Physical Chemistry of High-Temperature Technology // Academic Press. NY. 1980.
14. Lyakishev N.P. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih system [Phase diagrams of binary metallic systems]: Handbook. Vol. 1. M.: Mashinostroyeniye, 1996. [In Russian].

УДК 544.654.2

КИНЕТИКА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ НА ВОЛЬФРАМЕ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

© 2024 А. А. Филатов

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия**E-mail: Aleksander.FA@yandex.ru*

Поступила в редакцию 04.09.2024 г.

После доработки 12.09.2024 г.

Принята к публикации 21.09.2024 г

Алюминиевые сплавы с добавками циркония находят все большее применение в аэрокосмической отрасли, приборостроении и энергетике, благодаря сочетанию повышенной коррозионной и термической стойкости без ущерба для плотности и электропроводности. Перспективным способом получения таких сплавов является синтез в расплавленных фторидах щелочных и щелочно-земельных металлов, с использованием оксидов в качестве расходного металл-содержащего компонента. Согласно существующим научно-техническим данным, повышению эффективности восстановления оксида циркония до металлического может способствовать применение электролиза, в связи с чем, актуальным является изучение электрохимического поведения ионов циркония во фторидных расплавах. Методом циклической хроновольтамперометрии изучены основные закономерности катодного электровосстановления ионов циркония и алюминия из расплавов на основе $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с добавками оксидов циркония и алюминия при температуре 750°C , на вольфрамовом катоде. Были получены серии поляризационных кривых, как в чистом расплаве, так и с добавками оксидов циркония и алюминия, при скоростях развертки потенциала от 0,1 до 2 В. Показано, что разряд ионов алюминия наблюдается отрицательнее потенциала -1.6 В, а при потенциале от -1.8 до -1.9 В формируется пик Al соответствующий восстановлению ионов алюминия. В области потенциалов положительнее -1.6 В также отмечается катодный процесс AlxWy , предположительно связанный с восстановлением ионов алюминия и образованием его интерметаллидных соединений с вольфрамом. При добавлении ZrO_2 в исследуемый расплав на вольтамперограммах дополнительно появляются площадка Zr и пик $\text{Al}+\text{Zr}$ при потенциалах -1.3 и -1.6 В, связанные с разрядом ионов циркония и совместным разрядом ионов циркония и алюминия соответственно. При развертке потенциала в анодную область наблюдается пик Al' при потенциале около -1.6 В и волны Al' и Zr' , связанные с окислением металлического алюминия и алюминия с цирконием из интерметаллидного соединения, соответственно. Для вольфрамового электрода, ожидаемо наблюдается рост плотностей токов пика $\text{Al}+\text{Zr}$ и смещение потенциала при повышении скорости развертки потенциала, что указывает на электрохимическую необратимость исследуемого процесса.

Ключевые слова: цирконий, оксид, фторид, расплав, электролиз, электрохимия, хроновольтамперометрия

DOI: 10.31857/S0235010624060079

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы с добавками циркония находят все большее применение в аэрокосмической отрасли, приборостроении и энергетике, благодаря сочетанию повышенной коррозионной и термической стойкости без ущерба для плотности и электропроводности. Наиболее простым и рентабельным способом производства таких сплавов является растворение алюмоциркониевых лигатур в чистом алюминии [1–4]. Существующие способы производства лигатур алюминия с тугоплавкими металлами осложнены высокими энергозатратами и безвозвратными потерями металлов в связи с их окислением. Более перспективным способом получения таких лигатур является синтез в расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов, с использованием оксидов в качестве расходного металл-содержащего компонента. Использование расплавленных солей и оксидов, позволяет устранить необходимость получения чистого легирующего металла, а также снизить температуру процесса ниже 1000 °С. Наиболее подходящими средами для организации подобных процессов являются фториды щелочных и щелочноземельных металлов, поскольку они обладают наибольшими величинами растворимости и скорости растворения перерабатываемых оксидов [5]. Ранее уже было показано, что восстановлению оксида циркония до металлического, способствует электролиз расплава, однако, данный процесс был изучен только на жидкометаллических алюминиевых катодах. Для получения подобных сплавов на твердометаллическом катоде, требуется более детальное изучение механизма электрохимического восстановления циркония в выбранных средах в зависимости от материала основы, в связи с чем, изучение подобных процессов является актуальным.

В данной работе изучен механизм катодного электровосстановления ионов циркония во фторидных расплавах на вольфрамовом электроде.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Исследуемые электролиты были приготовлены из индивидуальных солей KF и AlF_3 марки ХЧ производства ОАО «Вектон».

Эксперименты проводили на воздухе в стандартной трехэлектродной ячейке, схема которой изображена на рис. 1. Для предотвращения горения и протекания расплава внутренний графитовый тигель 2 размещали в дополнительном алунодовом стакане 3. Пространство между основным и страховочным тиглями заполняли графитовой стружкой 4, в которой также монтировали нихромовый токоподвод 7. После загрузки исследуемого расплава 1 массой 150–200 г в графитовый тигель реактора, ячейку нагревали до рабочей температуры 750 °С. После полного расплавления исследуемого расплава, в него через корундовую трубку 9 добавляли необходимое количество (0.5–1.2 мас. %) оксида циркония, выдерживали смесь в течение 60 минут до полного растворения загруженного оксида, затем погружали электроды 5 и 6. Все эксперименты осуществляли в атмосфере воздуха в условиях естественной конвекции расплава. В ходе эксперимента, до и после добавок оксида были отобраны пробы расплава для дальнейшего химического и рентенофазового анализа.

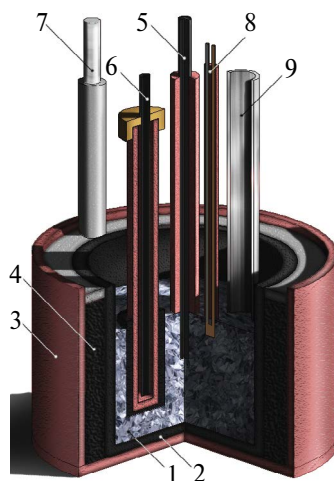


Рис. 1. Схема экспериментального реактора: 1 – исследуемый расплав, 2 – графитовый тигель, 3 – охранный алундовый стакан, 4 – графитовая засыпка, 5 – рабочий электрод (вольфрам), 6 – электрод сравнения CO/CO₂, 7 – токоподвод к тиглю (вспомогательному электроду), 8 – термопара, 9 – трубка для загрузки оксида.

Температуру в печи сопротивления контролировали с точностью до 2 °С при помощи платина-платинародиевой термопары 8 и регулировали с помощью терморегулятора «Варта ТП-703».

При проведении поляризационных измерений, в качестве рабочего электрода использовали стержни из вольфрама диаметром 0.8 мм, экранированные алундом. В качестве вспомогательного электрода (противоэлектрода) использовали графитовый тигель реактора 2. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно потенциала CO/CO₂ электрода 6 [6].

Вольтамперограммы в зависимости от скорости развертки потенциала (0.01–1.0 В/с) регистрировали при помощи PGSTAT AutoLab 320N и ПО NOVA 1.11 (The MetrOhm, Netherlands). Для определения и компенсации омической составляющей измерительной цепи использовали процедуру «I-Interrupt».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для изучения влияния материала подложки на кинетику электровосстановления ионов алюминия и циркония были получены вольтамперограммы в расплаве KF-AlF₃ на вольфрамовом электроде в зависимости от концентрации ZrO₂ в расплаве (0, 0.5 и 1.0 мас.%) и скорости развертки потенциала при прочих равных условиях. Существенным отличием выбранных материалов является то, что вольфрам хорошо смачивается, алюминием [7].

На рис. 2 приведены типичные вольтамперограммы, полученные в расплаве KF-AlF₃-(0.5 мас.%)Al₂O₃ на вольфрамовом катоде при скоростях развертки потенциала от 0.03 до 1 В/с и температуре 750°С. Разряд ионов алюминия наблюдается отрицательнее потенциала –1.6 В, а при потенциале от –1.8 до –1.9 В формируется

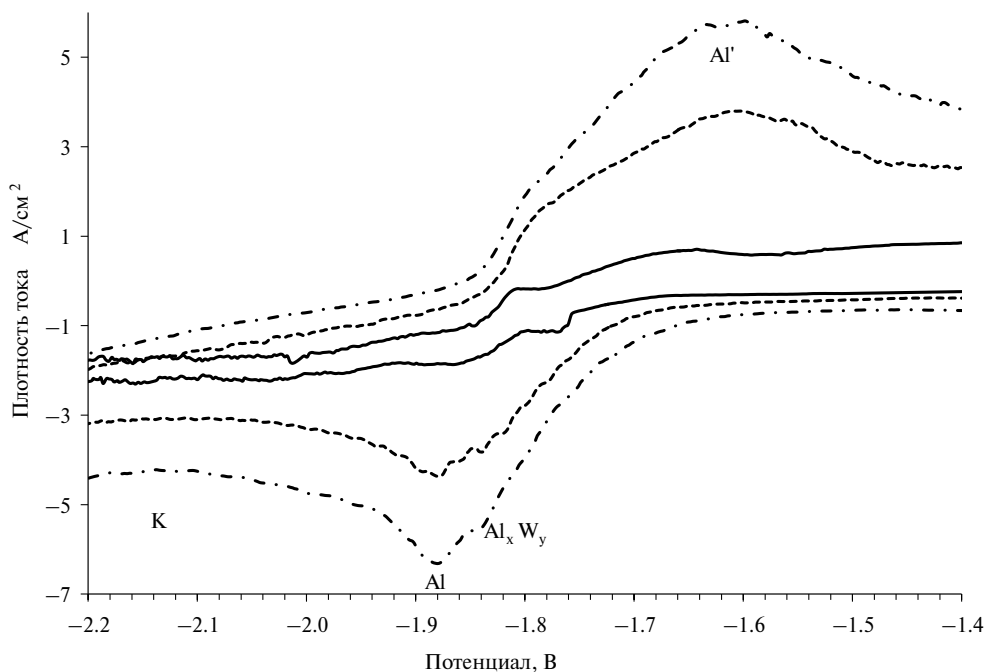


Рис. 2. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)}\text{Al}_2\text{O}_3$ при температуре 750°C и скоростях развертки потенциала от 0.03 до 1 В/с

пик Al соответствующий восстановлению ионов алюминия. В области потенциалов положительнее -1.6 В также отмечается катодный процесс Al_xW_y , предположительно связанный с восстановлением ионов алюминия и образованием его интерметаллидных соединений с вольфрамом [8].

При развертке потенциала в анодную сторону на вольтамперограмме формируется пик Al' соответствующий окислению восстановленного алюминия при потенциале около -1.6 В, а также широкая по оси потенциалов волна, связанная с окислением алюминия из его соединений с вольфрамом. На рис. 3 приведены вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплаве $\text{KF-AlF}_3\text{-(0.5 мас. \%)}\text{Al}_2\text{O}_3$ с содержанием 1.0 мас.% ZrO_2 при температуре 750°C в зависимости от скорости развертки потенциала. При добавлении ZrO_2 в исследуемый расплав на вольтамперограммах дополнительно появляются площадка Zr и пик Al+Zr при потенциалах -1.3 и -1.6 В, связанные с разрядом ионов циркония и совместным разрядом ионов циркония и алюминия соответственно, а в области потенциалов -1.9 В имеется отчетливый пик (Al) электровосстановления ионов алюминия. При развертке потенциала в анодную область наблюдается пик Al' при потенциале около -1.6 В и волны Al' и Zr', связанные с окислением металлического алюминия и алюминия с цирконием из интерметаллидного соединения, соответственно. Для вольфрамового электрода, ожидаемо наблюдается рост плотностей токов пика Al+Zr и смещение потенциала данного пика при повышении скорости развертки потенциала, что указывает на электрохимическую необратимость исследуемого процесса [9, 10].

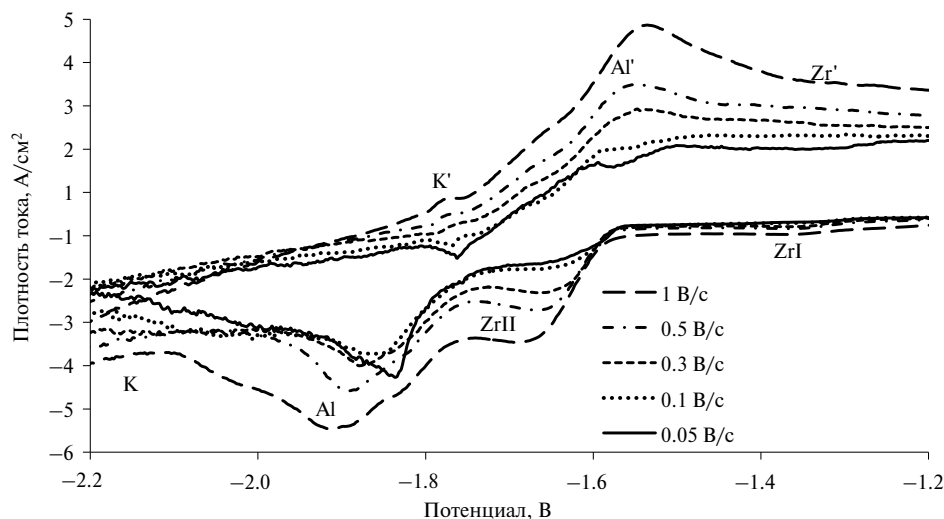


Рис. 3. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с 1.0 мас. % ZrO_2 при скорости развертки потенциала 0.05-1 В/с и температуре 750°C

На рис. 4 приведено сравнение вольтамперограмм, полученных при разных содержаниях оксида циркония в расплаве, от 0 до 1.2 мас. % при прочих равных условиях. При увеличении содержания циркония наблюдается пропорциональное увеличение плотностей токов пика, без изменения потенциалов электровосстановления, что согласуется с общеизвестными представлениями о кинетике подобных процессов [11].

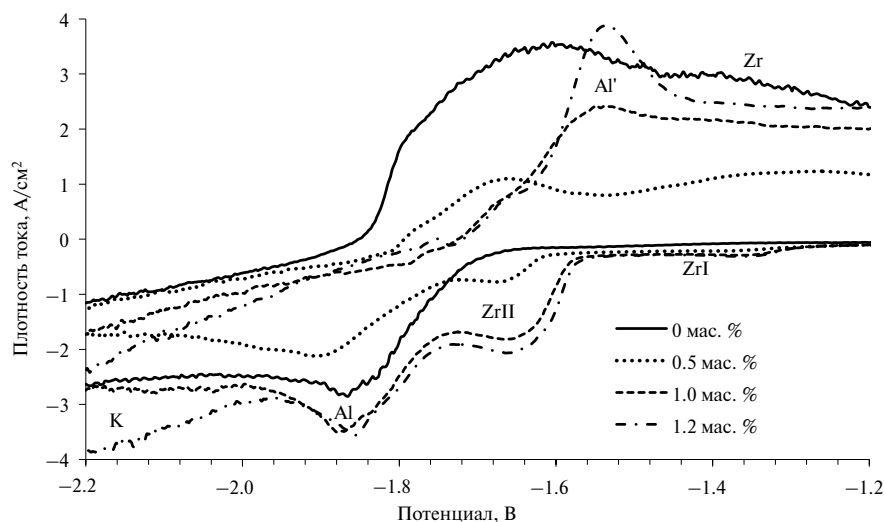


Рис. 4. Вольтамперограммы, полученные на вольфраме в расплавах KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с разным содержанием ZrO_2 при температуре 750°C. Скорость развертки потенциала 0.3 В/с

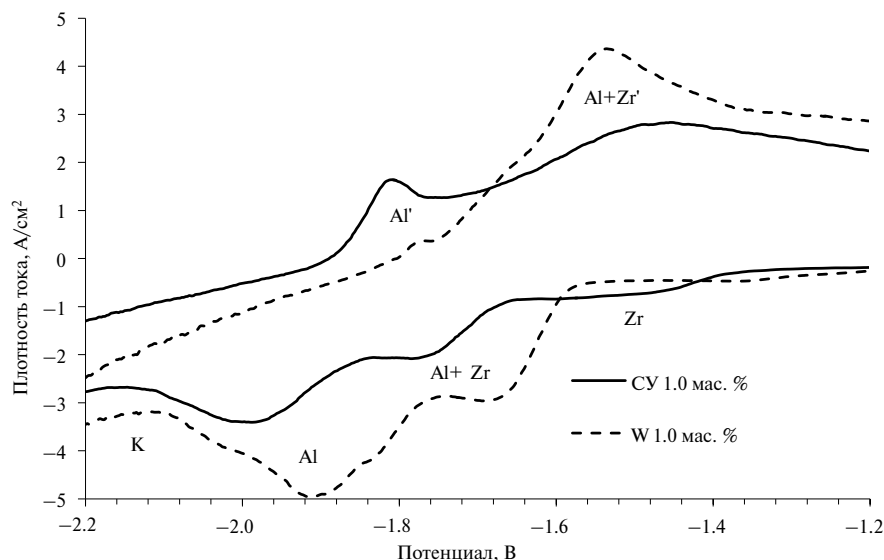


Рис. 5. Вольтамперограммы полученные на стеклогуглероде и вольфраме в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с 1.0 мас. % ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 1 В/с

На рис. 5 приведено сравнение вольтамперограмм, в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас. %) Al_2O_3 с 1.0 мас. % ZrO_2 при температуре 750°C и скорости развертки потенциала 1 В/с. Из полученных зависимостей видно, что разряд ионов циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклогуглероде примерно на 100 мВ. Смещение потенциала восстановления циркония на вольфраме предположительно связано с деполяризацией, вызванной образованием интерметаллидных соединений состава Al_xW_y в поверхностном слое электрода [11–12].

Для оценки числа электронов, принимающих участие в процессах разряда при пиках Al и Al+Zr, использовали уравнение для необратимого процесса (1) [13].

$$E_{p/2} - E_p = 2.2RT/zF \quad (1)$$

где: $E_{p/2}$ — потенциал полупика (В); E_p — потенциал пика (В); R — универсальная газовая постоянная, $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}$; z — число электронов, участвующих в стадии электродного процесса. Соответствующие пикам параметры сведены в таблице 1.

Как видно, число электронов процесса при пике Al составило приблизительно 3, а при пике Al+Zr — от 3 до 4. Это указывает на разряд ионов алюминия при пике Al по реакции (2):



а на разряд ионов циркония и алюминия при пике Al+Zr по реакциям (3) и (4) [13–16].

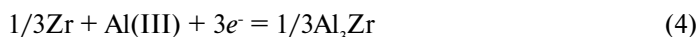


Таблица 1. Параметры электровосстановления ионов циркония и алюминия для пика Al+Zr и Al в расплаве KF-AlF_3 -(0.5 мас.%) Al_2O_3 -(1.0 мас.%) ZrO_2 при температуре 750°C

v , В/с	$v^{1/2}$, (В/с) $^{1/2}$	$\ln(v)$	i_p , А/см 2	E_p , В	$E_{p/2}$, В	z
Пик Al+Zr						
0.1	0.32	-2.30	1.27	-1.67	-1.60	2.94
0.3	0.55	-1.20	1.82	-1.67	-1.60	3.31
0.5	0.71	-0.69	2.22	-1.67	-1.61	3.61
1	1	0	2.96	-1.70	-1.62	2.74
Пик Al						
0.10	0.32	-2.30	3.50	-1.86	-1.80	3.31
0.30	0.55	-1.20	4.08	-1.88	-1.81	3.05
0.50	0.71	-0.69	4.96	-1.89	-1.82	2.94
1.00	1.00	0.00	9.67	-1.91	-1.85	2.84
2.00	1.41	0.69	3.50	-1.94	-1.87	2.74

ВЫВОДЫ

На вольфрамовом электроде разряд ионов алюминия наблюдается отрицательнее потенциала -1.6 В, а при потенциале от -1.8 до -1.9 В формируется пик Al, соответствующий восстановлению ионов алюминия. В области потенциалов положительнее -1.6 В также отмечается катодный процесс Al_xW_y , предположительно связанный с восстановлением ионов алюминия и образованием его интерметаллидных соединений с вольфрамом.

При добавлении ZrO_2 в исследуемый расплав на вольтамперограммах при потенциалах -1.3 и -1.6 В дополнительно появляются площадка Zr и пик Al+Zr, связанные с разрядом ионов циркония и совместным разрядом ионов циркония и алюминия соответственно, а в области потенциалов -1.9 В имеется отчетливый пик (Al) электровосстановления ионов алюминия.

Для восстановления ионов циркония на вольфрамом электроде, ожидаемо наблюдается рост плотностей токов пика Al+Zr и смещение потенциала данного пика при повышении скорости развертки потенциала, что указывает на электрохимическую необратимость исследуемого процесса.

Разряд ионов циркония и алюминия на вольфраме протекает при более положительных потенциалах, чем на стеклоуглероде, примерно на 100 мВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Е.Н. Каблов // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – Т. 34 (1). – С. 33.

2. Гасик М.И. Теория и технология производства ферросплавов / М.И. Гасик, Н.П. Лякишев, Б.И. Емлин. — М.: Металлургия, 1988. — 784 с.
3. Belov N.A. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets / N.A. Belov, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, D.G. Eskin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. — 2015. — V. 25. — P. 2817-2826.
4. Напалков, В.И. Легирование и модифицирование магния и алюминия / В.И. Напалков, С.В. Махов. — М.: МИСИС, 2002. — 376 с.
5. Першин П.С. Алюмотермическое получение сплавов Al-Zr в расплаве KF-AlF₃ / П.С. Першин, А.А. Филатов, А.В. Суздальцев, Ю.П. Зайков // Расплавы. — 2016. — № 5. — С. 413–421.
6. Суздальцев А.В. Электродные процессы при получении алюминия и его лигатур в расплавах на основе системы KF-AlF₃-Al₂O₃ : дис. ... д-ра. хим. наук : 2.6.9. / Суздальцев Андрей Викторович — Екатеринбург, 2022. — 259 с.
7. Николаев А.Ю. Получение лигатур алюминий-скандий в расплавах KF-NaF-AlF₃-Sc₂O₃: дис. ... канд. хим. наук : 2.6.9. / Николаев Андрей Юрьевич. — Екатеринбург, 2021. — 116 с.
8. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т. / Н.П. Лякишев. — М.: Машиностроение, — 1996. — Т.1. 992 с.
9. Bard A.J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed. / A.J. Bard, L.R. Faulkner. — NY.: John Wiley & Sons, — 2001. — 850 p.
10. Scholz F. Electroanalytical Methods, 2nd ed. / F. Scholz. — Berlin Heidelberg.: Springer-Verlag, — 2010. — 360 p.
11. Николаев А.Ю. Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях KF-AlF₃-Al₂O₃ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. — 2017. — № 3. — С. 205-213.
12. Николаев А.Ю. Вольтамперометрия в расплаве и суспензиях KF-AlF₃-Al₂O₃ / А.Ю. Николаев, А.С. Ясинский, А.В. Суздальцев, П.В. Поляков, Ю.П. Зайков // Расплавы. — 2017. — № 3. — С. 214-225.
13. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа / З. Галюс // 1974. Москва. 552 с.
14. Шольц Ф. Электроаналитические методы, теория и практика / Ф. Шольц. — М.: Бином. Лаборатория знаний, — 2010. — 326 с.
15. Степанов В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В.П. Степанов // Российская акад. наук, Уральское отделение, Институт высокотемпературной электрохимии. — Екатеринбург: РИО УрО РАН. — 2012.
16. Mathieu S. Transport in molten LiF–NaF–ZrF₄ mixtures: A combined computational and experimental approach / S. Mathieu // Journal of Fluorine Chemistry. — 2009. — V. 130. — № 1. — P. 61–66.

KINETICS OF ELECTROREDUCTION OF ZIRCONATES ON TUNGSTEN IN FLUORIDE MELTS

A. A. Filatov

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

E-mail: Aleksander.FA@yandex.ru

Aluminum alloys with zirconium additives are increasingly used in the aerospace industry, instrument making and power engineering, due to the combination of increased corrosion and thermal resistance without compromising density and electrical conductivity.

A promising method for producing such alloys is synthesis in molten fluorides of alkali and alkaline earth metals, using oxides as a consumable metal-containing component. According to existing scientific and technical data, the use of electrolysis can contribute to an increase in the efficiency of reducing zirconium oxide to metallic oxide, in connection with which, the study of the electrochemical behavior of zirconium ions in fluoride melts is relevant. The method of cyclic chronovoltammetry was used to study the main regularities of cathodic electroreduction of zirconium and aluminum ions from melts based on KF-AlF_3 with additives of zirconium and aluminum oxides at a temperature of 750°C on a tungsten cathode. A series of polarization curves were obtained both in a pure melt and with additives of zirconium and aluminum oxides at potential scan rates from 0.1 to 2 V. It was shown that the discharge of aluminum ions is observed more negative than the potential of -1.6 V, and at a potential of -1.8 to -1.9 V, the Al peak corresponding to the reduction of aluminum ions is formed. In the region of potentials more positive than -1.6 V, the cathodic process AlxWy is also observed, presumably associated with the reduction of aluminum ions and the formation of its intermetallic compounds with tungsten. When ZrO_2 is added to the melt under study, the voltammograms additionally show a Zr platform and an Al+Zr peak at potentials of -1.3 and -1.6 V, associated with the discharge of zirconium ions and the combined discharge of zirconium and aluminum ions, respectively. When scanning the potential to the anodic region, the Al' peak is observed at a potential of about -1.6 V and the Al' and Zr' waves, associated with the oxidation of metallic aluminum and aluminum with zirconium from the intermetallic compound, respectively. For the tungsten electrode, an increase in the current densities of the Al+Zr peak and a potential shift with an increase in the potential scanning rate are expectedly observed, which indicates the electrochemical irreversibility of the process under study.

Keywords: zirconium, oxide, fluoride, melt, electrolysis, electrochemistry, chronovoltammetry

REFERENCES

1. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE "VIAM" SRC RF for the implementation of "Strategic directions for the development of materials and technologies for their processing for the period up to 2030". Aviation materials and technologies. – 2015. – V. 34 (1). – P. 33.
2. Gasik M.I. Theory and technology of ferroalloy production / M.I. Gasik, N.P. Lyakishev, B.I. Emlin. – M.: Metallurgy, 1988. – 784 p.
3. Belov N.A. Effect of Zr additions and annealing temperature on electrical conductivity and hardness of hot rolled Al sheets / N.A. Belov, A.N. Alabin, I.A. Matveeva, D.G. Eskin // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2015. – V. 25. – P. 2817–2826.
4. Napalkov V.I. Alloying and modifying magnesium and aluminum / V.I. Napalkov, S.V. Makhov. – M.: MISIS, 2002. – 376 p.
5. Pershin P.S. Aluminothermic production of Al-Zr alloys in KF-AlF_3 melt / P.S. Pershin, A.A. Filatov, A.V. Suzdal'tsev, Yu.P. Zaykov // Melts. – 2016. – No. 5. – P. 413–421.
6. Suzdal'tsev A.V. Electrode processes in the production of aluminum and its ligatures in melts based on the $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system: dis. ... Dr. of Chemical Sciences: 2.6.9. / Suzdal'tsev Andrey Viktorovich – Yekaterinburg, 2022. – 259 p.
7. Nikolaev A.Yu. Obtaining aluminum-scandium ligatures in $\text{KF-NaF-AlF}_3\text{-Sc}_2\text{O}_3$ melts: dis. ... Cand. Chemical Sciences: 2.6.9. / Nikolaev Andrey Yuryevich. – Yekaterinburg, 2021. – 116 p.

8. Lyakishev N. P. State diagrams of binary metallic systems: Handbook in 3 volumes / N. P. Lyakishev. — М.: Mechanical Engineering, — 1996. — Т. 1. 992 p.
9. Bard A. J. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2nd ed. / A. J. Bard, L. R. Faulkner. — NY.: John Wiley & Sons, — 2001. — 850 p.
10. Scholz F. Electroanalytical Methods, 2nd ed. / F. Scholz. — Berlin Heidelberg.: Springer-Verlag, — 2010. — 360 p.
11. Nikolaev A.Yu. Electrolysis of aluminum in melts and suspensions of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / A.Yu. Nikolaev, A.S. Yasinsky, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov, Yu.P. Zaykov // Melts. — 2017. — No. 3. — P. 205–213.
12. Nikolaev A.Yu. Voltammetry in melt and suspensions of $\text{KF-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ / A.Yu. Nikolaev, A.S. Yasinsky, A.V. Suzdaltsev, P.V. Polyakov, Yu.P. Zaykov // Melts. — 2017. — No. 3. — P. 214–225.
13. Galius Z. Theoretical foundations of electrochemical analysis / Z. Galius // 1974. Moscow. 552 p.
14. Scholz F. Electroanalytical methods, theory and practice / F. Scholz. — М.: Binom. Laboratory of knowledge, — 2010. — 326 p.
15. Stepanov V.P. Basic issues of electrochemistry of molten salts / V.P. Stepanov // Russian Academy of Sciences, Ural Branch, Institute of High-Temperature Electrochemistry. — Ekaterinburg: RIO UrO RAS. — 2012.
16. Mathieu S. Transport in molten LiF-NaF-ZrF_4 mixtures: A combined computational and experimental approach / S. Mathieu // Journal of Fluorine Chemistry. — 2009. — V. 130. — № 1. — P. 61–66.

УДК 544.323.2:54.143:546.121:546.654:546.657

ПОЛУЧЕНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ТРИХЛОРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ХЛОРИРОВАНИЕМ ИХ ОКСИДОВ В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭКВИМОЛЬНОЙ СМЕСИ NaCl-KCl

© 2024 А. Ю. Колобов^{1, 2, *}, А. М. Потапов², В. А. Хохлов²

¹АО «ДИНУР», Первоуральск, Россия

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: art.kolobov@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2024 г.

После доработки 04.10.2024 г.

Принята к публикации 07.10.2024 г

Статья посвящена исследованию и термодинамическому обоснованию метода получения разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных металлов хлорированием их оксидов в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl. Эффективность данного метода продемонстрирована на примере оксидов лантана (III) и неодима (III). Рассчитана свободная энергия Гиббса реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 различными хлорирующими агентами. Экспериментально изучено взаимодействие оксидов лантана (III) и неодима (III) в расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в зависимости от времени хлорирования и материала реакционных сосудов (оксида бериллия и стеклоуглерода). Приведены результаты термодинамического моделирования реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 газообразным хлором в этом солевом расплаве. В случае использования расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl наблюдается значительное смещение энергии Гиббса в отрицательную область по сравнению с хлорированием без использования солевой среды. Эффективность хлора, как хлорирующего агента, в расплаве основана на том, что в жидком NaCl-KCl ионы Ln^{3+} образуют комплексы с малым коэффициентом активности. Увод синтезированного трихлорида лантана из зоны реакции хлорирования за счет его растворения в маловязком расплаве NaCl-KCl благоприятно сказывается на скорости протекания реакции хлорирования. Показано, что образование трихлоридов редкоземельных металлов идет через образование оксихлоридов LaOCl и NdOCl . Показаны преимущества предложенного метода хлорирования оксидов редкоземельных металлов (РЗМ) при синтезе растворов их трихлоридов в расплавленных солях.

Ключевые слова: свободная энергия Гиббса, температура, оксид лантана, оксид неодима, эквимольная смесь NaCl-KCl, хлорирование, термодинамическое моделирование

DOI: 10.31857/S023510624060082

ВВЕДЕНИЕ

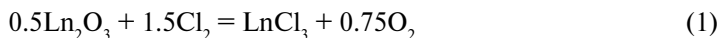
Соединения редкоземельных элементов, включая их хлориды, уже много лет являются предметом интенсивного изучения. Синтез безводных хлоридов редкоземельных элементов является достаточно непростой задачей. В литературе описаны методы синтеза безводных трихлоридов лантаноидов (LnCl_3) дегидратацией

кристаллогидратов, хлорированием металлов, хлорированием оксидов, карбонатов, оксалатов, ацетатов [1–3].

Все они требуют стационарного оборудования и квалифицированного обслуживания. Кроме того, после получения безводного LnCl_3 его следует хранить в абсолютно сухих условиях, предпочтительно в заваренных ампулах или сосудах, с которыми неудобно обращаться в дальнейшем. В работе [4] различные методики хлорирования, достоинства и недостатки различных хлорирующих агентов были обстоятельно проанализированы. По совокупности показателей (хлорирующая способность, безопасность работы, экономическая эффективность и др.) было найдено, что оптимальным исходным сырьем для получения безводных LnCl_3 являются их оксиды, а хлорирующим агентом CCl_4 . Тетрахлорид углерода весьма ядовит и работа с ним требует соблюдения ряда предосторожностей, тем более что одним из продуктов хлорирования является фосген (COCl_2). Кроме того, термодинамически он устойчив только примерно до 410 °С. Тем не менее, CCl_4 действительно является оптимальным хлорирующим агентом, если нужно получать индивидуальные хлориды лантанидов, LnCl_3 .

Однако, во многих случаях нужны не индивидуальные LnCl_3 , а разбавленные растворы LnCl_3 в различных растворителях, например, для спектроскопии, электрохимических исследований и некоторых других целей. Можно избежать трудоемкой процедуры синтеза индивидуальных безводных LnCl_3 , а сразу получить разбавленный раствор необходимой концентрации по значительно более простой методике.

В настоящей работе рассмотрен метод хлорирования оксидов РЗМ газообразным хлором в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов. Его эффективность будет продемонстрирована на примере оксидов лантана и неодима. Хлорирование идет по реакции (1):



где $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$. Коэффициенты в реакции (1) представлены таким образом, чтобы термодинамические величины относились к 1 молю LnCl_3 .

Реакция (1) сама по себе не имеет практического значения для многотоннажного производства из-за малой хлорирующей способности газообразного хлора, что можно видеть из рис. 1 и рис. 2. С повышением температуры свободная энергия Гиббса (ΔG) реакции (1) сдвигается в положительную сторону. Например, для La_2O_3 изменение энергии Гиббса при протекании реакции (1) $\Delta G = -95$ (500 °С) и -60 кДж/моль при 1000 °С. Для Nd_2O_3 , соответственно, $\Delta G = -59$ (500 °С) и -29 кДж/моль при 1000 °С.

В ряду от La к Lu ΔG реакции (1) также сдвигается в положительную сторону. Например, уже для Gd_2O_3 $\Delta G = -7.3$ (500 °С) и $+15$ кДж/моль при 1000 °С. Сообщения о том, что оксиды La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 удалось полностью превратить в хлориды газообразным хлором [5–6] впоследствии не подтвердились [2].

Эффективность хлора как хлорирующего агента в расплаве основана на том, что в жидком NaCl-KCl ионы Ln^{3+} образуют комплексы с коэффициентом активности этих ионов $\sim 10^{-3}$ [7–9]. Это существенно сдвигает равновесие реакции (1) в сторону продуктов реакции. Известно, что хлор, растворенный в хлоридах щелочных металлов, присутствует либо в виде простых молекул, либо в виде частиц Cl_3^- [10–14], образующихся по реакции (2):



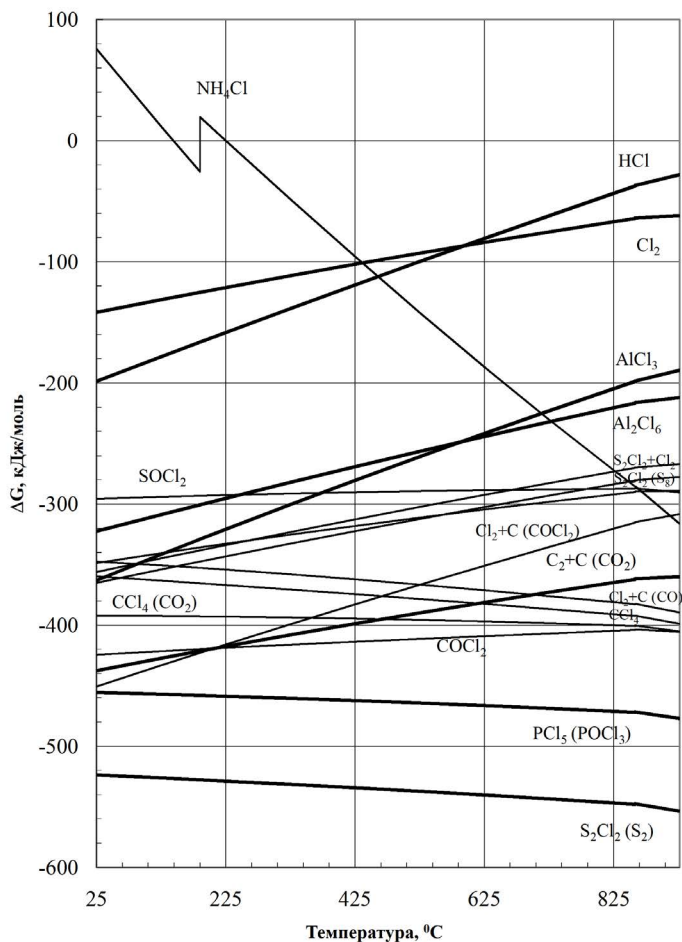
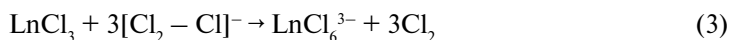


Рис. 1. $\Delta G(T)$ реакций хлорирования La_2O_3 различными хлорирующими агентами.

Учитывая литературные данные по спектрам комбинационного рассеяния света (КРС), энтальпиям смешения компонентов, потенциометрии и физико-химическим свойствам растворов трихлоридов РЗМ в расплавах хлоридов щелочных металлов и их смесей, можно сделать вывод о связывании трихлорида лантаноида (LnCl_3), получаемого при хлорировании полупроцентного оксида РЗМ (Ln_2O_3) в расплаве NaCl-KCl , комплексным анионом хлора с образованием лантаноидсодержащего ассоциата:



Увод синтезированного трихлорида лантана из зоны реакции хлорирования за счет его растворения в маловязком расплаве NaCl-KCl благоприятно сказывается на скорости ее протекания. С практической точки зрения способ хлорирования оксидов РЗМ в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов привлекателен простотой осуществления и снижением температур синтеза LnCl_3 .

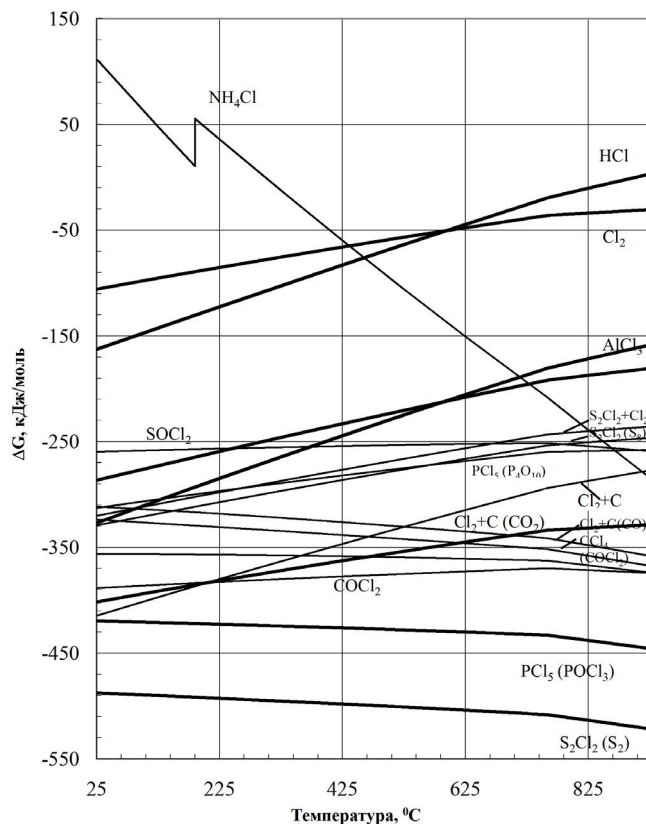


Рис. 2. $\Delta G(T)$ реакций хлорирования Nd_2O_3 различными хлорирующими агентами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хлор получали электролизом расплавленного PbCl_2 [10, 12, 15–16] марки «Ч» (чистота не менее 99%) с помощью источника постоянного тока ($I = 3\text{ А}$). Для дополнительной очистки хлор пропускали через фильтр из каолиновой ваты и барботировали через концентрированную серную кислоту.

Хлориды натрия и калия были взяты марки «ХЧ» с чистотой не менее 99.9 и 99.8% соответственно. Их переплавляли и дополнительно очищали барботированием сухого хлора в течение 2 часов. Затем растворенный хлор вытесняли аргоном марки «чистый». Все соли хранились в инертной атмосфере сухого бокса.

Использовали оксиды лантана и неодима марки «ЛаО – Д» или «Но – Е» с содержанием основного вещества не менее 99.99%. Хотя оксиды лантанидов практически нерастворимы в воде, они поглощают влагу и CO_2 из воздуха с образованием гидроксидов и карбонатов [17–19].

Поэтому исходные оксиды прокаливали в BeO тиглях при 1000°C в течение 7 часов. В наших образцах убыль массы при прокаливании составила 14% и 6% от исходной массы для оксидов лантана и неодима соответственно. Кинетическая кривая прока-

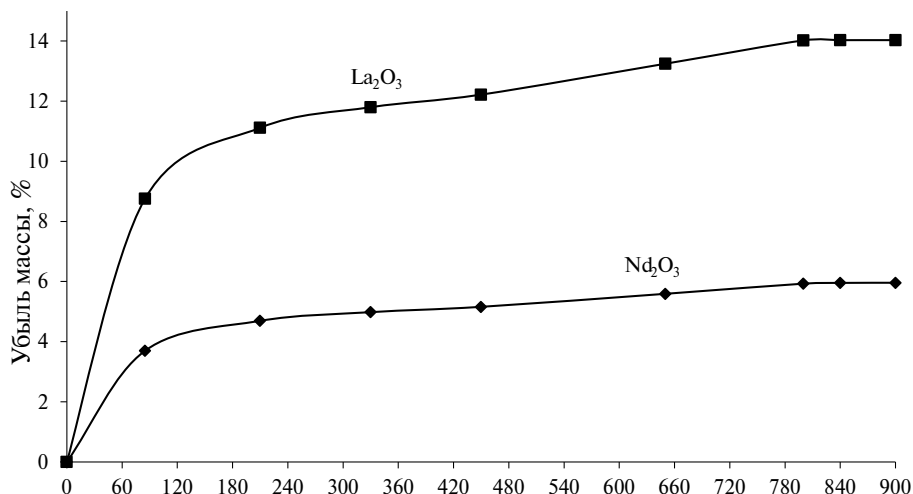


Рис. 3. Пример кинетической кривой прокаливания исходных образцов La_2O_3 и Nd_2O_3 .

ливания исходных образцов La_2O_3 и Nd_2O_3 в координатах: % убыль массы — время представлена на рис. 3.

Предварительно взвешенные навески NaCl , KCl и Ln_2O_3 загружали в тигель, который помещали в кварцевую пробирку. Пробирку закрывали пробкой, содержащей трубку для подачи хлора и чехол термопары. Выход газов осуществлялся через боковой отросток пробирки.

Пробирку опускали в печь, снабженную массивным стальным блоком для выравнивания температуры по всей реакционной зоне. Колебания температуры в течение эксперимента не превышали $\pm 1^\circ\text{C}$.

Навески солей рассчитывали таким образом, чтобы при 100% хлорировании получался раствор с концентрацией $\text{LnCl}_3 \approx 1$ мол. %.

Эксперименты проводили в тиглях из стеклоглерида и BeO .

Из-за малой смачиваемости стеклоглерида и плотноспеченного оксида бериллия солевым расплавом после опыта охлажденные растворы трихлоридов лантана и неодима в NaCl-KCl легко удаляются из тигля в виде компактного монолитного слитка с малой поверхностью.

Все продукты реакции хлорирования подвергались элементному анализу методами титрования и эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 4 представлены кинетические кривые хлорирования оксидов лантана и неодима при 700°C . Установлено, что при 4-х часовом хлорировании оксида лантана в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl в стеклоглеридном тигле достигается степень хлорирования исходного образца выше 99%, тогда как при хлорировании оксида без солевой среды всего около 19 %. При 5-ти часовом хлорировании оксида неодима в стеклоглеридном тигле достигается степень хлори-

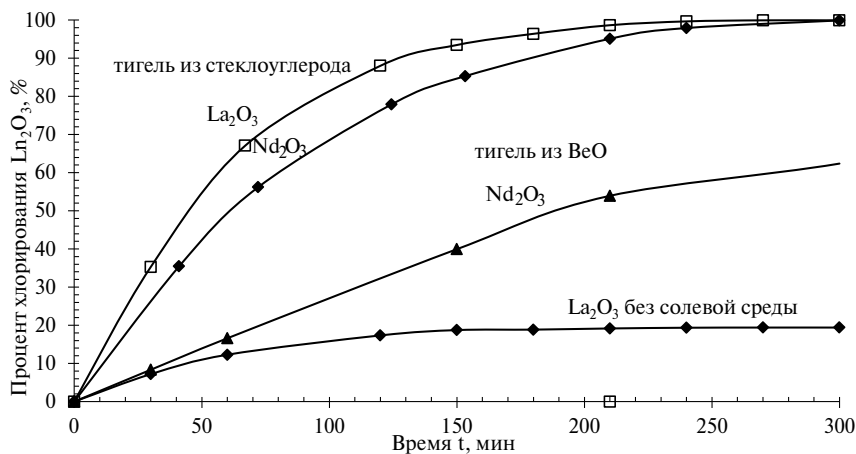
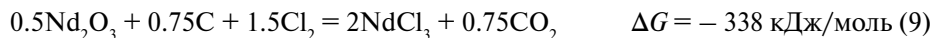
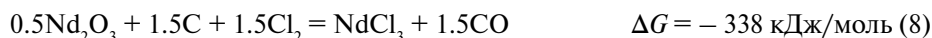
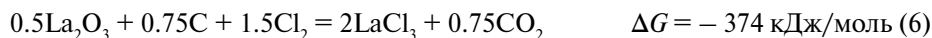


Рис. 4. Зависимость степени хлорирования оксида лантана и неодима в среде расплавленной эквимольной смеси NaCl – KCl от времени при 700 °C.

рования исходного образца выше 99.9 %, тогда как в тигле из оксида бериллия всего около 60 %. Это, вероятно, связано с тем, что выделившийся кислород по реакции (1) взаимодействует с углеродом и хлором, образуя соединения с большей хлорирующей способностью, чем газообразный хлор.

Для сравнения была проведена серия опытов по хлорированию La_2O_3 без солевой среды. В этом случае выход продукта (LaCl_3) при 700 °C не превышал 20 % даже при увеличении времени хлорирования до 30 ч. Это подтверждает неэффективность «сухого» хлорирования твердых оксидов РЗМ.

Как видно на рис.1 и рис.2, смесь ($\text{C} + \text{Cl}_2$) является значительно более сильным хлорирующим агентом, чем хлор, что подтверждается более отрицательными значениями изменения свободной энергии Гиббса реакций (4–9) при 700 °C по сравнению с данными, приведенными на рис.1 и рис.2 для «безуглеродного» хлорирования оксидов лантана и неодима:



Влияние углерода на скорость хлорирования рассматривалось во многих публикациях, например, [20–22]. Одно из предположений заключалось в том, что кислород, выделяющийся в результате реакции (1), соединяется с углеродом, и равновесие

реакции постоянно смещается вправо. В другом предполагалось, что хлор вступает в реакцию с углеродом и образует CCl_4 (также C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_6Cl_6 – в результате термического разложения), который является гораздо более сильным хлорирующим веществом по сравнению с Cl_2 (рисунки 1 и 2). Образование фосгена (COCl_2) также является весьма благоприятным для протекания реакции (1). Поскольку в наших экспериментах видимых изменений внутренней поверхности тигля не наблюдалось, можно сделать вывод, что даже поверхностный контакт хлора с углеродом достаточно существенно влияет на реакцию (1). Наши результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в [23].

Было выполнено термодинамическое моделирование реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 газообразным хлором в расплавленной эквимольной смеси NaCl – KCl смесью ($\text{C} + \text{Cl}_2$). Расчет равновесных составов был произведен с использованием программного комплекса HSC – 9.9 [24].

Исходные данные: NaCl – 9.95 кмоль; KCl – 10.05 кмоль; Ar – 5.1; La_2O_3 (Nd_2O_3) – 1 кмоль; C – 5 кмоль (стенки тигля); Cl_2 – 0...5 кмоль; $t = 700^\circ\text{C}$, $g(\text{LnCl}_3) = 0.001$. В расчетах содержание NaCl и KCl немного отличается от эквимольного, чтобы их линии на графиках не сливались.

Результаты моделирования приведены на рис. 5–8. Как видно из рисунков хлорирование идет через образование оксихлоридов LaOCl и NdOCl , что согласуется с выводами [25, 26].

В качестве продуктов реакции образуются CO и CO_2 . В точках, соответствующих 3-м кмоль Cl_2 , отношение количества (в кмоль) выделившихся газов $\text{CO}:\text{CO}_2$ было равно 4. При этом количестве Cl_2 заканчивается хлорирование $\text{Ln}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{LnCl}_3$. Дальнейшая подача хлора приводит к образованию примеси фосгена COCl_2 .

Из рисунков 6 и 8 видно, когда начинает протекать реакция образования COCl_2 . В реальности, процесс хлорирования неравновесный и образование фосгена начинается раньше.

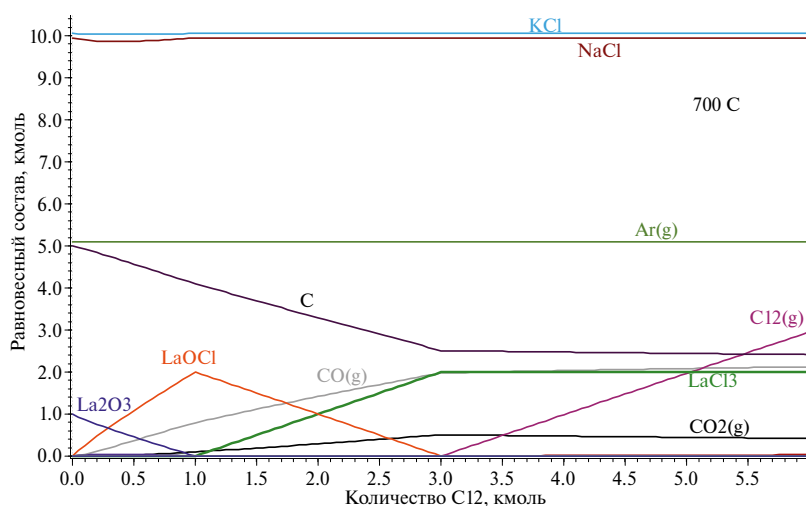


Рис. 5. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl – KCl (1:1) + 5 кмоль C + 1 кмоль La_2O_3) при пропуске до 6 кмоль хлора.

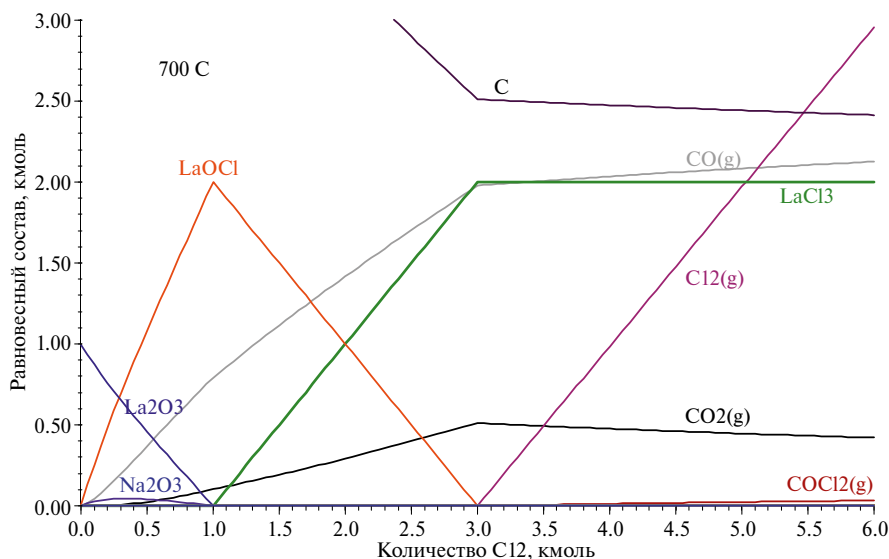


Рис. 6. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 моль C + 1 моль La_2O_3) при пропуске до 6 моль хлора с увеличением масштаба по вертикальной оси.

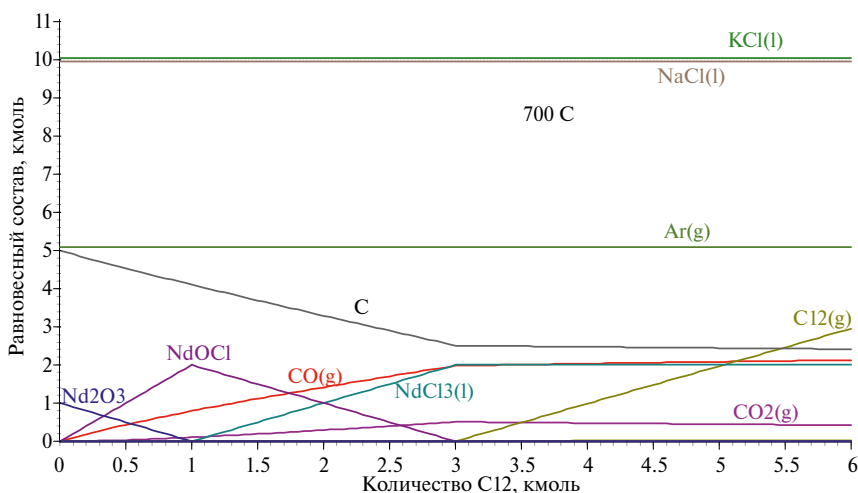


Рис. 7. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 моль C + 1 моль Nd_2O_3) при пропуске до 6 моль хлора.

Расчеты энергии Гиббса для реакций хлорирования La_2O_3 и Nd_2O_3 в солевой среде и без нее представлены на рис. 9. В случае использования расплавленной эквимольной смеси NaCl-KCl наблюдается значительное смещение энергии Гиббса в отрицательную область (в качестве примера на рис. 7 стрелочками показано изменение энергии Гиббса реакции хлорирования La_2O_3 при использовании солевой среды).

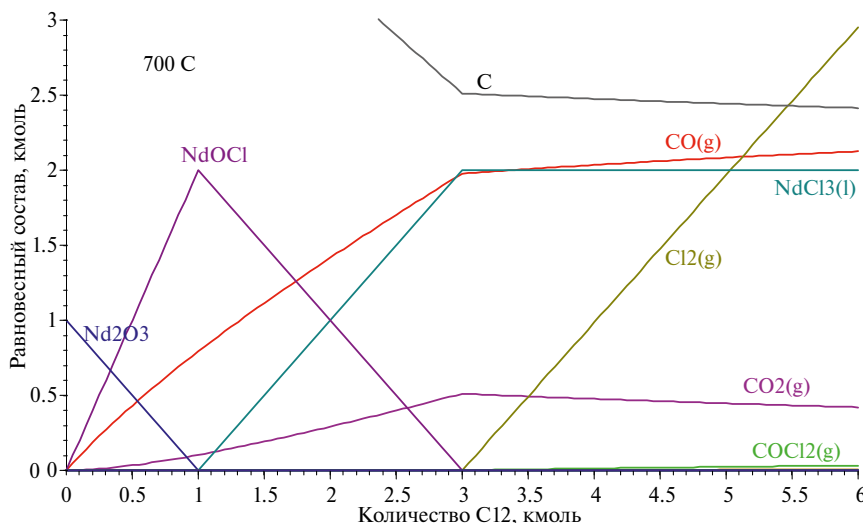


Рис. 8. Равновесный состав расплавленной смеси (NaCl-KCl (1:1) + 5 кмоль C + 1 кмоль Nd_2O_3) при пропуске до 6 кмоль хлора с увеличением масштаба по вертикальной оси.

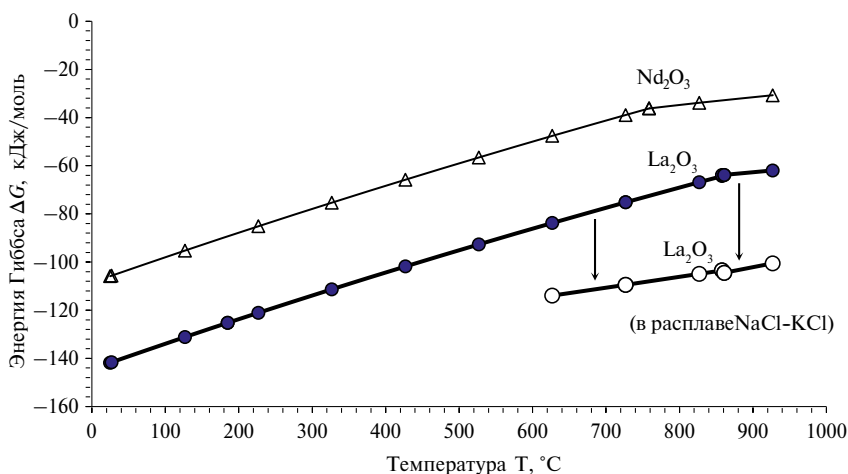


Рис. 9. Энергия Гиббса реакции (1) хлорирования оксидов лантана (III) и неодима (III), согласно термодинамическим данным [27]. ΔG реакции хлорирования La_2O_3 в NaCl-KCl рассчитывали, используя значения формальных стандартных потенциалов $E^*\text{La(III)/La}$ из [28].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в данной работе выполнено термодинамическое моделирование процесса хлорирования оксидов редкоземельных металлов в расплавленных хлоридах щелочных металлов и экспериментально установлены его параметры. Продемонстрировано влияние материала реактора на степень хло-

рирования и эффективность использования расплавленной солевой реакционной среды на протекание реакции хлорирования оксидов лантана и неодима.

Предложен метод получения разбавленных растворов трихлоридов редкоземельных элементов в расплавленных хлоридах щелочных металлов и их смесях. С практической точки зрения он привлекателен простотой осуществления и снижением температуры синтеза LnCl_3 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ревзин Г.Е. Безводные хлориды редкоземельных элементов и скандия // В сб.: Методы получения химических реактивов и препаратов. М.: ИРЕА. 1967. вып. 16. с. 124–129.
2. Taylor M.D. Preparation of anhydrous lanthanide halides. // Chem.Rev. 1962. 62. № 6. pp. 503–511.
3. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Ed. Sc, Y, La-Lu Rare earth elements. Part C 4a. System Number 39. Berlin – Heidelberg – N.-Y. Springer. 1982.
4. Лаптев Д.М. Физико-химические свойства хлоридов лантаноидов и их взаимодействие в системах $\text{LnCl}_3 - \text{LnCl}_2$. Дис. ... докт. хим. наук. Сибирская гос. горно – металлургическая академия им. С. Орджоникидзе. Новокузнецк, 1996. 394 с.
5. Морозов И.С., Коршунов Б.Г. Взаимодействие оксидов неодима и лантана с газообразным хлором // Журнал неорганической химии. 1956. №1. С. 2606–2612.
6. Морозов И.С., Коршунов Б.Г. К вопросам термодинамики хлорирования оксидов редкоземельных металлов газообразным хлором // Доклады АН СССР. 1958. Том 119. № 3. С. 523–525.
7. Senderoff S., Mellors G. W., Bretz R. I. Thermodynamic properties of solutions of cerium chloride in molten alkali halides. // Annals New York Academy of Science 1960. 79. pp.878–896.
8. Bagri P., Bastos T., Simpson M.F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts. ECS Transactions // 2016. 75. № 15. pp.489–495.
9. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts. // Radiochemistry 2013. 55. № 3. pp. 243–256.
10. Волкович В. А., Медведев Е. О., Васин Б. Д. и др. //Расплавы. Спектроскопическое исследование процессов хлорирования оксидов лантаноидов в расплавах хлоридов щелочных металлов 2006. №. 5. С. 21–28.
11. Хохряков А.А., Михалева М.В., Молчанов А.М. //Журнал неорганической химии. Электронные спектры поглощения растворов молекулярного хлора в расплавленных хлоридах щелочных металлов 2007. Т. 52. № 10. С. 1705–1708.
12. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. // Z.Naturforsch. 2007 62a № 3–4, P. 205–212.
13. Безукладников А.Б., Байбаков Д.П., Тарат Э.Я. // Тр. ЛТИ им. Ленсовета. 1969. С. 112–114.
14. Байбаков Д. П. Дис. ... канд. технических наук. ЛТИ им. Ленсовета. Ленинград. 1971. – 144 с.
15. Колобов А.Ю., Потапов А.М., Хохлов В.А. Хлорирование оксидов неодима и лантана газообразным хлором в среде расплавленной эквимольной смеси $\text{NaCl} - \text{KCl}$. // В сборнике «Демидовские чтения на Урале», тезисы докладов. Екатеринбург: 2006. С. 167–168.
16. Смирнов М.В., Пальгуйев С.Ф., Ивановский Л.Е. // Журнал физической химии. Хлорный электрод сравнения в расплавленных хлоридах. 1966. 29 № 5, с. 772–777.
17. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов, т.1, Томск: Изд-во Томского университета.1959. 533 с.

18. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Акашев Л.А. Идентификация продуктов взаимодействия оксидов редкоземельных металлов с компонентами воздуха методом ИК-спектроскопии. Аналитика и контроль. 2006. Том 10. № 2. с.172–174.
19. Кочедыков В.А., Закирьянова И.Д., Корзун И.В. Исследование термического разложения продуктов взаимодействия оксидов РЗЭ с компонентами атмосферы воздуха. Аналитика и контроль. 2005. Том 9. № 1. с.58–63.
20. Морозов И.С. Применение хлора в металлургии редких и цветных металлов, Наука, Москва, 1966.
21. Стефанюк С.Л., Морозов И.С. // Журнал прикладной химии. 38. 729. 1965.
22. J.J. Katz and E. Rabinowitch, The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. – Toronto – London 1951.
23. V.A. Volkovich, T.R.Griffits and R.C. Thied, Proc. Int. G. Papatheodorou Symp. Patras, Sept.17–18, 1999. FORTH-ICE/HT, Patras, Greece, 1999, p. 78.
24. A. Roine. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. – 2018. – URL: www.outotec.com/HSC.
25. Репин С.А. Получение безводных хлоридов редкоземельных элементов. В сб. Редкоземельные металлы. Ред. Рябчиков Д.И. 1963. М.: Наука, с.71–74.
26. Стоянова М.И., Конакова В.А., Ивашенцев Я.И. О взаимодействии полоторных окислов лантаноидов с четыреххлористым углеродом. Изв. ВУЗов. Цвет.мет. 1974. № 3, с.103–106.
27. M. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
28. Васин Б.Д., Иванов В.А., Щетинский А.В. Потенциометрическое исследование лантан-содержащих расплавов на основе эквимольной смеси хлоридов натрия и калия // Расплавы, № 4, 103. 2000.

**PREPARATION OF DILUTE SOLUTIONS
OF RARE EARTH METAL TRICHLORIDES BY CHLORINATION
OF THEIR OXIDES IN A MOLTEN NaCl-KCl EQUIMOLAR MIXTURE**

A. Yu. Kolobov^{1,2}, A. M. Potapov², V. A. Khokhlov²

¹*AO "DINUR", Pervouralsk, Russia*

²*Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia*

**e-mail: art.kolobov@yandex.ru*

The article is devoted to the study and thermodynamic justification of the method for obtaining dilute solutions of rare earth metal trichlorides by chlorination of their oxides in a molten equimolar mixture of NaCl – KCl. And the effectiveness of this method is demonstrated by the example of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides. Gibbs free energy of the reactions of La₂O₃ and Nd₂O₃ chlorination by different chlorinating agents has been calculated. The interaction of lanthanum (III) and neodymium (III) oxides in the molten equimolar mixture NaCl – KCl depending on the chlorination time and the material of reaction vessel (beryllium oxide and glass-carbon) has been studied experimentally. The results of thermodynamic modelling of the chlorination reactions of La₂O₃ and Nd₂O₃ by gaseous chlorine in this salt melt are presented. In the case of using a molten equimolar mixture of NaCl – KCl, a significant shift of the Gibbs energy to the negative region is observed compared with chlorination without the use of a salt medium. The effectiveness of chlorine as a chlorinating agent

in the melt is based on the fact that in liquid NaCl-KCl Ln^{3+} ions form complexes with very small activity coefficient. The removal of synthesized lanthanum trichloride from the chlorination reaction zone due to its solubility in a low-viscosity NaCl-KCl melt has a beneficial effect on the rate of its flow. It has been shown that the formation of rare earth metal trichlorides occurs through the formation of LaOCl and NdOCl oxychlorides. The advantages of the proposed method of chlorination of rare earth metal oxides (REM) in the synthesis of solutions of their trichlorides in molten salts are shown.

Keywords: Gibbs energy, temperature, lanthanum oxide, neodymium oxide, equimolar NaCl-KCl mixture, chlorination, thermodynamic modeling

REFERENCES

1. Revzin G.E. Anhydrous chlorides of rare earth elements and scandium. — In the collection: Methods of obtaining chemical reagents and preparations. M.: IREA. 1967. issue. 16. pp. 124–129.
2. Taylor M.D. Preparation of anhydrous lanthanide halides. // Chem.Rev. 1962. 62. № 6. pp.503–511.
3. Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry. 8th Ed. Sc, Y, La-Lu Rare earth elements. Part C 4a. System Number 39. Berlin – Heidelberg – N.-Y. Springer, 1982.
4. Laptev D.M. Physico-chemical properties of lanthanide chlorides and their interaction in LnCl_3 – LnCl_2 systems. Dis. ... doctor of Chemical Sciences. Siberian State Mining and Metallurgical Academy named after S. Ordzhonikidze. Novokuznetsk, 1996. 394 p.
5. Morozov I.S., Korshunov B.G. Interaction of neodymium and lanthanum oxides with chlorine gas // Journal of Inorganic Chemistry. 1956. No. 1. pp. 2606–2612.
6. Morozov I.S., Korshunov B.G. On the thermodynamics of chlorination of rare earth metal oxides with chlorine gas // Reports of the USSR Academy of Sciences. 1958. Volume 119. No. 3. pp. 523–525.
7. Senderoff S., Mellors G. W., Bretz R. I. Thermodynamic properties of solutions of cerium chloride in molten alkali halides. Annals New York Academy of Science 1960. 79. pp.878–896.
8. Bagri P., Bastos T., Simpson M.F. Electrochemical methods for determination of activity coefficients of lanthanides in molten salts. ECS Transactions. 2016. 75. № 15, pp.489–495.
9. Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts. Radiochemistry. 2013. 55. № 3. pp. 243–256.
10. Volkovich B. A., Medvedev E. O., Vasin B. D., etc. Spectroscopic investigation of the chlorination of lanthanide oxides in alkali metal chloride melts // Melts. 2006. No. 5. pp. 21–28.
11. Khokhryakov A.A., Mikhaleva M.V., Molchanov A.M. //Journal of Inorganic Chemistry. Electronic absorption spectra of molecular chlorine solutions in molten alkali metal chlorides 2007. Vol. 52. No. 10. pp. 1705–1708.
12. Kolobov A., Khokhlov V., Potapov A., Kochedykov V. Chlorine solutions in molten alkali chlorides. // Z.Naturforsch. 2007. 62a. № 3–4. P. 205–212.
13. Bezukladnikov A.B., Baibakov D.P., Tarat E.Ya. // Trudy LTI im. Lensovet, 1969. pp. 112–114.
14. Baibakov D. P. Dis. ... candidate of Technical Sciences. LTI named after the Lensovet. Leningrad. 1971. — 144 p..
15. Kolobov A.Yu., Potapov A.M., Khokhlov V.A. Chlorination of neodymium and lanthanum oxides with chlorine gas in a molten equimolar mixture NaCl – KCl. — In the collection: Demidov readings in the Urals, abstracts of reports Yekaterinburg, 2006. pp. 167–168.

16. Smirnov M.B., Palguez C.F., Ivanovsky L.E. // J. Phys. Chemistry. Chlorine reference electrode in molten chlorides. 1966. 29. No. 5. pp. 772–777.
17. Serebrennikov B.B. Chemistry of rare earth elements, vol. 1, Tomsk: Publishing House of the Tomsk University. 1959. 533 p.
18. Kochedykov B.A., Zakiryanova I.D., Akashev L.A. Identification of products of interaction of rare earth metal oxides with air components by IR spectroscopy. Analytics and control. 2006. Volume 10. No. 2. pp.172–174.
19. Kochedykov B.A., Zakiryanova I.D., Korzun I.B. Investigation of thermal decomposition of products of interaction of REE oxides with components of the air atmosphere. Analytics and Control. 2005. Volume 9. No. 1, pp.58–63.
20. I.S. Morozov, Using of chlorine in the metallurgy of rare and non-ferrous metals, Nauka, Moscow, 1966
21. S.L. Stefanyuk and I.S.Morozov, Zhur. Prikl. Khim. 38, 729. 1965.
22. J.J. Katz and E. Rabinowitch, The Chemistry of Uranium, McGraw-Hill Book Company, Inc., N.Y. – Toronto – London 1951.
23. V.A. Volkovich, T.R.Griffits and R.C. Thied, Proc. Int. G. Papatheodorou Symp. Patras, Sept.17–18, 1999. FORTH-ICE/HT, Patras, Greece, 1999, p. 78.
24. A. Roine. HSC Chemistry [Software], Outotec, Pori. – 2018. – URL: www.outotec.com/HSC.
25. Repin C.A. Preparation of anhydrous chlorides of rare earth elements. In the collection of Rare Earth metals. Ed. Ryabchikov D.I. 1963. M.: Nauka, pp.71–74.
26. Stoyanova M.I., Konakova B.A., Ivashentsev Ya.I. On the interaction of one and a half lanthanide oxides with carbon tetrachloride. Izv. Universities. Colormet. 1974. № 3, c.103–106.
27. Binnewies, E. Milke, Thermochemical Data of Elements and Compounds, Wiley-VCH, Weinheim. 2002
28. B.D. Vasin, V.A. Ivanov, A.V. Sheetinskii. Potentiometric study of lanthanum-containing melts based on an equimolar mixture of sodium and potassium chlorides // Rasplavy (Melts). № 4. 103. 2000.

УДК 544.351.3–16.032.4

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В ХЛОРИДНЫХ, ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ И ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2024 С. И. Жук*, М. И. Власов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 08.09.2024 г.

После доработки 08.10.2024 г.

Принята к публикации 11.10.2024 г.

В данной работе представлен обзор данных по растворимости оксидов редкоземельных элементов в галогенидных расплавах щелочных и щелочноземельных металлов. Наибольшая растворимость оксидов редкоземельных элементов наблюдается во фторидных расплавах, наименьшая – в хлоридных. Работ, посвященных изучению растворимости оксидов редкоземельных элементов в смешанных хлоридно-фторидных расплавах, крайне мало. Растворимость оксидов редкоземельных элементов уменьшается в ряду La-Ce-Pr-Nd-Gd. Наибольшее количество работ посвящено изучению растворимости оксидов неодима, лантана и церия. Практически отсутствуют данные по растворимости «тяжелых» оксидов редкоземельных элементов (от Tb до Lu) в галогенидных расплавах.

Ключевые слова: растворимость, оксиды РЗЭ, галогенидные расплавы

DOI: 10.31857/S0235010624060093

ВВЕДЕНИЕ

Редкоземельные элементы (РЗЭ) объединены в группу с таким названием в силу их низкого содержания в рудах, что обуславливает сложности экономического оправдания их добычи из руд [1]. При этом наиболее распространенными в земной коре являются лантан, церий, неодим и иттрий.

Химические и физические свойства РЗЭ обусловили их широкое применение в современной промышленности: производство катализаторов крекинга нефти, стекол с особыми свойствами, нейтрализаторов выхлопных газов автомобилей, изготовление постоянных магнитов и люминофоров, производство микроэлектроники и медицинских приборов [2]. Большое значение РЗЭ имеют при производстве продукции военно-промышленного комплекса.

Суммарные мировые объемы производства РЗЭ не превышают 140 тысяч тонн, при этом производство таких элементов как иттербий и диспрозий не превышает десятков килограммов в год.

РЗЭ можно получать методом металлотермического восстановления соединений РЗЭ, а также карботермическим восстановлением и электролизом расплавов [3, 4]. Первый из перечисленных методов имеет ряд недостатков, в том числе необходимость отделения полученного продукта от шлака и измельчения реакционной массы, невозможность использования в качестве огнеупоров в процессе материалов

на основе оксидов. Карботермическое восстановление — это процесс восстановления РЗЭ углеродом. Благодаря существенной разнице в равновесных значениях паров металлов удастся разделить ряд РЗЭ друг от друга. Высокая температура процесса, обуславливающая высокое давление пара некоторых РЗЭ, а также необходимость соблюдения особо точных условий процесса восстановления, включая соотношение CO/CO_2 , температуру и величину вакуума, являются очевидными недостатками метода.

Отработанное ядерное топливо (ОЯТ) помимо урана и плутония содержит значительное количество осколочных элементов, в том числе и РЗЭ. Разделение компонентов ОЯТ в хлоридных расплавах можно провести методом оксидного осаждения. Для создания методики (основ) этого процесса необходимы данные растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах.

Одним из способов производства РЗЭ является электролиз расплавленных смесей галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, содержащих галогенид РЗЭ. При этом катодный продукт может быть получен как в виде чистого редкоземельного элемента, так и в виде сплава РЗЭ с другими элементами [5], например, гексаборат лантана, церия или неодима [6–8]. Достаточно простое технологическое оборудование, сравнительно низкие температуры являются преимуществами электрохимического метода получения РЗЭ и их сплавов. При использовании в качестве источника РЗЭ оксида, а не галогенида, процесс электролиза упрощается, поскольку может быть исключена стадия перевода оксида в галогенид [9]. Поэтому данные о растворимости оксидов РЗЭ в галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов приобретают исключительно важное значение.

Имеется ряд работ, посвященных анализу взаимодействия оксидов РЗЭ с хлорирующими агентами в расплавленных галогенидах щелочных металлов [10–11], в результате которого из оксида РЗЭ образуется хлорид РЗЭ. Эти исследования требуют отдельного анализа в другой работе, поскольку процесс подразумевает хлорирование оксида РЗЭ и дальнейшее растворение хлорида РЗЭ в хлоридном расплаве.

Поэтому знание растворимости оксидов РЗЭ в расплавленных галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов, очевидно, имеет большое значение.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЗЭ В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Хлоридные расплавы щелочных и щелочноземельных металлов менее агрессивны к конструкционным материалам, а ряд хлоридов щелочных металлов менее гигроскопичны в отличие от фторидных расплавов [12–14]. Именно поэтому использование хлоридных расплавов для организации процесса электролиза может оказаться предпочтительным. Однако количество работ, посвященных изучению растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах, невелико, что может быть связано с общей низкой растворимостью оксидов в хлоридах.

В работе [15] K.V. Gourishankar с соавторами изучили взаимодействие Nd_2O_3 и CeO_2 с расплавом $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ с последующим рентгенофазовым анализом нерастворимого осадка. Авторы пришли к выводу, что при низких содержаниях Li_2O (порядка 3.3 мас. %) неодим представлен в расплаве в виде оксида неодима Nd_2O_3 . При увеличении содержания оксида лития методом РФА помимо Nd_2O_3 было обнаружено соединение LiNdO_2 . При добавлении более 6,5 мас.% Li_2O методом РФА фиксируется наличие только смешанного оксида LiNdO_2 . Авторы отметили, что при

одной концентрации оксида лития в расплаве растворимость оксида церия выше, чем растворимость оксида неодима. Согласно данным РФА-анализа при содержаниях оксида лития меньше 6,8 мас. % образуется смешанный оксид LiCeO_2 . При концентрациях Li_2O 6,8 мас. % и выше стабильны и оксид церия Ce_2O_3 и смешанный оксид LiCeO_2 . Авторы пришли к выводу, что вне зависимости от того, какая форма кислородсодержащего соединения неодима или церия стабильна в расплаве, общее содержание неодима/церия увеличивается в расплаве при увеличении содержания оксида лития (рис. 1).

В работе [16] авторы методом изотермического насыщения изучили растворимость оксида плутония и оксидов РЗЭ в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$. Было установлено, что растворимость оксидов плутония(III), неодима и гадолиния линейно зависит от содержания оксида лития в расплаве. Зависимость растворимости оксидов плутония(IV) и церия(IV) от содержания Li_2O так же близка к линейной, однако статистический разброс полученных данных не позволяет сделать однозначного вывода. Авторы отметили, что зависимость логарифма растворимости оксида лантана и оксида празеодима в расплаве от обратной температуры имеет линейный вид и может быть представлена уравнениями $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.

$$\log_{10}(S_{La(III)}) = -\frac{3900}{T} + 1.166 \quad (1)$$

$$\log_{10}(S_{Pr(III)}) = -\frac{4400}{T} + 1.189 \quad (2)$$

Зависимость логарифма растворимости оксида лития в хлориде лития от обратной температуры также имеет линейный вид (3):

$$\log_{10}(S_{Li_2O}) = -\frac{1223.1}{T} + 2.3957 \quad (3)$$

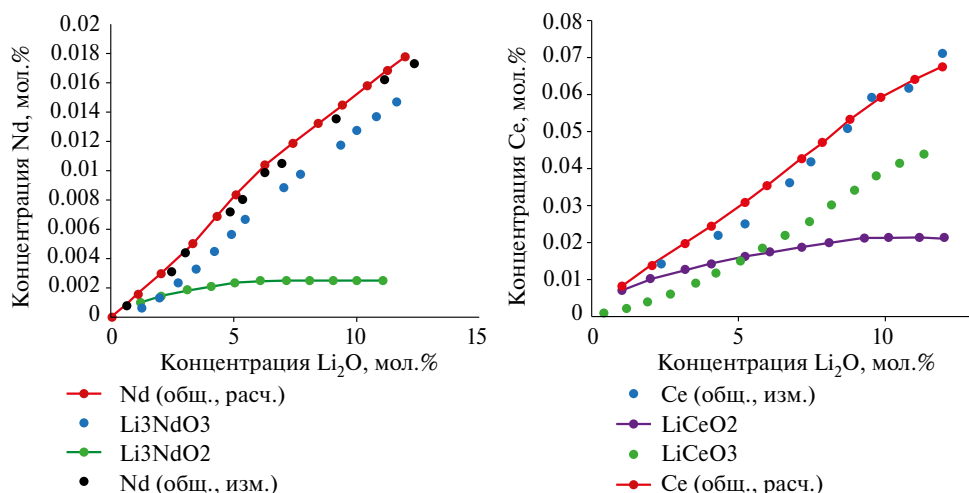


Рис. 1. Зависимость содержания неодима и церия в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ от концентрации оксида лития.

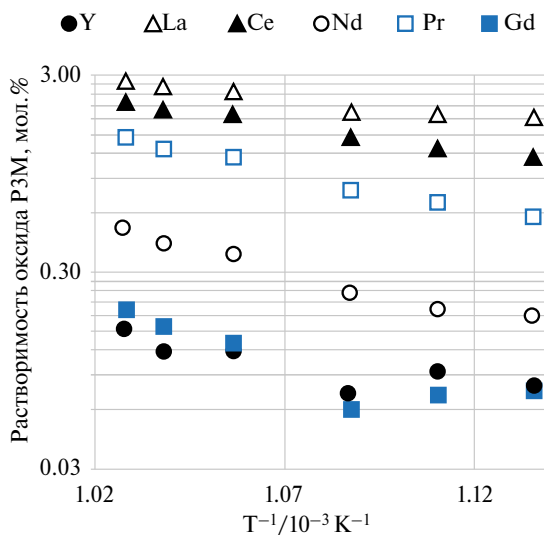


Рис. 2. Зависимость содержания РЗМ в расплаве при совместном растворении оксидов соответствующих РЗМ в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$.

Авторы изучили совместную растворимость оксидов лантана, церия, празеодима, необия, гадолиния и иттрия и пришли к выводу, что соотношение растворимостей при совместном растворении соответствует соотношению индивидуальных растворимостей оксидов РЗМ в расплаве $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ (рис. 2).

В работе [17] И.В. Корзун с соавторами провели термический анализ расплавов $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl-Gd}_2\text{O}_3$ в интервале температур от 298 до 1173 К методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), кривых охлаждения и спектроскопии комбинационного рассеяния света. По полученным данным были построены участки фазовых диаграмм для расплавов $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и $\text{GdCl}_3\text{-KCl-Gd}_2\text{O}_3$ (рис. 3).

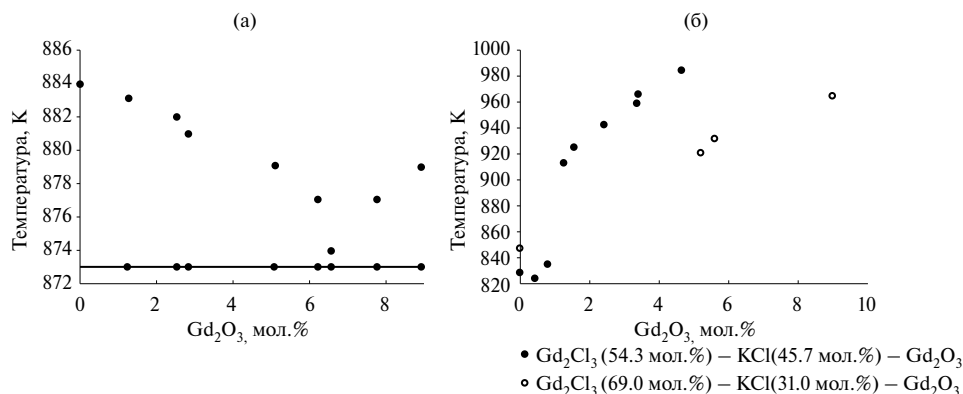


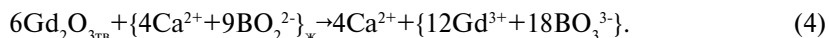
Рис. 3. Участки фазовых диаграмм для расплавов: а) $\text{GdCl}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ и б) $\text{GdCl}_3\text{-KCl-Gd}_2\text{O}_3$.

Видно, что добавление оксида гадолиния к хлориду гадолиния в количестве до 6,5 мол.% приводит к уменьшению температуры плавления смеси с 884 до 873 К.

Дальнейшее добавление оксида приводит к увеличению температуры плавления смеси. Увеличение температуры расплава и содержания хлорида гадолиния приводит к увеличению растворимости оксида гадолиния от 0,42 мол.% при температуре 826 К в расплаве GdCl_3 (54,3 мол.%) – KCl (45,7 мол.%) до 2,85 мол.% при температуре 881 К в расплаве GdCl_3 (69 мол.%) – KCl (31 мол.%). На основании данных ДСК авторы сделали вывод, что растворение оксида гадолиния в расплаве GdCl_3 – KCl сопровождается образованием оксихлорида гадолиния GdOCl .

В работе [18] Чухванцев О.Д. с соавторами изучили процессы взаимодействия оксида гадолиния с расплавами на основе CaCl_2 методами рамановской и ИК спектроскопии. После охлаждения расплавов CaCl_2 (90 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%), CaCl_2 (85 мол.%) – B_2O_3 (5 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%) и CaCl_2 (80 мол.%) – CaO (5 мол.%) – B_2O_3 (5 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%) на дне кварцевого стакана был обнаружен осадок оксида гадолиния.

Авторы отметили, что признаков растворения оксида гадолиния в расплавах, не содержащих CaO , не обнаружили, поэтому в настоящей работе приведены данные только для расплава CaCl_2 (80 мол.%) – CaO (5 мол.%) – B_2O_3 (5 мол.%) – Gd_2O_3 (10 мол.%). Данные рентгеноструктурного анализа показали наличие в расплаве соединения GdBO_3 , состоящего из групп B_3O_9 и тетраэдеров BO_4 . Авторы предположили, что образование GdBO_3 протекает по реакции (4):



В литературе отсутствуют данные, посвященные зависимости растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных расплавах в зависимости от концентрации хлорида РЗЭ в расплаве. При этом есть работы, в которых изучено взаимодействие расплавов смесей щелочных металлов-хлоридов РЗЭ с оксидами щелочных и щелочно-земельных металлов [19, 20].

В работе [19] Y. Castrillejo с соавторами изучил взаимодействие хлорида церия (III) с карбонатом натрия и оксидом бария при температуре 823 К в расплавах LiCl – KCl (эвт) и CaCl_2 (50 мол.%) – NaCl (50 мол.%). Было установлено, что в обоих расплавах стабильны соединения со степенью окисления (III) и (0). Единственное стабильное соединение церия со степенью окисления (IV) – твердый оксид церия CeO_2 . По величинам рассчитанного коэффициента активности ионов церия авторы сделали вывод, что ионы Ce^{3+} в расплаве LiCl – KCl образуют более прочные комплексы с ионами хлора, чем в расплаве CaCl_2 – NaCl . Взаимодействие хлорида церия (III) с оксидными соединениями было изучено методом потенциометрического титрования с использованием циркониевого мембранного электрода. Было установлено, что оксид церия Ce_2O_3 является сильным оксооснованием, взаимодействие хлорида церия (III) с оксидными соединениями приводит к образованию малорастворимого оксихлорида церия CeOCl . Оксид церия (IV) стабилен при $p\text{O}^{2-} < 8$ в расплаве CaCl_2 (50 мол.%) – NaCl (50 мол.%) и $p\text{O}^{2-} < 11$ в расплаве LiCl – KCl (эвт). Методами циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии и хроноамперометрии было установлено, что процесс электровосстановления церия является квазиобратимым, константа скорости переноса заряда, коэффициент переноса заряда и коэффициент диффузии ионов церия равны $10^{-3,7}$ см/с, 0,4 и $1 \cdot 10^{-5}$ см²/с соответственно. На основе теоретических и экспериментальных данных была построена диаграмма E – $p\text{O}^{2-}$, которая позволяет оценить условия, при которых кислородсодержащие соединения церия устойчивы.

В работе [20] А. V. Shchetinskiy с соавторами изучили взаимодействие хлорида неодаима с оксидом лития в расплавах LiCl , LiCl-KCl и KCl-NaCl при разных соотношениях $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$. Авторы пришли к выводу, что взаимодействие Li_2O с NdCl_3 приводит к образованию соединений, которые при температуре исследований имеют низкую растворимость в расплаве и выпадают в осадок на дно ячейки. Было установлено, что в расплавах на основе LiCl-KCl для уменьшения содержания соединений неодаима в расплаве более чем на 95 % необходимо достичь мольного соотношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ равного 1–1,25 при 550°C и 1,25–1,50 при 750°C. Методом рентгенофазового анализа было установлено, что при взаимодействии оксида лития с хлоридом неодаима при таких соотношениях $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ образуется оксихлорид неодаима. В расплавах на основе LiCl степень осаждения неодаима из расплава выше, чем в расплавах на основе LiCl-KCl . При достижении отношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ равном 2 помимо оксихлорида неодаима NdOCl образуется оксид неодаима Nd_2O_3 . В расплавах на основе KCl-NaCl в составе твердой фазы были обнаружены оксид неодаима Nd_2O_3 и смешанное соединение NaN_2O_2 . С ростом значения соотношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ в осадке увеличивается содержание NaN_2O_2 и появляется фаза оксихлорида неодаима NdOCl . При низких значениях соотношения $\text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+}$ в осадке присутствует только Nd_2O_3 . В осадках, образовавшихся при взаимодействии Li_2O с NdCl_3 в расплавах на основе LiCl , при $1 < \text{O}^{2-}/\text{Nd}^{3+} < 2$ присутствует только NdOCl .

В ряде работ для изучения взаимодействия оксидных соединений РЗЭ с галогенидами расплавами использовали барботаж кислорода через расплав.

В работе [21] авторы изучили взаимодействие хлоридов лантана LaCl_3 , церия CeCl_3 , неодаима NdCl_3 и гадолиния GdCl_3 с кислородом, который барботировали через расплав LiCl-KCl . Продукты взаимодействия анализировали методом рентгенофазового анализа. Было установлено, что при взаимодействии хлоридов РЗЭ с кислородом образуются оксихлориды лантана LaOCl , неодаима NdOCl и гадолиния GdOCl , а так же оксид церия Ce_2O_3 , которые практически нерастворимы в расплаве. Было установлено, что при 1023 К более 99% хлорида РЗМ кроме лантана, при взаимодействии с кислородом превращается в нерастворимые соединения. Для хлорида лантана эта величина достигает 95 %. Авторы сделали вывод, что скорость образования нерастворимых оксидных соединений церия в 2 раза больше, чем оксидных соединений неодаима и в 5 раз быстрее чем оксидных соединений гадолиния при 1023 К.

В целом растворимость оксидов РЗЭ в хлоридах невысока и не превышает 0,01 мол.%. Однако в расплаве смеси хлорида и оксида лития растворимость оксидов РЗЭ существенно выше и достигает значений около 0,1 мол.%. Низкая растворимость оксидов в хлоридных расплавах ограничивает возможность получения РЗЭ и/или сплавов на их основе электролизом хлоридно-оксидных расплавов. При этом низкая растворимость оксидов позволяет осуществлять осаждение оксидных соединений РЗМ путем перевода их из хлоридов в оксиды.

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЗЭ В ХЛОРИДНО-ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Хлоридно-фторидные расплавы имеют ряд преимуществ по сравнению с хлоридными расплавами, к которым относятся большая растворимость оксидных соединений, а по сравнению с фторидными — меньшая агрессивность к конструкционным материалам и возможность организации анодного процесса без выделения фтора или CF_4 .

Растворимость оксидов РЗЭ в расплавах $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$, $\text{BaCl}_2\text{-BaF}_2$, $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ и NaCl-NaF исследовали в работе [22] методом изотермического насыщения. Эксперименты проводили в интервале температур от точки ликвидуса до 1400°C в атмосфере аргона. На примере оксида неодима авторы изучили растворимость оксидов РЗЭ в разных расплавах. Было установлено, что наибольшая растворимость оксида неодима наблюдается в смесях на основе $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ (25/75 мол.) и $\text{CaF}_2\text{-BaF}_2$ (50/50 мол.) (рис. 4). Авторы отмечают, что повышение температуры приводит к увеличению растворимости оксидов РЗЭ. Были получены уравнения зависимости содержания неодима в зависимости от обратной температуры при растворении оксида неодима.

Для оценки влияния природы РЗЭ на растворимость оксида было проведено изучение растворимости оксидов La, Pr, Sm, Nd, Ce и Y в расплаве $\text{CaCl}_2\text{-CaF}_2$ (80/20 мол.) (рис. 5).

Авторы отметили уменьшение растворимости оксидов РЗЭ в ряду La (0,33 мол.%), Pr (0,28 мол.%), Sm (0,19 мол.%), Nd (0,18 мол.%), Ce (0,12 мол.%) и Y (0,10 мол.%).

В целом стоит отметить, что в литературе встречается мало работ, направленных на изучение растворимости оксидов РЗМ в хлоридно-фторидных расплавах, поэтому сделать обобщение по данным о растворимости оксидов РЗЭ в хлоридно-фторидных расплавах не представляется возможным.

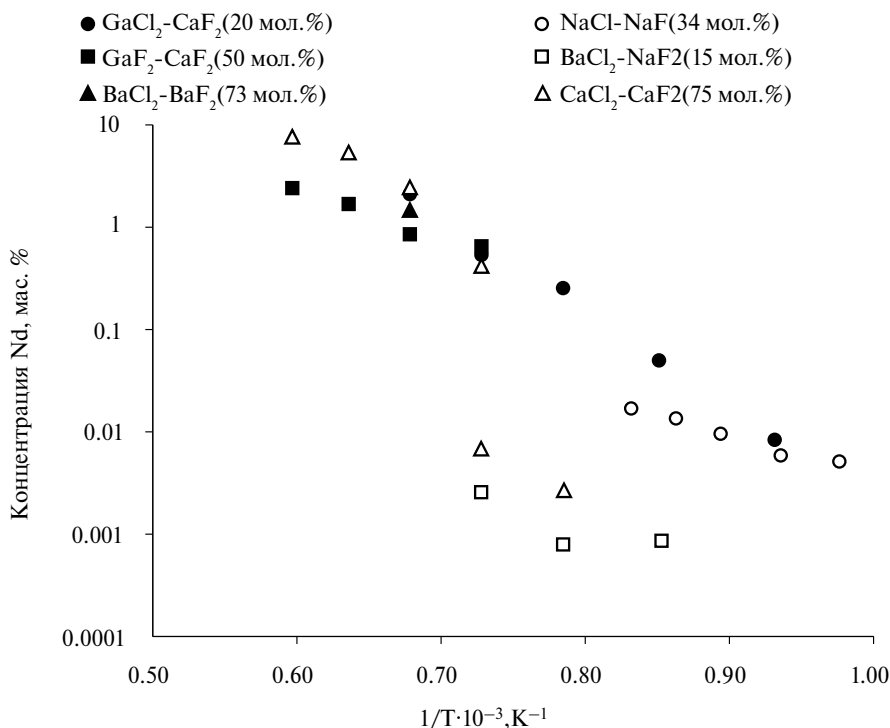


Рис. 4. Зависимость содержания неодима в расплавах смесей галогенидов, насыщенных оксидом неодима от обратной температуры.

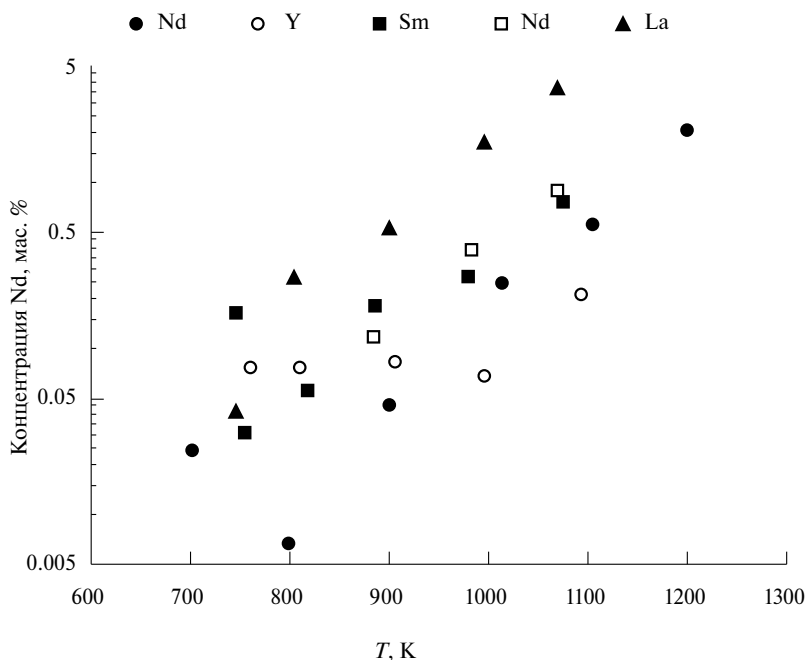


Рис. 5. Влияние температуры на содержание РЗМ в расплавах на основе CaCl_2 (80 мол.%)– CaF_2 (20 мол.%).

РАСТВОРИМОСТЬ ОКСИДОВ РЗЭ ВО ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ

Фторидные электролиты являются наиболее перспективными при работе с оксидными компонентами за счет более высокой растворимости оксидов металлов по сравнению с хлоридно-фторидными и хлоридными электролитами. В целом высокая растворимость оксидов и относительно низкие температуры плавления расплавов являются преимуществами фторидных систем. Однако высокая агрессивность расплавов к конструкционным материалам, выделение CF_4 в анодном процессе и/или невозможность использования керамических оксидных анодов, являются очевидными недостатками фторидных систем.

В работе [23] В. Porter с соавторами изучили растворимость оксидов урана (IV), оксида церия и оксида лантана в расплавах на основе MeF_x – BaF_2 . Авторы использовали метод изотермической выдержки с последующим нагревом отобранной пробы до 2000°C в графитовом тигле в атмосфере аргона. Образовавшийся оксид углерода (II) после пропускания через ряд ловушек окисляли до оксида углерода (IV). Затем с помощью кондуктометрического анализатора измеряли содержание оксида углерода в газе и по нему рассчитывали содержание оксида в исходном образце. Для отбора проб использовалось оригинальное устройство с графитовым фильтром для отделения расплава от частиц нерастворенного оксида. Было установлено, что растворимость оксида урана (IV) в расплаве UF_4 (22,0 мол.%) – BaF_2 (56,0 мол.%) – LiF (20,0 мол.%) увеличивается от 2,0 мол.% при 1055 К до 2,7 мол.% при 1105 К. Растворимость оксида церия в расплаве CeF_3 (26,0 мол.%) – BaF_2 (7,4 мол.%) – LiF (65,9 мол.%) увеличивается от 0,76 мол.% при 800 К до 1,01 мол.% при 850 К. Растворимость оксида

лантана в расплаве $\text{LaF}_3\text{-BaF}_2\text{-LiF}$ увеличивается от 0,61 мол.% до 0,78 мол.% с увеличением содержания фторида лантана от 30 мол.% LaF_3 до 40,1 мол.% LaF_3 .

В работе [24] D. Bratland с соавторами изучили растворимость оксида иттрия в расплавах на основе LiF-YF_3 . Было установлено, что растворимость оксида иттрия увеличивалась с ростом соотношения YF_3/LiF в смеси и температуры. Растворимость Y_2O_3 менялась от 1,1 мол.% при 1173 К до 2,0 мол.% при 1273 К.

В работе [25] Reddy R. G. с соавторами изучили растворимость оксида иттрия в расплавах LiF-YF_3 с содержанием фторида иттрия от 20 до 30 мол. % в интервале температур от 998 до 1273 К. Было установлено, зависимость логарифма растворимости от обратной температуры имеет линейный вид (рис. 6).

Рассчитанные значения коэффициент активности оксида иттрия показали отрицательное отклонение от закона Рауля. Растворимость оксида иттрия увеличивалась с 0,25 мол.% при 1000 К в расплаве $\text{LiF}(80 \text{ мол.}\%) - \text{YF}_3(20 \text{ мол.}\%)$ до 2,1 мол.% при 1270 К в расплаве $\text{LiF}(50 \text{ мол.}\%) - \text{YF}_3(50 \text{ мол.}\%)$.

В работе [26] Xiaoping Zhu с соавторами изучили и процесс растворения La_2O_3 и Nd_2O_3 в расплавах $\text{REF}_3\text{-LiF}$ ($\text{RE}=\text{La}$ и Nd) методами рентгеноструктурного анализа, дифференциального термического анализа и химического анализа. Установлено, что растворение оксида РЗЭ в расплаве сопровождается образованием оксифторида соответствующего элемента.

Определены значения растворимости оксида лантана и оксида неодима в расплавленной смеси фторидов лития и соответствующего РЗЭ при разных температурах (рис. 7).

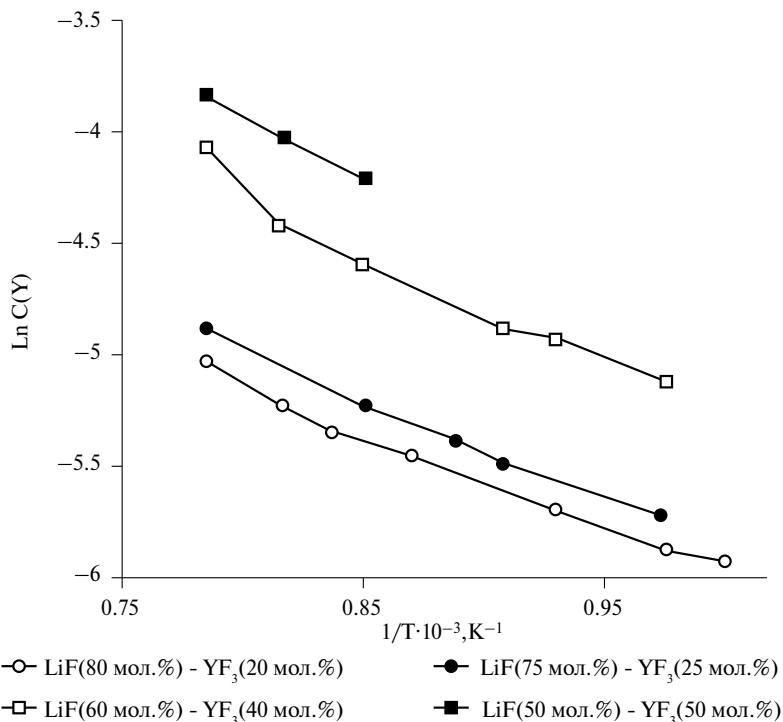


Рис. 6. Зависимость растворимости оксида иттрия в расплавах на основе LiCl-YF_3 .

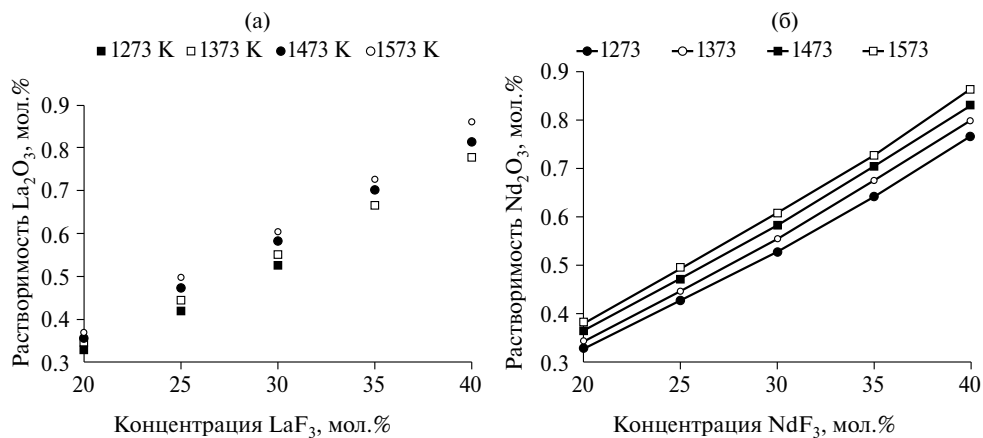


Рис. 7. Зависимость растворимости оксида лантана и оксида неодима в расплавах $\text{REF}_3\text{-LiF}$ ($\text{RE}=\text{La}$ и Nd) от содержания фторида лантана и неодима соответственно.

Растворимость оксида лантана в расплаве $\text{LaF}_3\text{-LiF}$ увеличивается от 0,32 мол.% при 1273 К в расплаве $\text{LaF}_3(20 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(80 \text{ мол.}\%)$ до 0,86 мол.% при 1423 К в расплаве $\text{LaF}_3(40 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(60 \text{ мол.}\%)$ с ростом температуры и концентрации фторида лантана.

Аналогичная картина наблюдается в случае растворения оксида неодима в расплаве $\text{NdF}_3\text{-LiF}$: растворимость оксида неодима увеличивается от 0,33 мол.% при 1273 К в расплаве $\text{NdF}_3(20 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(80 \text{ мол.}\%)$ до 0,87 мол.% при 1423 К в расплаве $\text{NdF}_3(40 \text{ мол.}\%)\text{-LiF}(60 \text{ мол.}\%)$.

В работе [27] Р.Н. Пшеничный и А.А. Омельчук методами изотермического насыщения, рентгеноструктурного анализа и масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой изучили растворимость оксидов лантана, самария и гольмия в эвтектических расплавах NaF-ZrF_4 , KF-ZrF_4 и LiF-ZrF_4 . Авторы установили, что растворимость оксидов РЗЭ увеличивается с ростом температуры и уменьшением ионного радиуса как катиона щелочного металла в составе расплава, так и катиона РЗЭ (рис. 8).

Эта зависимость особенно наглядно проявляется при изучении растворимости оксидов лантана, самария и гольмия в расплаве KF-ZrF_4 . Установлено, что в интервале температур от 875 до 1075 логарифм растворимости оксидов лантана, самария и гольмия от обратной температуры имеет линейный вид (5):

$$\ln S(\text{RE}_2\text{O}_3) = a - \frac{b}{T} \quad (5)$$

Коэффициенты линеаризации приведены в таблице 1.

Е. Stefanidaki с соавторами [28] изучили растворение оксида неодима в расплавах на основе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ с добавками MgF_2 методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и анализа для обнаружения кислорода прибором Лесо.

Показано, что растворение оксида неодима приводит к образованию ионов $\text{NdOF}^{(x-1)-}_x$ (NdOF^{3-}_4 или NdOF^{4-}_5) и $\text{Nd}_2\text{OF}^{(x-1)-}_{x+3}$ ($\text{Nd}_2\text{OF}^{6-}_{10}$ или $\text{Nd}_2\text{OF}^{4-}_8$). Была определена растворимость оксида неодима в расплавах $\text{NdF}_3\text{-LiF-MgF}_2(0\text{-}11 \text{ мол.}\%)$ при температурах 1073 и 1133 К (рис. 9).

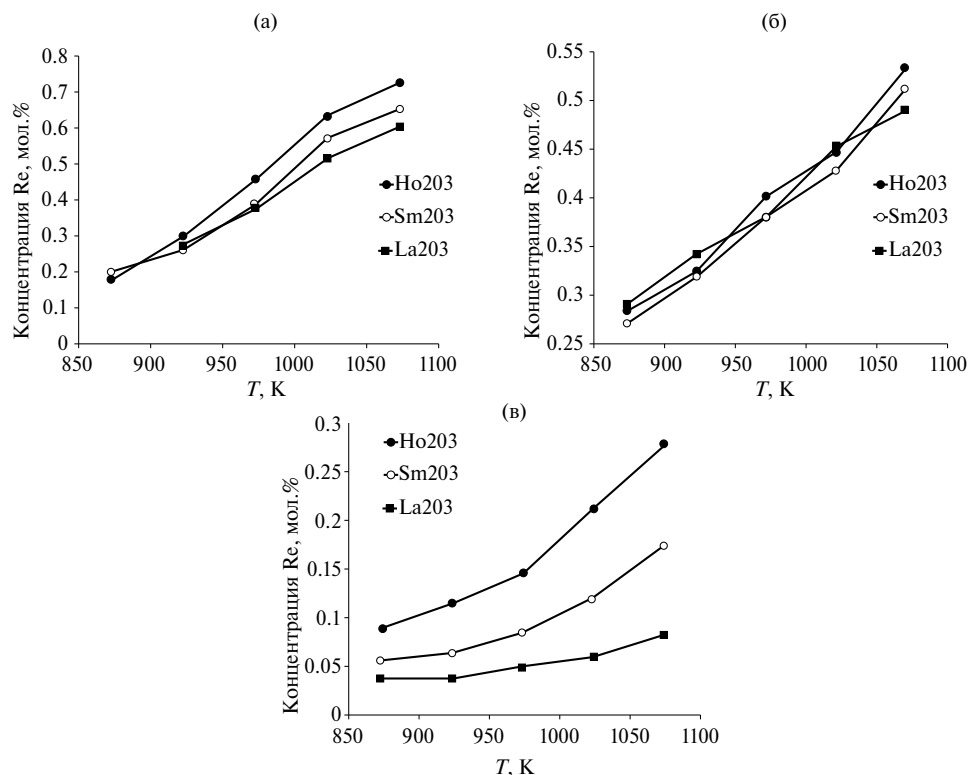


Рис. 8. Зависимость растворимости оксидов гольмия (1), самария (2) и лантана (3) от температуры в расплавах LiF-ZrF_4 (a), NaF-ZrF_4 (б) и KF-ZrF_4 (c).

Таблица 1. Коэффициенты а и б уравнения зависимости логарифма растворимости от обратной температуры

	Re_2O_3					
	La_2O_3		Sm_2O_3		Ho_2O_3	
	a	b	a	b	a	b
LiF-ZrF_4	0,08	5524	0,53	5917	1,45	6726
NaF-ZrF_4	-2,99	2493	-2,57	2925	-2,47	2983
KF-ZrF_4	1,01	3854	-1,37	5453	-0,92	5378

Растворимость оксида неодима в эвтектическом расплаве $\text{NdF}_3\text{-LiF}$ увеличивается от 0,13 мол.% при 1023 К до 0,22 мол.% при 1173 К. Добавление фторида магния в расплав NdF_3 (15 мол.%)- LiF (85 мол.%) привела к увеличению растворимости оксида неодима от 0,085 мол.% при 0 мол. % MgF_2 до 0,125 мол.% при 11,1 мол. % MgF_2 при температуре 1073 К и от 0,127 мол.% при 0 мол. % MgF_2 до 0,165 мол.% при 11,1 мол. % MgF_2 при температуре 1133 К.

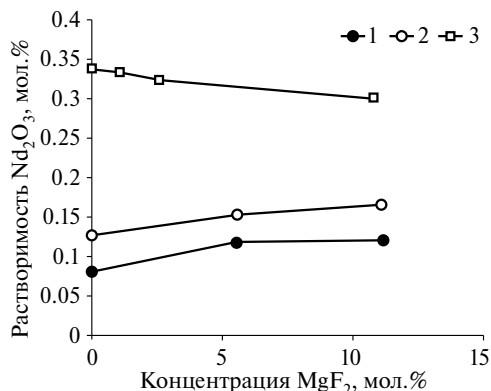


Рис. 9. Зависимость растворимости оксида неодима в расплаве $\text{NdF}_3\text{--LiF--MgF}_2$ в зависимости от содержания фторида магния в расплаве: 1 – 15 мол.% NdF_3 при 1073 К, 2 – 15 мол.% NdF_3 при 1133 К, 3 – 30 мол.% NdF_3 при 1133 К.

Добавление фторида магния в расплав NdF_3 (30 мол.%)– LiF (70 мол.%) приводит к снижению растворимости оксида неодима в расплаве от 0,33 мол.% при 0 мол. % MgF_2 до 0,29 мол.% при 11,1 мол. % MgF_2 при температуре 1133 К.

М. Ambrová с соавторами [27] изучили растворимость оксида лантана во фторидах лития, калия и натрия, а также в эвтектическом расплаве LiF--NaF--KF методом термического анализа. Данные по линиям ликвидус–солидус расплавленной смеси фторидов смеси фторидов и оксида лантана представлены на рис. 10.

Было установлено, что растворимость оксида лантана в изученных расплавах относительно невысока и уменьшается в ряду $\text{LiF} > \text{NaF} > \text{KF}$. Повышение температуры приводит к увеличению растворимости оксида лантана в расплаве LiF от 0,01 мол.% при 1113 К до 0,03 мол. % при 1123 К; в расплаве, содержащем NaF , – от 0,01 мол. % при 1261 К до 0,025 мол. % при 1267 К; в расплаве, содержащем KF , – от 0,005 мол. % при 1127 К до 0,02 мол. % при 1143 К; в расплаве, содержащем LiF--NaF--KF , – от 0,015 мол. % при 720 К до 0,06 мол. % при 808 К.

Растворимость оксида неодима Nd_2O_3 изучили *in situ* в расплаве LiF--NdF_3 в интервале температур от 1123 до 1323 К. При 1123 К растворимость оксида неодима составила 1,4 масс.%. Зависимость содержания оксифторида неодима NdOF_5^{4-} от температуры авторы предложили выразить уравнением:

$$\ln(S_{\text{NdOF}_5^{4-}}) = -\frac{8386}{T} + 5.5114 \quad (6)$$

В работе [31] авторы проанализировали растворимость оксидов неодима и диспрозия в смеси хлоридов лития и соответствующего РЗЭ. Было установлено, что при добавлении оксида РЗЭ в количестве, превышающем предел растворимости, образуются оксифториды вида $\text{Nd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ или $\text{Dy}_4\text{O}_3\text{F}_6$. Растворимость оксида неодима в расплаве LiF--NdF_3 при 1473 К составила 7,4 мас.%, оксида диспрозия в расплаве LiF--DyF_3 – 7,6 мас.%.

В работе [32] исследована растворимость оксида неодима в расплавах в $\text{LiF-MgF}_2/\text{CaF}_2$ и $\text{LiF-MgF}_2\text{-CaF}_2/\text{BaF}_2$, а также ряда оксидов РЗЭ в расплаве $\text{LiF}(81 \text{ мол.}\%)\text{-MgF}_2(15 \text{ мол.}\%)\text{-BaF}_2(\text{мол.}\%)$. Авторы отметили, что растворимость РЗМ в одном и том же расплаве и при одной и той же температуре существенно снижается в порядке возрастания атомного номера РЗЭ.

В работе [33] изучена растворимость Nd_2O_3 в интервале температур 1073–1173 К в расплаве $\text{LiF-NdF}_3\text{-BaF}_2$. На основе результатов экспериментов выведено уравнение регрессии, описывающее влияние состава и температуры фторидов лития и фторидов бария на растворимость Nd_2O_3 . В интервале температур от 1073 до 1173 К растворимость увеличивается от 1,7 до 2,6 мол. %.

Растворимость оксида церия в расплаве криолита изучена Dewing с соавторами [34]. Методы криоскопии, циклической вольтамперометрии и термодинамических расчетов позволили сделать вывод о том, что церий в расплаве находится в форме соединений CeOF и CeF_3 , так же вероятно образование комплекса Na_2CeF_5 . Растворимость оксида церия увеличивается от 1,2 мол. % при 1278 до 1,4 при 1303 К.

Электрохимическое поведение оксида лантана в эвтектическом расплаве LiF-NaF-KF при температуре 973 К было изучено методом циклической вольтамперометрии [35]. Дополнительно использовались методы рентгенофазового анализа и масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой. При растворении оксида лантана в расплаве LiF-NaF-KF на дне тигля остался нерастворимый осадок. Осадок был отделен от жидкой фазы и проанализирован методом РФА. Установлено, что в его составе присутствуют оксид лантана La_2O_3 , оксифторид лантана LaOF и оксиды щелочных металлов Li_2O , K_2O и Na_2O . В связи с невозможностью полного отделения твердого осадка от жидкой фазы на рентгенограммах присутствуют полосы, соответствующие фторидам щелочных металлов. Концентрация лантана в расплаве, определенная методом масс-спектропии с индуктивно связанной плазмой, составила $6,81 \cdot 10^{-4}$ мас. % при 973 К.

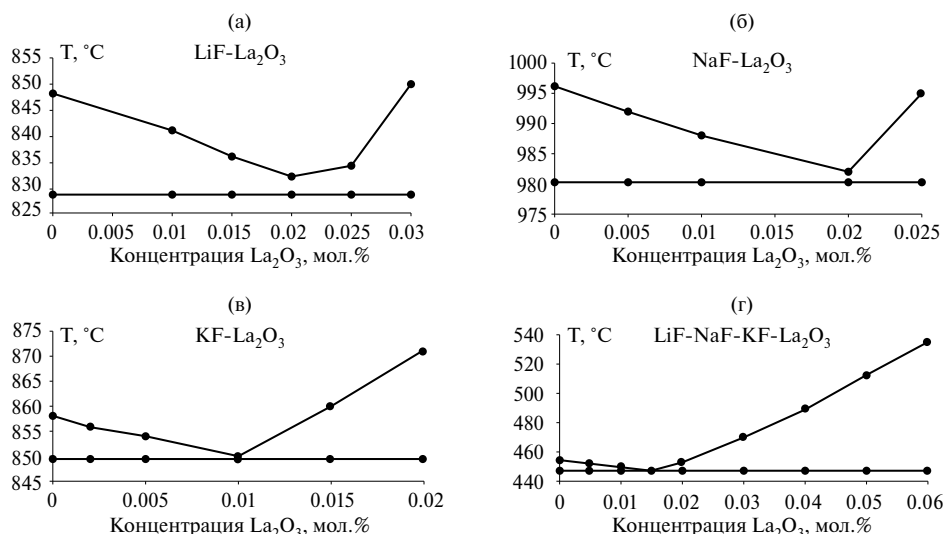


Рис. 10. Участки фазовых диаграмм смесей расплавов фторидов щелочных металлов с оксидом лантана.

В целом можно отметить, что растворимость оксидов РЗЭ во фторидных расплавах выше, чем в хлоридных и хлоридно-фторидных расплавах. За счет высокой растворимости оксидных соединений фторидные расплавы могут быть использованы для получения индивидуальных РЗЭ и их сплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщение результатов анализа литературных данных по растворимости оксидов РЗЭ в галогенидах представлена на рис. 11.

Сравнение значений растворимости оксидов РЗЭ в хлоридных и фторидных расплавах позволило сделать следующие выводы. Растворимость оксидов РЗЭ в хлориде лития чрезвычайно мала, она составляет около 10^{-2} мол.%. При взаимодействии оксида РЗЭ с хлоридным расплавом образуются малорастворимые оксидно-хлоридные соединения, которые выпадают в виде твердой фазы. Добавление оксида лития

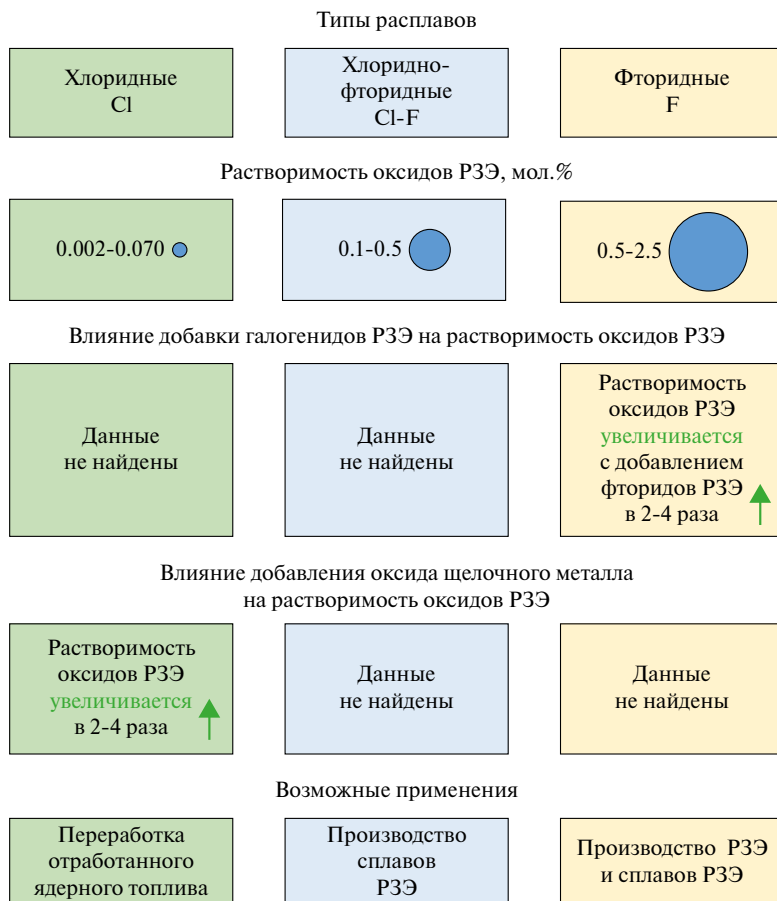


Рис. 11. Результат анализа литературных данных по растворимости оксидов РЗЭ в галогенидах.

к хлориду лития увеличивает растворимость оксидов РЗЭ. Зависимость растворимости оксидов РЗЭ от концентрации оксида лития имеет линейный вид [13, 14] и в среднем составляет 0,0022, 0,0130 и 0,0256 мол.% при концентрации оксида лития 1, 6 и 11,8 мол.% соответственно. Кроме того, растворимость в ряду La-Ce-Pr-Nd-Gd уменьшается примерно на порядок при переходе от La к Gd.

В ряде работ отмечается, что взаимодействие «легких» оксидов РЗЭ (например, La, Nd) с хлоридами приводит к образованию оксихлоридов РЗЭ, тогда как для «тяжелых» РЗЭ (например, Gd) такой эффект не наблюдается.

Влияние добавки хлоридов РЗМ в расплавленные смеси хлоридов щелочных металлов на растворимость оксидов РЗМ изучено мало. В литературе имеются данные по изучению взаимодействия хлоридов РЗЭ с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов, что приводит к резкому уменьшению концентрации редкоземельного металла в расплаве. Это можно объяснить образованием труднорастворимых оксихлоридных соединений РЗЭ.

Растворимость оксидов РЗЭ во фторидно-хлоридных и фторидных расплавах щелочных и щелочноземельных металлов выше, чем в хлоридных расплавах. Она достигает в среднем 0.1–0.3 мол.%. Кроме того, в бариевых хлоридно-фторидных расплавах при сопоставимых температурах наблюдаются более низкие значения растворимости оксидов РЗЭ, чем в кальциевых расплавах, что может быть связано разными значениями температур ликвидуса расплавов [22]. Добавление фторида РЗЭ во фторидный расплав приводит к увеличению растворимости оксидов РЗЭ [23–25] в 3–10 раз за счет образования в расплаве оксифторидных комплексов РЗЭ. Этот эффект аналогичен наблюдаемому для хлоридных расплавов.

Зависимость растворимости оксида РЗЭ от вида лантаноида в целом имеет вид, аналогичный зависимости в хлоридных расплавах.

Добавление фторида РЗЭ во фторидный расплав приводит к увеличению растворимости оксидов РЗЭ [24–26] в 3–10 раз за счет образования оксифторидных комплексов РЗЭ в расплаве.

Можно отметить влияние катиона щелочного металла фторида на растворимость оксида РЗЭ: в ряду Li-Na-K растворимость оксидов самария гольмия и лантана снизилась в 2–2.5 раза [27].

В литературе, посвященной взаимодействию оксидов РЗЭ с галогенидными расплавами, наиболее часто встречаются исследования оксидов лантана, церия и неодима. Работы по взаимодействию оксидов других РЗЭ с галогенидами встречаются значительно реже. Более изучено взаимодействие галогенидных расплавов и оксидов «легких» РЗЭ, в то время как работ по взаимодействию оксидов «тяжелых» РЗЭ с галогенидами значительно меньше. Исходя из этого можно сделать заключение, что в дальнейшем стоит уделить больше внимания взаимодействию оксидов «тяжелых» РЗЭ с галогенидами.

Стоит отметить, что даже для расплавов близкого состава наблюдается существенное расхождение в результатах определения растворимости оксидов РЗЭ в галогенидных расплавах, полученных разными авторами. Причиной таких различий может являться то, что для определения момента установления равновесия и определения растворимости разные авторы использовали разные методы. Наиболее подвержен ошибке в полученных результатах метод отбора проб в силу возможности захвата частиц твердой фазы при отборе пробы. Частично эта проблема решается использованием специальных устройств, позволяющих фильтровать расплав

при отборе проб. Метод кривых охлаждения, как и метод ТГ-ДСК, с последующим построением участков фазовой диаграммы галогенидный расплав-оксид РЗЭ позволяет более точно определить растворимость, но при этом требует высокой точности приготовления расплава.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, 1992, 37(1): 197–248.
2. Goonan T.G. Rare earth elements – End use and recyclability. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. – 2011.
3. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285–1303.
4. Hong F. Rare Earth: Production, trade and Demand. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2006, 13(3): p. 33–38.
5. Abbasalizadeh A. Use of iron reactive anode in electrowinning of neodymium from neodymium oxide. *Electrochimica Acta*, 2019, 310: 146–152.
6. Kushkhov Kh.B. Electrochemical synthesis of nanosized powders of neodymium and praseodymium hexaborides and ternary compounds based on neodymium (praseodymium), boron and iron group metals from chloride-fluoride melts. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2014, 1: 3–8.
7. Inv. 2540277 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrolytic method of obtaining nanosized cerium hexaboride powder / Kushkhov Kh. B. [etc.], RF; Proprietor: Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego (45) Date of publication: 10.02.2015 Bull. № 4 Mail address: 360004, KBR, g.Nal'chik, ul. Chernyshevskogo, 173, Patentnyj otdel KBGU professional'nogo obrazovaniya KabardinoBalkarskij gosudarstvennyj universitet im. Kh.M. Berbekova (KBGU) (RU) – filing 27.09.2013; publication 10.02.2013.
8. Inv. 2781278 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrochemical method for obtaining microdisperse powders of lanthanide group metal hexaborides doped with calcium / Filatov E. S. [etc.] Federalnoe gosudarstvennoe bjudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut vysokotemperaturnoi elektrokhimii Uralskogo otdeleniya Rossijskoi akademii nauk (IVTE UrO RAN) (RU) – filing 17.12.2021; publication 11.10.2022.
9. Kaneko A. ChemInform Abstract: electrochemistry of rare Earth fluoride Molten Salts. *ChemInform*, 1993, 24: 44–46.
10. Castrillejo Y. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl–KCl mixture at 450°C and in the equimolar CaCl₂–NaCl melt at 550°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 545: 141–157.
11. Yan Y. The solubility of rare Earth with variable Valent and electrochemical Behavior in LiCl–KCl–AlCl₃ Melts. *Energy Procedia*, 2013, 39: 408–414.
12. Raiman S.S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 523–535.
13. Sridharan K. Corrosion in Molten Salts. *Molten Salts Chemistry*, 2013, p. 241–267.
14. Guo S. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 448–487.
15. Gourishankar K.V. Thermodynamics of mixed oxide compounds, Li₂O–Ln₂O₃ (Ln=Nd or Ce). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28: 1103–1110.
16. Kato T. Solubility of Pu and rare-earths in LiCl–Li₂O melt. *Radiochimica Acta*, 2009, 97: 183–186.
17. Korzun I.V. Thermal analysis of the oxide–chloride systems GdCl₃–Gd₂O₃ and GdCl₃–KCl–Gd₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144: 1343–1349.

18. Chukhvantsev D.O. Electrochemical synthesis of Rare-earth Hexaborides in Chloride–oxide Melts. *Inorganic Materials*, 2023, 59: 1356–1362.
19. Castrillejo Y. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 522: 124–140.
20. Shchetinskiy A.V. Interaction of neodymium Containing chloride Melts with oxygen Species. *ECS Meeting Abstracts*, 2018, 53: 1848–1848.
21. Cho Y.J. Characteristics of oxidation Reaction of Rare-earth chlorides for precipitation in LiCl–KCl molten Salt by oxygen Sparging. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43: 1280–1286.
22. Ivanov A.B. Solubility of REM oxides in Chloride–fluoride and fluoride Melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, 2: 65–68.
23. Porter B. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, 1961.
24. Bratland D. On the possible electrowinning of Yt–Al alloys. The solubility of yttria and of alumina in molten mixtures of yttrium fluoride and lithium fluoride. *Light Metals*, 1976, 1: 183–201.
25. R.G. Reddy. Solubility and thermodynamic properties of Y_2O_3 in $LiF-YF_3$ melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25: 91–96.
26. Zhu X. Solubility of RE_2O_3 ($RE = La$ and Nd) in light rare earth fluoride molten salts. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36: 765–771.
27. Pshenichny R.N. Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 57: 115–119.
28. Stefanidaki E. Oxide solubility and raman spectra of $NdF_3-LiF-KF-MgF_2-Nd_2O_3$ melts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, p. 2302–2307.
29. Ambrová M. On the solubility of lanthanum oxide in molten alkali fluorides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91: 569–573.
30. Remazeilles C. In-situ electrochemical oxide monitoring in $LiF-NdF_3-Nd_2O_3$: application to Nd_2O_3 solubility determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115334.
31. Takeda O. Solubilities of RE_2O_3 in REF_3-LiF ($RE = Nd, Dy$) at 1473 K. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8: 1498–1508.
32. Du S. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts. *Chinese Rare Earths*, 1987, 1987(2): 59–62.
33. Wu W. Nd_2O_3 solubility in fluoride melt. *Chinese Rare Earths*, 1991, 12(3): 34–37.
34. Dewing E.W. The chemistry of solutions of CeO_2 in cryolite melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26: 81–86.
35. Yang Q. Electrochemical separation of lanthanum Oxide in molten $FLiNaK$ Salt. *Nuclear Technology*, 2020, 206: 1769–1777.

SOLUBILITY OF RARE EARTH OXIDES IN CHLORIDE, CHLORIDE-FLUORIDE AND FLUORIDE MELTS OF ALKALI AND ALKALINE EARTH METALS

S. I. Zhuk*, M. I. Vlasov

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

*E-mail: *zhuk@ihte.ru

This paper presents a review of data on the solubility of rare earth oxides in halide melts of alkali and alkaline earth metals. The highest solubility of rare earth oxides is observed

in fluoride melts, the lowest – in chloride melts. There are very few works devoted to the study of the solubility of rare earth oxides in mixed chloride-fluoride melts. The solubility of rare earth oxides decreases in the series La-Ce-Pr-Nd-Gd. The greatest number of works are devoted to the study of the solubility of neodymium, lanthanum and cerium oxides. There are practically no data on the solubility of “heavy” rare earth oxides (from Tb to Lu) in halide melts.

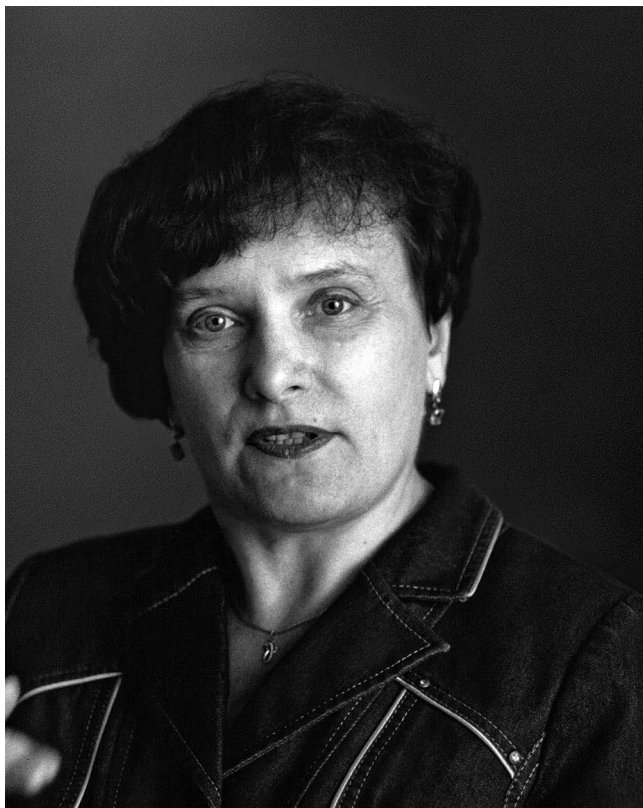
Keywords: solubility, rare earth oxides, halide melts

REFERENCES

1. Gupta C.K. Extractive metallurgy of rare earths. *International Materials Reviews*, 1992, 37(1): 197–248.
2. Goonan T.G. Rare earth elements – End use and recyclability. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report. – 2011.
3. Balam V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*, 2019, 10(4): 1285–1303.
4. Hong F. Rare Earth: Production, trade and Demand. *Journal of Iron and Steel Research International*, 2006, 13(3): p. 33–38.
5. Abbasalizadeh A. Use of iron reactive anode in electrowinning of neodymium from neodymium oxide. *Electrochimica Acta*, 2019, 310: 146–152.
6. Kushkhov Kh.B. Electrochemical synthesis of nanosized powders of neodymium and praseodymium hexaborides and ternary compounds based on neodymium (praseodymium), boron and iron group metals from chloride-fluoride melts. *Powder Metallurgy and Functional Coatings*, 2014, 1: 3–8.
7. Inv. 2540277 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrolytic method of obtaining nanosized cerium hexaboride powder / Kushkhov Kh. B. [etc.], RF; Proprietor: Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego (45) Date of publication: 10.02.2015 Bull. № 4 Mail address: 360004, KBR, g.Nal'chik, ul. Chernyshevskogo, 173, Patentnyj otdel KBGU professional'nogo obrazovaniya KabardinoBalkarskij gosudarstvennyj universitet im. Kh.M. Berbekova (KBGU) (RU) – filing 27.09.2013; publication 10.02.2013.
8. Inv. 2781278 RF Int.C1 C01B 35/04 Electrochemical method for obtaining microdisperse powders of lanthanide group metal hexaborides doped with calcium / Filatov E. S. [etc.] Federalnoe gosudarstvennoe biudzhetnoe uchrezhdenie nauki Institut vysokotemperaturnoi elektrokhimii Uralskogo otdeleniia Rossiiskoi akademii nauk (IVTE UrO RAN) (RU) – filing 17.12.2021; publication 11.10.2022.
9. Kaneko A. ChemInform Abstract: electrochemistry of rare Earth fluoride Molten Salts. *ChemInform*, 1993, 24: 44–46.
10. Castrillejo Y. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic LiCl–KCl mixture at 450°C and in the equimolar CaCl₂–NaCl melt at 550°C. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, 545: 141–157.
11. Yan Y. The solubility of rare Earth with variable Valent and electrochemical Behavior in LiCl–KCl–AlCl₃ Melts. *Energy Procedia*, 2013, 39: 408–414.
12. Raiman S.S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, 511: 523–535.
13. Sridharan K. Corrosion in Molten Salts. *Molten Salts Chemistry*, 2013, p. 241–267.
14. Guo S. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 2018, 97: 448–487.
15. Gourishankar K.V. Thermodynamics of mixed oxide compounds, Li₂O–Ln₂O₃ (Ln=Nd or Ce). *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1997, 28: 1103–1110.

16. Kato T. Solubility of Pu and rare-earths in LiCl–Li₂O melt. *Radiochimica Acta*, 2009, 97: 183–186.
17. Korzun I.V. Thermal analysis of the oxide–chloride systems GdCl₃–Gd₂O₃ and GdCl₃–KCl–Gd₂O₃. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, 144: 1343–1349.
18. Chukhvantsev D.O. Electrochemical synthesis of Rare-earth Hexaborides in Chloride–oxide Melts. *Inorganic Materials*, 2023, 59: 1356–1362.
19. Castrillejo Y. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium–oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 522: 124–140.
20. Shchetinskiy A.V. Interaction of neodymium Containing chloride Melts with oxygen Species. *ECS Meeting Abstracts*, 2018, 53: 1848–1848.
21. Cho Y.J. Characteristics of oxidation Reaction of Rare-earth chlorides for precipitation in LiCl–KCl molten Salt by oxygen Sparging. *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2006, 43: 1280–1286.
22. Ivanov A.B. Solubility of REM oxides in Chloride–fluoride and fluoride Melts. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2022, 2: 65–68.
23. Porter B. Determination of Oxide Solubility in Molten Fluorides. U.S. Department of the Interior, Bureau of Mines, Washington, DC, 1961.
24. Bratland D. On the possible electrowinning of Yt–Al alloys. The solubility of yttria and of alumina in molten mixtures of yttrium fluoride and lithium fluoride. *Light Metals*, 1976, 1: 183–201.
25. R.G. Reddy. Solubility and thermodynamic properties of Y₂O₃ in LiF–YF₃ melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1994, 25: 91–96.
26. Zhu X. Solubility of RE₂O₃ (RE = La and Nd) in light rare earth fluoride molten salts. *Journal of Rare Earths*, 2018, 36: 765–771.
27. Pshenichny R.N. Interaction of rare-earth oxides with binary molten mixtures of zirconium and alkali metal fluorides. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 57: 115–119.
28. Stefanidaki E. Oxide solubility and raman spectra of NdF₃–LiF–KF–MgF₂–Nd₂O₃ melts. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 2002, p. 2302–2307.
29. Ambrová M. On the solubility of lanthanum oxide in molten alkali fluorides. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2008, 91: 569–573.
30. Remazeilles C. In-situ electrochemical oxide monitoring in LiF–NdF₃–Nd₂O₃: application to Nd₂O₃ solubility determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021, 893: 115334.
31. Takeda O. Solubilities of RE₂O₃ in REF₃–LiF (RE = Nd, Dy) at 1473 K. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2022, 8: 1498–1508.
32. Du S. Solubility of rare earth oxides in alkali and alkali-earth metal fluoride melts. *Chinese Rare Earths*, 1987, 1987(2): 59–62.
33. Wu W. Nd₂O₃ solubility in fluoride melt. *Chinese Rare Earths*, 1991, 12(3): 34–37.
34. Dewing E.W. The chemistry of solutions of CeO₂ in cryolite melts. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 1995, 26: 81–86.
35. Yang Q. Electrochemical separation of lanthanum Oxide in molten FLiNaK Salt. *Nuclear Technology*, 2020, 206: 1769–1777.

К ЮБИЛЕЮ ЗАКИРЬЯНОВОЙ ИРИНЫ ДМИТРИЕВНЫ



1-го ноября 2024 года отмечает круглую дату главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН, доктор химических наук Ирина Дмитриевна Закирьянова.

Научная деятельность И.Д. Закирьяновой в институте началась сразу после окончания кафедры оптики и радиоспектроскопии физического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького в 1987-м году. Оптические свойства неорганических веществ при высоких температурах стали стержнем и главной задачей ее исследований. Она разработала не имеющую аналогов методику высокотемпературной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), позволившую *in situ* установить строение, тип химической связи, реальный ионный состав и динамические характеристики ионов расплавленных хлоридных, хлоридно-карбонатных и гидроксидно-хлоридных электролитов, изучить структурные изменения в кристаллических и расплавленных хлоридах щелочноземельных, редкоземельных металлов и их смесях с хлоридами щелочных металлов, выявить взаимосвязь между строением, динамикой структурных единиц расплавленных сред и их транспортными свойствами, существенно обогатить и развить представления о строении, природе химической связи и межчастичном взаимо-

действии в реальных высокотемпературных неорганических жидкостях. Полученная в этих исследованиях информации легла в основу ее кандидатской (1994 г.) и докторской (2012 г.) диссертаций.

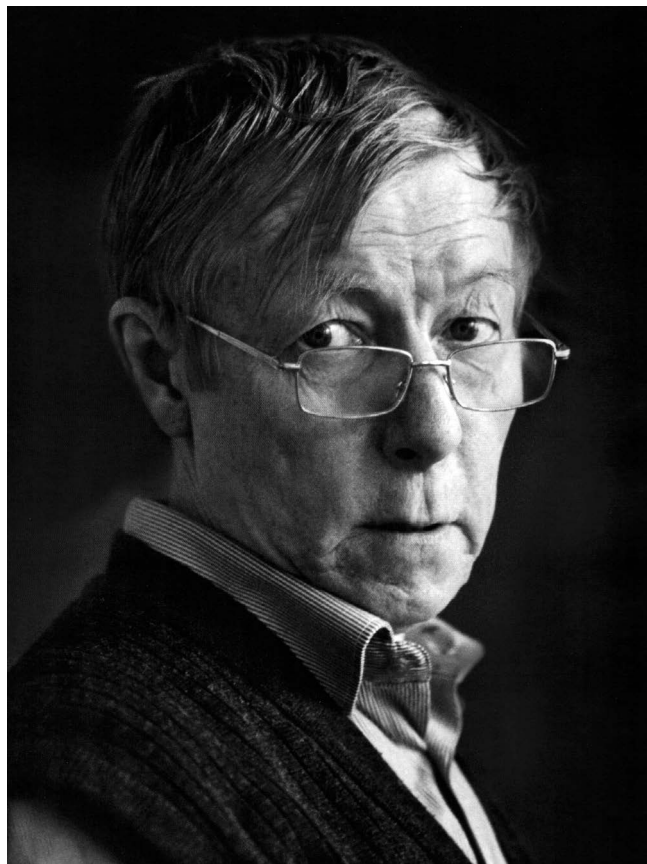
В настоящее время научные интересы И.Д. Закирьяновой сконцентрированы в целом на физической химии высокотемпературных гомогенных и гетерофазных оксидно-солевых систем.

Нельзя не отметить ее многолетнюю (более 30 лет) педагогическую деятельность в Уральском государственном аграрном университете и на Кафедре материаловедения в строительстве Уральского федерального университета, а также участие в Проекте развития УрФУ «Проведение исследований и разработка технологий переработки техногенных отходов в товарные продукты (ТЕХНОГЕН)».

И.Д. Закирьянова — автор и соавтор 1 монографии, около 180 печатных работ, включая более 70 статей в рецензируемых научных журналах, индексируемых в отечественных и зарубежных базах данных.

Редколлегия журнала «Расплавы» и коллеги сердечно поздравляют юбиляра и желают крепкого здоровья, вдохновения и новых научных достижений.

ПАМЯТИ КРАСИКОВА С.А.



25 октября 2024 года на 74-м году жизни скончался доктор технических наук, главный научный сотрудник Института металлургии УрО РАН, профессор кафедры химии Уральского государственного горного университета Сергей Анатольевич Красилов.

Сергей Анатольевич в 1974 г. окончил металлургический факультет Уральского политехнического института им. С.М. Кирова по специальности “Физико-химические исследования металлургических процессов” и в том же году начал свой трудовой путь в Институте металлургии УНЦ АН СССР в должности инженера. В 1978–1982 годах учился в заочной аспирантуре при Институте металлургии и в 1982 году защитил диссертацию на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности “Физическая химия”. В 2005 году защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук по этой же специальности. С 1983 по 1984 годы Сергей Анатольевич занимал пост председателя совета молодых ученых Института металлургии, а в 1985–1986 годах – председателя совета молодых ученых УНЦ АН СССР и УрО РАН. В 1986 году он стал научным сотрудником лаборатории пирометаллургии цветных металлов, где работал до 2008 года, занимая должности старшего и ведущего научного сотрудника. Его исследования

были сосредоточены на окислительно-восстановительных процессах в твердых и расплавленных системах, применимых к технологии тантал-ниобиевых материалов. В 2009 году Сергей Анатольевич перешел в лабораторию порошковых, композиционных и наноматериалов, где занимался проблемами металлотермического получения титан- и цирконийсодержащих алюминиевых сплавов. В 2013 году для развития этой тематики ему было предложено возглавить лабораторию электротермии восстановительных процессов, а затем он продолжил свою работу в лаборатории высокоэнтропийных сплавов и завершил карьеру в качестве главного научного сотрудника лаборатории редких тугоплавких металлов.

Область научных интересов Сергея Анатольевича всегда находилась в сфере физической химии конденсированного состояния вещества. Он возглавлял различные проекты, в том числе межрегиональный проект с Институтом химии и технологии редких элементов и минерального сырья Кольского научного центра РАН. Сотрудничал с Российскими и Казахскими научными учреждениями.

Сергей Анатольевич был удостоен многих наград, включая Почетную грамоту Президиума РАН и Совета профсоюза работников РАН (1999) за многолетнюю плодотворную работу и Почетную грамоту Министерства промышленности и науки Свердловской области (2013). В 2022 году он получил Почетный Диплом имени Грум-Гржимайло УрО РАН. Он опубликовал более 200 научных работ, получил два патента на изобретения и состоял в редакционной коллегии нескольких журналов.

Сергей Анатольевич уделял много времени подготовке научных кадров: он был профессором кафедры химии УГГУ и бессменным членом государственной экзаменационной комиссии УрФУ. Под его руководством были защищены три кандидатские диссертации, а также подготовлены к выпуску три аспиранта.

Помимо своей научной деятельности, Сергей Анатольевич Красиков был известен как терпеливый и понимающий наставник, всегда готовый поддержать своих коллег, молодых ученых и студентов. Его человечность, интеллигентность, порядочность и профессионализм оставили неизгладимый след в сердцах всех, кто его знал.