

РАСПЛАВЫ

2

Март - Апрель



2023

СОДЕРЖАНИЕ

Распределение радиоактивных элементов при шлаковом переплаве конструкционных материалов оболочек ТВЭЛов ВВЭР	
<i>О. Н. Будин, И. В. Кузнецов, М. Ю. Каленова, С. А. Красиков, А. С. Щепин</i>	113
Молекулярно-динамическое моделирование расплава NiF_2 : структура и физико-химические свойства	
<i>М. А. Кобелев, Д. О. Закирьянов, В. А. Тукачев</i>	122
Фазообразование при алюминотермическом восстановлении Ti, Nb, Gd (Y) из оксидов	
<i>Т. В. Осинкина, Е. М. Жилина, С. А. Красиков, А. С. Русских, Л. Б. Ведмидь, Е. А. Вязникова</i>	133
Анодные процессы урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в расплавах $3LiCl-2KCl-UCl_3$	
<i>Д. И. Никитин, И. Б. Половов, О. И. Ребрин, А. В. Щетинский, А. С. Дедюхин</i>	144
Кинетика окисления расплавов системы Ca–Ge кислородом воздуха	
<i>И. Н. Ганиев, Н. С. Олимов, Б. Б. Джабборов, М. Ч. Ширинов</i>	156
Расчет температур плавления галогенидов щелочных металлов с помощью термодинамической теории возмущений	
<i>А. Г. Давыдов, Н. К. Ткачев</i>	167
Тройная оксидная система $CsVO_3-Cs_2MoO_4-Cs_2O$	
<i>А. М. Гасаналиев, М. А. Исраилов, Б. Ю. Гаматаева</i>	182
О составе насыщенных паров и летучести тетрахлоридов урана и некоторых других металлов ($ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$) из их расплавленных смесей с хлоридами щелочных металлов	
<i>А. Б. Салюлев, В. Я. Кудяков</i>	190
Скорость коррозии стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов	
<i>О. А. Голосов, С. С. Хвостов, С. В. Старицын, А. В. Барыбин, В. И. Пастухов, Н. В. Глушкова, Ю. П. Зайков, Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева</i>	203
К 100-летию Леонида Евгеньевича Ивановского 20.06.1923–21.11.2000	219

CONTENTS

Distribution of radioactive elements during slag remelting of structural materials of VVER fuel element shells <i>O. N. Budin, I. V. Kuznetsov, M. Y. Kalenova, S. A. Krasikov, A. S. Shchepin</i>	113
Molecular dynamics simulation of molten NiF ₂ : structure and transport properties <i>M. A. Kobelev, D. O. Zakiryanov, V. A. Tukachev</i>	122
Phase formation during aluminothermal reduction of Ti, Nb, Gd (Y) from oxides <i>T. V. Osinkina, E. M. Zhilina, S. A. Krasikov, A. S. Russkih, L. B. Vedmid', E. A. Vyaznikova</i>	133
Anodic processes of uranium alloys containing palladium and neodymium in 3LiCl–2KCl–UCl ₃ melts <i>D. I. Nikitin, I. B. Polovov, O. I. Rebrin, A. V. Shchetinsky, A. S. Dedyukhin</i>	144
Kinetics of oxidation of Ca–Ge system melts by air oxygen <i>I. N. Ganiev, N. S. Olimov, B. B. Jabborov, M. Ch. Shirinov</i>	156
Calculation of the melting points of alkali halides using the thermodynamic perturbation theory <i>A. G. Davydov, N. K. Tkachev</i>	167
CsVO ₃ –Cs ₂ MoO ₄ –Cs ₂ O ternary oxide system <i>A. M. Gasanaliyev, M. A. Israilov, B. Yu. Gamataeva</i>	182
On the composition of saturated vapors and volatility of tetrachlorides of uranium and some other metals (ThCl ₄ , HfCl ₄ , ZrCl ₄ , TiCl ₄) from their molten mixtures with alkali metal chlorides <i>A. B. Salyulev, V. Ya. Kudyakov</i>	190
EP-823 steel corrosion rate in molten chlorides of alkali metals <i>O. A. Golosov, S. S. Khvostov, S. V. Staritsyn, A. V. Barybin, V. I. Pastukhov, N. V. Glushkova, Y. P. Zaikov, E. V. Nikitina, N. A. Kazakovtseva</i>	203
To the 100th anniversary of Leonid Evgenievich Ivanovsky	219

УДК 544.3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РАДИОАКТИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ ШЛАКОВОМ ПЕРЕПЛАВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОБОЛОЧЕК ТВЭЛОВ ВВЭР

© 2023 г. О. Н. Будин^{a, *}, И. В. Кузнецов^a, М. Ю. Каленова^a,
С. А. Красилов^{b, c}, А. С. Щепин^a

^aВедущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия

^bИнститут металлургии Уральское отделение РАН, Екатеринбург, Россия

^cУральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: o.n.budin@gmail.com

Поступила в редакцию 06.07.2022 г.

После доработки 07.11.2022 г.

Принята к публикации 20.11.2022 г.

На радиохимическом заводе ФГУП “ПО “Маяк” в процессе переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) образуются около 170 т/год металлических радиоактивных отходов (МРАО), преимущественно представленных фрагментами конструктивных материалов (КМ) оболочек ТВЭЛов, содержащих остаточные количества радионуклидов после растворения топлива, и отработавших тепловыделяющих сборок (ОТВС), отправляемых на складирование. Достичь компактизации и дезактивации МРАО возможно способом, основанном на шлаковом переплаве в индукционной печи с холодным тиглем. Для установления распределения актинидов и продуктов деления (ПД) проведено термодинамическое моделирование процесса шлакового переплава КМ оболочек ТВЭЛов и ОТВС реакторной установки ВВЭР-1000 и экспериментальная верификация полученных данных. Показано наиболее вероятное распределение актинидов и ПД по продуктам плавки. Большая часть кюрия и америция концентрируются в металле – 99 и 94 мас. % соответственно. Максимальное извлечение урана в шлаковую фазу в виде диоксида UO_2 составляет до 40 мас. %. Распределение плутония в интервале температур 1500–2000°C по шлаковой (в виде оксидов PuO и $PuO_{1,61}$) и металлической фазам происходит практически в равном соотношении. Установлено, что в составе газоаerosольного потока, представленного ПД, преобладает до 99.78 мас. % цезия, содержание европия и америция составляет 0.05 и 0.17 мас. % соответственно.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, шлаковый переплав, оболочки ТВЭЛов, флюс, плутоний, уран

DOI: 10.31857/S0235010623020020, EDN: MFIEUV

ВВЕДЕНИЕ

Переработка отработавшего ядерного топлива на радиохимических производствах РФ приводит к накоплению МРАО, отнесенных ко 2-му классу, обусловленному наведенной активностью и содержанием следовых количеств топливных материалов (остаточного растворителя/промывочного раствора, загрязняющего поверхность, и ПД, диффундирующих в толщу металла) [1–5]. На площадке ФГУП “ПО “Маяк” существующая практика обращения с ними подразумевает пересыпание противопожарным наполнителем в массовом соотношении 3 : 1 и складирование навалом [5]. Хранение материалов с нефиксированным загрязнением создает угрозу выхода радионук-

Таблица 1. Содержание актинидов и ПД в оболочках ТВЭЛов

Элемент	Форма нахождения	Содержание, мкг/г оболочек	Содержание, % от массы оболочек
U	U ₃ O ₈	180	0.02
Pu	PuO ₂	7	$7.78 \cdot 10^{-4}$
Am	AmO ₂	0.3	$3.33 \cdot 10^{-5}$
Cm	Cm ₂ O ₃	0.044	$4.89 \cdot 10^{-6}$
Cs	Cs ₂ O	6.2	$6.89 \cdot 10^{-4}$
Eu	Eu ₂ O ₃	0.014	$1.56 \cdot 10^{-6}$

Таблица 2. Составы имитаторов МРАО

Состав	Массовое соотношение	Описание МРАО
№ 1	93.3% Э110– 6.7% нержавеющая сталь	КМ ТВЭЛов (состав, имитирующий смесь фрагментов оболочек ТВЭЛов с фиксирующими пружинами)
№ 2	82.2% Э110– 17.8% нержавеющая сталь	КМ ОТВС (состав, имитирующий смесь фрагментов центральной части, головки и хвостовика ОТВС ВВЭР-1000)

лидов в окружающую среду, а избыточный объем некондиционированного продукта ведет к неэффективному использованию существующих хранилищ.

Кандидатным способом переработки МРАО является шлаковый переплав в индукционной печи с холодным тиглем (ИПХТ), обеспечивающий максимальную степень компактизации, минимизацию вторичных радиоактивных отходов (РАО) в виде отработанных тигельных материалов, изложниц и прочих, возможность возвращения и повторного использования актинидов и ПД, извлекаемых в шлак [6–9]. При этом оставшаяся часть делящихся материалов, содержащихся в хрупких поверхностных оксидных пленках толщиной до 100 мкм, восстанавливается, равномерно распределяется и фиксируется в устойчивой металлической матрице [10].

В настоящей работе проведено исследование распределения актинидов и ПД по продуктам плавки с использованием термодинамического (ТД) моделирования в зависимости от состава металлической фракции и температуры процесса с последующей экспериментальной верификацией части расчетных данных.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Объектом исследований являлись оболочки ТВЭЛов ОТВС ВВЭР-1000 блока № 1 Балаковской АЭС с выгоранием 47.28 ГВт · сут/тU. Удельные содержания актинидов и ПД, полученных в 2021 г. специалистами АО “Радиевый институт им. В.Г. Хлопина” в рамках реализации проекта Единого отраслевого тематического плана Госкорпорации “Росатом”, и принятых в качестве исходных данных для ТД моделирования, представлены в табл. 1.

По данным [11] и результатам анализа номенклатуры, образующихся МРАО при разборке ОТВС ВВЭР-1000, определены соотношения КМ, представленных нержавеющей сталью и циркониевым сплавом Э110 (табл. 2). Использование смеси фрагментов различного состава позволяет снизить температуру образующегося расплава.

Основной маркой нержавеющей стали, используемой при производстве тепловыделяющей сборки ВВЭР, является 08X18H10T либо 12X18H10T [11]. В качестве ме-

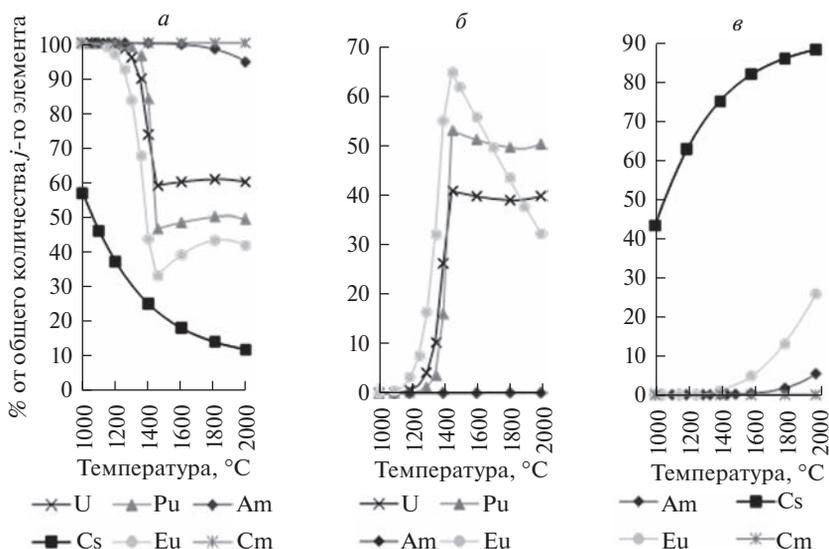


Рис. 1. Распределение актинидов и ПД при взаимодействии сплава состава № 1 и оксидного флюса, мас. %: $19.5\text{CaO}-2.5\text{MgO}-78\text{Al}_2\text{O}_3$. (а) Металлическая фаза; (б) шлаковая фаза; (в) газовая фаза.

таллической фазы при ТД расчетах принята марка нержавеющей стали 12Х18Н10Т, что обусловлено наличием соответствующих характеристик в базах данных.

В качестве флюса рассмотрена оксидная композиция состава, мас. %: $19.5\text{CaO}-2.5\text{MgO}-78\text{Al}_2\text{O}_3$, не содержащая соединений кремния и бора, преимуществом которой является возможность гидрометаллургического извлечения актинидов, возвращаемых в ядерный топливный цикл [12].

Исследование распределения элементов по продуктам плавки при ТД моделирования взаимодействия КМ оболочек ТВЭЛов и ОТВС с флюсом выполнялось с использованием программы HSC-6.1 [13]. Работа программы основана на принципе минимизации свободной энергии Гиббса [12, 15] исследуемой замкнутой системы и позволяет рассчитать равновесный состав продуктов взаимодействия в многокомпонентных системах. Для проведения расчетов в программе используется простейшая модель идеальных растворов, где выполняется закон Рауля и коэффициент активности равен 1. В расчетах приняты следующие условия: масса сплава – 100 кг, исследуемый интервал температур 1000–2000°C, массовое соотношение металла к флюсу – 10 : 1. Интервал температур является наиболее интересным в части исследования вероятного протекания твердофазных и жидкофазных процессов. Верхняя граница обусловлена необходимостью расплавления флюса и его перегрева на 200–300°C выше температуры плавления. Учитывая сродство циркония к кислороду, принято, что процесс осуществляется в атмосфере 100% аргона при атмосферном давлении.

Результаты ТД моделирования распределения актинидов и ПД при взаимодействии металлической садки с флюсом представлены на рис. 1 и 2.

Установлено, что уран частично должен извлекаться в шлак (38–40 мас. %) вне зависимости от состава металлической фазы в виде UO_2 , а также образовывать соединения с фосфором (компонент стали 12Х18Н10Т) – UP , UP_2 , U_3P_4 , разлагающиеся при температурах свыше 1500°C.

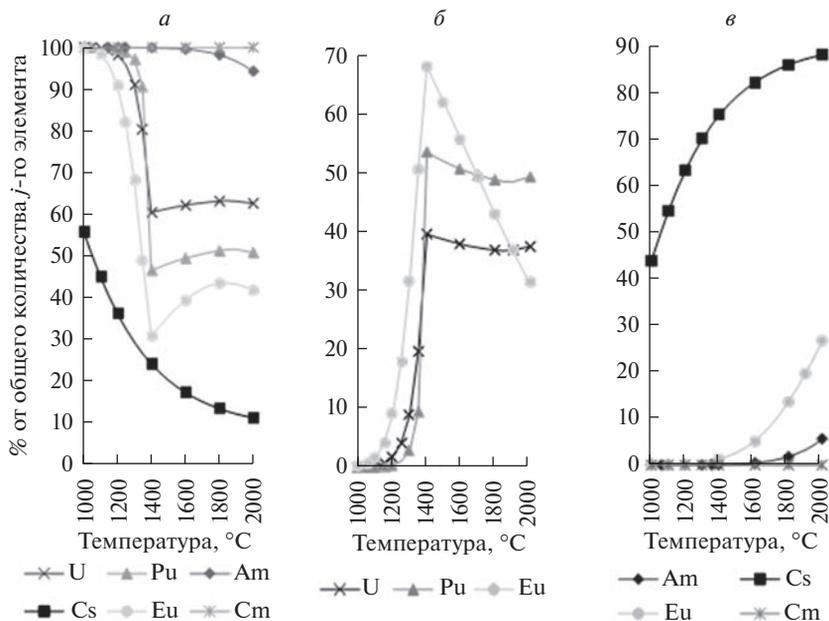


Рис. 2. Распределение актиноидов и ПД при взаимодействии сплава состава № 2 и оксидного флюса, мас. %: 19.5CaO–2.5MgO–78Al₂O₃. (а) Металлическая фаза; (б) шлаковая фаза; (в) газовая фаза.

Плутоний распределяется по шлаковой и металлической фазам практически в равном соотношении в интервале температур 1500–2000°C. При плавлении КМ ТВЭЛов и ОТВС извлечение плутония может происходить в виде оксидов PuO и PuO_{1.61}.

Америций претерпевает “металлизацию” и частично может возгоняться в элементарном виде (до 6 мас. % при 2000°C) вне зависимости от состава металлической фазы, и менее 0.05 мас. % переходить в шлак как AmO₂ и Am₂O₃. Аналогичное поведение наблюдается и для цезия, однако этому элементу свойственны большие упругости паров в тех же условиях. При 2000°C цезий до 89 мас. % переходит в газовую фазу, до 12 мас. % – в металлическую.

Поведение европия и юрия практически идентично для обоих сплавов. До 40 мас. % европия распределяется в металлической фазе, около 32 мас. % ассимилируется шлаком как монооксид EuO, до 25.7 мас. % переходит в газовую фазу в элементарном виде. Юрий полностью “металлизируется” и в шлак не извлекается, частично переходя в газообразное состояние (не более 0.02 мас. %).

При анализе состава газовой фазы установлено, что основным компонентом является цезий (около 99.78 мас. %), что закономерно вследствие относительно высокой упругости паров этого элемента [14].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальная верификация проводилась при изучении взаимодействия имитаторов МРАО с флюсующей композицией в вакуумной печи “Вега-31” (ООО “ЭВТ”, Россия). Фрагменты сплавов заданного состава, полученных в инертной атмосфере на лабораторной электродуговой печи 5SA (Centorr Vacuum Industries, США), флюс и U₃O₈ загружались в тигли объемом 10 см³ из оксида циркония, модифицированного

Таблица 3. Распределение урана в образцах, полученных в ходе эксперимента

Металлическая садка	Распределение урана, мас. %		
	в шлаке	в металле	потери
82.8% Э110–17.2% 12X18N10T	37.33	62.66	0.01
93.3% Э110–6.7% 12X18N10T	36.11	64.87	0.02

Y_2O_3 . Радионуклидная составляющая эксперимента представлена только U_3O_8 , что обусловлено крайне низким (менее $10^{-4}\%$ от массы металла) содержанием остальных актинидов и ПД, находящегося ниже предела обнаружения аналитических приборов. Количество материалов в каждом из экспериментов составляло: сплава 5–6 г; флюса – 10% от массы металла; U_3O_8 – 0.02% от массы металла. Процесс осуществлялся в атмосфере аргона высокой чистоты при температуре $1900^\circ C$ и изотермической выдержке 60 мин. Скорость нагрева печи $15^\circ C/мин$. Заданная продолжительность обусловлена установлением равновесных содержаний радионуклидов в шлаке и металле [15–18]. Снижение температуры с $1900^\circ C$ до комнатной осуществлялось в свободном режиме с отключенными нагревателями.

Элементный состав флюсов и шлаков исследовался на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL PERFORM'X Sequential X-Ray (Thermo Fisher Scientific Inc., США). Содержание урана в металле определялось методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре 700-ES (Agilent, Австралия).

На основе результатов элементного анализа проб рассчитывалось распределение урана по продуктам плавки (табл. 3), приведенное к 100 мас. %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно результатам ТД моделирования вне зависимости от состава металлической фракции и температуры, поведение актинидов и ПД в процессе переплава практически идентичное. Из полученных данных следует, что большая часть актинидов (более 50 мас. %) в процессе переплава МРАО с оксидным флюсом концентрируется в металле. Переход актинидов и ПД в продукты переплава возможен в результате их взаимодействия с компонентами сплава Э110 (цирконий) и стали 12X18N10T (кремний, фосфор, углерод). В прямом направлении для интервала температур $1000\text{--}2000^\circ C$ [13] возможно протекание реакций (табл. 4), характеризующихся отрицательными значениями энергии Гиббса.

Как видно из табл. 4, “металлизация” америция возможна через восстановление AmO_2 углеродом (11), (12), с учетом промежуточных стадий (13), (14). Аналогично может протекать восстановление кюрия (15), (16) и европия (17)–(20). Однако, более вероятно металлотермическое восстановление перечисленных металлов при взаимодействии их оксидов с цирконием (21)–(26), содержание которого в металлических отходах оболочек ТВЭЛов около 90 мас. % (табл. 2 и 3). Поэтому логично допустить вероятность протекания таких металлотермических реакций в процессе переплава, как для изначально присутствующих изотопов-загрязнителей (актинидов и некоторых продуктов деления), так и вносимых извне, образующихся при переработке ОЯТ РУ других компонентов (благородные металлы, Tc, Se, Te и др.).

Таким образом, на основе результатов ТД расчетов проведена предварительная оценка гипотетического распределения ПД и ДМ между фазами. Так как конкретные величины энергии Гиббса указывают лишь на возможность протекания реакций и никак не отражают скорости их протекания. Для подтверждения частично установлен-

Таблица 4. Реакции, характеризующиеся отрицательным значением энергии Гиббса

№	Реакция	Температурный интервал возможного протекания реакций, °С	Значение изменения энергии Гиббса при $T = 1900^{\circ}\text{C}$ (2000°C), кДж/моль
1	$\text{U}_3\text{O}_8 + 4\text{Zr} = 3\text{U} + 4\text{ZrO}_2$	1000–2000	–641.9
2	$\text{PuO}_2 + \text{Zr} = \text{Pu} + \text{ZrO}_2$	1000–2000	–43.6
3	$\text{U}_3\text{O}_8 + 8\text{C} = 3\text{U} + 8\text{CO}(\text{r})$	1800–2000	–253.0
4	$\text{U}_3\text{O}_8 + 5\text{C} = 3\text{UO} + 5\text{CO}(\text{r})$	1500–2000	–357.9
5	$\text{U}_3\text{O}_8 + 2\text{C} = 3\text{UO}_2 + 2\text{CO}(\text{r})$	1000–2000	–503.7
6	$2\text{Cs}_2\text{O} = 4\text{Cs}(\text{r}) + \text{O}_2(\text{r})$	1700–2000	–112.1
7	$5\text{Cs}_2\text{O} + 2\text{P} = 10\text{Cs}(\text{r}) + \text{P}_2\text{O}_5$	1000–2000	–838.6
8	$2\text{Cs}_2\text{O} + \text{P} = 4\text{Cs}(\text{r}) + \text{PO}_2$	1800–2000	–61.1
9	$\text{Cs}_2\text{O} + \text{C} = 2\text{Cs}(\text{r}) + \text{CO}(\text{r})$	1000–2000	–356.2
10	$\text{PuO}_2 + \text{C} = \text{PuO} + \text{CO}(\text{r})$	1800–2000	–18.3
11	$\text{AmO}_2 + 2\text{C} = \text{Am}(\text{r}) + 2\text{CO}(\text{r})$	1900–2000	–7.7
12	$\text{AmO}_2 + 2\text{C} = \text{Am} + 2\text{CO}(\text{r})$	1900–2000	–25.3
13	$2\text{AmO}_2 + \text{C} = \text{Am}_2\text{O}_3 + \text{CO}(\text{r})$	1000–2000	–246.7
14	$4\text{AmO}_2 + \text{C} = 2\text{Am}_2\text{O}_3 + \text{CO}_2(\text{r})$	1000–2000	–288.9
15	$\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Cm} + 3\text{CO}(\text{r})$	1800–2000	–135.2
16	$\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{Si} = 2\text{Cm} + 3\text{SiO}(\text{r})$	1900–2000	–23.5
17	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{C} = 2\text{EuO} + \text{CO}(\text{r})$	1700–2000	–45.5
18	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Eu}(\text{r}) + 3\text{CO}(\text{r})$	2000	(–20.7)
19	$\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 2\text{EuO} + \text{SiO}(\text{r})$	1900–2000	–8.3
20	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + \text{Si} = 4\text{EuO} + \text{SiO}_2$	1500–2000	–8.2
21	$\text{AmO}_2 + \text{Zr} = \text{Am} + \text{ZrO}_2$	100–2000	–122.5
22	$\text{AmO}_2 + \text{Zr} = \text{Am}(\text{r}) + \text{ZrO}_2$	800–2000	–104.9
23	$2\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Cm} + 3\text{ZrO}_2$	600–2000	–562.1
24	$2\text{Cm}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Cm}(\text{r}) + 3\text{ZrO}_2$	1900–2000	–45.7
25	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Eu} + 3\text{ZrO}_2$	100–2000	–105.2
26	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 3\text{Zr} = 4\text{Eu}(\text{r}) + 3\text{ZrO}_2$	1400–2000	–196.8

ного взаимодействия ПД и ДМ со шлаком и сталью проведена их экспериментальная проверка. Выявление кинетических параметров вышеуказанных реакций затруднено в связи с крайне низким содержанием большинства радионуклидов в составе металлических оболочек ТВЭЛов.

Однако, сопоставляя экспериментальные значения распределения урана и результаты моделирования, можно заключить, что верификация ТД модели свидетельствует о согласии расчетных и экспериментальных данных и позволяет предположить, что распределение актинидов и ПД по металлической, шлаковой и газовой фазам описывается достаточно достоверно.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги нашего исследования, можно сделать вывод, что применение оксидного флюса в процессе переплава позволяет дезактивировать МРАО. Перспективным

направлением исследований, с точки зрения возможности наиболее полного извлечения актинидов и ПД за один технологический цикл, является выбор составов флюсов, не требующих значительных разработок в области их переработки. В дополнение интересным предметом исследования является емкость шлака по актинидам и ПД. Результаты подобного изыскания будут способствовать выбору подхода к использованию шлака: непосредственная переработка после переплава, либо многократное его использование после корректировки состава в качестве флюса до насыщения и потери рафинирующей способности с последующим извлечением актинидов и ценных ПД. Следует отметить, что несмотря на выбор концепции переработки, преимуществом процесса шлакового переплава является максимально возможное снижение объема МРАО, радиационной и экологической опасностей даже в случае учета объема вторичных твердых радиоактивных отходов и форм отверждения шлака.

Работа выполнена в рамках проекта ЕОТП – ТЦПМ-263 Госкорпорации “Росатом” (НИОКР “Разработка технологии обращения с циркониевыми оболочками ТВЭЛов, образующимися при переработке ОЯТ ВВЭР”). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику Е.М. Жилиной и младшим научным сотрудникам Т.В. Осинкиной и А.С. Русских лаборатории редких тугоплавких металлов Института металлургии УрО РАН за их вклад в выполнение исследований в данной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Piro M.H.A. (ed.). *Advances in Nuclear Fuel Chemistry*. Woodhead Publishing, 2020.
2. Кашеев В.А., Шадрин А.Ю., Рыкованов Г.Н., Дырда Н.Д., Макеева И.Р., Хмельницкий Д.В., Алексеев П.Н. Объем радиоактивных отходов от переработки облученного ядерного топлива ВВЭР-1000 и варианты фракционирования // *Атомная энергия*. 2019. **127**. № 2. С. 82–87.
3. Kang K.H., Lee C.H., Jeon M.K., Han S.Y., Park G.I., Hwang S.-M. Characterization of cladding hull wastes from used nuclear fuels // *Archives of Metallurgy and Materials*. 2015. **60**. № 2B. P. 1199–1203.
4. Park G.I., Jeon M.K., Choi J.-H., Lee K.-R., Han S.Y., Kim I.T., Cho Y.-Z., Park H.-S. Recent progress in waste treatment technology for pyroprocessing at KAERI // *Journal of Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology (JNFCWT)*. 2019. **17**. № 3. P. 279–298.
5. Козлов П.В., Ремизов М.Б., Смелова Т.В., Сунцов Д.Ю., Шестоперов И.Н. Изучение процесса индукционно-шлаковой переплавки металлических ВАО от переработки ОЯТ в “холодном тигле” // Тезисы докладов. Тринадцатый Международный Уральский Семинар. “Радиационная физика металлов и сплавов”. Кыштым, 2019. С. 53.
6. Кашеев В.А., Смелова Т.В., Мусатов Н.Д., Шестопёров И.Н., Сунцов Д.Ю., Тучкова А.И., Арсеенков Л.В. Оценка возможности извлечения делящихся материалов из конструкционных материалов ТВЭЛов при переработке СНУП ОЯТ // *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*. 2016. № 4. С. 35–47.
7. Готовчиков В.Т., Борзунов А.И., Середенко В.А. и др. Способ пирометаллургической переработки отходов, отработавших материалов и изделий. Дата публикации 2001.08.27. Патент РФ RU2172787.
8. Каленова М.Ю., Кузнецов И.В., Щепин А.С. и др. Кондиционирование конструкционных материалов облученных ТВС методом индукционно-шлакового переплава в холодном тигле // *Атомная энергия*. 2018. **124**. № 5. С. 273–278.
9. Каленова М.Ю., Кузнецов И.В., Щепин А.С. Технология очистки конструкционных материалов ТВЭЛов методом индукционно-шлакового переплава в холодном тигле. текущее состояние и перспективы разработки // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*. 2017. **89**. № 2. С. 71–80.
10. Бычков С.И., Жирников Д.В., Алексеенко В.Н., Мацеля В.И. Регенерация металлических радиоактивных отходов радиохимических производств для целей повторного использования металлов и сплавов // *Радиоактивные отходы*. 2021. № 2. С. 33–38.
11. Шмелев Драгунов Ю.Г., Денисов В.П., Васильченко И.Н. Активные зоны ВВЭР для атомных станций М.: ИКЦ “Академкнига”, 2004.
12. Каленова М.Ю., Дмитриева А.В., Кузнецов И.В. и др., Очистка конструкционных материалов отработавших тепловыделяющих сборок от актинидных загрязнителей методом индукционно-шлаковой переплавки в холодном тигле // *Тонкие химические технологии*. 2016. **11**. № 6. С. 83–90.

13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
14. Казенас Е.К., Цветков Ю.В., Термодинамика испарения оксидов. РАН, Ин-т металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова. М.: URSS, 2008. С. 474.
15. Лосяцкий А.Ф., Ганза Н.А., Рождественский В.В. и др. Способ переработки металлических отходов, содержащих радионуклиды. Дата публикации 2000.11.20. Патент РФ RU 2 159 473.
16. Константинов Е.А., Кижнеров Л.В., Кораблев Н.А. и др. Способ обработки металлических отходов, загрязненных радионуклидами. Дата публикации 2001.06.10. Патент РФ RU 2 168 780.
17. Голубев А.А., Гудим Ю.А. Способ переработки металлических радиоактивных отходов и агрегат для его осуществления. Дата публикации 2009.01.09. Патент РФ RU 2 345 141.
18. Петров Г.А., Суворов И.С., Соболев И.А. и др. Способ дезактивации радиоактивных металлических отходов. Дата публикации 2004.06.27. Патент РФ RU 2 231 843.

DISTRIBUTION OF RADIOACTIVE ELEMENTS DURING SLAG REMELTING OF STRUCTURAL MATERIALS OF VVER FUEL ELEMENT SHELLS

O. N. Budin¹, I. V. Kuznetsov¹, M. Y. Kalenova¹, S. A. Krasikov^{2, 3}, A. S. Shchepin¹

¹Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia

²Institute of Metallurgy Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

³Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia

At the radiochemical plant of FSUE "PO "Mayak" in the process of processing spent nuclear fuel (SNF), about 170 tons/year of metal radioactive waste (MRW) are formed, mainly represented by fuel element shells structural materials (SM) containing residual amounts of radionuclides after fuel dissolution, and spent fuel assemblies (SFAS) sent to storage. It is possible to achieve compaction and decontamination of MRW by a method based on slag remelting in an induction furnace with a cold crucible. In order to establish the distribution of actinides and fission products (FP), thermodynamic slag remelting process modeling of the VVER-1000 reactor plant SM fuel rods shells and SFAS, experimental data obtained verification were carried out. The most probable distribution of actinides and FP by melting products is shown. Most of the curium and americium are concentrated in the metal – 99 and 94 wt %, respectively. The maximum extraction of uranium into the slag phase in the form of UO₂ dioxide is up to 40 wt %. The distribution of plutonium in the temperature range of 1500–2000°C over the slag (in the form of PuO and PuO_{1.61} oxides) and metal phases occurs in almost equal proportions. It has been established that up to 99.78 wt % cesium, the content of europium and americium is 0.05 and 0.17 wt %, respectively.

Keywords: thermodynamic modeling, slag remelting, fuel cladding, flux, plutonium, uranium

REFERENCES

1. Piro M.H.A. (ed.). Advances in Nuclear Fuel Chemistry. Woodhead Publishing, 2020.
2. Kashcheyev V.A., Shadrin A.YU., Rykovanov G.N., Dyrda N.D., Makeyeva I.R., Khmel'nikskiy D.V., Alekseyev P.N. Ob"yem radioaktivnykh otkhodov ot pererabotki obluchennogo yadernogo topliva VVER-1000 i varianty fraksionirovaniya [The volume of radioactive waste from the processing of irradiated nuclear fuel VVER-1000 and fractionation options] // Atomnaya energiya. 2019. **127**. № 2. P. 82–87. [In Russian].
3. Kang K.H., Lee C.H., Jeon M.K., Han S.Y., Park G.I., Hwang S.-M. Characterization of cladding hull wastes from used nuclear fuels // Archives of Metallurgy and Materials. 2015. **60**. № 2B. P. 1199–1203.
4. Park G.I. Jeon M.K., Choi J.-H., Lee K.-R., Han S.Y., Kim I.T., Cho Y.-Z., Park H.-S. Recent progress in waste treatment technology for pyroprocessing at KAERI // J.f Nuclear Fuel Cycle and Waste Technology (JNFCWT). 2019. **17**. № 3. P. 279–298.
5. Kozlov P.V., Remizov M.B., Smelova T.V., Suntsov D.Yu., Shestoporov I.N. Izucheniye protsessa induktsionno-shlakovoy pereplavki metallicheskikh VAO ot pererabotki OYAT v "kholodnom tигle" [study of the process of induction-slag remelting of metal HLW from spent nuclear fuel processing in a "cold crucible"] // Tezisy dokladov. Trinadtsatyy Mezhdunarodnyy Ural'skiy Seminar. "Radiatsionnaya fizika metallov i splavov". Kyshtym, 2019. S. 53. [In Russian].
6. Kashcheyev V. A. Smelova T.V., Musatov N.D., Shestoporov I.N., Suntsov D.YU., Tuchkova A.I., Arsenykov L.V. Otsenka vozmozhnosti izvlecheniya delyashchikhnya materialov iz konstruktsion-

- nykh materialov TVELov pri pererabotke SNUP OYAT [Evaluation of the possibility of extracting fissile materials from the structural materials of fuel rods during the processing of SNUP SNF] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Ser. Materialovedeniye i novyye materialy. 2016. № 4. P. 35–47. [In Russian].
7. Gotovchikov V.T., Borzunov A.I., Seredenko V.A. i dr. Sposob pirometallurgicheskoy pererabotki otkhodov, otrabotavshikh materialov i izdeliy [Method of pyrometallurgical processing of waste, spent materials and products]. Publication date 2001.08.27. Patent RF RU2172787. [In Russian].
 8. Kalenova M.Yu., Kuznetsov I.V., Shchepin A.S. i dr. Konditsionirovaniye konstruksionnykh materialov obluhenykh TVS metodom induksionno-shlakovogo pereplava v kholodnom tigle [Conditioning of structural materials of irradiated fuel assemblies by induction-slag remelting in a cold crucible] // Atomnaya energiya. 2018. **124**. № 5. P. 273–278. [In Russian].
 9. Kalenova M.Yu., Kuznetsov I.V., Shchepin A.S. Tekhnologiya ochistki konstruksionnykh materialov TVELov metodom induksionno-shlakovogo pereplava v kholodnom tigle. tekushcheye sostoyaniye i perspektiva razrabotki [Technology of purification of structural materials of fuel rods by induction-slag remelting in a cold crucible. current state and development prospects] // Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya: Materialovedeniye i novyye materialy. 2017. **89**. № 2. P. 71–80. [In Russian].
 10. Bychkov S.I., Zhirnikov D.V., Alekseyenko V.N., Matselya V.I. Regeneratsiya metallicheskhkh radioaktivnykh otkhodov radiokhimicheskikh proizvodstv dlya tseley povtornogo ispol'zovaniya metallov i splavov [Regeneration of metallic radioactive wastes of radiochemical industries for the purposes of reuse of metals and alloys] // Radioaktivnyye otkhody. 2021. № 2. P. 33–38. [In Russian].
 11. Shmelev Dragunov Yu.G., Denisov V.P., Vasil'chenko I.N. Aktivnyye zony VVER dlya atomnykh stantsiy [VVER cores for nuclear power plants]. M.: IKTS "Akademkniga", 2004. [In Russian].
 12. Kalenova M.Yu., Dmitriyeva A.V., Kuznetsov I.V. i dr. Ochistka konstruksionnykh materialov otrabotavshikh teplovydelyayushchikh sborok ot aktinidnykh zagryazniteley metodom induksionno-shlakovoy pereplavki v kholodnom tigle [Purification of structural materials from spent fuel assemblies from actinide pollutants by induction-slag remelting in a cold crucible] // Tonkiye khimicheskkiye tekhnologii. 2016. **11**. № 6. P. 83–90. [In Russian].
 13. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
 14. Kazenas Ye.K., Tsvetkov Yu.V. Termodinamika ispareniya oksidov [Thermodynamics of Oxide Evaporation]. RAN, In-t metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baykova. M.: URSS, 2008. P. 474. [In Russian].
 15. Lositskiy A.F., Ganza N.A., Rozhdestvenskiy V.V. i dr. Sposob pererabotki metallicheskhkh otkhodov, sodержashchikh radionuklidy [Method for processing metal waste containing radionuclides]. Publication date 2000.11.20. Patent RF RU 2 159473. [In Russian].
 16. Konstantinov Ye.A., Kizhnerov L.V., Korablev N.A. i dr. Sposob obrabotki metallicheskhkh otkhodov, zagryaznennykh radionuklidami [Method for processing metal waste contaminated with radionuclides]. Publication date 2001.06.10. Patent RF RU 2 168780. [In Russian].
 17. Golubev A.A., Gudim YU.A. Sposob pererabotki metallicheskhkh radioaktivnykh otkhodov i agregat dlya yego osushchestvleniya [method for processing metal radioactive waste and a unit for its implementation]. Publication date 2009.01.09. Patent RF RU 2345141. [In Russian].
 18. Petrov G.A., Suvorov I.S., Sobolev I.A. i dr. Sposob dezaktivatsii radioaktivnykh metallicheskhkh otkhodov [Method for decontamination of radioactive metal waste]. Publication date 2004.06.27. Patent RF RU 2231843. [In Russian].

УДК 544.272

**МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПЛАВА NiF₂:
СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**© 2023 г. М. А. Кобелев^а, *, Д. О. Закирьянов^а, В. А. Тукачев^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: m.kobelev@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 03.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 14.01.2023 г.

Проведено моделирование расплава фторида никеля с помощью классической молекулярной динамики в интервале температур 1750–1900 К. Полученные в рамках квантово-химического приближения параметры парного потенциала верифицированы по плотности кристаллического NiF₂ с относительной погрешностью менее 1%. Рассчитанные радиальные функции распределения и координационные числа для пары Ni–F указывают на искаженное октаэдрическое окружение катиона никеля в расплаве. При этом обнаружено незначительное уменьшение ближайшего катион-анионного расстояния по сравнению с кристаллическим фторидом никеля. Показано, что кривая радиальной функции распределения для пары фтор–фтор в окрестности основного пика распадается на два максимума. Положение первого пика при 2.67 Å характеризуется координационным числом равным 5.1 и описывает соседние анионы в искаженном октаэдре. Тогда как, второй максимум может быть связан с анионами фтора, располагающимися по линии F–Ni–F с положением пика при 3.83 Å, что свидетельствует об уменьшении аналогичного расстояния по сравнению с кристаллом. Рассчитаны коэффициенты самодиффузии ионов и вязкость расплава NiF₂ при различных температурах.

Ключевые слова: функции распределения, расплав фторида никеля, молекулярная динамика, парный потенциал борн-майеровского типа

DOI: 10.31857/S023501062302007X, **EDN:** MGICPY

ВВЕДЕНИЕ

Использование никельсодержащих сплавов в качестве конструкционных материалов для жидко-солевых реакторов нового поколения [1] ставит задачи об исследовании процессов и продуктов коррозии в агрессивных фторидных средах. Скорости коррозии никеля невелики по сравнению с другими компонентами сплава (Fe, Cr) [2], тем не менее, в объеме фторидного расплава, выступающего в качестве реакционной среды, вполне вероятно наличие катионов никеля в окружении фторид-ионов. При этом, в литературе отсутствуют как экспериментальные, так и теоретические работы по изучению структуры, динамических характеристик, других физико-химических свойств индивидуального расплава фторида никеля. Основным препятствием для экспериментального изучения расплава NiF₂ выступает высокая температура плавления, которая, согласно экспериментальным данным, составляет не менее 1629 К [3].

С теоретической точки зрения, исследование расплава NiF₂ позволит составить полную картину влияния анионного замещения на локальную структуру и физико-химические свойства в ряду расплавов NiF₂ → NiCl₂ → NiBr₂ → NiI₂. Отметим, что для

NiCl₂, NiBr₂, NiI₂ имеются как структурные [4], так и некоторые физико-химические данные [5]. Определенный интерес также представляет эффект малого размера катиона никеля (ионный радиус которого меньше, чем у лития) на свойства расплава.

Изучение транспортных свойств в рамках компьютерного моделирования требует значительных временных затрат, вплоть до десятков наносекунд при стандартном шаге около фемтосекунды. Для решения таких задач классическая молекулярная динамика является наиболее приемлемым методом, благодаря скорости вычислений в рамках приближения парного потенциала. *Ab initio* подходы, в настоящее время, не позволяют получать для расчета большинства транспортных свойств достаточной статистики из-за ресурсоемкости расчетов.

Применение модельного парного потенциала Борна-Майера, параметризованного на основании расчетных данных *ab initio* о парной энергии ионов, позволяет с хорошей точностью рассчитывать физико-химические свойства галогенидов щелочных металлов, в том числе фторидов [6]. Рационально распространить подход и на двухзарядный катион никеля, подобрав для него параметры парного потенциала в рамках одной методики, описанной в [7]. Разработка и проверка модельных потенциалов для солей никеля является важным шагом к изучению многокомпонентных систем на базе эвтектических смесей фторидов (FLiNaK, FLiBe), которые рассматриваются для применения в жидкосольевых реакторах в качестве реакционной среды и теплоносителя.

В данной работе ставится цель рассчитать структурные и транспортные характеристики расплава фторида никеля при помощи классической молекулярной динамики в интервале температур 1750–1900 К. Важной особенностью работы является использование упрощенной модели парных взаимодействий, параметризованной неэмпирическим расчетом.

МОДЕЛЬ ПАРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Ключевым элементом молекулярно-динамического моделирования является определение характера взаимодействия между частицами в ансамбле, которое в дальнейшем описывается конкретными количественными параметрами. При рассмотрении расплава фторида никеля можно предполагать, что основным типом взаимодействия между частицами будет кулоновское. Косвенным указанием на это является высокая температура плавления NiF₂, даже в сравнении с другими галогенидами никеля. Поэтому, в качестве модели межчастичного взаимодействия в данной работе используется парный потенциал типа Борна–Майера, с короткодействующей частью в экспоненциальной форме:

$$U_{ij}(r) = \frac{Z_i Z_j e^2}{\epsilon \cdot r} + A \cdot \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right] \quad (1)$$

здесь Z_i валентность иона находящегося на расстоянии r от второй частицы, ϵ – диэлектрическая проницаемость среды (равная 1 при дальнейших вычислениях), e – величина элементарного заряда. Параметры A и ρ характеризуют короткодействующее отталкивание и вычисляются с помощью квантово-химического приближения. Методика подгонки потенциалов Ni²⁺–Ni²⁺, Ni²⁺–F[–] изложена в работе [7]. При аппроксимации полученных в результате квантово-химического расчета значений потенциальной энергии между катионом никеля и анионом фтора в зависимости от расстояния по выражению (1), наблюдалось небольшое различие между аппроксимирующей кривой и данными *ab initio*. Поэтому, было предложено учесть вклад Ван-дер-Ваальсовых сил при описании взаимодействия катион-анионной пары в виде дополнительного слагаемого $-C/r^6$. В результате сходимость между кривой аппроксимации и

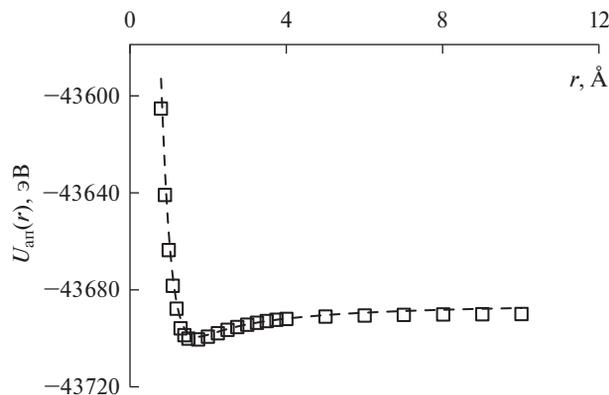


Рис. 1. Рассчитанная в приближении *ab initio* энергия пары $\text{Ni}^{2+}-\text{F}^-$ (\square) и кривая аппроксимации по уравнению (2) (---).

квантово-химическими данными существенно улучшилась. На рис. 1 представлена зависимость энергии катион-анионного взаимодействия от расстояния между ионами рассчитанная по уравнению:

$$U_{+-}^{\text{ан}}(r) = -\frac{2e^2}{\varepsilon \cdot r} + A \cdot \exp\left[-\frac{r}{\rho}\right] - \frac{C}{r^6} + U_0 \quad (2)$$

здесь, U_0 – энергия основного состояния для пары катион–анион при бесконечном удалении.

В таблице 1 представлены результаты расчета параметров отталкивательной части парного потенциала A и ρ , а также значение коэффициента C для пары катион–анион.

С целью верификации предложенной модели межчастичного взаимодействия было проведено моделирование кристаллической ячейки фторида никеля при стандартных внешних условиях. Моделируемая ячейка содержала 3072 иона (1024 катиона Ni^{2+} и 2048 F^-), имела форму прямоугольного параллелепипеда с периодическими граничными условиями. Временной шаг равнялся 0.001 пс, полное время моделирования составило 0.2 нс. В результате была получена плотность кристалла равная $\rho_{\text{МД}} = 4.714 \text{ г/см}^3$. Экспериментальное значение плотности кристаллического NiF_2 приведенное в [8] составляет $\rho_{\text{эксп}} = 4.72 \text{ г/см}^3$.

Таблица 1. Значения параметров парного потенциала Борн-Майеровского типа

Пара ионов	Параметры борновского отталкивания		Вклад Ван-дер-Ваальсовых сил
	A , эВ	ρ , Å	C , эВ · Å ⁶
Ni–Ni	21889	0.16614	0
Ni–F	6156	0.21963	9.01817
F–F	1062	0.27645	0

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температура плавления

Фторид никеля относится к тугоплавким соединениям, температура плавления которого, приводимая в различных публикациях, имеет достаточно широкий разброс значений. В одной из последних работ [3] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучалось фазовое равновесие в бинарных смесях NiF₂–MF (M = Li, Na, K). По словам авторов ими впервые была прямо измерена температура плавления фторида никеля, которая составила $T_m = 1629$ К. При этом, авторы указывают на то обстоятельство, что измерения температуры плавления проводились на верхнем температурном пределе измерительного оборудования. В популярной базе данных физико-химических величин [8] приводится значение температуры плавления NiF₂ равное $T_m = 1748$ К. В нашей работе мы провели моделирование двухфазной ячейки (расплав–кристалл) фторида никеля в условиях NPH – ансамбля, с общим числом ионов 3882. Моделирование проводилось в течение 6 нс с шагом 0.25 фс. Небольшой размер шага задан во избежание перегрева при моделировании с постоянной энергией. В системе задавалась различная стартовая кинетическая энергия $1.5Nk_B T$ ($T = 1700, 1800$ и 1900 К), где N – общее число ионов в ячейке, k_B – постоянная Больцмана. В ячейке устанавливалась равновесная температура сосуществования – температура плавления. На рис. 2 показана зависимость температуры от шага моделирования для всех случаев. Сосуществование фаз наблюдалось до конца моделирования лишь в случае системы с наибольшей энергией. Для случаев, когда стартовая температура равнялась 1700 и 1800 К, наступала полная кристаллизация системы в моменты времени ~ 1.8 и ~ 5.5 нс, соответственно. Из-за кристаллизации и сопутствующего выделения тепла температура после кристаллизации резко увеличивалась. Усреднение температуры сосуществования жидкой и твердой фаз (выделено оранжевой рамкой на рис. 2) дает расчетную температуру плавления: $T_{пл} = 1858$ К.

Сопоставление рассчитанной температуры плавления фторида никеля с имеющимися в литературе экспериментальными данными дает относительную погрешность в 6.3% при сравнении с данными [8], и порядка 14% если использовать данные [3]. Мы не можем утверждать какие из приводимых экспериментальных значений температуры плавления являются наиболее достоверными, поэтому наилучшая сходимость в 6.3% между расчетными и литературными величинами представляется нам приемлемой. Заметим, что другие галогениды никеля – NiCl₂, NiBr₂, NiI₂ – демонстрируют значительно меньшие температуры плавления [8], что выделяет фторид никеля в этом ряду.

Локальная структура

Радиальные функции распределения (РФР) всех пар ионов были рассчитаны для расплава NiF₂ при температуре $T = 1750$ К. Моделирование ячейки, содержащей 3000 ионов проводилось в условиях NPT – ансамбля, при периодических граничных условиях. Временной шаг равнялся 0.001 пс, полное время моделирования составило 2 нс.

На рис. 3а представлены парциальные РФР расплава фторида никеля. Из рисунка видно, что для пары анион–анион в дополнение к основному пику, расположенному при 2.67 Å и отвечающему за ближайшее расстояние между анионами фтора, наблюдается пик с меньшей интенсивностью при 3.8 Å. На рис. 3б приводится разложение кривой радиальной функции распределения для пары фтор–фтор на два вклада. Анализ возможных конфигураций в расплаве NiF₂ указывает на то, что второй максимум можно связать с фторид-ионами, расположенными в противоположных вершинах ис-

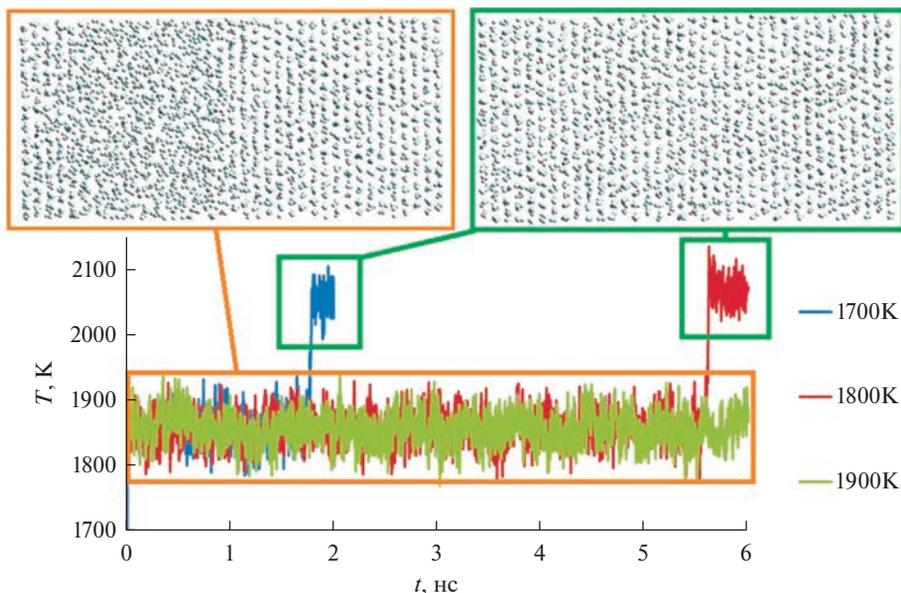


Рис. 2. Зависимость температур от шага моделирования при расчете температуры плавления. Изначально система представляет собой сосуществующие жидкую и твердую фазы. Показаны системы с различной стартовой кинетической энергией $1.5Nk_B T$ ($T = 1700, 1800$ и 1900 К).

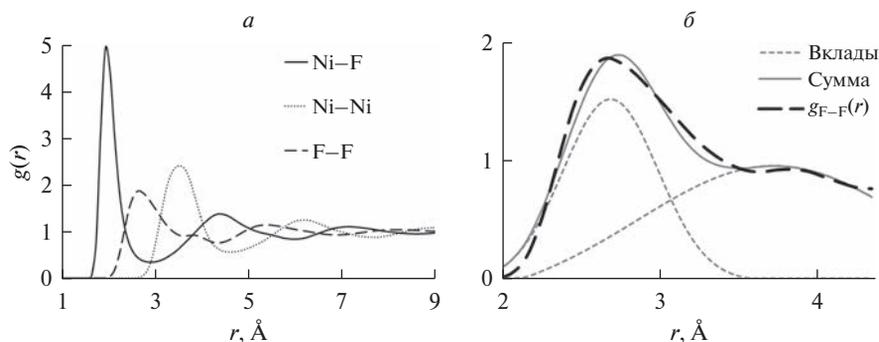


Рис. 3. (а) Рассчитанные парциальные РФР для фторида никеля при $T = 1750$ К; (б) разложение кривой РФР для пары фтор–фтор на два вклада в окрестности первого и второго максимумов.

каженных октаэдров по линии F–Ni–F. При этом, основной пик РФР для пары фтор–фтор отвечает анионам, находящимся в соседних вершинах рассматриваемых группировок $\text{NiF}_n^{(n-2)-}$, здесь n – координационное число фторид-иона вокруг катиона никеля. Ближайшее расстояние для пары Ni–Ni в расплаве по данным рассчитанной парциальной РФР составляет порядка 3.52 \AA , что больше расстояния в кристалле NiF_2 , между катионами соприкасающихся октаэдров, равного 3.08 \AA .

Таблица 2. Рассчитанные координационные числа и положения основных пиков РФР для фторида никеля при $T = 1750$ К

	Ni–Ni	Ni–F	F–F	
			1 пик	2 пик
$n_{\alpha\beta}$	10.34	6.34	5.1	11.6
$r_{\alpha\beta}$	3.52	1.97	2.67	3.83
r_{\min}	4.61	2.94	3.6	4.36

Отметим, что положение основного пика для пары Ni–F, определяемое по результатам молекулярно-динамического моделирования, составляет 1.97 Å. Для кристаллического NiF₂ выделяют два ближайших катион-анионных расстояния в силу искажения октаэдра, а именно для двух анионов имеем величину 2.04 Å, а для оставшихся четырех анионов – 1.98 Å [9].

Расчет координационных чисел позволяет глубже проанализировать локальную структуру жидкой фазы и оценить различия в ближайшем окружении ионов, находящихся в узлах кристаллической решетки и в расплаве. Вычисления проводились на основании стандартного выражения, через интегрирование радиальной функции распределения до положения первого минимума r_{\min} :

$$n_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_{\beta} \int_0^{r_{\min}} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr, \quad (3)$$

где ρ_{β} – численная плотность компонента β . В табл. 2 представлены полученные значения для координационных чисел, положение основного максимума $r_{\alpha\beta}$ и первого минимума r_{\min} радиальных функций распределения.

Взаимное расположение ионов никеля в расплаве можно интерпретировать как усреднение при плавлении характеристик решетки кристаллического фторида никеля: по данным [9], в кристалле NiF₂ расстояние между катионом никеля и двумя ближайшими к нему катионами составляет 3.08 Å, вторая координационная сфера состоит из 8 катионов, находящихся на расстоянии 3.63 Å. В расплаве эти ионы образуют единый пик на радиальной функции распределения с максимумом 3.52 Å. Из экспериментальных и теоретических работ известно, что числа окружения n , как правило, незначительно уменьшаются в ряду NiCl₂ → NiBr₂ → NiI₂. Для пар Ni–X, Ni–Ni и X–X в этих системах они составляют 4.2–4.8, 5.3–7.0 и 11.5–14.0 соответственно [4, 5]. Рассчитанные нами для расплава NiF₂ числа окружения заметно превышают приведенные выше значения, что, как и в случае с температурами плавления, ставит расплавленный фторид никеля на особое место в ряду данных галогенидов.

Подробный анализ локального окружения катиона никеля показывает (рис. 4), что в половине случаев возле никеля находятся 6 ионов фтора. Также значительна доля 7- и 5-координированных структур (28 и 17% случаев соответственно). Другие координации встречаются относительно редко. Это подтверждают данные работы [10] по измерению электронных спектров поглощения фторида никеля, растворенного во FLiNaK. При изучении растворов с массовым содержанием NiF₂ от 0.2 до 1%, авторы

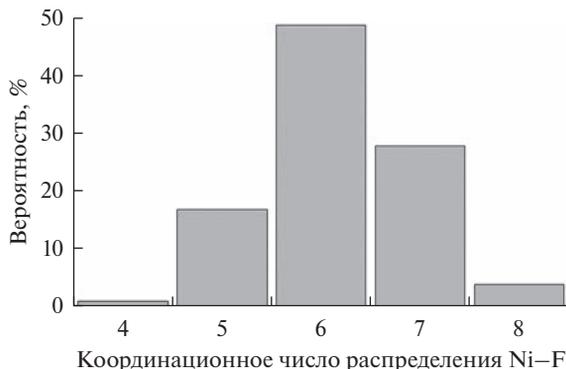


Рис. 4. Распределение случаев координационного числа никеля. Данные приведены для $T = 1750$ К.

показывают, что фторид-ионы формируют преимущественно октаэдрическое окружение вокруг катиона никеля. Данные на рис. 4 приведены для температуры 1750 К. В целом, геометрические характеристики структуры слабо меняются в диапазоне $T = 1750\text{--}1900$ К. При 1900 К, вклады 7- и 5-координированных структур становятся 26 и 19% соответственно.

Охарактеризовать устойчивость локальной структуры можно через среднее время жизни катион-анионных пар. Подробности расчета времени жизни пар приводятся в [11]. Среднее время жизни пары Ni-F, полученное на основании анализа 100 пс моделирования, составляет 1.4 пс. По абсолютному значению это сопоставимо с временами жизни катион-анионных пар во фторидах щелочных металлов (от 0.88 до 2.54 пс в ряду от LiF до CsF [11]). По всей видимости, конкуренция между различными ионами никеля не позволяет сформировать в расплаве устойчивые долгоживущие комплексы. Можно ожидать, что в смеси расплава NiF₂ с расплавами фторидов щелочных металлов устойчивость локального окружения никеля повысится, так как двухзарядный катион Ni²⁺ сформирует более выраженные минимумы в поверхности потенциальной энергии, чем однозарядные катионы щелочных металлов, и аниону фтора становится предпочтительнее находиться в окружении никеля.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА: КОЭФФИЦИЕНТЫ САМОДИФфуЗИИ И ВЯЗКОСТЬ

Расчет коэффициентов самодиффузии был проведен при четырех различных температурах ($T = 1750, 1800, 1850$ и 1900 К) через вычисление среднеквадратичного смещения ионов по стандартному выражению:

$$D_i = \frac{1}{6} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (r_i(t) - r_i(0))^2 \rangle}{t}, \quad (4)$$

где $(r_i(t) - r_i(0))^2$ представляет квадрат смещения i -го иона в момент времени t , и $\langle \dots \rangle$ указывает на усреднение по ансамблю для всех ионов рассматриваемого типа. На рис. 5 приведены рассчитанные значения коэффициентов самодиффузии от температуры для катиона никеля (а) и фторид-иона (б).

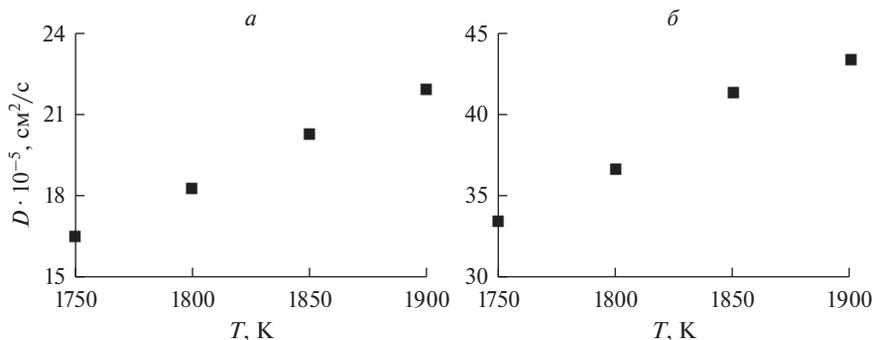


Рис. 5. Зависимость коэффициентов самодиффузии ионов никеля (а) и фтора (б) в расплаве NiF₂ от температуры.

Несмотря на то, что катион никеля имеет меньший размер, по сравнению с фторид-ионом, рассчитанные значения коэффициентов самодиффузии F⁻ демонстрируют практически двукратное превышение над аналогичными значениями для Ni²⁺ при выбранной температуре. Ключевой фактор, приводящий к наблюдаемому различию, по всей видимости заключается в существенной разнице масс катиона и аниона соли. Отметим, что полученные результаты по коэффициентам самодиффузии расплава фторида никеля не могут в настоящее время быть сопоставлены с экспериментальными данными ввиду отсутствия последних. Но можно провести сравнительный анализ расчетных величин обсуждаемых коэффициентов самодиффузии с данными для других галогенидов никеля, полученными в работе [5] с помощью метода молекулярной динамики. Авторы, используя парный потенциал Вашишта-Рамана, провели вычисления коэффициентов самодиффузии для расплавов NiX₂ (X = Cl, Br, I) и показали, что отношения между обсуждаемыми величинами составляют $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.97, 0.93, 1.1$ соответственно для хлорида, бромид и иодида никеля. Расчеты для фторида никеля демонстрируют уменьшение соотношения между коэффициентами самодиффузии, а именно: $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.49$ при $T = 1750$ К, и $D_{\text{Ni}^{2+}}/D_{\text{X}^-} = 0.51$ при $T = 1900$ К.

Вязкость рассчитывали методом равновесной молекулярной динамики по формулам Грина–Кубо. Если σ – тензор кинетического давления, то вязкость может быть рассчитана по формуле:

$$\eta = \frac{V}{k_B T} \int_0^{r \rightarrow \infty} \langle \sigma(t) \cdot \sigma(0) \rangle dt. \quad (5)$$

Расчеты проводили при температурах 1750, 1800, 1850 и 1900 К. Ансамбли размером 1296 ионов моделировались при равновесной плотности в ансамбле NVE (постоянный объем и энергия) в течение 20 нс. Шаг МД, как и в расчете температуры плавления, был установлен 0.25 фс во избежание перегрева в отсутствие термостата. Результаты расчетов представлены на рис. 6. Погрешность рассчитана для доверительной вероятности 0.95.

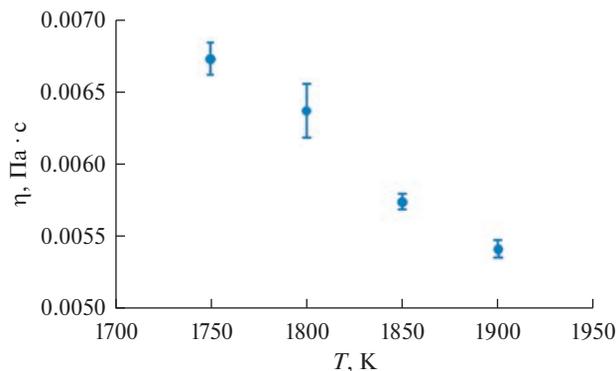


Рис. 6. Вязкость расплава NiF_2 в зависимости от температуры.

ВЫВОДЫ

В работе проведено молекулярно-динамическое исследование структуры и транспортных свойств расплава NiF_2 . Межионные взаимодействия описывались модельным потенциалом Борна–Майера. Параметры потенциала были рассчитаны на основании полученной *ab initio* зависимости энергии пары ионов от расстояния между ионами. Для апробации парного потенциала были рассчитаны плотность кристаллического фторида никеля. Различие с экспериментальными данными составило менее процента, что свидетельствует о пригодности полученных потенциалов для дальнейшего расчета физико-химических свойств расплава. Информация о физико-химических свойствах расплавленного фторида никеля в научной литературе практически отсутствует. С одной стороны, это обстоятельство не позволяет провести прямое сопоставление расчетных данных с иными источниками. С другой стороны, полученные в настоящей работе результаты являются в своем роде пионерскими и представляют поэтому особую ценность. Мы показываем, что локальная структура расплава NiF_2 имеет существенные количественные отличия от локальной структуры NiCl_2 , NiBr_2 и NiI_2 . В частности, числа окружения для всех пар ионов во фториде в 1.2–2 раза больше, чем в других галогенидах никеля. Показано, что в половине случаев возле иона никеля находится шесть ионов фтора; в иных случаях их число 5 или 7, очень редко — 4 или 8. Устойчивость локальной структуры слабая: время жизни пары $\text{Ni}^{2+} - \text{F}^-$ составляет 1.4 пс. Для практических задач важно знать транспортные свойства расплава. Поэтому, в настоящей работе в температурном интервале 1750–1900 К были рассчитаны коэффициенты самодиффузии и вязкость. В дальнейшем планируется дополнить этот список другими свойствами, а также провести расчеты для более сложных, смешанных расплавов, перспективных для применения в жидкосолевых реакторах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jiang D., Zhang D., Li X., Wang S., Wang C., Qin H., Guo Y., Tian W., Su G.H., Qiu S // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2022. **161**. P. 112345. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112345>
2. Karfidov E., Nikitina E., Erzhenkov M., Seliverstov K., Chernenky P., Mullabaev A., Tsvetov V., Mushnikov P., Karimov K., Molchanovs N., Kuznetsova A. // *Materials*. 2022. **15**. P. 761. <https://doi.org/10.3390/ma15030761>

- Ocadiz-Flores J.A., Capelli E., Raison P.E., Konings R.J.M., Smith A.L. // J. Chem. Thermodyn. 2018. **121**. P. 17–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.023>
- Wood N.D., Howe R.A. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1988. **21**. P. 3177–3190.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/17/009>
- Tasseven C., Alcaraz O., Trullàs J., Silbert M. // High Temp. Mater. Process. 1998. **17**. P. 163–176.
<https://doi.org/10.1515/HTMP.1998.17.3.163>
- Zakiryaynov D., Kobelev M., Tkachev N. // Russian Metallurgy. 2022. № 8. P. 972–977.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080250>
- Zakiryaynov D., Kobelev M., Tkachev N. // Fluid Phase Equil. 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
- CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition, ed. Haynes, William M, CRC Press, 2014.
- Stout J.W., Reed S.A. // J. Am. Chem. Soc. 1954. **76**. P. 5279–5281.
<https://doi.org/10.1021/ja01650a005>
- Young J.P., Smith G.P. // J. Chem. Phys. 1964. **40**. P. 913–914.
<https://doi.org/10.1063/1.1725233>
- Zakiryaynov D. // Comput. Theor. Chem. 2022. **1210**. P. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>

MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION OF MOLTEN NiF₂: STRUCTURE AND TRANSPORT PROPERTIES

M. A. Kobelev¹, D. O. Zakiryaynov¹, V. A. Tukachev¹

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

Computer modeling of molten nickel fluoride was carried out using classical molecular dynamics in the temperature range 1750–1900 K. The density of crystalline NiF₂ with a relative error of less than 1% verified the parameters of the pair potential obtained in the framework of the quantum-chemical approximation. The calculated radial distribution functions and coordination numbers for the Ni–F pair indicate a distorted octahedral environment of the nickel cation in the melt. In this case, a slight decrease in the nearest cation-anion distance was found in comparison with solid nickel fluoride. It is shown that the curve of the radial distribution function for the fluorine-fluorine pair near the main peak splits into two maxima. The position of the first peak at 2.67 Å is characterized by a coordination number of 5.1 and describes neighboring anions in a distorted octahedron. Whereas, the second maximum can be associated with fluorine anions located along the F–Ni–F line with a peak position at 3.83 Å, which indicates a decrease in a similar distance compared to the crystal. The coefficients of self-diffusion of ions and the viscosity of the NiF₂ melt at different temperatures were calculated.

Keywords: radial distribution functions, molten nickel fluoride, classical molecular dynamics, Born–Mayer pair potential

REFERENCES

- Jiang D., Zhang D., Li X., Wang S., Wang C., Qin H., Guo Y., Tian W., Su G.H., Qiu S // Renew. Sustain. Energy Rev. 2022. **161**. P. 112345.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.112345>
- Karfidov E., Nikitina E., Erzhenkov M., Seliverstov K., Chernenky P., Mullabaev A., Tsvetov V., Mushnikov P., Karimov K., Molchanovs N., Kuznetsova A. // Materials. 2022. **15**. P. 761.
<https://doi.org/10.3390/ma15030761>
- Ocadiz-Flores J.A., Capelli E., Raison P.E., Konings R.J.M., Smith A.L. // J. Chem. Thermodyn. 2018. **121**. P. 17–26.
<https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.01.023>

4. Wood N.D., Howe R.A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1988. **21**. P. 3177–3190.
<https://doi.org/10.1088/0022-3719/21/17/009>
5. Tasseven C., Alcaraz O., Trullàs J., Silbert M. // *High Temp. Mater. Process.* 1998. **17**. P. 163–176.
<https://doi.org/10.1515/HTMP.1998.17.3.163>
6. Zakiryarov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Russian Metallurgy.* 2022. № 8. P. 972–977.
<https://doi.org/10.1134/S0036029522080250>
7. Zakiryarov D., Kobelev M., Tkachev N. // *Fluid Phase Equil.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
8. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 95th Edition*, ed. Haynes, William M, CRC Press, 2014.
9. Stout J.W., Reed S.A. // *J. Am. Chem. Soc.* 1954. **76**. P. 5279–5281.
<https://doi.org/10.1021/ja01650a005>
10. Young J.P., Smith G.P. // *J. Chem. Phys.* 1964. **40**. P. 913–914.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1725233>
11. Zakiryarov D. // *Comput. Theor. Chem.* 2022. **1210**. P. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>

УДК 669.055:669.71

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ АЛЮМИНОТЕРМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ
Ti, Nb, Gd (Y) ИЗ ОКСИДОВ****© 2023 г. Т. В. Осинкина^a, Е. М. Жилина^a, С. А. Красиков^{a, b, *},
А. С. Русских^a, Л. Б. Ведмидь^a, Е. А. Вязникова^a**^a*Институт металлургии УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия*^b*Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Россия***e-mail: sankr@mail.ru*

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 15.01.2023 г.

Сплавы на основе титана и алюминия с добавками ниобия и редкоземельных металлов (РЗМ) обладают уникальными механическими и жаропрочными свойствами, также вероятно повышенная коррозионная стойкость таких сплавов. Методом термодинамического моделирования с использованием программы HSC изучена система с расходом алюминия, варьирующимся в интервале от 0 до 100% к массе исходной шихты. Исследованы особенности фазообразования в системах Al–[50TiO₂–5Nb₂O₅–1Y₂O₃ (Gd₂O₃)]. Расчет теплового баланса процесса при 1600°C и расходе 44% Al составил – 0.196 МДж на 1 кг шихты, что указывает на возможность его протекания только за счет реализации алюминотермических реакций. Восстановление титана и ниобия может протекать по реакциям через образование их оксидов низкой валентности – TiO, NbO₂, NbO. Алюминотермическое восстановление гадолиния термодинамически возможно только при температурах менее 1200°C. Восстановление иттрия через взаимодействие Y₂O₃ с алюминием с образованием соединений AlY, Al₂Y₃ AlY₂ для интервала 1000–1800°C термодинамически невозможно. Результаты термодинамического моделирования взаимодействий хорошо коррелировали с данными дифференциально-термического и рентгенофазового анализов при использовании синхронного термического анализа, выполненного с помощью прибора STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) и дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) с автоматическим программным управлением, соответственно. Найдено, что процесс вступает в активную фазу после появления жидкого алюминия и, видимо, сопровождается экзотермическими эффектами с образованием двойных и тройных интерметаллических соединений алюминия с редкими (Nb, Ti) и редкоземельными (Gd, Y) металлами. Трансформация диоксида титана и пентаоксида ниобия в процессе превращений, вероятно, осуществляется через последовательные и параллельные стадии образования простых и сложных оксидов с низкими степенями окисления. На начальных этапах взаимодействия алюминия с оксидами, в основном, образуются алюминиды ниобия и титана. На последующих стадиях наблюдается формирование более сложных соединений. При температурах выше 1300°C образуются тройные интерметаллические соединения Al₄₃Nb₄Gd₆, Ti₄Al₂₀Gd и Ti₄Al₃Y₆, Al₃Ti, Al_{0,23}Nb_{0,07}Ti_{0,7}. Гадолиний и иттрий в таких системах склонны к образованию сложных интерметаллидов.

Ключевые слова: фазообразование, алюминотермическое восстановление, интерметаллические соединения, алюминотермия

DOI: 10.31857/S0235010623020093, **EDN:** MHQWBS

ВВЕДЕНИЕ

Сплавы на основе титана и алюминия широко применяются в авиастроении и других областях ввиду уникальных механических и жаропрочных свойств [1–14]. Добавление ниобия в такие сплавы улучшает как коррозионную стойкость, так и физико-механические свойства (прочность, пластичность и др.). Вследствие этого титановые сплавы перспективны для замены более тяжелых никелевых сплавов, применяемых в авиа- и космической технике [1, 2]. Прочность и пластичность алюминий-титановых сплавов могут быть улучшены за счет уменьшения размера зерен, что может достигаться как термообработкой, так и изменением структуры с помощью добавок редкоземельных элементов (РЗЭ) [4, 5, 15]. Редкоземельные металлы (РЗМ), например, гадолиний и иттрий способны образовывать интерметаллиды, которые влияют на структуру сплава и размер зерен [3]. Алюминотермическое взаимодействие позволяет совместно восстанавливать металлы из нескольких оксидов [15–21], и получать сплавы и лигатуры менее затратными способами, чем при получении их из чистых металлов. В настоящей работе при использовании методов термодинамического моделирования (ТМ), дифференциально-термического (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) изучены особенности фазообразования в системах алюминий–титан–ниобий–кислород при добавлении в шихты оксидов иттрия и гадолиния.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Термодинамическое моделирование систем $\text{Al}-[50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Y}_2\text{O}_3 (\text{Gd}_2\text{O}_3)]$ проведено с применением программы HSC 6.1 [22], основанной на минимизации свободной энергии Гиббса исследуемой замкнутой системы, и позволяющей рассмотреть равновесное состояние многокомпонентной композиции с оценкой возможного макромеханизма формирования металлической фазы. В прямом направлении для интервала температур 1000–1800°C возможно протекание реакций (табл. 1), характеризующихся отрицательными значениями энергии Гиббса (1)–(8). Образование соединений титана и ниобия может происходить, вследствие протекания реакций (1)–(7). Подобным образом, видимо, происходит и образование алюминидов AlNb_2 , AlNb_3 . Восстановление титана и ниобия может протекать по реакциям через образование их оксидов низшей валентности TiO (4), NbO_2 (6), NbO (7) соответственно. Алюминотермическое восстановление гадолиния по реакции (8) термодинамически возможно только при температурах менее 1200°C. Восстановление иттрия через взаимодействие Y_2O_3 с алюминием с образованием соединений AlY , Al_2Y_3 , AlY_2 для интервала 1000–1800°C термодинамически невозможно.

В металлотермических реакциях температурные изменения в интервале от 100 до 1800°C не существенно влияют на вероятность их протекания [9–11]. Поэтому выполненное ТМ было направлено на выявление зависимостей образования соединений от изменения расхода алюминия (рис. 1–4) по отношению к массе оксидных смесей в диапазоне от 0 до 80% Al для $T = 1600^\circ\text{C}$ и общего давления 1 атм. Как видно из рис. 1–4, при малых содержаниях Al в металлической фазе будут, преимущественно, формироваться интерметаллиды ниобия NbAl_3 и Nb_2Al , при более высоких содержаниях Al – алюминиды титана AlTi и Al_3Ti . Интерметаллиды гадолиния и иттрия, в основном, образуются при малых содержаниях алюминия и представлены в виде Al_2Y_3 , AlY_2 , AlY , GdAl_2 . В оксидной фазе процессы должны протекать с образованием оксида алюминия и низших оксидов ниобия и титана – Nb_2O_3 , TiO , Ti_2O_3 . База данных программы HSC 6.1 позволяет прогнозировать образование только двойных интерметаллических соединений, но гипотетически можно предположить, что, например, переход в металлическую фазу РЗЭ возможен и через образование их тройных интерметаллидов [23, 24].

Таблица 1. Реакции, характеризующиеся отрицательными значениями энергии Гиббса

№	Реакция	Температурный интервал возможного протекания реакций, °С	Значение изменения энергии Гиббса при $T = 1600^{\circ}\text{C}$, кДж/моль
1	$3.5\text{Al} + 1.5\text{TiO}_2 = 1.5\text{AlTi} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–235.3
2	$6.5\text{Al} + 1.5\text{TiO}_2 = 1.5\text{Al}_3\text{Ti} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–258.0
3	$2\text{Al} + 6\text{TiO}_2 = 3\text{Ti}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–480.2
4	$2\text{Al} + 3\text{TiO}_2 = 3\text{TiO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–357.3
5	$9.333\text{Al} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2\text{NbAl}_3 + 1.667\text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–3155.7
6	$2\text{Al} + 3\text{Nb}_2\text{O}_5 = 6\text{NbO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–546.8
7	$2\text{Al} + \text{Nb}_2\text{O}_5 = 2\text{NbO} + \text{Al}_2\text{O}_3$	1000–1800	–470.5
8	$6\text{Al} + \text{Gd}_2\text{O}_3 = 2\text{GdAl}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$	1200	–9.5

Расчет теплового баланса [22] при нагреве шихт от 25 до 1800°С показал, что за счет тепла экзотермических реакций возможно протекание процесса до температуры 1711.1°С. Избыток выделяющегося тепла (энтальпии) для систем 44Al–[50TiO₂–5Nb₂O₅–1Y₂O₃ (Gd₂O₃)] при 1600°С составил около –0.2 МДж на 1 кг шихты. Потери тепла для реактора, охлаждаемого воздухом рассчитывали по формуле:

$$H_{\text{loss}} = (6.8 + 0.046 \cdot T_2) \cdot (T_2 - T_1) \cdot A,$$

где A – площадь внешней поверхности реактора, м²; T_2 – температура поверхности реактора, °С; T_1 – комнатная температура, °С.

Для расхода 44% Al в табл. 2 представлен химический состав элементов при 1600°С и в табл. 3 приведено распределение элементов по продуктам для этих условий. Видно

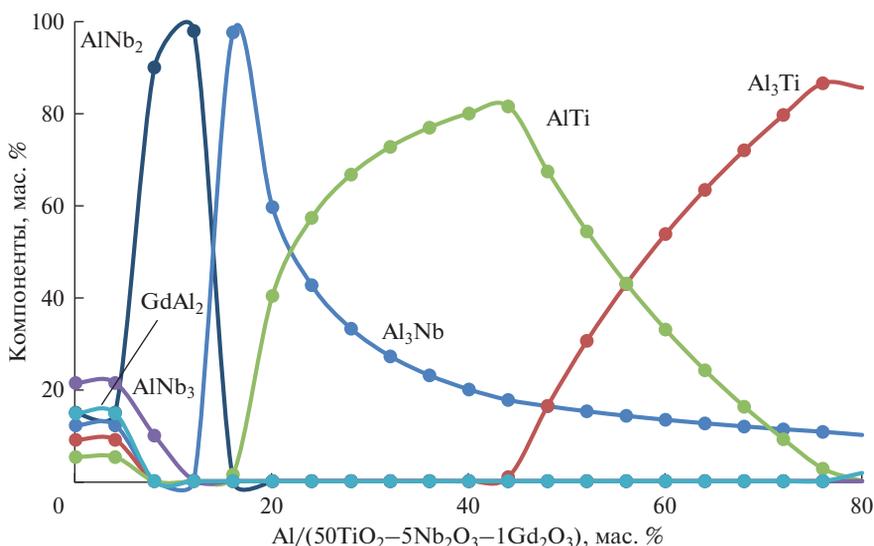


Рис. 1. Зависимость равновесного состава металлической фазы от расхода восстановителя – алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью 50TiO₂–5Nb₂O₅–1Gd₂O₃ при температуре 1600°С.

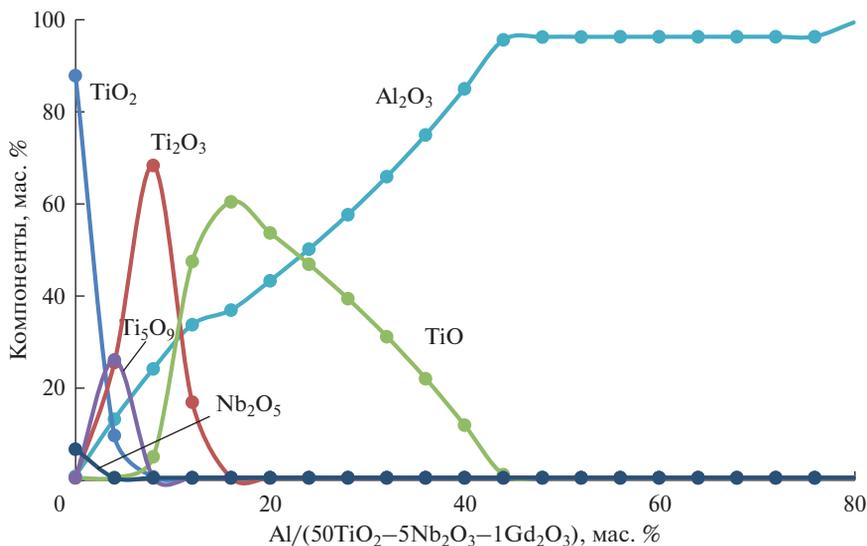


Рис. 2. Зависимость равновесного состава оксидной фазы от расхода восстановителя — алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью $50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Gd}_2\text{O}_3$ при температуре 1600°C .

(табл. 3), что для систем как с Gd, так и с Y титан и ниобий, в основном, переходят в металлическую фазу, гадолиний и иттрий практически полностью остаются в оксидной фазе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Дифференциально-термический анализ систем $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Gd}_2\text{O}_3$ (Y_2O_3) выполнялся на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH), позволяющего проводить термогравиметрические (ТГ) и calorиметрические (ДСК) исследования на одном образце в идентичных условиях. Для измерения использовали тигли из Al_2O_3 с крышками. Продукты восстановления подвергались рентгенофазовому анализу при помощи дифрактометра XRD-7000 (Shimadzu) с авто-

Таблица 2. Химический состав металлической и оксидной фаз при 1600°C для расхода Al 44 мас. %

Шихта		Химический состав в системе с Gd, мас. %			Химический состав в система с Y, мас. %		
соединение	мас. %	соединение	металл	шлак	соединение	металл	шлак
Al	44	NbAl_3	17.63	—	NbAl_3	12.3	
TiO_2	50	Al_3Ti	0.88	—	AlTi	87.7	
Nb_2O_5	5	AlTi	81.46	—	Al_2O_3		97.73
$\text{Gd}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$	1	Al_2O_3	—	96.17	TiO		0.13
		TiO	—	0.70	Y_2O_3		2.14
		$\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	—	3.12			

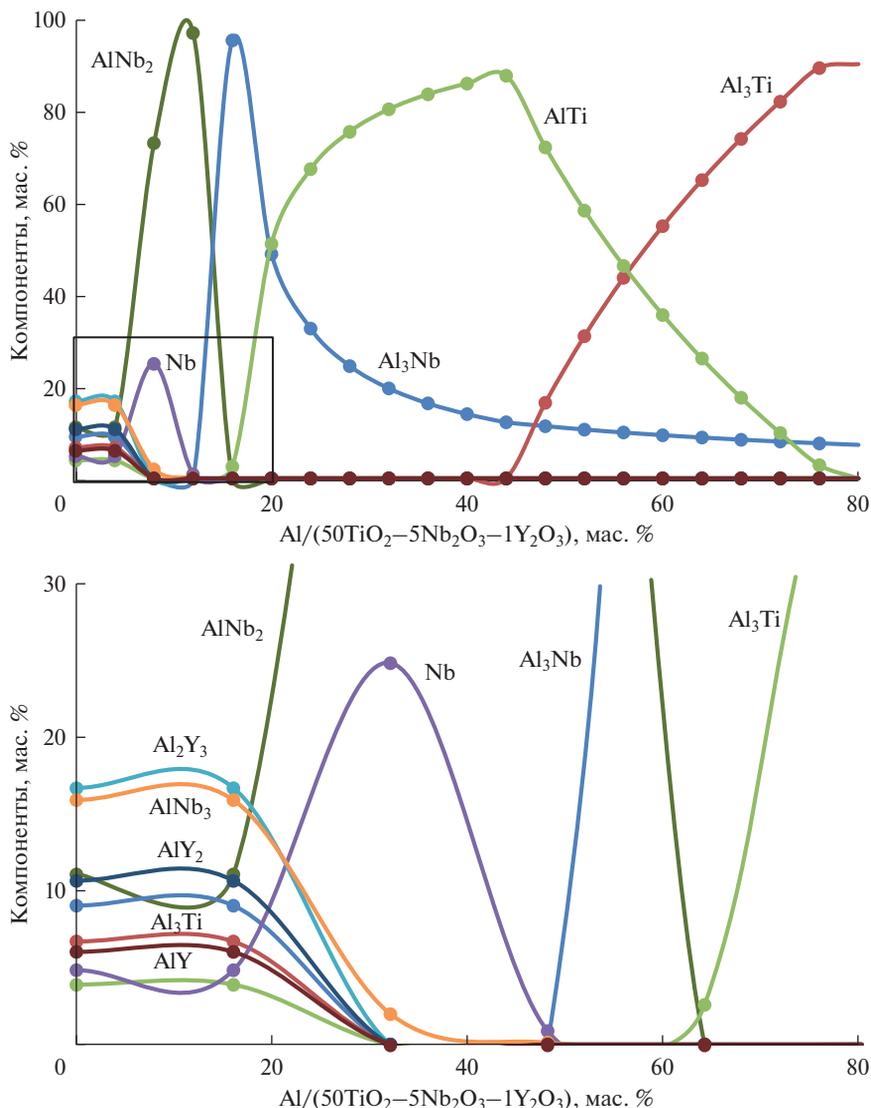


Рис. 3. Зависимость равновесного состава металлической фазы от расхода восстановителя – алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью 50TiO₂-5Nb₂O₅-1Y₂O₃ при температуре 1600°С.

матическим программным управлением, в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Термический анализатор обеспечивал нагрев шихт от комнатной температуры до 1450°С со скоростью 5°/мин в атмосфере аргона, расход газа составлял 30 мл/мин. Масса навесок шихт составляла 50 мг. Идентификация рентгенограмм проведена с использованием карточек JCPDS (International Centre For Diffraction Data) и ASTM (American Society for Testing and Materials).

По результатам ДТА (рис. 5, 6) на начальных этапах взаимодействия алюминия с оксидами титана, ниобия и гадолиния (иттрия) при нагреве шихт 50TiO₂-5Nb₂O₅-

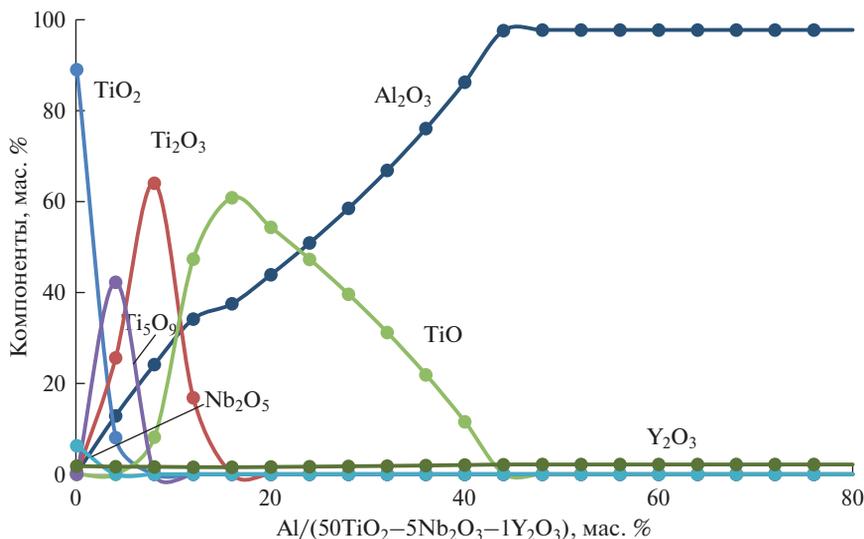


Рис. 4. Зависимость равновесного состава оксидной фазы от расхода восстановителя — алюминия (мас. %) при его взаимодействии со смесью $50TiO_2-5Nb_2O_5-1Y_2O_3$ при температуре $1600^\circ C$.

$1Gd_2O_3$ (Y_2O_3) (мас. %) на кривой ДСК выявлен эндоэффект с пиком при температуре $664^\circ C$, который указывает на плавление алюминия. После появления жидкого алюминия процесс вступает в активную фазу и, видимо, сопровождается экзотермическими эффектами с образованием двойных и тройных интерметаллических соединений алюминия с редкими (Nb, Ti) и редкоземельными (Gd, Y) металлами. Превращение диоксида титана и пентаоксида ниобия в процессе восстановления, вероятно, осуществляется через последовательные и параллельные стадии образования простых и сложных оксидов с низкими степенями окисления, о чем могут свидетельствовать пики при температурах $876, 878^\circ C$. При температуре $1292^\circ C$ (рис. 7), возможно, происходит образование оксида $Al_3Gd_3O_{12}$. С ростом температуры, видимо, вследствие окисления алюминия кислородом газовой атмосферы наблюдается увеличение массы образца.

Таблица 3. Распределение элементов между металлической и оксидной фазами при $1600^\circ C$ для расхода Al 44 мас. %

Элемент	Извлечение элемента в системе с Gd		Извлечение элемента в системе с Y	
	в металлической фазе, %	в оксидной фазе, %	в металлической фазе, %	в оксидной фазе, %
Al	42.57	57.43	41.91	58.09
Ti	99.01	0.99	99.83	0.17
Nb	100.00	0.00	100.00	0.00
Gd	10.00	90.00	—	—
Y	—	—	10.00	90.00

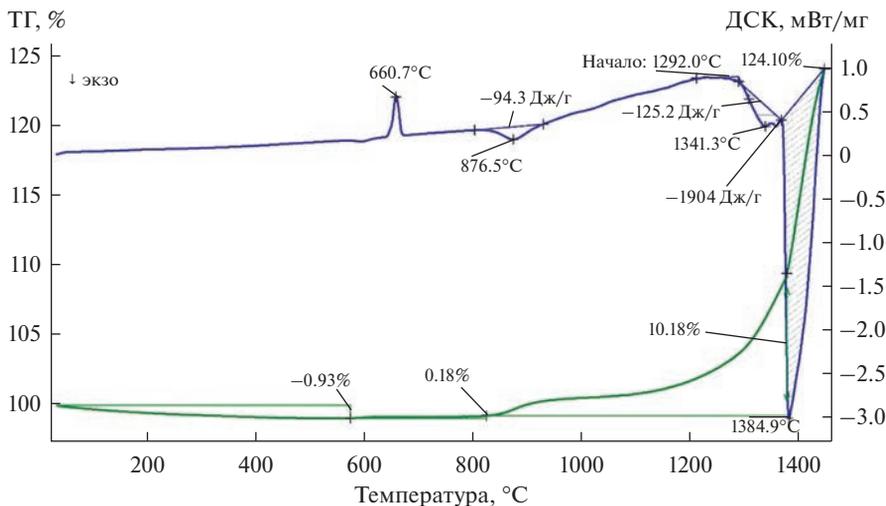


Рис. 5. Дифференциально-термический и гравиметрический анализ системы 44Al-50TiO₂-5Nb₂O₅-1Gd₂O₃.

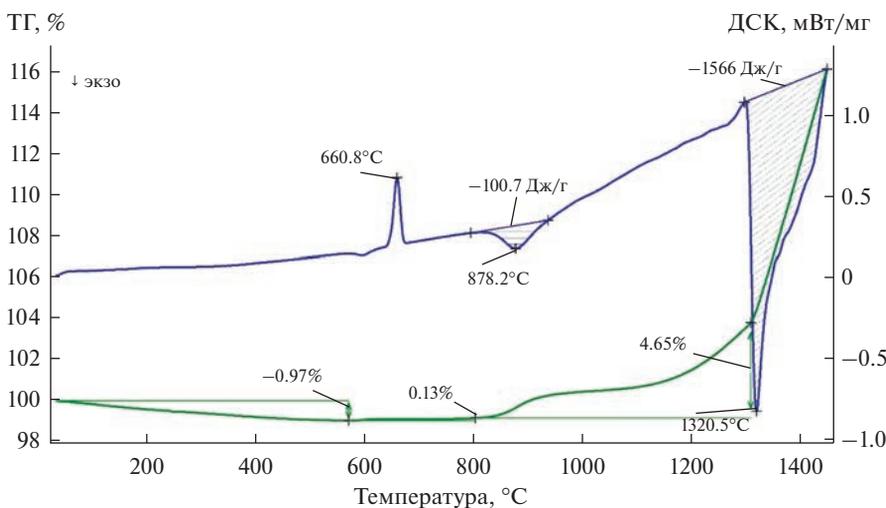


Рис. 6. Дифференциально-термический и гравиметрический анализ системы 44Al-50TiO₂-5Nb₂O₅-1Y₂O₃.

Результаты ДТА показали наличие в исследуемых системах сложных пиков (образуются при наложении нескольких пиков друг на друга) при температурах 1320, 1384°C. Согласно РФА, на конечной стадии эксперимента образуются интерметаллиды Al₄₃Nb₄Gd₆, Ti₄Al₂₀Gd, Ti₄Al₁₃Y₆, Al₃Ti, Al_{0.23}Nb_{0.07}Ti_{0.7} (рис. 7, 8) и оксидный продукт Al₂O₃. Это коррелирует с термодинамическими расчетами (рис. 1-4) и показывает,

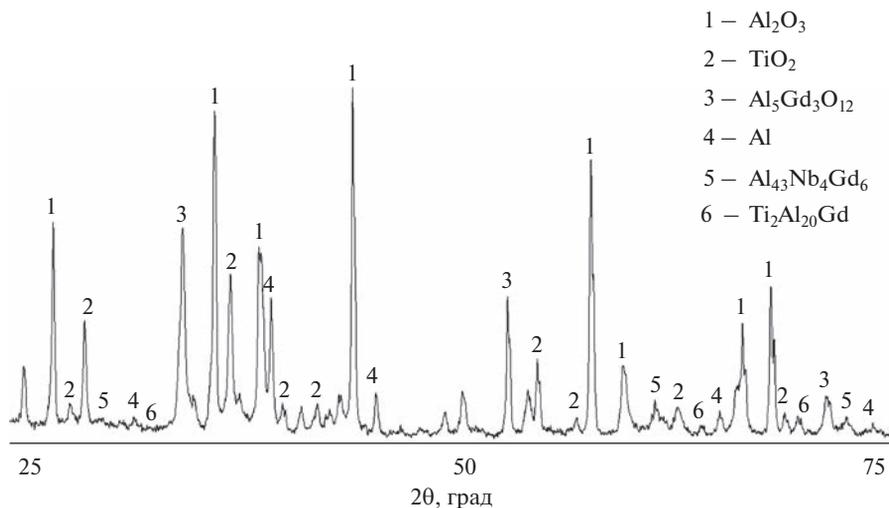


Рис. 7. Результаты РФА продуктов в системе $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Gd}_2\text{O}_3$.

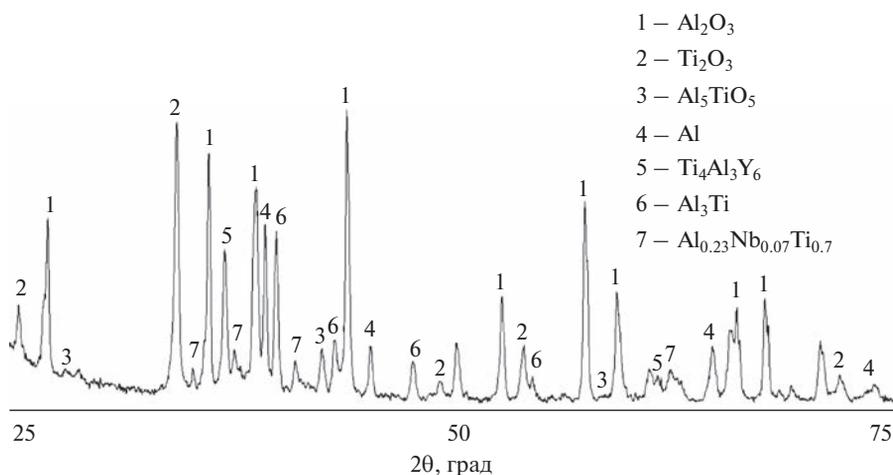


Рис. 8. Результаты РФА продуктов в системе $44\text{Al}-50\text{TiO}_2-5\text{Nb}_2\text{O}_5-1\text{Y}_2\text{O}_3$.

что переход гадолиния и иттрия в металлическую фазу будет происходить с образованием сложных тройных интерметаллических соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазообразования при совместном алюминотермическом восстановлении Ti, Nb, Gd (Y) из их оксидов методами термодинамического, дифференциально – термического и рентгенофазового анализа выявило, что процесс протекает, преимущественно, с образованием алюминидов этих металлов. Восстановление редкоземельных элементов происходит при температурах свыше 1300°C с образованием сложных ин-

терметаллических соединений $\text{Al}_4\text{Nb}_4\text{Gd}_6$, $\text{Ti}_4\text{Al}_{20}\text{Gd}$ и $\text{Ti}_4\text{Al}_3\text{Y}_6$, Al_3Ti , $\text{Al}_{0.23}\text{Nb}_{0.07}\text{Ti}_{0.7}$. Полученные в результате термодинамического расчета данные коррелируют с данными, полученными при использовании ДТА и РФА.

Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН (№ государственной регистрации темы: 122020100404-2) с использованием оборудования ЦКП “Урал-М”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toshimitsu T. // *Intermetallics*. 2002. **10**. № 3. P. 239–245.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2)
2. Zixiang L., Baohua C., Yinan C. et al. // *Materials & Design*. 2022. **215**. P. 110509.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>
3. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. // *Intermetallics*. 2000. **8**. № 5–6. P. 519–523.
[https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9)
4. Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2022. **67**. № 6. P. 888–891.
5. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. // *Russian J. Non-Ferrous Metals*. 2021. **62**. № 2. P. 190–196.
<https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>
6. Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical properties of γ -titanium aluminide: the European impress project // *Int. J. Thermophys.* 2007. **№ 28**. P. 1026–1036.
7. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al-Ti alloys // *Applied Surface Science*. 2012. **№ 258**. P. 3269–3275.
8. Asta M. De Fontaine D., Van Schilfgaarde M. First-principles study of phase stability of Ti–Al intermetallic compounds // *J. Materials Research*. 1993. **8**. P. 2554.
9. Boehlert C. J. Part III. The tensile behavior of Ti–Al–Nb O + Bcc orthorhombic alloys // *Metal. Trans. A*. 2001. **32A**. P. 1977–1988.
10. Popille F., Douin J. The dislocation microstructure in orthorhombic O Ti₂AlNb deformed between room temperature and 800°C // *Phil. Mag. A*. 1996. **73**. № 5. P. 1401–1418.
11. Zhou Ch., Xu H., Kim K.Y. The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy // *Met. Mater. Trans. A*. 2000. **31A**. № 10. P. 2391–2394.
12. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti₂AlNb alloys: opportunities and challenges // *Advanced Materials & Processes*. 2014. P. 24–27.
13. Peng J., Li S., Mao Y., Sun X. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system // *Materials Letters*. 2002. **№ 53**. P. 57–62.
14. Ye L.-H., Wang H., Zhou G., Hu Q.-M., Yang R. // *J. Alloys Compd.* 2020, **819**. P. 153291.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153291>
15. Сергеева С.В., Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Петрова С.А., Тюшняков С.Н. // *Расплавы*. 2022. **№ 3**. С. 226–240.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622030094>
16. Гуляева Р.И., Удоева Л.Ю., Петрова С.А [и др.]. Изучение фазовых превращений при металлотермическом восстановлении тантала // *Металлург*. 2022. **2**. С. 75–85.
17. Гуляева Р.И., Сергеева С.В., Петрова С.А., Удоева Л.Ю. // *Перспективные материалы*. 2021. **№ 10**. С. 56–64.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-10-56-64>
18. Krasikov S.A., Zhilina E.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic coreduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. **№ 4**. P. 771–775.
19. Мурач Н.Н., Лисиенко В.Т. *Алюминотермия титана*. М.: ЦНИИцветмет, 1958.
20. Гасик М.И., Лякишев Н.П., Емлин Б.И. *Теория и технология производства ферросплавов*. М.: Металлургия, 1988.
21. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides // *Russian metallurgy (Metally)*. 2018. **№ 8**. P. 733–736.
22. Roine A. *Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database*. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
23. Wolff M.W., Niemann S., Ebel T., Jeitschko W. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. **223**. № 1. P. 1–15.
[https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00536-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00536-9)

24. Jackson A.G., Mahajan Y.R., Kirchoff S.D. // Scripta Metallurgica. 1986. **20**. № 9. P. 1247–1250. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90041-4)

PHASE FORMATION DURING ALUMINOTHERMAL REDUCTION OF Ti, Nb, Gd (Y) FROM OXIDES

T. V. Osinkina¹, E. M. Zhilina¹, S. A. Krasikov^{1, 2}, A. S. Russkikh¹,
L. B. Vedmid'¹, E. A. Vyaznikova¹

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

²*Ural State Mining University, Yekaterinburg, Russia*

Alloys based on titanium and aluminum with additions of niobium and rare-earth metals have unique mechanical and heat-resistant properties, and also it likely that such alloys would have increased corrosion resistance. The method of thermodynamic modeling using the HSC program was used to study a system with aluminum consumption varying in the range from 0 to 100% of the mass of the initial charge. The features of phase formation in Al–[50TiO₂–5Nb₂O₅–1Y₂O₃ (Gd₂O₃)] systems have been studied. The calculation of the heat balance of the process at 1600°C and 44% of Al was – 0.196 MJ per 1 kg of charge, which indicates the possibility of its occurrence with only the aluminothermic reactions. The reduction of titanium and niobium can proceed by reactions through the formation of their oxides of lower valency – TiO, NbO₂, NbO. The aluminothermic reduction of gadolinium is thermodynamically possible only at temperatures below 1200°C. The reduction of yttrium through the interaction of Y₂O₃ with aluminum with the formation of AlY, Al₂Y₃ AlY₂ compounds for the range of 1000–1800°C is thermodynamically impossible. The results of thermodynamic modeling of interactions correlated well with the data of differential thermal and X-ray phase analysis using STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH) synchronous thermal analysis and XRD-7000 diffractometer (Shimadzu) with automatic program control, respectively. It was found that the process enters the active phase after the appearance of liquid aluminum and, apparently, is accompanied by exothermic effects with the formation of double and triple intermetallic compounds of aluminum with rare (Nb, Ti) and rare earth (Gd, Y) metals. Transformation of titanium dioxide and niobium pentoxide in the process of transformations is likely carried out through successive and parallel stages of formation of simple and complex oxides with low oxidation states. At the initial stages of the interaction of aluminum with oxides, niobium and titanium aluminides are mainly formed. At subsequent stages, the formation of more complex compounds is observed. At temperatures above 1300°C, ternary intermetallic compounds Al₄₃Nb₄Gd₆, Ti₄Al₂₀Gd and Ti₄Al₃Y₆, Al₃Ti, Al_{0.23}Nb_{0.07}Ti_{0.7} are formed. Gadolinium and yttrium tend to form complex intermetallic compounds in such systems.

Keywords: phase formation, aluminothermic reduction, intermetallic compounds

REFERENCES

1. Toshimitsu T. // Intermetallics. 2002. **10**. № 3. P. 239–245. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(01\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(01)00121-2)
2. Zixiang L., Baohua C., Yinan C. et al. // Materials & Design. 2022. **215**. P. 110509. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110509>
3. Li W., Inkson B., Horita Z., Xia K. // Intermetallics. 2000. **8**. № 5–6. P. 519–523. [https://doi.org/10.1016/S0966-9795\(99\)00156-9](https://doi.org/10.1016/S0966-9795(99)00156-9)
4. Zhilina E.M., Russkikh A.S., Krasikov S.A. et al. Synthesis of high-entropy alloy AlTiZrVNb by aluminothermic reaction // Russian J. Inorganic Chemistry. 2022. **67**. № 6. P. 888–891.
5. Balakirev V.F., Osinkina T.V., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V. // Russian J. Non-Ferrous Metals. 2021. **62**. № 2. P. 190–196. <https://doi.org/10.3103/S1067821221020024>
6. Egry I., Brooks R., Holland-Moritz D., Novakovich R., Matsushita T., Ricci E., Seetharaman S., Wunderlich R., Jarvis D. Thermophysical properties of γ -titanium aluminide: the European impress project // Int. J. Thermophys. 2007. № 28. P. 1026–1036.

7. Novakovic R., Giuranno D., Ricci E., Tuissi A., Wunderlich R., Fecht H.-J., Egry I. Surface, dynamic and structural properties of liquid Al–Ti alloys // *Applied Surface Science*. 2012. № 258. P. 3269–3275.
8. Asta M. De Fontaine D., Van Schilfgaarde M. First-principles study of phase stability of Ti–Al intermetallic compounds // *J. Materials Research*. 1993. **8**. P. 2554.
9. Boehlert C. J. Part III. The tensile behavior of Ti–Al–Nb O + Bcc orthorhombic alloys // *Metal. Trans. A*. 2001. **32A**. P. 1977–1988.
10. Popille F., Douin J. The dislocation microstructure in orthorhombic O Ti₂AlNb deformed between room temperature and 800°C // *Phil. Mag. A*. 1996. **73**. № 5. P. 1401–1418.
11. Zhou Ch., Xu H., Kim K.Y. The influence of additions of Nb and Cr on the aluminizing behavior of TiAl alloy // *Met. Mater. Trans. A*. 2000. **31A**. № 10. P. 2391–2394.
12. Chen W., Li J.W., Xu L., Lu B. Development of Ti₂AlNb alloys: opportunities and challenges // *Advanced Materials & Processes*. 2014. P. 24–27.
13. Peng J., Li S., Mao Y., Sun X. Phase transformation and microstructures in Ti–Al–Nb–Ta system // *Materials Letters*. 2002. № 53. P. 57–62.
14. Ye L.-H., Wang H., Zhou G., Hu Q.-M., Yang R. // *J. Alloys Compd*. 2020. **819**. P. 153291. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153291>
15. Sergeeva S.V., Gulyaeva R.I., Udоеva L.Yu., Petrova S.A., Tyushnyakov S.N. // *Rasplavy*. 2022. № 3. P. 226–240. [In Russian]. <https://doi.org/10.31857/S0235010622030094>
16. Gulyaeva R.I., Udоеva L.Yu., Petrova S.A. [et al.]. Izucheniye fazovykh prevrashcheniy pri metal-lotermicheskom vosstanovlenii tantalita [Study of phase transformations during metallothermic reduction of tantalite] // *Metallurg*. 2022. **2**. P. 75–85. [In Russian].
17. Gulyaeva R.I., Sergeeva S.V., Petrova S.A., Udоеva L.Yu. // *Perspektivnyye materialy*. 2021. № 10. P. 56–64. [In Russian]. <https://doi.org/10.30791/1028-978X-2021-10-56-64>
18. Krasikov S.A., Zhilina E.M., Pichkaleva O.A., Ponomarenko A.A., Vedmid' L.B., Zhidovinova S.V., Chentsov V.P. Effect of the intermetallic compound composition of the character of interphase interactions during aluminothermic coreduction of titanium, nickel, and molybdenum from their oxides // *Russ. Metallurgy (Metally)*. 2016. № 4. P. 771–775
19. Murach N.N., Lisienko V.T. Alyuminotermiya titana [Aluminothermy of Titanium]. Moscow: TsNIITsvetmet, 1958 [In Russian].
20. Gasik M.I., Lyakishev I.L., Emlin B.I. Teoriya i tekhnologiya proizvodstva ferrosplavov [Theory and technology of the ferroalloy production]. M.: Metallurgiya, 1988. [In Russian].
21. Vedmid' L.B., Krasikov S.A., Zhilina E.M., Nikitina E.V., Evdokimova I.V., Merkushev A.G. Evolution of phase formation during the aluminothermic reduction of titanium and zirconium from oxides // *Russian metallurgy (Metally)*. 2018. № 8. P. 733–736.
22. Roine A. Outokumpu HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database. Pori: Outokumpu Research OY, 2006.
23. Wolff M.W., Niemann S., Ebel T., Jeitschko W. // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. 2001. **223**. № 1. P. 1–15. [https://doi.org/10.1016/S0304-8853\(00\)00536-9](https://doi.org/10.1016/S0304-8853(00)00536-9)
24. Jackson A.G., Mahajan Y.R., Kirchoff S.D. // *Scripta Metallurgica*. 1986. **20**. № 9. P. 1247–1250. [https://doi.org/10.1016/0036-9748\(86\)90041-4](https://doi.org/10.1016/0036-9748(86)90041-4)

УДК 544.653.22

**АНОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ УРАНОВЫХ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ
ПАЛЛАДИЙ И НЕОДИМ В РАСПЛАВАХ $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$** **© 2023 г. Д. И. Никитин^а, *, И. Б. Половов^а, О. И. Ребрин^а,
А. В. Щетинский^а, А. С. Дедюхин^а**^аУральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 06.12.2022 г.

После доработки 19.12.2022 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

На модуле переработки площадки опытно-демонстрационного энергетического комплекса Сибирского химического комбината поэтапно реализуется комбинированная технологическая схема переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего топлива, состоящая из пирохимических операций, гидрометаллургического аффинажа урана, плутония и нептуния. Согласно данной схеме, целевые продукты пирохимической переработки, очищенные от основной массы продуктов деления с содержанием актиноидов не менее 99,9 мас. %, направляются на гидрометаллургический передел. Для пирохимической переработки необходимо разработать технологию электрорафинирования металлизированного отработавшего ядерного топлива. Для проведения электролитического рафинирования необходимо определить процессы и режимы анодного растворения сплавов, моделирующих продукт этой головной операции “металлизации”. В настоящей работе представлены результаты исследования процессов анодного растворения модельных сплавов U–Pd и U–Pd–Nd с различными концентрациями палладия и неодима в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10,1 мас. % UCl_3) при 550°C с использованием различных методов. Урановые сплавы, содержащие палладий и неодим, были приготовлены прямым сплавлением металлического урана и порошков металлического палладия марки ПдАП-1, и металлического неодима (99,99%) в среде высокочистого аргона (99,998%). Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302N, оснащенного сильноточным модулем Booster 20A. Кривые анодной поляризации состоят только из одной волны окисления, которую отнесли к растворению металлического урана. Увеличение содержания палладия в сплаве с 1,5 до 10,0 мас. %, не влияет на форму поляризационных кривых. Увеличение содержания неодима в сплаве с 1,0 до 10,0 мас. % также не влияет на форму поляризационных кривых. Определены параметры электрорафинирования урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. Предельная плотность тока выделения урана из урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10,1 мас. % UCl_3) при 550°C, составила 0,4 А/см². Показано, что в результате анодного растворения палладий в расплав не переходит, а неодим накапливается в электролите только при рафинировании сплава с содержанием 10,0 мас. % неодима, что существенно выше будущих реальных концентраций компонентов электрорафинируемого уранового сплава в технологической цепочке переработки отработавшего ядерного топлива.

Ключевые слова: анодное растворение, урановые сплавы, поляризация, гальваностатическое растворение, переработка ОЯТ, электрорафинирование

DOI: 10.31857/S0235010623020081, EDN: MHPPRR

ВВЕДЕНИЕ

Электролитическое рафинирование металлизированного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) в расплавленных солевых электролитах является одним из перспективных этапов пирохимической переработки ОЯТ. Целью рафинирующего электролиза является получение катодного осадка делящихся материалов (например, урана), в то время как электроположительные продукты деления (например, палладий) сохраняются в материале анода, а электроотрицательные продукты деления (например неодим) остаются в расплаве. Расплавленные соли на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ имеют относительно низкую температуру плавления и могут использоваться в качестве рабочей среды для электроочистки ОЯТ.

Элементный состав ОЯТ зависит от множества факторов, а также изменяется во времени. В работе [1] показано, что при переходе от водных реакторов к реакторам на быстрых нейтронах наблюдается резкий рост выхода благородных металлов в ОЯТ. Среди продуктов деления одним из основных благородных металлов является палладий, образующийся с высоким выходом [2–4]. На текущий момент довольно широко исследованы фундаментальные термодинамические свойства интерметаллических соединений типа U_xPd_y , [6–9]. Авторы подробно рассмотрели вопросы теплофизики и выполнили расчеты энергии Гиббса интерметаллидов UPd_3 , UPd_4 , $\text{U}_{0.15}\text{Pd}_{0.85}$. Также изучены различные параметры растворения интерметаллидов состава UPd_x [10–11]. В литературе представлены диаграммы состояния систем $\text{U}-\text{Pd}$, $\text{U}-\text{Pd}-\text{Nd}$ [12, 13], соответственно. В настоящее время в литературе отсутствуют данные о процессах анодного растворения сплавов $\text{U}-\text{Pd}$ и $\text{U}-\text{Pd}-\text{PЗМ}$, исследованных в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$.

Задачей настоящей работы было изучение особенностей анодного растворения урановых сплавов, содержащих палладий и неодим в электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при 550°C .

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве рабочих солей-растворителей в экспериментах использовались хлорид калия (99.8%) и хлорид лития (99.0%). Отдельные хлориды щелочных металлов сушили в вакууме при 300°C в течение 3–5 ч. После этого соли расплавляли и продували смесью хлора и хлористого водорода в течение 5 ч. Дальнейшая обработка заключалась в продувке аргоном высокой чистоты (99.999%) для удаления растворенных хлорирующих агентов. Затем расплавленные соли заливали в алуновое тигли и охлаждали в эксикаторе. Полученные таким образом соли хранили в инертном сухом боксе, заполненном высокочистым аргоном (с контролем влаги и кислорода <10 ppm). Смеси хлоридов лития, калия и урана требуемого состава готовили в боксе с инертной атмосферой путем тщательного перемешивания очищенных индивидуальных солей непосредственно перед экспериментами.

Урановые сплавы, содержащие палладий и неодим, были синтезированы в печи резистивного нагрева прямым сплавлением металлического урана в виде брусков, порошка металлического палладия марки ПдАП-1, порошка металлического неодима (99.99%) в цилиндрическом тигле из оксида бериллия в среде высокочистого аргона (99.998%). Полученный слиток отделяли от тигля и перемещали в перчаточный бокс с инертной атмосферой, в котором слитки из уранового сплава приваривали аргонодуговой сваркой к токоподводу из молибдена марки МЧ. Рабочая поверхность электрода была экранирована трубкой из оксида бериллия, таким образом, торец электрода выполнял роль рабочей поверхности. Фотография уранового сплава с приваренным токоподводом и готовый электрод показаны на рис. 1.



Рис. 1. Внешний вид электродной сборки: а – рабочая часть, б – с трубой из оксида бериллия.

Рабочие части электродов были прикреплены к молибденовым проволокам, а точка контакта располагалась над расплавом, чтобы предотвратить процессы переноса без тока. Рабочий электролит выдерживали в стеклоуглеродном тигле. Стеклоуглеродный тигель также служил противоэлектродом. Все измерения выполнены с использованием хлорного электрода сравнения. Эксперименты проводили в специально сконструированной реторте с водяным охлаждением из нержавеющей стали, подробно описанной в [14–15], (рис. 2) при температуре 550°C в атмосфере высокочистого аргона.

Во время экспериментов по гальваностатическому растворению сплавов в качестве катода использовался отдельный катодный узел. Узел представлял из себя молибденовый электрод, погруженный в расплав хлорида свинца в чехле из кварца и отделенный от остального расплава диафрагмой из асбеста (рис. 3).

Такое конструктивное решение катодного узла было использовано для того, чтобы исключить выделение щелочного металла в катодной зоне, в начальный момент электролиза, и для аналитической оценки процесса накопления урана в расплаве. Контроль температуры в рабочей зоне осуществлялся с помощью кабельной термопары типа хромель–алюмель. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата/гальваностата Autolab 302N, оснащенного сильноточным модулем Booster 20A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Урановые сплавы, содержащие палладий

Для определения величины электродного потенциала растворения в данной работе гальваностатическим коммутаторным и хронопотенциометрическим методами изучены процессы анодной поляризации уран-палладиевых сплавов. Все эксперименты проводили в расплавах 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 мас. % UCl₃) при температуре 550°C. Полученные хронопотенциограммы показаны на рис. 4.

При плотностях тока менее 0.94 А/см² присутствие палладия в материале электрода не отражается на характере кривых “потенциал–время” анодного растворения урановых сплавов. Каких-либо перегибов на кривых включения, связанных с наложением

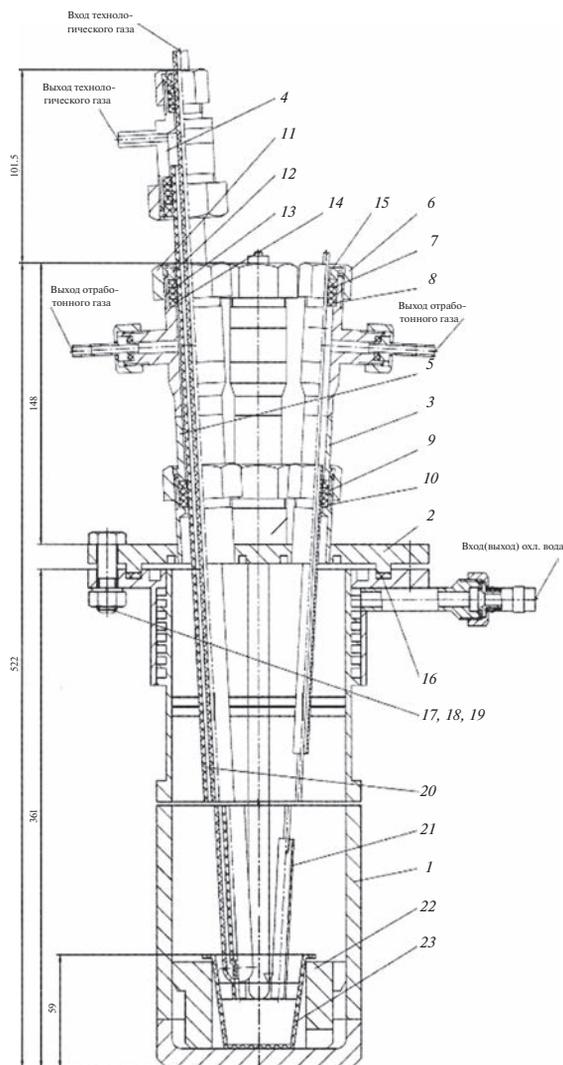


Рис. 2. Конструкция электрохимической ячейки.

электродных процессов при низких плотностях тока (ниже 0.94 A/cm^2) обнаружить не удалось.

Вместе с тем в сплаве с содержанием палладия 10.0 мас. % при плотностях тока выше 1.0 A/cm^2 на хронопотенциограммах появляется перегиб, сопровождающийся ростом потенциала, что может быть обусловлено достижением потенциала растворения интерметаллида UPd_3 [11, 12] или формированием в приэлектродном слое непроводящей солевой фазы. При растворении сплава с содержанием палладия 1.5 мас. % даже при максимальных для использованного прибора токах (1.20 A/cm^2) подобных перегибов не наблюдается.

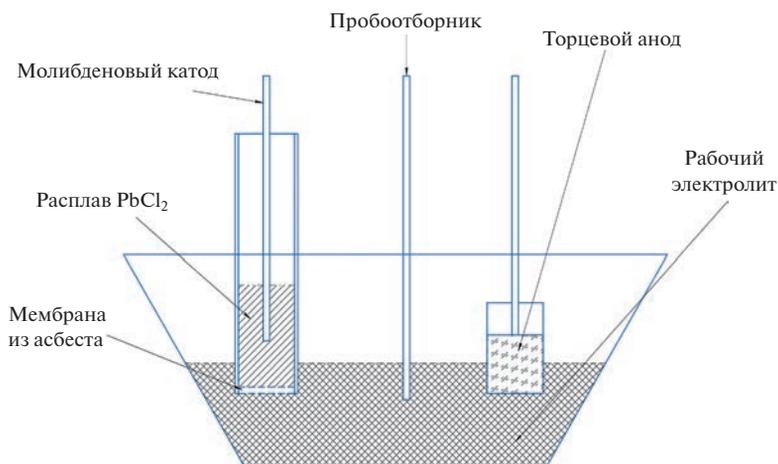


Рис. 3. Схема конструкции ячейки для изучения процесса анодного растворения сплавов.

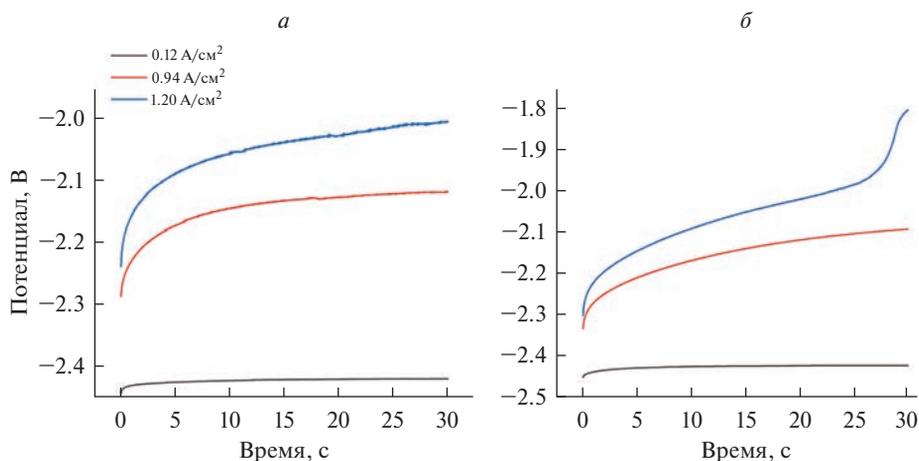


Рис. 4. Зависимости “потенциал–время”, зафиксированные в процессе анодного растворения сплава в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при 550°C , плотностях тока $0.12-1.20 \text{ A/cm}^2$: а – U-Pd (1.5 мас. %), б – U-Pd (10.0 мас. %).

Вывод об отсутствии влияния на характер растворения, увеличение концентрации палладия в материале электрода, подтверждается сравнением поляризационных кривых (рис. 5) для сплавов с 1.5 и 10.0 мас. % палладия.

Увеличение плотности анодного тока до $0.4-0.5 \text{ A/cm}^2$ приводит к значительной поляризации, что может привести к ионизации примесных компонентов, растворению интерметаллидов палладия или инициированию перезарядки урана $\text{U(III)} \rightarrow \text{U(IV)}$.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод, что повышение плотности анодного тока выше 0.4 A/cm^2 нежелательно.

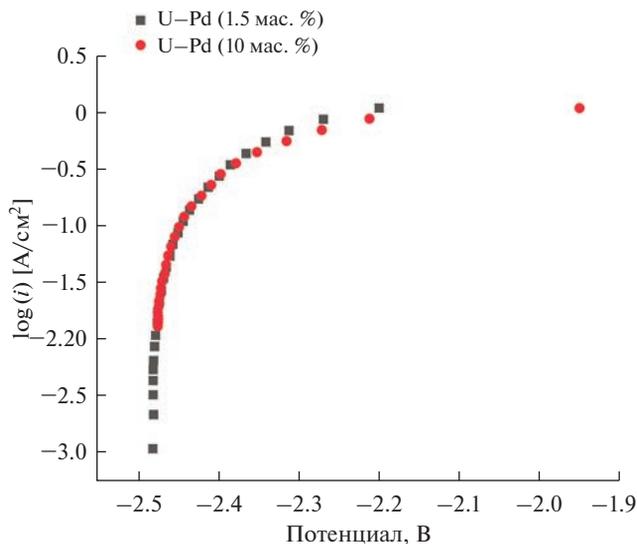


Рис. 5. Сравнение анодной поляризации сплавов U–Pd в расплаве $3LiCl-2KCl-UCl_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при $550^\circ C$.

Была проведена серия экспериментов по гальваностатическому анодному растворению U–Pd сплава при плотностях тока $0.35 A/cm^2$ (для 10.0 мас. % палладия в сплаве). В эксперименте использовали катодный узел, показанный на рис. 3. Электролиз проводили поэтапно с интервалом в 3 ч. После окончания каждого цикла электролиза отбирали пробу электролита для химического анализа на содержание урана и палладия. Пробоотбор проводили кварцевым капилляром. Изменение содержания урана в солевом расплаве в процессе анодного растворения сплавов уран–палладий представлено на рис. 5.

Из данных представленных на рис. 6 видно, что процесс анодного растворения переходит в режим насыщения, при этом концентрация урана в расплаве практически перестает изменяться. Данное насыщение может быть связано с превышением растворимости трихлорида урана в электролите при заданных условиях и выпадением в твердую фазу соединения K_2UCl_5 [16]. В результате проведенных экспериментов и полученных данных о процессе анодного растворения сплавов урана с палладием можно сделать вывод, что при плотностях тока до $0.35 A/cm^2$ не происходит растворения палладия и перехода его из металлической фазы в солевую.

Урановые сплавы, содержащие палладий и неодим

Для определения величины сдвига электродного потенциала сплава U–Pd–Nd в данной работе гальваностатическим коммутаторным и хронопотенциометрическим методами изучены процессы анодной поляризации урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. Все эксперименты проводились в расплавах $3LiCl-2KCl-UCl_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при температуре $550^\circ C$. Полученные хронопотенциограммы показаны на рис. 7.

При плотностях тока до $1.20 A/cm^2$ присутствие заданных концентраций палладия и неодима в материале электрода не отражается на характере кривых “потенциал–время”

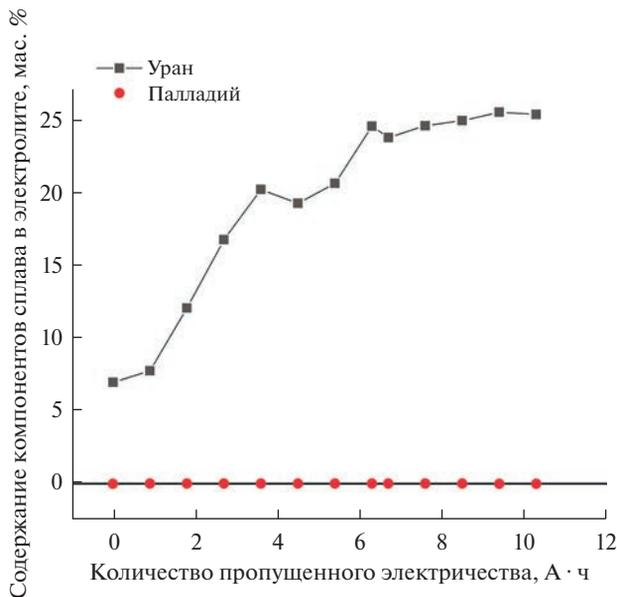


Рис. 6. Содержание урана и палладия в электролите при анодном растворении сплава U–Pd (10.0 мас. %) в расплаве 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 мас. % UCl₃) при 550°C.

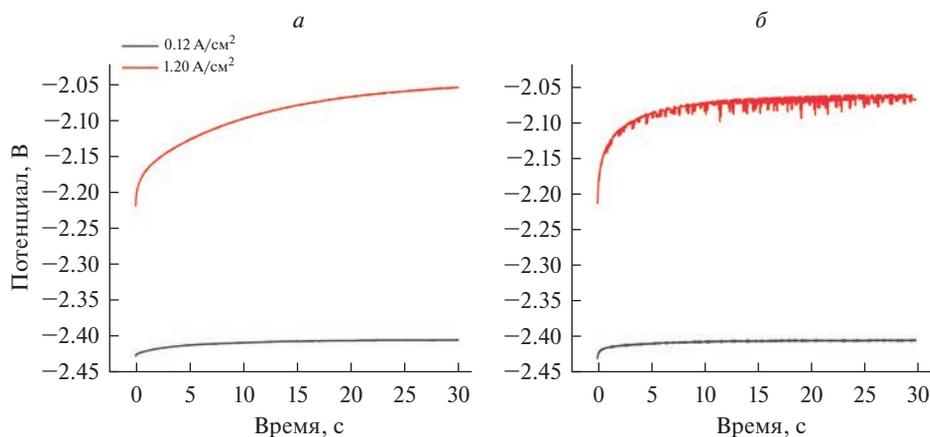


Рис. 7. Зависимости “потенциал–время”, зафиксированные в процессе анодного растворения сплава в расплаве 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 мас. % UCl₃) при 550°C, плотностях тока 0.12–1.20 А/см²: а – U–Pd (1.5 мас. %)–Nd (1.0 мас. %), б – U–Pd (1.5 мас. %)–Nd (10.0 мас. %).

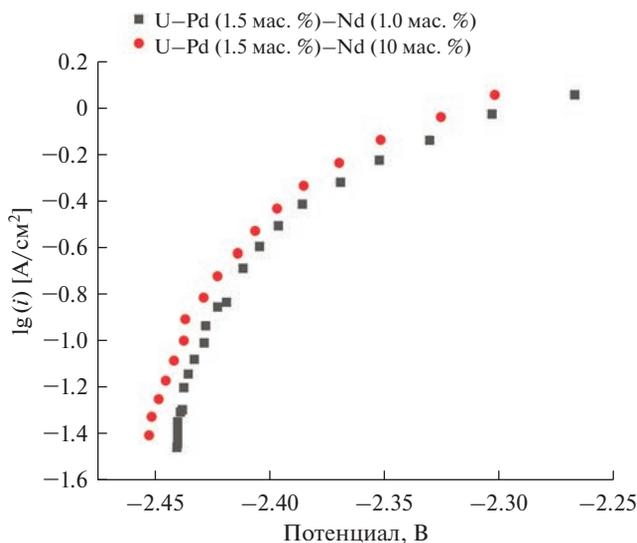


Рис. 8. Сравнение анодной поляризации сплавов U–Pd–Nd в расплаве 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 мас. % UCl₃) при 550°C.

анодного растворения урановых сплавов. Каких-либо перегибов на кривых включения, связанных с наложением электродных процессов при плотностях тока до 1.20 А/см² обнаружить не удалось.

Вместе с тем в сплаве с высоким содержанием неодима (10.0 мас. %) при плотностях тока 1.20 А/см² на хронопотенциограммах отмечена нестабильность, что может быть обусловлено разрушением поверхности анода или осыпанием интерметаллида UPd₃.

Вывод об отсутствии влияния на характер растворения увеличения концентрации палладия и неодима в материале электрода подтверждается сравнением поляризационных кривых (рис. 8) для сплавов с 1.5 мас. % палладия и от 1.0 до 10.0 мас. % неодима.

Как и в случае с изучением U–Pd сплавов была проведена серия экспериментов по гальваностатическому анодному растворению U–Pd–Nd сплава при плотности тока 0.35 А/см² (для 10.0 мас. % неодима в сплаве). Электролиз проводили аналогичным, ранее описанным образом, с интервалом в 3 ч. После окончания каждого цикла электролиза отбирали пробу электролита для анализа расплава на содержание урана, палладия и неодима. Изменение содержания компонентов сплава в солевом расплаве в процессе анодного растворения электрода представлено на рис. 9.

Полученные данные о ходе растворения U–Pd–Nd сплава в электролите (рис. 7 и 8) показали, что палладий, входящий в анодный материал не переходит в электролит. Неодим накапливается в электролите в количестве существенно меньшем, чем уран. Накопление урана приходит в режим насыщения при концентрации в электролите около 25.0 мас. %, что определяется фазовой диаграммой состояний [16], которая накладывает ограничение по растворимости UCl₃ в 3LiCl–2KCl, что приводит к образованию твердой фазы-соединения K₂UCl₅.

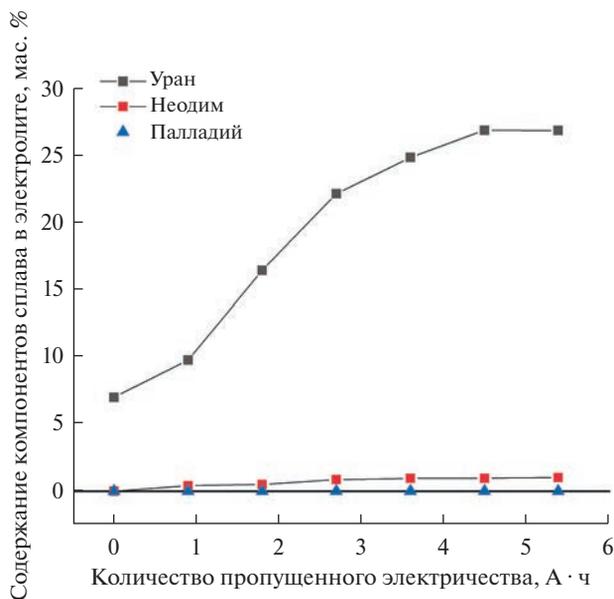


Рис. 9. Содержание урана, палладия и неодима в электролите при анодном растворении сплава U–Pd (1.5 мас. %)–Nd (10.0 мас. %) в расплаве $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при 550°C .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процессы анодного растворения урановых сплавов, содержащих палладий и неодим с различным содержанием компонентов были подробно изучены гальваностатическим коммутаторным и хронопотенциометрическим методами. В дополнение к стационарным и нестационарным электрокинетическим методам исследования использовался метод аналитического контроля содержания палладия в расплавах на основе $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ при электролизе с заданной плотностью анодного тока. Кривые анодной поляризации состоят только из одной волны окисления, которую можно отнести к растворению металлического урана. Увеличение содержания палладия в сплаве с 1.5 до 10.0 мас. %, не влияет на форму поляризационных кривых. Увеличение содержания неодима в сплаве с 1.0 до 10.0 мас. % также не влияет на форму поляризационных кривых. Также были изучены предельные токи выделения урана из урановых сплавов, содержащих палладий и неодим. В электролите $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ (10.1 мас. % UCl_3) при 550°C , предельная анодная плотность тока составила $0.4\text{ A}/\text{cm}^2$.

При плотности тока $0.35\text{ A}/\text{cm}^2$, даже при длительном растворении сплава ($10\text{ A}\cdot\text{ч}$) палладий в расплав не переходит, а ионы неодима накапливаются в электролите только при рафинировании сплава с его содержанием 10.0 мас. %

Реальная концентрация компонентов сплава в технологической цепочке переработки отработавшего ядерного топлива будет значительно ниже, чем 10 мас. %, соответственно, замедлится и нежелательный процесс перехода неодима в расплав. В процессе электрорафинирования не будет достигаться и предельное содержание ионов урана в расплаве в следствии его постоянного выделения на катоде.

Работа была выполнена при финансовой поддержке АО «Прорыв».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Imoto S. Chemical state of fission products in irradiated UO_2 // *Nuclear Materials*. 1986. **140**. № 1. P. 19–27.
2. Bush R.P., Recovery of platinum group metals from high level radioactive waste. Possibilities of separation and use re-evaluated // *Platinum Metals Reviews*. 1991. **35**. № 4. P. 202–208.
3. Любимов Д.Ю., Дерябин И.А., Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Термодинамическое моделирование фазового состава смешанного уранплутониевого монокристалла с примесью кислорода при облучении до выгорания 140 ГВт сут/т и температуре 900–1400 К // *Атомная энергия*. 2015. **118**. № 1. С. 24–19.
4. Булатов Г.С., Гедговд К.Н., Любимов Д.Ю., Термодинамический анализ химического и фазового составов облученного быстрыми нейтронами уран-плутониевого нитрида в зависимости от температуры и выгорания // *Материаловедение*. 2009. **1**. С. 2–7.
5. Kleykamp H. The chemical state of the fission products in oxide fuels // *Nuclear Materials*. 1985. **131**. № 2–3. P. 221–246.
6. Middlemas S.C., Craig M.M., Adkins C.A., Lemma F.D., Tolman K.R., Benson M.T., Hin C.J. Effects of intermetallic compounds on the thermophysical properties of uranium–palladium alloys // *Alloys and Compounds*. 2021.
7. Prasad R., Dash S., Parida S.C., Singh Z., Venugopal V.J. Gibbs energy of formation of $\text{UPd}_3(\text{s})$ // *Nuclear Materials*. 2000. **277**. № 1. P. 45–48.
8. Kleykamp H. Highlights of experimental thermodynamics in the field of nuclear fuel development // *Nuclear Materials*. 2005. **344**. № 1–3. P. 1–7.
9. Cordfunke E.H.P., Muis R.P., Wijbenga G., Burriel R., Zainel H., To M., Westrum. E.F.Jr., Thermodynamics of uranium intermetallic compounds. I. Heat capacity of UPd_3 from 5 to 850 K // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1988. **20**. P. 815–823.
10. Кесикопулос В.А., Потапов А.М., Дедюхин А.Е., Зайков Ю.П. Изготовление интерметаллида UPd_3 и исследование его термодинамических характеристик // Сборник трудов семинара “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике”. Нальчик. Ажур. 2022. С. 224–226.
11. Strepetov K.E., Osipenko A.A., Volkovich V.A. Electrochemical behavior of uranium–palladium alloys in molten eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides // *AIP Conference Proceedings* 2022. **2466**. № 1. P. 050033.
12. Okamoto H. Pd–U (Palladium–Uranium) // *Journal of Phase Equilibria*. 1992. **13**. № 2. P. 222–223.
13. Parnell D.G., Brett N.H., Haines H.R., Potter P.E. Phase relationships in the ternary system U–Nd–Pd // *J. Less Common Metals*. 1986. **118**. № 1. P. 141–152.
14. Zolotarev D.A., Nikitin D.I., Polovov I.B. Electrode processes in $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ melts: Investigation of temperature and uranium concentration influence // *AIP Conference Proceedings* 2019. **2174**. P. 020276.
15. Никитин Д.И., Половов И.Б., Щетинский А.В., Дедюхин А.С., Волкович В.А., Ребрин О.И. Процессы анодного растворения сплавов U–Pd в расплавах $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ // Сборник трудов семинара “Электрохимия в распределенной и атомной энергетике”. Нальчик. Ажур. 2022. С. 294–297.
16. Hames A.L., Paulenova A., Willit J.L., Williamson M.A. Phase Equilibria Studies of the $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{UCl}_3$ System // *Journal Nuclear Technology*. 2018. **203**. № 3. P. 272–281.

ANODIC PROCESSES OF URANIUM ALLOYS CONTAINING PALLADIUM AND NEODYMIUM IN $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{UCl}_3$ MELTS**D. I. Nikitin¹, I. B. Polovov¹, O. I. Rebrin¹, A. V. Shchetinsky¹, A. S. Dedyukhin¹**¹*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

At the reprocessing module of the pilot demonstration power complex site of the Siberian Chemical Combine, a combined technological scheme for the reprocessing of mixed nitride uranium-plutonium spent fuel consisting of pyrochemical operations, hydrometallurgical refining of uranium, plutonium and neptunium is implemented step by step. According to this scheme, the target pyrochemical reprocessing products, purified from the main mass of

fission products with actinoid content not less than 99.9%, are sent for hydrometallurgical reprocessing. For pyrochemical reprocessing it is necessary to develop a technology of electrorefining of metallised spent nuclear fuel. To carry out electrolytic refining it is necessary to define processes and regimes of anodic dissolution of alloys simulating product of this head operation "metallization". In the present work the results of investigations of processes of anodic dissolution of U–Pd and U–Pd–Nd model alloys with different concentrations of palladium and neodymium in melts based on 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 wt % UCl₃) at 550°C using different methods are presented. Uranium alloys containing palladium and neodymium were prepared by direct alloying of uranium metal and palladium metal powders of PdAP-1 grade, and neodymium metal (99.99%) in high-purity argon medium (99.998%). Electrochemical measurements were performed using an Autolab 302N potentiostat/halvanostat equipped with a Booster 20A high-current module. The anodic polarisation curves consist of only one oxidation wave which was attributed to the dissolution of uranium metal. Increasing the palladium content in the alloy from 1.5 to 10.0 wt %, does not affect the shape of the polarisation curves. The increase of neodymium content in the alloy from 1.0 to 10.0 wt % also does not affect the shape of polarization curves. Electrorefining parameters of uranium alloys containing palladium and neodymium were determined. The limiting current density of uranium evolution from uranium alloys containing palladium and neodymium in the electrolyte 3LiCl–2KCl–UCl₃ (10.1 wt % UCl₃) at 550°C was 0.4 A/cm². It was shown that palladium does not diffuse into the melt as a result of anodic dissolution and neodymium accumulates in the electrolyte only when the alloy is refined with 10.0 wt % neodymium, which is much higher than the future real concentrations of electrorefined uranium alloy components in the technological chain of spent nuclear fuel processing.

Keywords: anodic dissolution, uranium alloys, polarization, galvanostatic dissolution, spent fuel processing, electrorefining

REFERENCES

1. Imoto S. Chemical state of fission products in irradiated UO₂ // *Journal Nuclear Materials*. 1986. **140**. № 1. P. 19–27.
2. Bush R.P., Recovery of platinum group metals from high level radioactive waste. Possibilities of separation and use re-evaluated // *Platinum Metals Reviews*. 1991. **35**. № 4. P. 202–208.
3. Lyubimov D.Yu., Deryabin I.A., Bulatov G.S., Gedgovd K.N., Termodinamicheskoe modelirovanie fazovogo sostava smeshannogo uranplutonievogo mononitrida s primes'yu kisloroda pri obluchenii do vygoraniya 140 GWt · sut/t i temperature 900–1400 K [Thermodynamic modeling of the phase composition of mixed uranium-plutonium mononitride with an admixture of oxygen under irradiation to a burnup of 140 GW · day/t and a temperature of 900–1400 K] // *Atomnaya energiya*. 2015. **118**. № 1. P. 24–19. [In Russian].
4. Bulatov G.S., Gedgovd K.N., Lyubimov D.YU., Termodinamicheskij analiz himicheskogo i fazovogo sostavov obluchennogo bystryimi nejtronami uran-plutonievogo nitrida v zavisimosti ot temperatury i vygoraniya [Thermodynamic analysis of the chemical and phase compositions of uranium-plutonium nitride irradiated with fast neutrons depending on temperature and burnup] // *Materialovedenie*. 2009. **1**. P. 2–7. [In Russian].
5. Kleykamp H., The chemical state of the fission products in oxide fuels // *Journal Nuclear Materials*. 1985. **131**. № 2–3. P. 221–246.
6. Middlemas S.C., Craig M.M., Adkins C.A., Lemma F.D., Tolman K.R., Benson M.T., Hin C.J. Effects of intermetallic compounds on the thermophysical properties of uranium–palladium alloys // *Alloys and Compounds*. 2021.
7. Prasad R., Dash S., Parida S.C., Singh Z., Venugopal V.J., Gibbs energy of formation of UPd₃(s) // *Journal Nuclear Materials*. 2000. **277**. № 1. P. 45–48.
8. Kleykamp H., Highlights of experimental thermodynamics in the field of nuclear fuel development // *Journal Nuclear Materials*. 2005. **344**. № 1–3. P. 1–7.
9. Cordfunke E.H.P., Muis R.P., Wijbenga G., Burriel R., Zainel H., To M., Westrum. E.F. Jr. Thermodynamics of uranium intermetallic compounds. I. Heat capacity of UPd₃ from 5 to 850 K // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. 1988. **20**. P. 815–823.

10. Kesikopoulos V.A., Potapov A.M., Dedyuhin A.E., Zajkov Y.P. Izgotovlenie intermetallida UPd₃ i issledovanie ego termodinamicheskikh harakteristik [Production of UPd₃ intermetallic compound and study of its thermodynamic characteristics] // Sbornik trudov seminar "Elektrohimiya v raspredelennoj i atomnoj energetike". Nalchik. Azhur. 2022. P. 224–226. [In Russian].
11. Strepetov K.E., Osipenko A.A., Volkovich V.A., Electrochemical behavior of uranium–palladium alloys in molten eutectic mixture of lithium, potassium and cesium chlorides // AIP Conference Proceedings 2022. **2466**. № 1. P. 050033.
12. Okamoto H., Pd–U (Palladium–Uranium) // Journal of Phase Equilibria. 1992. **13**. № 2. P. 222–223.
13. Parnell D.G., Brett N.H., Haines H.R., Potter P.E. Phase relationships in the ternary system U–Nd–Pd // Journal of the Less Common Metals. 1986. **118**. № 1. P. 141–152.
14. Zolotarev D.A., Nikitin D.I., Polovov I.B., Electrode processes in 3LiCl–2KCl–UCl₃ melts: Investigation of temperature and uranium concentration influence // AIP Conference Proceedings 2019. **2174**. № 1. P. 020276.
15. D.I. Nikitin, I.B. Polovov, A.V. Shchetinskij, A.S. Dedyuhin, V.A. Volkovich, Rebrin O.I. Processy anodnogo rastvoreniya splavov U–Pd v rasplavah 3LiCl–2KCl–UCl₃ [Processes of anodic dissolution of U–Pd alloys in 3LiCl–2KCl–UCl₃ melts] // Sbornik trudov seminar "Elektrohimiya v raspredelennoj i atomnoj energetike". Nalchik. Azhur. 2022. P. 294–297. [In Russian].
16. Hames A.L., Paulenova A., Willit J.L., Williamson M.A. Phase Equilibria Studies of the LiCl–KCl–UCl₃ System // Journal Nuclear Technology. 2018. **203**. № 3. P. 272–281.

УДК 546.261

**КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Са–Ge
КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА**© 2023 г. **И. Н. Ганиев^а*, Н. С. Олимов^б, Б. Б. Джабборов^б, М. Ч. Ширинов^б**^аГНУ “Институт химии им. В.И. Никитина” НАН Таджикистана,
Душанбе, Таджикистан^бТаджикский государственный педагогический университет им. С. Айни,
Душанбе, Таджикистан

*e-mail: ganievizatullo48@gmail.com

Поступила в редакцию 13.09.2022 г.

После доработки 26.11.2022 г.

Принята к публикации 23.12.2022 г.

При введении комплексных сплавов и металлов-раскислителей в жидкую сталь наблюдается их угар или точнее, окисление газовой фазой печи. Для выбора оптимального состава комплексных раскислителей необходимо знание физико-химических закономерностей данного процесса, которые мало изучены. Для изучения кинетики окисления металлических расплавов используется метод непрерывного взвешивания образца, применяемый обычно при изучении высокотемпературной коррозии твердых металлов. Механизм взаимодействия жидких металлов с кислородом близок по природе к высокотемпературной газовой коррозии твердых металлов. В обоих случаях имеет место адсорбция газовых молекул на поверхности металла, зарождение, а затем рост пленки оксида. В работе методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии и рентгенофазовым анализом исследована кинетика окисления расплавов Са–Ge кислородом воздуха. Показано, что добавки германия до 33,3 ат. % повышают устойчивость расплавов к окислению. Рост температуры способствует увеличению скорости окисления расплавов системы Са–Ge. Процесс окисления исследуемых расплавов подчиняется параболическому закону. Истинная скорость окисления имеет порядок 10^{-4} кг · м⁻² · с⁻¹. Кажущаяся энергия активации окисления в зависимости от состава сплавов составляет 39,8–526,7 кДж/моль. Продуктами окисления расплавов являются СаGe₄O₉ и GeO₂. Установлен механизм влияния германия на кинетику окисления расплавов Са–Ge. Доминирующую роль в формировании защитной оксидной пленки играет оксид СаGe₄O₉.

Ключевые слова: расплавы Са–Ge, кинетика окисления, продукты окисления, кажущаяся энергия активации, скорость окисления

DOI: 10.31857/S0235010623020044, EDN: MEUKVW

ВВЕДЕНИЕ

Решение многих задач современной техники связано с использованием материалов, обладающих высоким сопротивлением окислению. Высокой химической активностью отличаются расплавленные металлы. Так, расплавы алюминия, кремния, германия и щелочноземельных металлов мгновенно вступают в реакцию с кислородом при ничтожно малых значениях его парциального давления. Эти элементы, благодаря высокому химическому сродству к кислороду и сере и малой растворимости в железе, применяются при обработке стали и чугуна. Однако применение щелочноземельных металлов (ЩЗМ) в чистом виде связано с существенными трудностями. Это, прежде

всего, невысокая плотность и температура кипения ЩЗМ, возникновение пироэффекта при обработке расплавленной стали, низкая усваиваемость и неравномерное распределение ЩЗМ. Поэтому чистые ЩЗМ в металлургии черных металлов имеют весьма ограниченное применение [1–3].

Применение ЩЗМ в виде лигатур на основе кремния и германия имеет существенные преимущества: сокращается время распределения элементов в объеме обрабатываемого металла, повышается использование и раскислительная способность элементов, упрощается аппаратное оформление [4–6].

Металлический барий также нашел применение для получения устойчивых барьерных облаков, которые в свою очередь, применяются для определения магнитных силовых линий в плотных слоях атмосферы.

В литературе имеются сведения об окислении чистого бария и германия [7], а также сплавов систем алюминий–иттрий (лантан, церий, неодим) [8–12]. Сообщается, что барий быстро окисляется на воздухе даже при комнатной температуре. Вес возрастает почти линейно [7].

Окисление германия изучено при различном давлении кислорода [13]. При температуре ниже 550°C германий окисляется по параболическому закону; при температурах выше 550°C окисление протекает по линейному закону и его скорость изменяется обратно пропорционально P_{O_2} .

Скорость окисления в данном случае определялась скоростью диффузии газообразной окиси германия от поверхности. Линейная скорость окисления зависит от кристаллографической ориентации металлической поверхности, хотя, как оказалось, монокристаллы окисляются медленнее, чем поликристаллический металл. Причиной неодинаковой скорости окисления может быть более высокая степень чистоты монокристаллов, так как чем чище германий, тем медленнее он окисляется.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы сплавов для исследования массой 30 г получали в вакуумной печи сопротивления СНВ-1.31.1/16 в атмосфере аргона в корундовых тиглях из металлического кальция марки КМ1 и монокристаллического германия марки Ге 000. Окисление сплавов в жидком состоянии проводили кислородом воздуха на установке, принцип работы которой описан в работах [6]. Исследование продуктов окисления сплавов выполнено методами ИК-спектроскопии на двухлучевом ИК-спектрофотометре UR-20 в области 400–4000 см⁻¹ и рентгенофазовым анализом (РФА) на установке ДРОН-2.5.

Для проведения исследований тигель с исследуемым металлом размещался в изотермической зоне печи. Температуру повышали со скоростью 2–3°C/мин. Перед разогревом печи катетометр настраивали на указатель пружины, записывали на шкале точки отчета и в течение нагрева контролировали изменение массы образца. При достижении заданного режима записывали новую точку отчета.

Изменение массы образца фиксировали по растяжению пружины с помощью катетометра КМ-8. В опытах использовались тигли из оксида алюминия диаметром 18–20 мм, высотой 25–26 мм. Тигли перед опытом прокаливали при температуре 1273–1473 К в окислительной среде в течение 1.5 ч до достижения постоянной массы. Массу образца из исследуемого сплава параллельно контролировали до и после опыта на аналитических весах.

В качестве регистрирующего прибора температуры использовали потенциометр ПП-63. По окончании опыта систему охлаждали, тигель с содержимым взвешивали и

определяли реакционную поверхность. Погрешность эксперимента может быть рассчитана из исходной формулы константы скорости окисления

$$k = \frac{m}{S \cdot t^2},$$

где m – масса металла; S – поверхность реагирования; t – время.

Вычисленная относительная ошибка эксперимента складывается из суммы относительных ошибок

$$\frac{\Delta k}{k} = \left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta S}{S}\right)^2 + \frac{\Delta t}{t}.$$

Она составила $\frac{\Delta k}{k} = 2.71^2 + (1.5)^2 + 0.027 = 9.62\% \approx 10\%$.

Температуру замеряли платина-платинородиевой термопарой, горячий спай которой находился на уровне поверхности образца. Точность измерения температуры принята равной ± 2 К. Ошибка измерений температуры составила: $\frac{\Delta T}{T} = 2 \left(\frac{100}{900}\right) = 0.22\%$.

Подробная методика исследования кинетики окисления сплавов термогравиметрическим методом описано в работах [14–20].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика окисления сплавов системы кальций–германий нами исследована во всем диапазоне концентрации компонентов с целью выбора состава лигатур со стабильным составом, отличающихся наименьшей окисляемостью при высоком содержании кальция в сплаве.

Диаграмма состояния системы Ca–Ge характеризуется одним устойчивым химическим соединением CaGe, двумя неустойчивыми Ca₂Ge, CaGe₂ и двумя эвтектиками с содержанием 97.4 и 24.0 мас. % Ca и соответственно температурой плавления 1073 и 1038 К [21–23].

Кинетика окисления сплавов системы кальций–германий, содержащих 2.6; 33.3; 50.0; 66.7 мас. % Ge исследовалась в атмосфере воздуха. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления данных сплавов приведены на рис. 1 и в табл. 1.

Жидкий сплав эвтектического состава с 2.6 мас. % Ge исследовали при температурах 1123 и 1148 К (рис. 1а). В течение первых 10 минут окисление протекает по линейному закону, затем приобретает параболический вид. Максимальное значение величины $\Delta g/S$ равняется 100 мг/см². Кажущаяся энергия активации достигает 119 кДж/моль.

Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что продукты окисления данного сплава состоят из двух фаз CaO и CaGeO₃ (табл. 2 и 3). На рис. 1б приведены кинетические кривые окисления жидкого сплава системы Ca–Ge, содержащего 33 мас. % Ge (Ca₂Ge), при температурах 1618, 1643 и 1668 К. Процесс характеризуется низкими скоростями окисления, кинетические кривые подчиняются параболическому закону. Рассчитанные значения истинной скорости окисления изменяются от $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $7.3 \cdot 10^{-4}$ кг · м⁻² · с⁻¹, соответственно при температурах 1618 и 1668 К. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 526.7 кДж/моль. Продукты окисления данного сплава, как и у предыдущего, состоят из двух фаз: CaO и CaGeO₃. Это подтверждается двумя независимыми методами – ИКС и РФА (табл. 2 и 3). Сплавы, при окислении которых на поверхности формируется оксид сложного состава CaGeO₃, имеют высокие значения кажущейся энергии активации, что свидетельствует об их повышенных защитных свойствах. Пленка из данного оксида характеризуется минимальным количеством дефектов.

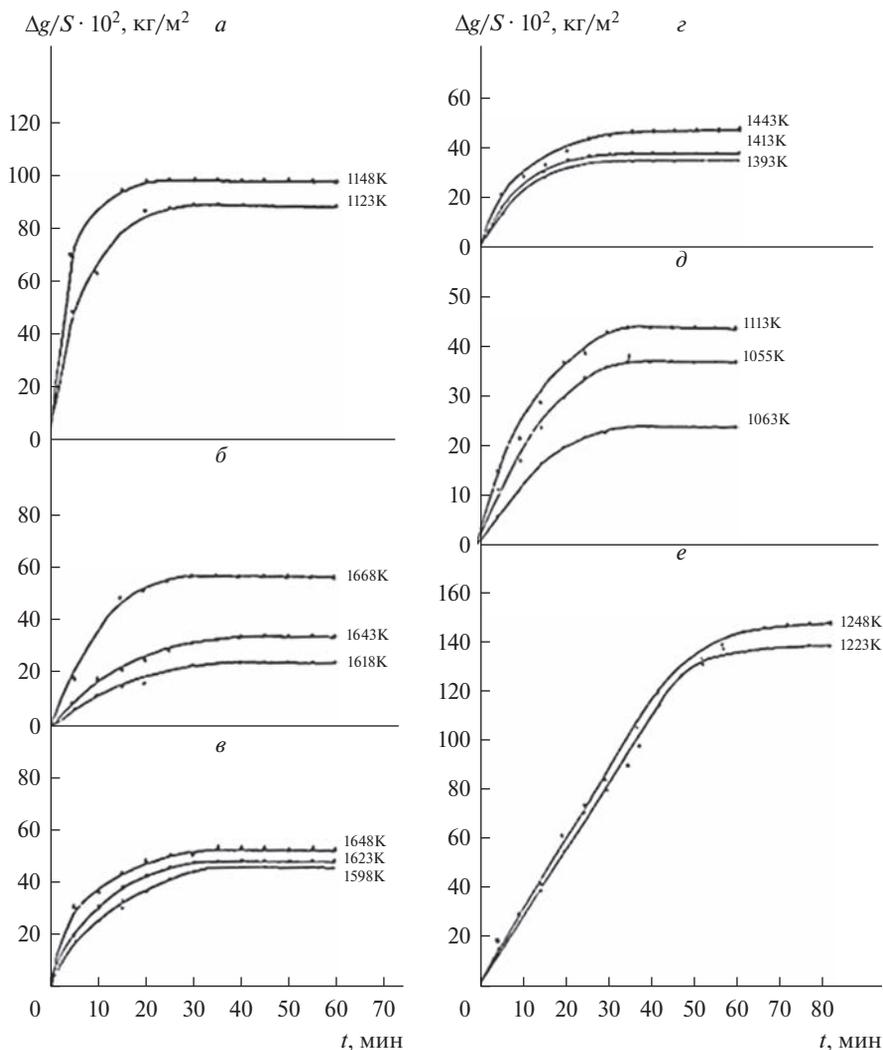


Рис. 1. Кинетические кривые окисления расплавов системы Ca–Ge, содержащего германий, ат. %: *a* – 2.6; *b* – 33.3; *c* – 50, *e* – 66.7; *d* – 76; *e* – 100.

Окисление расплава, соответствующего химическому соединению CaGe (50 ат. % Ge), исследовали при температурах 1598, 1623 и 1648 К (рис. 1*в*). Характер кривых показывает, что окисление расплава, протекает по параболическому закону с диффузионными затруднениями. При температуре 1648 К удельный привес массы ($\Delta g/S$) соответствует величине, равной 54 мг/см^2 , а минимальный привес 48 мг/см^2 соответствует температуре 1618 К. Кажущаяся энергия активации равняется 391 кДж/моль .

Изохроны окисления сплавов системы Ca–Ge приведены на рис. 2. Сплавы, содержащие 10–70 мас. % Ge, отличаются высоким значением кажущейся энергии активации.

Таблица 1. Кинетические и энергетические параметры процесса окисления жидких расплавов системы кальций–германий

Ca ат. %	Ge ат. %	Температура плавления сплавов, К	Температура окисления сплавов, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^4$, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
97.4	2.6	1073	1123 1148	16.0 21.0	119.3
66.7	33.3	1593	1618 1643 1668	2.0 6.1 7.3	526.7
50.0	50.0	1573	1598 1623 1648	5.0 8.0 12.0	391.0
33.3	66.7	1103	1125 1145 1170	4.0 4.7 7.0	185.0
24.0	76.0	1038	1063 1088 1113	1.9 3.0 4.0	136.5
0.0	100.0	1211	1223 1248	4.4 4.7	39.8

Таблица 2. Частоты в ИК-спектрах продуктов окисления расплавов системы Ca–Ge

Содержание германия в сплаве, ат. %	Частота, см^{-1}							
	0.0	815	860	880	1150	1425	1460	1625
2.6	720	780	860	880	1085	1120	1425	1460
33.3	780	810	840	1425	1480			
50.0	500	580	780	840				
66.7	500	780	840					
100.0	525 1425	555 1460	585	880	965	1045	1100	1325

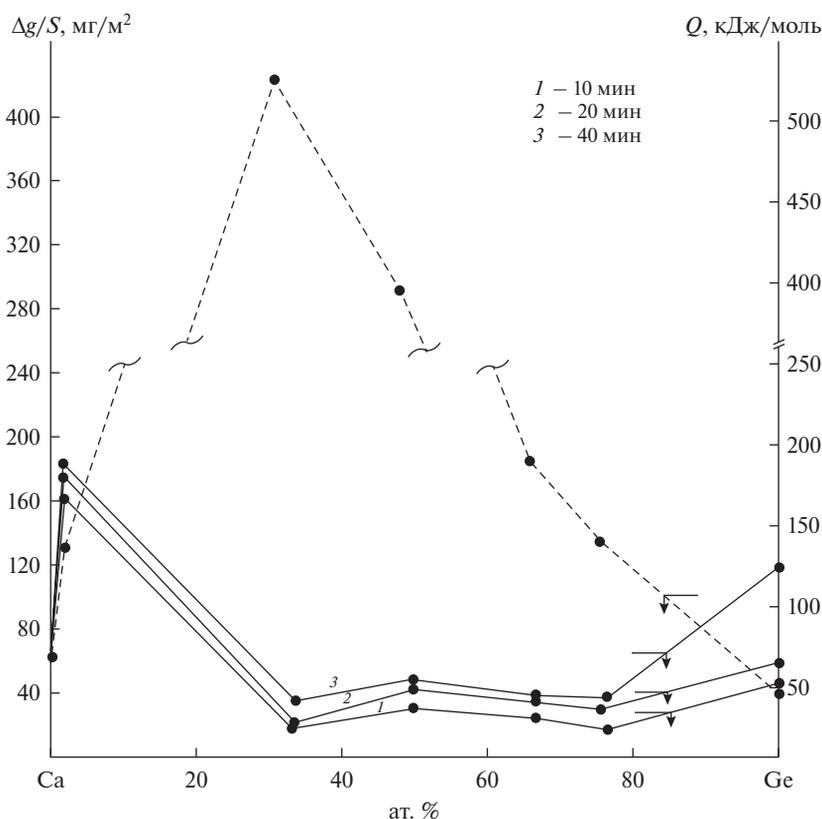
Оксидная пленка над данным расплавом состоит лишь из CaGeO_3 , за исключением небольших примесей CaGe_4O_9 (рис. 3). Данный сплав также характеризуется высокими значениями кажущейся энергии активации. Соотношение компонентов в сплаве определяется составом оксида, формирующимся при окислении.

Окисление расплава, содержащего 66.7 ат. % Ge, соответствующего химическому соединению CaGe_2 с температурой плавления 1103 К, изучали при температурах 1120, 1145 и 1170 К (рис. 1з). Вид кривых показывает, что окисление протекает по параболическому закону. Формирование оксидной пленки заканчивается к 40 мин взаимодей-

Таблица 3. Фазовый состав продуктов окисления расплавов системы Ca–Ge

Химический состав сплавов до окисления, ат. %		Фазовый состав продуктов окисления
Ca	Ge	
100.0	0.0	CaO
97.4	2.6	CaO + CaGeO ₃
66.7	33.0	CaO + CaGeO ₃
50.0	50.0	CaGeO ₃
33.3	66.7	CaGe ₄ O ₉
24.0	76.0	CaGe ₄ O ₉ + GeO ₂
0.0	100.0	GeO ₂

ствия с кислородом воздуха. Истинная скорость окисления изменяется от $4.0 \cdot 10^{-4}$ до $7.0 \cdot 10^{-4}$ кг \cdot м⁻² \cdot с⁻¹. Кажущаяся энергия активации процесса окисления составляет 186.5 кДж/моль. Методами ИКС (табл. 2) и РФА (табл. 3 и рис. 3) нами показано, что при окислении данного расплава образуется сложный оксид состава из CaGe₄O₉.

**Рис. 2.** Изохроны окисления расплавов системы Ca–Ge.

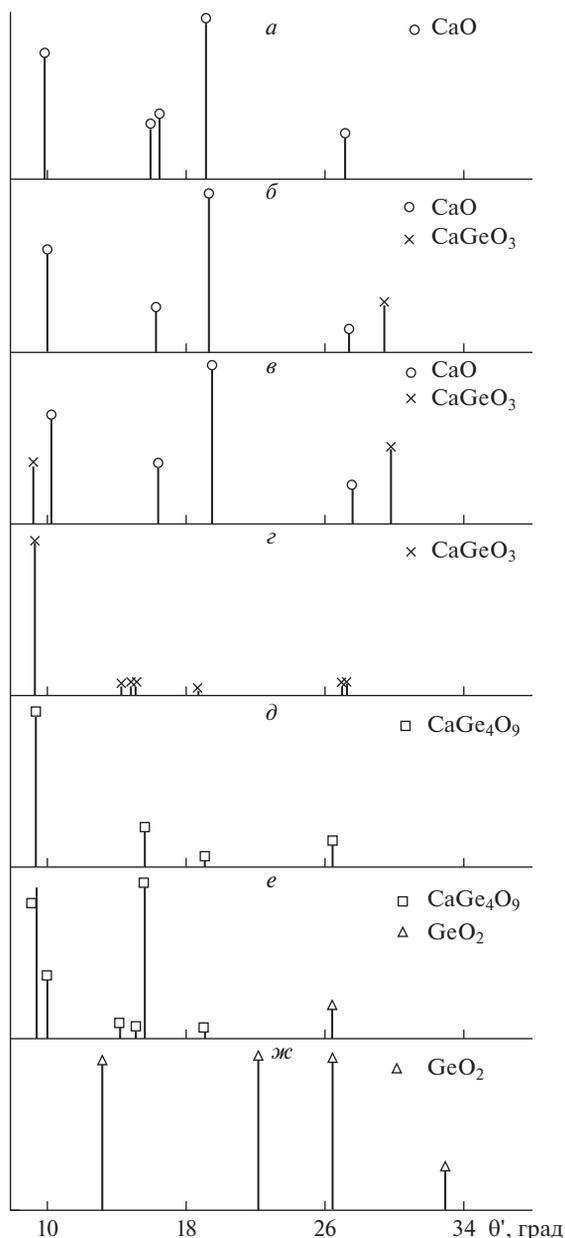


Рис. 3. Штрих-рентгенограммы продуктов окисления расплавов системы Ca–Ge, содержащих германий, ат. %: *a* – 2.6; *б* – 33.3; *в* – 50, *г* – 66.7; *д* – 76; *е* – 97.4; *ж* – 100.

Кинетика окисления расплава эвтектического состава, содержащего 76.0 ат. % Ge, исследована при температурах 1063, 1088 и 1113 К (рис. 1д). Процесс характеризуется низкими скоростями окисления и протекает по механизму тонких пленок. Кинетические кривые подчиняются параболическому закону с диффузионными затруднениями, процесс заканчивается на 50-й минуте. При температуре 1113 К привес составляет

44 мг/см², а его минимальное значение 28 мг/см² соответствует температуре 1063 К. Кажущаяся энергия активации равняется 136.5 кДж/моль.

Данный сплав характеризуется более высоким значением энергии активации, чем чистый германий. Это во многом определяется составом оксидной пленки, образующейся над чистым жидким германием и его сплавом с кальцием. При окислении расплава эвтектического состава формируются два оксида типа GeO₂ из CaGe₄O₉ (табл. 3 и рис. 3). Образование второго оксида значительно уменьшает физические дефекты пленки и тем самым увеличивает его защитные свойства.

Взаимодействие жидкого германия с газовой фазой при температурах 1223 и 1248 К (рис. 1е) значительно отличается от окисления кальция длительностью первоначального этапа линейной зависимости величины $\Delta g/S$ от t . Линейная зависимость сохраняется в течение 45–50 мин, далее по мере образования оксидной пленки характер окислительного процесса переходит в параболический и формирование защитной пленки заканчивается к 80 минутам.

Максимальная величина $\Delta g/S$ при окислении германия равняется 150 мг/см² минимальная – 140 мг/см². Энергия активации составляет величину 39.7 кДж/моль. Методами ИКС и рентгенофазовым анализом нами установлено, что оксидная пленка над германием состоит лишь из GeO₂ (табл. 2 и 3).

ВЫВОДЫ

1. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления расплавов Ca–Ge кислородом воздуха. Скорость окисления расплавов с ростом температуры увеличивается независимо от химического состава. Истинная скорость окисления имеет порядок 10⁻⁴ кг/м² · с. Кажущаяся энергия активации окисления в зависимости от состава расплавов составляет 39.8–526.7 кДж/моль. Показано, что окисление расплавов подчиняется параболическому закону.

2. Методами РФА и ИКС показано, что продуктами окисления расплавов являются оксиды состава CaGe₄O₉ и CaO.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липинских Б.М., Киселев В.И. Об окислении жидких металлов и сплавов кислородом из газовой фазы // Изв. АН СССР. Металлы. 1974. № 5. С. 51–54.
2. Вахобов А.В., Ганиев И.Н. Диаграммы состояния двойных систем с участием бария и стронция. Душанбе: Дониш, 1992.
3. Белоусова Н.В., Денисов В.М., Истомин С.А. и др. Взаимодействие жидких металлов и сплавов с кислородом. Екатеринбург: УрО РАН, 2004.
4. Зокиров Ф.Ш., Ганиев И.Н., Бердиев А.Э., Сангов М.М. Кинетика окисления сплава АК12М2, модифицированного барием, в твердом состоянии // Изв. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2020. 81. № 55. С. 28–33.
5. Ганиев И.Н., Олимов Н.С., Эшов Б.Б. Коррозия жидких сплавов системы Al–Si // Изв. АН Республики Таджикистан. Отд.-ние физ.-мат., хим. и геолог. наук. 1994. № 1. С. 41–47.
6. Олимов Н.С., Ганиев И.Н., Обидов З.Р., Ширинов М.Ч. Окисление сплавов системы Al–Ge, в жидком состоянии // Расплавы. 2015. № 4. С. 19–26.
7. Prakoŕieva V.K., Pavlova L.M. Phase diagram of the Ge-rich of the Ba–Ge system and characterisation of single-phase BaGe₄ // J. Alloys Compds. 2014. № 599. P. 228–233.
8. Ганиев И.Н., Такташев А.С. Кинетика растворения иттрия в жидком алюминии // Расплавы. 1990. № 4. С. 95–97.
9. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–лантан // Расплавы. 1990. № 5. С. 86–90.
10. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–иттрий // Расплавы. 1990. № 6. С. 87–90.
11. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–церий // Расплавы. 1995. № 4. С. 35–40.

12. Ганиев И.Н., Джураева Л.Т. Окисление сплавов системы алюминий–неодим // Расплавы. 1995. № 4. С. 41–46.
13. Денисов В.М., Истомин С.Л., Подкопаев О.Я., Белоусова Я.В., Пастухов Э.А., Серебрякова Л.И., Квасова Г.О. Германий его соединения и сплавы. Екатеринбург: УрО РАН, 2002.
14. Бокиев Л.А., Ганиев И.Н., Хакимов А.Х., Джайлоев Дж.Х., Якубов У.Ш. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ5К10 с церием // Вестник технологического университета (г. Казань). 2020. 23. № 8. С. 35–38.
15. Ганиев И.Н., Джайлоев Дж.Х., Рашидов А.Р., Якубов У.Ш. Зувайдиллозода Ф.З. Кинетика окисления сплавов алюминия с никелем, в твердом состоянии // Вестник Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна. Сер. 1. Естественные и технические науки. 2020. № 1. С. 104–108.
16. Давлатов О.Ш., Ганиев И.Н., Одиназода Х.О., Раджабалиев С.С. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.4М5.3Мг1.1Ц4Кр3, легированного оловом, в твердом состоянии // Изв. Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический институт). 2021. 82. № 56. С. 17–22.
17. Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Якубов У.Ш., Хакимов А.Х. Кинетика окисления алюминиевого сплава АЖ2.18, модифицированного стронцием // Вестник Сибирский государственный индустриальный университет. 2019. 40. № 4. С. 34–39.
18. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Irene Calliari, Бердиев А.Э., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6% Li, модифицированного лантаном, в твердом состоянии // Металлы. 2018. № 1. С. 34–40.
19. Назаров Ш.А., Ганиев И.Н., Эшов Б.Б., Ганиева Н.И. Кинетика окисления сплава Al + 6% Li, модифицированного церием // Металлы. 2018. № 3 С. 33–38.
20. Ганиев И.Н., Ганиева Н.И., Эшова Д.Б. Особенности окисления алюминиевых расплавов с редкоземельными металлами // Металлы. 2018. № 3. С. 39–47.
21. Benhafid R., Belgacem Bouzida A., Djaballah Y., Candan A., İyigör A., Uğur G. Thermodynamic Modeling of the Al–Ba and Ba–Ge Systems Supported by First-Principles Calculations // J. Phase Equilib. Diffus. 2019. № 40. P. 195–205.
22. Лякишев Н.П., Банных О.А., Рохлин Л.Л. и др. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. М.: Машиностроение. 1996.
23. Большаков К.А., Соколов Е.Б., Федров П.И., Чиркин А.Г. Изучение диаграммы плавкости системы кальций–германий методом термического анализа // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1965. № 10. С. 1822–1825.

KINETICS OF OXIDATION OF Ca–Ge SYSTEM MELTS BY AIR OXYGEN

I. N. Ganiev¹, N. S. Olimov², B. B. Jabborov², M. Ch. Shirinov²

¹*Institute of Chemistry named after V.I. Nikitin National Academy of Sciences of Tajikistan, Dushanbe, Tajikistan*

²*Tajik State Pedagogical University named after S. Aini, Dushanbe, Tajikistan*

With the introduction of complex alloys and metals – reoxidizers into liquid steel, their waste is observed, or more precisely, oxidation by the gas phase of the furnace. To select the optimal composition of complex deoxidizers, it is necessary to know the physicochemical laws of this process, which are little studied. To study the kinetics of oxidation of metal melts, the method of continuous sample weighing is used, which is usually used in the study of high-temperature corrosion of solid metals. The mechanism of interaction of liquid metals with oxygen is similar in nature to high-temperature gas corrosion of solid metals. In both cases, adsorption of gas molecules on the metal surface, nucleation, and then growth of an oxide film take place. In this work, the kinetics of oxidation of Ca–Ge melts with atmospheric oxygen was studied using thermogravimetry, IR spectroscopy, and X-ray phase analysis. It is shown that germanium additions up to 33.3 at % increase the resistance of melts to oxidation. An increase in temperature contributes to an increase in the rate of oxidation of melts of the Ca–Ge system. The process of oxidation of the investigated melts obeys the parabolic law. The true rate of oxidation is on the order of $10^{-4} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. The apparent activation energy of oxidation, depending on the composition of the alloys, is 39.8–526.7 kJ/mol. The products of melt oxidation are CaGe_4O_9 and GeO_2 . The mechanism of the influence of ger-

manium on the kinetics of oxidation of Ca–Ge melts has been established. The CaGe_4O_9 oxide plays a dominant role in the formation of a protective oxide film.

Keywords: Ca–Ge melts, oxidation kinetics, oxidation products, apparent activation energy, oxidation rate, oxidation products

REFERENCES

1. Lipinskikh B.M., Kiselev V.I. Ob okislenii zhidkikh metallov i splavov kislorodom iz gazovoy fazy [On oxidation of liquid metals and alloys by oxygen from the gas phase] // AN SSSR. Metall. 1974. № 5. P. 51–54. [In Russian].
2. Vakhobov A.V., Ganiyev I.N. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh sistem s uchastiyem bariya i stron-tsiya [State diagrams of binary systems with the participation of barium and strontium]. Dushanbe: Donish, 1992. [In Russian].
3. Belousova N.V., Denisov V. M., Istomin S.A. Vzaimodeystviye zhidkikh metallov i splavov s kisl-orodom [Interaction of liquid metals and alloys with oxygen]. Yekaterinburg: UB RAS, 2004. [In Russian].
4. Zokirov F.Sh., Ganiyev I.N., Berdiyev A.E., Sangov M.M. Kinetika okisleniya splava AK12M2, modifitsirovannogo bariyem, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of the AK12M2 alloy modified by barium in the solid state] // Izv. Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologich-eskiy institut (tekhnicheskiy institut). 2020. **81**. № 55. P. 28–33. [In Russian].
5. Ganiyev I.N., Olimov N.S., Eshov B.B. Korroziya zhidkikh splavov sistemy Al–Si [Corrosion of liquid alloys of the Al–Si system] // Izv. AN Respubliki Tadjikistan. Otd.-niye fiz.-mat., khim. i geolog. nauk. 1994. № 1. P. 41–47. [In Russian].
6. Olimov N.S., Ganiyev I.N., Obidov Z.R., Shirinov M.CH. Okisleniye splavov sistemy Al–Ge, v zhidkom sostoyanii [Oxidation of Al–Ge system alloys in liquid state]. Rasplavy. 2015. № 4. P. 1–8. [In Russian].
7. Prakofieva V.K., Pavlova L.M. Phase diagram of the Ge-rich of the Ba–Ge system and character-isation of single-phase BaGe_4 // J. Alloys Compds. 2014. № 599. P. 228–233.
8. Ganiyev I.N., Taktashev A.S. Kinetika rastvoreniya ittriya v zhidkom alyuminiy [Kinetics of disso-lution of yttrium in liquid aluminum] // Rasplavy. 1990. № 4. P. 95–97. [In Russian].
9. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy-lantan [Oxidation of alumi-num–lanthanum alloys] // Rasplavy. 1990. № 5. P. 86–90. [In Russian].
10. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy–ittriy [Oxidation of alloys of the aluminum–yttrium system] // Rasplavy. 1990. № 6. P. 87–90. [In Russian].
11. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy–tseriy [Oxidation of alumi-num–cerium alloys] // Rasplavy. 1995. № 4. P. 35–40. [In Russian].
12. Ganiyev I.N., Dzhurayeva L.T. Okisleniye splavov sistemy alyuminiy–neodim [Oxidation of alumi-num–neodymium alloys] // Rasplavy. 1995. № 4. P. 41–46. [In Russian].
13. Denisov V.M., Istomin S.L., Podkopayev O.Ya., Belousova Ya.V., Pastukhov E.A., Serebryakova J.I., Kvasova G.O. Germaniy yego soyedineniya i splavy [Germanium, its compounds and alloys]. Yekaterinburg: UrO RAN. 2002. [In Russian].
14. Bokiye L.A., Ganiyev I.N., Khakimov A.Kh., Dzhayloyev Dzh.Kh., Yakubov U.Sh. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH5K10 s tseriyem [Kinetics of oxidation of the aluminum alloy AZh5K10 with cerium] // Vestnik tekhnologicheskogo universiteta (g. Kazan’). 2020. **23**. № 8. P. 35–38. [In Russian].
15. Ganiyev I.N., Dzhayloyev Dzh.Kh., Rashidov A.R., Yakubov U.Sh. Zuvadillozoda F.Z. Kinetika okisleniya splavov alyuminiya s nikelom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of alloys of alumi-num with nickel, in solid state] // Vestnik Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy universitet tekhnologiy i dizayna. Ser. 1. Yestestvennyye i tekhnicheskiye nauki. 2020. № 1. P. 104–108. [In Rus-sian].
16. Davlatov O.Sh., Ganiyev I.N., Odiazoda Kh.O., Radzhabaliyev S.S. Kinetika okisleniya aly-uminiyevogo splava AZH2.4M5.3MG1.1TS4KR3, legirovannogo olovom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of oxidation of aluminum alloy AZh2.4M5.3Mg1.1Ts4Kr3, alloyed with tin, in solid state] // Izv. Sankt-Peterburgskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskiy institut (tekhnicheskiy institut). 2021. **82**. № 56. P. 17–22. [In Russian].
17. Dzhayloyev Dzh.Kh., Ganiyev I.N., Ganiyeva N.I., Yakubov U.Sh., Khakimov A.Kh. Kinetika okisleniya alyuminiyevogo splava AZH2.18, modifitsirovannogo strontsiyem [Kinetics of oxidation of the aluminum alloy AZh2.18 modified with strontium] // Vestnik Sibirskiy gosudarstvenny in-dustrial’nyy universitet. 2019. **40**. № 4. P. 34–39. [In Russian].

18. Nazarov Sh.A., Ganiyev I. N., Irene Calliari., Berdiyev A.E., Ganiyeva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6% Li, modifitsirovannogo lantanom, v tverdom sostoyanii [Kinetics of solid state oxidation of Al + 6% Li alloy modified with lanthanum] // *Metally*. 2018. № 1. P. 34–40. [In Russian].
19. Nazarov Sh.A., Ganiyev I.N., Eshov B.B., Ganiyeva N.I. Kinetika okisleniya splava Al + 6% Li, modifitsirovannogo tseriyem [Kinetics of oxidation of the Al + 6% Li alloy modified with cerium] // *Metally*. 2018. № 3. P. 33–38. [In Russian].
20. Ganiyev I.N., Ganiyeva N.I., Eshova D.B. Osobennosti okisleniya alyuminiyevykh rasplavov s redkozemel'nymi metallami [Features of oxidation of aluminum melts with rare-earth metals] // *Metally* 2018. № 3. P. 39–47. [In Russian].
21. Benhafid R., Belgacem Bouzida A., Djaballah Y., Candan A., İyigör A., Uğur G. Thermodynamic Modeling of the Al-Ba and Ba-Ge Systems Supported by First-Principles Calculations // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2019. № 40. P. 195–205.
22. Lyavishev N.P., Bannykh O.A., Rokhlin L.L. i dr. Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskiykh sistem [Diagrams of the state of double metal systems]. M.: Mechanical engineering. 1996. [In Russian].
23. Bol'shakov K.A., Sokolov Ye.B., Fedrov P.I., Chirkin A.G. Izucheniye diagrammy plavkosti sistemy kal'tsiy–germaniy metodom termicheskogo analiza [Study of the fusibility diagram of the calcium–germanium system by thermal analysis] // *Izv. AN SSSR. Neorganicheskiye materialy*. 1965. № 10. P. 1822–1825. [In Russian].

УДК 544-971;544.2;544.3

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ВОЗМУЩЕНИЙ

© 2023 г. А. Г. Давыдов^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: A.Davydov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 16.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 12.01.2023 г.

Предложена модель фазовых равновесий “жидкость–кристалл”, позволяющая рассчитать температуры плавления ионных соединений. Зависимость температур плавления галогенидов щелочных металлов от катион-анионного состава соли может быть описана при этом в терминах ионных радиусов и поляризуемостей при использовании для расплавленной фазы термодинамической теории возмущений. Для химического потенциала кристаллической фазы использованы формулы Борна–Майера для электростатической энергии и Дебая для учета вклада колебаний. Полная система уравнений, описывающая равновесие “жидкость–твердое”, включает не только равенство химических потенциалов, но и самосогласование посредством уравнения состояния при вычислении равновесного значения плотности расплава в точке кристаллизации. Еще одно уравнение системы диктует среднесферическая модель ионной смеси для самосогласованного нахождения характеристического параметра экранирования по Блюму. На этой основе проведен расчет температур плавления фторидов, хлоридов, бромидов и иодидов лития, натрия, калия, рубидий и цезия. Показано, что совокупность модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров, взятой в качестве референсной в среднесферическом приближении, и первой поправки за счет индуцированных диполей одного иона точечным зарядом другого в химический потенциал жидкой соли является хорошей основой для количественного согласия с экспериментальными данными по температурам плавления в пределах нескольких процентов. Кроме того, в работе обсуждаются закономерности в изменении приведенной к кулоновской энергии температуры плавления в точке максимального сближения катиона и аниона, а также в ее зависимости от разности ионных радиусов солей.

Ключевые слова: температура плавления, галогениды щелочных металлов, термодинамическая теория возмущений, модель заряженных твердых сфер, ионные радиусы, индукционное взаимодействие, поляризуемость

DOI: 10.31857/S0235010623020032, EDN: MHTDUB

ВВЕДЕНИЕ

Соединения с чисто ионной химической связью, наиболее яркими представителями которых являются галогениды щелочных металлов (ГЩМ), демонстрируют закономерные, но не до конца понятые зависимости в поведении характеристик плавления от катион-анионного состава. Так как температура плавления прямо или косвенно связана с величиной кулоновской энергии ГЩМ и ее скачком при фазовом переходе первого рода, то экспериментально наблюдаемая общая закономерность в изменении этой величины может быть описана на качественном уровне следующим образом. А именно, чем меньше радиусы катиона и аниона, тем выше температура

плавления соли (см., например, [1]). Однако соли лития выпадают из общей закономерности и демонстрируют меньшие значения температуры плавления, чем можно было бы ожидать исходя из соотношений радиусов, если сравнивать их с галогенидами натрия. Полинг предполагал, что подобные нерегулярности в изменениях температур плавления в рядах галогенидов с общим катионом должны быть связаны с эффектом отношения ионных радиусов [2]. Тем не менее, при отдельном рассмотрении ряда LiF-LiCl-LiBr-LiI можно констатировать, что указанные качественные рассуждения верны и в этом случае, температура плавления галогенидов лития уменьшается с увеличением размера аниона. К вопросу о температуре плавления тесно примыкает и поведение энтропии плавления при изменении состава галогенидов, поскольку теплота или энтальпия плавления является произведением температуры фазового перехода первого рода на изменение энтропии ($\Delta H_m = T_m \Delta S_m$). Для большинства ГЦМ энтропия плавления составляет величину порядка 25 Дж/моль · К, или около $3R$, где R – универсальная газовая постоянная. Это отражает тот факт, что, во-первых, она определяется энтропией жидкой фазы и ее топологическим беспорядком, а во-вторых, близкими структурными характеристиками указанного беспорядка для большинства членов семейства ГЦМ. Правда, следует отметить, что значение энтропии плавления уменьшается с увеличением соотношения радиусов. Например, для LiI ее значение уменьшается до примерно 19.7 Дж/моль · К [3, 4].

В работах японского исследователя Канно [5, 6] была отмечена связь характеристик плавления ГЦМ с суммарной поляризуемостью катиона и аниона, при которой соли можно разбить на группы с общим катионом, в которых имеется общий наклон прямой на зависимости безразмерной энтропии плавления от отношения ионных радиусов. Однако какой-либо модели, связывающей энтропию плавления с корнем третьей степени из поляризуемости, Канно так и не предложил, ограничившись эмпирическим описанием.

В последние годы можно отметить всплеск интереса к расчетам температур плавления и с позиций классической молекулярной динамики (МД) посредством парных потенциалов Борна–Майера–Хаггинса [7, 8] и разного рода гибридных методов [9], в которых параметры парного взаимодействия, например, поляризуемости анионов, могут вычисляться отдельно с помощью методов квантовой химии. В указанной работе проведено сопоставление так называемых RIM (rigid ion model – модели жесткого иона) и PIM (polarizable ion model – модели поляризуемого иона) для хлоридов щелочных металлов. При этом были получены заниженные значения температуры плавления, особенно для хлорида лития (более трехсот градусов).

Линия исследований PIM в области структуры и свойств расплавленных солей активно разрабатывается с конца 90-х годов прошлого столетия в работах Маддена и соавторов [10–12] применительно к солям двух- и трехвалентных металлов. Доказано, что многочастичные эффекты, обусловленные поляризуемостью анионов могут иметь большое значение для локальной структуры таких солей как BeF_2 и ZnCl_2 , а также галогенидов редкоземельных элементов. Хороший обзор достижений сделан в работе Салана и Маддена [13].

В нашей недавней работе, посвященной вычислению температур плавления ГЦМ с помощью классической молекулярной динамики, параметры парного потенциала Борна–Майера для всех солей за исключением галогенидов рубидия и цезия предварительно вычислялись квантово-химически (приближение Меллера–Плессета – MP2) [14, 15]. Было найдено, что методика моделирования двухфазного контакта в МД-ячейке способна существенно улучшить согласие с экспериментом даже по сравнению с более точным потенциалом Борна–Майера–Хаггинса в работе [7], содержащим короткодействующие члены обратно-пропорциональные шестой и восьмой степени межионного расстояния. Кроме того, модельный расчет продемонстрировал понижение точки плавления при наличии разности в размерах катиона и аниона и наоборот

при их фиксированной сумме. В целом эти результаты находятся в согласии с работами Маддена и соавторов, где эффекты изменения поляризуемости аниона в зависимости от окружения считаются несущественными в галогенидах щелочных металлов, а приобретают значение в солях, где присутствуют двух- и трехвалентные катионы металлов.

Важной особенностью и, одновременно, определенным недостатком молекулярно-динамического моделирования является большая ресурсоемкость. Вычисление точки плавления требует предварительного определения параметров посредством квантово-химических расчетов, а моделирование двухфазных ячеек, в свою очередь, предварительной “подготовки” жидкой и кристаллической фаз в *NPT*-ансамблях. В работах по моделированию с помощью РМ требуется предварительно рассчитать множество параметров, и для отдельно выбранного галогенида их число может быть весьма внушительным, например, 12 [13]. Отметим, что поляризуемость катиона при этом часто вообще не рассматривают, полагая ее равной нулю. Неудивительно, поэтому, что анализ закономерностей в поведении температур плавления обычно не ведется, так как описание роли того или иного вклада при таком количестве параметров трудно осуществить. Подчеркнем, что это становится реальным только при последовательном усложнении модели межионных взаимодействий и может быть адресовано к их сопоставлению по мере детализации.

Отметим, наконец, что задача о расчете температур плавления ГЩМ ранее не рассматривалась с позиций теории, позволяющей выстроить описание наблюдаемых для свойств закономерностей посредством упрощенных, статистических моделей ионной системы, которые оперируют вкладами кулоновского, поляризационного, дисперсионного и других взаимодействий в термодинамику расплава. В качестве первого шага необходимо обратиться к модели заряженных твердых сфер с различающимися диаметрами, поскольку именно разность электростатических энергий кристалла и жидкости является определяющей в случае ГЩМ. Однако сама по себе модель заряженных твердых сфер, например, в среднесферическом приближении (ССП) слишком упрощена, чтобы описывать точки плавления ГЩМ. Предварительные оценки показывают, что типичные значения температур плавления при учете только кулоновской энергии расплава и энергии Маделунга в кристаллическом состоянии завышены в несколько раз. Идея данной работы состоит в использовании термодинамической теории возмущений, которая, во-первых, учитывает диэлектрические свойства ионного расплава, а во-вторых, поляризационные взаимодействия по типу “заряд-индуцированный диполь”. Основные положения такого подхода применительно к вычислению энергии Гиббса, теплоемкости и уравнению состояния опубликованы в наших недавних работах [16–18].

Цель настоящей работы – рассчитать температуры плавления ГЩМ посредством термодинамических условий равновесия, выраженных равенством химических потенциалов жидкой и твердой фаз, используя термодинамическую теорию возмущений, в которой базисной системой является модель заряженных твердых сфер, но учитывается также и индукционная поправка (ion-induced dipole) к энергии расплава.

ТЕОРИЯ

Химические потенциалы жидких галогенидов щелочных металлов

Представим щелочно-галоидный расплав как ионную смесь из равного числа катионов Me^+ и анионов X^- с зарядами $\pm 1e$ (где $Me^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$, а $X^- = F^-, Cl^-, Br^-, I^-$). Долю ионов i -го сорта определим как $x_i = N_i/N = 1/2$, где N – число ча-

стиц в смеси, а диаметры ионов – как d_i . Химический потенциал i -го иона в расплавленной смеси можно записать в виде суммы четырех слагаемых:

$$\mu_i^{\text{liq}} = \mu_i^{\text{tr}} + \mu_i^{\text{hs}} + \mu_i^{\text{q}} + \mu_i^{\text{pol}}. \quad (1)$$

Здесь μ_i^{tr} – вклад поступательных степеней свободы, μ_i^{hs} – твердосферная часть, μ_i^{q} – кулоновский терм, μ_i^{pol} – индукционный вклад в химический потенциал.

Перейдем теперь к рассмотрению каждого слагаемого по-отдельности. Вклад поступательных степеней свободы в химический потенциал запишем в виде [19]:

$$\beta\mu_i^{\text{tr}} = -\ln \left[\frac{1}{\rho_i} \cdot \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right], \quad (2)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$, k_B – постоянная Больцмана, T – температура, $\rho_i = x_i \rho$ – парциальная численная плотность i -го иона, $\rho = N/V$ – численная плотность, V – объем смеси, m_i – атомная масса i -го иона, h – постоянная Планка.

Твердосферный вклад в химический потенциал в рамках приближения Мансури–Карнагана–Старлинга–Леланда описывается выражением [20]:

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^{\text{hs}} = & \left[\frac{d_i^2 \cdot A_2^2 \cdot (3 \cdot A_3 - 2 \cdot d_i \cdot A_2)}{A_3^3} - 1 \right] \cdot \ln \Delta - \left(\frac{A_2^3}{A_3^3} - 1 \right) \cdot \frac{\eta_i}{\Delta} - \frac{\eta_i \cdot A_2^3}{A_3^2 \cdot \Delta^2} + \\ & + \frac{\pi \rho d_i}{2} \cdot \frac{A_2 + d_i \cdot A_1}{\Delta} + \frac{\pi \rho \eta_i}{2} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2}{\Delta^2} + \frac{\pi \rho d_i^2}{2} \cdot \frac{A_2^2}{A_3 \cdot \Delta^2} + \frac{\pi \rho \eta_i}{3} \cdot \frac{A_2^3}{A_3 \cdot \Delta^3}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\Delta = 1 - \eta$, $\eta = (\pi/6)\rho A_3$ – коэффициент упаковки смеси, $A_n = \sum_i x_i d_i^n$, $\eta_i = (\pi/6)\rho d_i^3$.

Кулоновское слагаемое химического потенциала можно выбрать посредством ССП для многосортной смеси заряженных твердых сфер [21–23]:

$$\beta\mu_i^{\text{q}} = -\frac{\alpha_0}{1 + \Gamma \cdot d_i} \cdot \left[Z_i^2 \cdot \Gamma - \frac{\pi^2 \cdot d_i^3}{12} \cdot \frac{P_n^2}{\Delta^2} \cdot (2 - \Gamma \cdot d_i) + \frac{\pi \cdot P_n}{\Delta} \cdot Z_i \cdot d_i \right]. \quad (4)$$

В этом выражении Γ – обратная длина Блюма – описывает декремент затухания осцилляций плотности заряда вокруг центрального иона. Параметр $\alpha_0 = \beta e^2/\epsilon$, где e – элементарный заряд, ϵ – диэлектрическая постоянная, Z_i – электровалентность i -го сорта ионов. Выражение для вспомогательной величины P_n имеет следующий вид:

$$P_n = \frac{\rho}{\Omega} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot Z_i \cdot d_i}{1 + \Gamma \cdot d_i}, \quad \text{где } \Omega = 1 + \frac{\pi \cdot \rho}{2 \cdot \Delta} \cdot \sum_i \frac{x_i \cdot d_i^3}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (5)$$

Вклад в химический потенциал за счет индукционного взаимодействия найдем, продифференцировав выражение для его вклада в свободную энергию, которое предложено в работе [16]. Опуская алгебраические детали, приведем окончательное выражение:

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^{\text{pol}} = & \beta\pi \cdot \sum_j \left[\frac{\rho_j}{\rho_{ij}} \cdot \left(\frac{\rho_{ij} E_{ij}}{d_{ij}} + \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty \Phi_{ij}^{\text{pol}}(k) \cdot (S_{ij}^{\text{chs}}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right) \right] + \\ & + \alpha_i \beta \cdot \left(\frac{2\pi}{3} \right)^2 \cdot \sum_{i,j} \left[\frac{\rho_{ij} B_{ij}}{E_{ij}} \cdot \left(\frac{\rho_{ij} E_{ij}}{d_{ij}} + \frac{1}{4\pi^3} \int_0^\infty \Phi_{ij}^{\text{pol}}(k) \cdot (S_{ij}^{\text{chs}}(k) - \delta_{ij}) \cdot k^2 dk \right) \right]. \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $\rho_{ij} = \sqrt{\rho_i \cdot \rho_j}$, $d_{ij} = r_i + r_j$ – сумма радиусов пары ионов, δ_{ij} – дельта-символ Кронекера, k – волновое число, $S_{ij}^{\text{chs}}(k)$ – парциальные структурные факторы системы

сравнения заряженных твердых сфер, $\Phi_{ij}^{\text{pol}}(k)$ – Фурье-образ возмущения за счет заряд-дипольных взаимодействий:

$$\Phi_{ij}^{\text{pol}}(k) = \pi k E_{ij} \cdot \left[\frac{\sin(kd_{ij})}{k^2 d_{ij}^2} + \frac{\cos(kd_{ij})}{kd_{ij}} + \text{Si}(kd_{ij}) - \frac{\pi}{2} \right], \quad (7)$$

где $\text{Si}(kd_{ij}) = \int_0^{d_{ij}} \frac{\sin(kR_{ij})}{R_{ij}} dR_{ij}$ – интегральный синус. Параметры E_{ij} и B_{ij} , определяющие величину индукционного взаимодействия, можно записать в следующем виде:

$$E_{ij} = \frac{Z_i^2 e^2 b_j^3}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - 1) \cdot b_j^3 - (\epsilon + 2) \cdot \alpha_j}{(2\epsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2(\epsilon - 1) \cdot \alpha_j} + \frac{Z_j^2 e^2 b_i^3}{\epsilon} \cdot \frac{(\epsilon - 1) \cdot b_i^3 - (\epsilon + 2) \cdot \alpha_i}{(2\epsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2(\epsilon - 1) \cdot \alpha_i};$$

$$B_{ij} = \left(\frac{\epsilon + 2}{\epsilon} \right)^2 \left[\begin{aligned} & Z_i^2 e^2 b_j^3 \cdot \frac{4 \cdot (\epsilon^2 + \epsilon + 1) \cdot b_j^3 \alpha_j - 2 \cdot (\epsilon^2 + 4\epsilon - 2) \cdot \alpha_j^2 - (2\epsilon^2 - 4\epsilon - 1) \cdot b_j^6}{\left[(2\epsilon + 1) \cdot b_j^3 - 2 \cdot (\epsilon - 1) \cdot \alpha_j \right]^2} + \\ & + Z_j^2 e^2 b_i^3 \cdot \frac{4 \cdot (\epsilon^2 + \epsilon + 1) \cdot b_i^3 \alpha_i - 2 \cdot (\epsilon^2 + 4\epsilon - 2) \cdot \alpha_i^2 - (2\epsilon^2 - 4\epsilon - 1) \cdot b_i^6}{\left[(2\epsilon + 1) \cdot b_i^3 - 2 \cdot (\epsilon - 1) \cdot \alpha_i \right]^2} \end{aligned} \right] \quad (8)$$

Здесь α_i – поляризуемость ионов i -го сорта, а b_i описывает радиусы полостей Борна, которые естественно приравнять ионным радиусам $r_i = d_i/2$.

Чтобы получить химический потенциал соли в расплавленной фазе, используем правило аддитивности для полностью диссоциированных электролитов: $\mu_{MeX}^{\text{liq}} = v_+ \cdot \mu_{Me^+} + v_- \cdot \mu_{X^-}$, где μ_{Me^+} и μ_{X^-} – химические потенциалы катиона и аниона, а $v_+ = v_- = 1$ – их стехиометрические коэффициенты в составе галогенида щелочного металла.

Химические потенциалы кристаллов ГЦМ

Хорошо известно, что концентрация дефектов в щелочно-галогенидных кристаллах даже вблизи температур их плавления не превышает величины порядка 10^{-4} [24]. Как следствие, естественно пренебречь дефектностью по сравнению с основным вкладом – электростатической энергией. Кроме того, в узлах кристаллической решетки, близости от которых нет дефектов, вкладом заряд-дипольных или индукционных взаимодействий также можно пренебречь в силу симметрии кристаллического состояния. Это значит, что при расчетах химических потенциалов ГЦМ или, эквивалентно, свободной энергии Гиббса, отнесенной к молекуле или к формульной единице галогенида, в твердом состоянии можно использовать такую модель, в которой учитываются только самые большие вклады, а именно: электростатическая энергия вместе с поправкой на колебательный вклад. К счастью, задача о вычислении характеристик фазового равновесия “жидкость–твердое” позволяет вывести за скобку вопрос о критериях плавления. Таким образом, естественно использовать, например, формулу Борна–Майера [25], которая описывает энергию Маделунга вместе с поправкой Борна на отталкивание электронных оболочек. Колебательный вклад в химический потенциал учтем по модели Дебая [19]. Поправками в свободную энергию кристалла за счет эффектов ангармонизма будем пренебрегать, считая их энергию малой по сравнению с дебаевским сла-

гаемым [26]. Для химического потенциала твердой фазы в таком случае запишем следующее выражение:

$$\beta\mu_{MeX}^{sol} = \frac{A_M Z_+ Z_- e^2}{2k_B T R_0} \cdot \left(1 - \frac{\rho_B}{R_0}\right) + 3 \cdot \ln(1 - \exp(-\theta_D)) + \frac{9}{8} \cdot \theta_D - \frac{3}{\theta_D^3} \cdot \int_0^{\theta_D} \frac{\theta_D^3 d\theta_D}{\exp(\theta_D) - 1}. \quad (9)$$

Здесь A_M – постоянная Маделунга, ρ_B – параметр отталкивания Борна, $R_0 = r_+ + r_-$ – межионное расстояние в кристалле, а $\theta_D = \Theta_D/T$ – приведенная температура Дебая.

Отметим, что параметры отталкивания Борна и характеристические температуры Дебая хорошо известны для кристаллов ГЦМ [24, 25]. Эти вклады в свободную энергию существенно меньше энергии Маделунга, однако учитываются для целей лучшего количественного описания точек плавления, так как их величина может составлять десятые электронвольта.

Условия фазового равновесия

Точка плавления должна находиться из условия равенства химических потенциалов компонента в обеих фазах в равновесии при этой точке и заданном составе и давлении [27]:

$$\mu_{MeX}^{liq}(P_0, T) = \mu_{MeX}^{sol}(P_0, T), \quad (10)$$

где $\mu_{MeX}^{liq}(P_0, T)$ и $\mu_{MeX}^{sol}(P_0, T)$ – химические потенциалы соли в жидкой и твердой фазах соответственно. Дополнительно необходимо использовать согласование с условием механического или “гидростатического” равновесия, выражаемого равенством давлений в фазах. В нашем случае это, во-первых, равенство давления, оказываемого жидкостью на стенки термостата при фиксированном внешнем давлении. Данное условие позволит найти равновесную плотность расплава при заданных P_0 и T [18]. В случае принятой нами модели кристалла пренебрегается изменениями объема с температурой, то есть какими-либо ангармоническими эффектами и дефектностью. Поэтому для обсуждаемого упрощенного рассмотрения можно не использовать уравнение состояния кристалла для определения его равновесного объема. Укажем, что в дальнейшем можно уточнить и эту часть теории за счет введения параметров Грюнейзена, описывающих ангармонические поправки к уравнению состояния твердого тела [28, 29].

В окончательном виде систему уравнений для самосогласованного вычисления температур плавления, а также равновесных значений Γ и ρ можно записать следующим образом:

$$\begin{cases} \mu_{MeX}^{sol}(T) = \mu_{MeX}^{id}(\rho, T) + \mu_{MeX}^{hs}(\rho, T) + \mu_{MeX}^q(\Gamma, \epsilon, \rho) + \mu_{MeX}^{pol}(\Gamma, \epsilon, \rho, T) \\ P_0 = P_{hs}(\rho, T) + P_{qi}(\Gamma, \epsilon, \rho) + P_{pol}(\Gamma, \epsilon, \rho, T) \\ \Gamma^2 = \alpha_0(\epsilon, T) \cdot \pi \cdot \rho \cdot \sum_i x_i \cdot X_i^2(\Gamma, \rho). \end{cases} \quad (11)$$

Эффективную величину заряда на ионе $X_i(\Gamma, \rho)$ можно представить в форме [21]:

$$X_i = \frac{Z_i - \frac{\pi \cdot d_i^2}{2 \cdot \Delta} \cdot P_n}{1 + \Gamma \cdot d_i}. \quad (12)$$

Для вычисления диэлектрической постоянной и ее производных в данной работе была использована стандартная формула Клаузиуса–Моссотти [30]:

$$\varepsilon = \frac{3}{1 - \frac{4 \cdot \pi \cdot \rho}{3} \cdot \sum_i x_i \cdot \alpha_i} - 2. \quad (13)$$

Формула Клаузиуса–Моссотти демонстрирует хорошее согласие с данными, полученными из показателей преломления, по крайней мере в случае расплавов ГЩМ [30]. Поэтому ее использование позволяет с хорошей точностью описать диэлектрическую проницаемость щелочно-галогидных расплавов, исходя из табличных значений поляризуемостей ионов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет температур плавления галогенидов щелочных металлов

Система нелинейных уравнений решалась относительно температуры, т.е., температуры плавления, а также плотности жидкой фазы и параметра Γ в искомой точке. Для поиска решения использовался метод Ньютона–Рафсона с заданием начальных условий близких к наблюдаемым экспериментальным значениям. В разумном диапазоне возможных температур и плотностей не было найдено никаких других решений системы (11), которые соответствовали бы характерным величинам плотности жидкой фазы. В качестве исходных параметров, описывающих парное взаимодействие ионов в расплаве, были взяты табличные значения радиусов Фуми–Тоси [31], а также справочные данные по поляризуемостям Полинга [32] для всех ионов, кроме фторид-аниона.

Важной особенностью при вычислении температур плавления является более существенное их занижение для фторидов щелочных металлов по сравнению с остальными галогенидами. Такая закономерность, вероятнее всего, связана с занижением диэлектрической проницаемости фторидных расплавов, которая вычисляется с помощью формулы Клаузиуса–Моссотти и, таким образом, жестко привязана к поляризуемости фторид-аниона ($\alpha_{F^-} = 1.05 \text{ \AA}^3$ по Полингу). Уменьшить расхождения между расчетными и экспериментальными температурами плавления фторидов щелочных металлов удастся, используя более точное значение поляризуемости аниона F^- . Значение его поляризуемости ($\alpha_{F^-} = 1.56 \text{ \AA}^3$) было уточнено в [33] и использовано в данной работе.

Также в расчетах были использованы литературные данные по характеристическим температурам Дебая [34], параметрам отталкивания Борна в кристаллах ГЩМ [25] и постоянным Маделунга [24]. Хорошо известно, что галогениды щелочных металлов имеют кристаллическую решетку типа NaCl, за исключением солей CsCl, CsBr и CsI (решетка типа CsCl). Постоянные Маделунга для них составляют 1.7476 и 1.7626, соответственно. Другой важной особенностью является то, что в кристаллах лития LiCl, LiBr и LiI межионное расстояние определяется радиусом аниона ($R_0 = 2^{1/2}r_-$) [24], так как маленький катион лития меньше характерного размера окта-пор в решетке типа NaCl. Вследствие этого межионное расстояние становится больше, чем сумма радиусов катиона и аниона. Используемые в расчетах параметры, а также вычисленные значения обратной длины Блума, диэлектрической постоянной и равновесной плотности расплавов ГЩМ представлены в табл. 1.

В таблице 2 приведены рассчитанные значения температур плавления всей подгруппы галогенидов щелочных металлов с помощью системы уравнений (11). Для сопоставления в таблице также показаны экспериментальные значения температур плавления, взятые из [1], и величины относительных погрешностей результатов расчетов.

Таблица 1. Используемые в расчетах межионные расстояния (R_0), параметры отталкивания Борна (ρ_B) и характеристические температуры Дебая (Θ_D) ионных кристаллов, а также результаты расчетов обратной длины Блюма (Γ_m), относительной диэлектрической постоянной (ϵ_m) и равновесной плотности (ρ_m) жидких ГЦМ при температурах их плавления

MeX	$R_0, \text{Å}$	$\rho_B, \text{Å}$	Θ_D, K	$\Gamma_m, \text{Å}^{-1}$	ϵ_m	$\rho_m, \text{Å}^{-3}$
LiF	2.09	0.299	700	1.21	2.28	0.09
LiCl	2.33	0.342	404.9	0.96	2.48	0.042
LiBr	2.55	0.353	358.1	0.9	2.59	0.034
LiI	2.84	0.384	314.5	0.81	2.86	0.025
NaF	2.4	0.29	354	1.07	1.87	0.062
NaCl	2.86	0.317	241.9	0.83	2.07	0.032
NaBr	3.01	0.340	209	0.78	2.16	0.027
NaI	3.22	0.386	179.7	0.7	2.36	0.02
KF	2.7	0.298	273.3	0.96	1.81	0.042
KCl	3.16	0.309	190.3	0.77	1.96	0.025
KBr	3.31	0.303	146.4	0.72	2.03	0.022
KI	3.52	0.317	126	0.65	2.19	0.017
RbF	2.84	0.291	224	0.91	1.84	0.035
RbCl	3.3	0.283	152.4	0.74	1.95	0.022
RbBr	3.45	0.298	111.8	0.7	2.01	0.019
RbI	3.66	0.293	93.2	0.63	2.16	0.016
CsF	2.99	0.285	214.9	0.84	1.94	0.029
CsCl	3.45	0.298	160.6	0.7	1.99	0.019
CsBr	3.6	0.267	103.4	0.66	2.03	0.017
CsI	3.81	0.263	78.6	0.60	2.15	0.014

Отметим, что предложенная модель для расчета точек равновесия между расплавом и кристаллом неплохо описывает температуры плавления большинства галогенидов щелочных металлов при использовании табулированных значений ионных радиусов и поляризуемостей. Расхождения между расчетными и экспериментальными данными для отдельных солей не превышают 6–8%. При подгонке тех или иных параметров описать экспериментальные данные можно с точностью до градуса, однако целью данной работы является анализ закономерностей изменения температур плавления в ряду ГЦМ при использовании общепринятых наборов параметров, описывающих парные взаимодействия.

Теоретический анализ изменения температур плавления ГЦМ

Интересно теперь проанализировать изменение температур плавления в подгруппе ГЦМ в зависимости от вариаций их катион-анионного состава. Для этого удобно определить параметр $d = r_+ + r_-$, описывающий сумму радиусов катиона и аниона, а также безразмерный параметр $\delta = (r_+ - r_-)/(r_+ + r_-)$, характеризующий различие в размерах катиона и аниона соли. Рассмотрим приведенную к характерной кулоновской энергии безразмерную температуру: $T_m^* = \epsilon_0 d k_B T_m / e^2$. Обычно такой прием применяется в теоретических работах по фазовым переходам, чтобы выявить общие механизмы в том или ином классе явлений [35].

Таблица 2. Результаты расчетов температур плавления ГЩМ при использовании параметров, представленных в табл. 1, в сопоставлении с экспериментальными данными [2]

MeX	$T_{m \text{ эксп.}}$, К	$T_{m \text{ расч.}}$, К	$\Delta T_{m \text{ отн.}}$, %
LiF	1121	1170	4.4
LiCl	883	929	5.2
LiBr	823	858	4.2
LiI	742	779	5.0
NaF	1269	1175	7.4
NaCl	1075	1080	0.5
NaBr	1020	1017	0.3
NaI	934	954	2.2
KF	1131	1039	8.2
KCl	1044	974	6.7
KBr	1007	945	6.2
KI	954	903	5.3
RbF	1068	989	7.4
RbCl	997	935	6.3
RbBr	965	898	6.9
RbI	929	868	6.6
CsF	976	951	2.6
CsCl	919	898	2.3
CsBr	909	888	2.3
CsI	905	861	4.8

На рисунке 1 представлены экспериментальные и рассчитанные значения приведенных температур плавления для всех солей ГЩМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона. Для большинства галогенидов заметным трендом является линейное повышение температуры плавления по мере увеличения суммы радиусов. Исключением здесь являются соли лития, которые демонстрируют и более низкие температуры по сравнению с другими ГЩМ, и их понижение при увеличении суммы радиусов. Поэтому для большей наглядности в этом случае изображен отдельный тренд.

Очевидно, что объяснить более низкие значения температур плавления галогенидов лития не представляется возможным при рассмотрении их зависимости лишь от суммы ионных радиусов. Целесообразно также рассмотреть влияние размерных различий катиона и аниона. Концепция такой интерпретации данных по температурам плавления ГЩМ в зависимости от разности ионных радиусов была предложена нами еще в работе [15], которая, однако, ограничилась лишь сопоставлением данных молекулярного моделирования с экспериментом. На рис. 2 представлены рассчитанные и экспериментальные значения приведенных температур плавления всех галогенидов щелочных металлов в зависимости от параметра δ , характеризующего различие в размерах катиона и аниона соли. Хорошо видно, что температуры плавления ГЩМ понижаются по мере возрастания различий в радиусах ионов, демонстрируя четную зависимость от δ . Это наглядно иллюстрируют и приведенные на графике уравнения линий тренда, в которых коэффициенты перед квадратичным членом оказываются на порядок больше, чем перед линейным слагаемым.

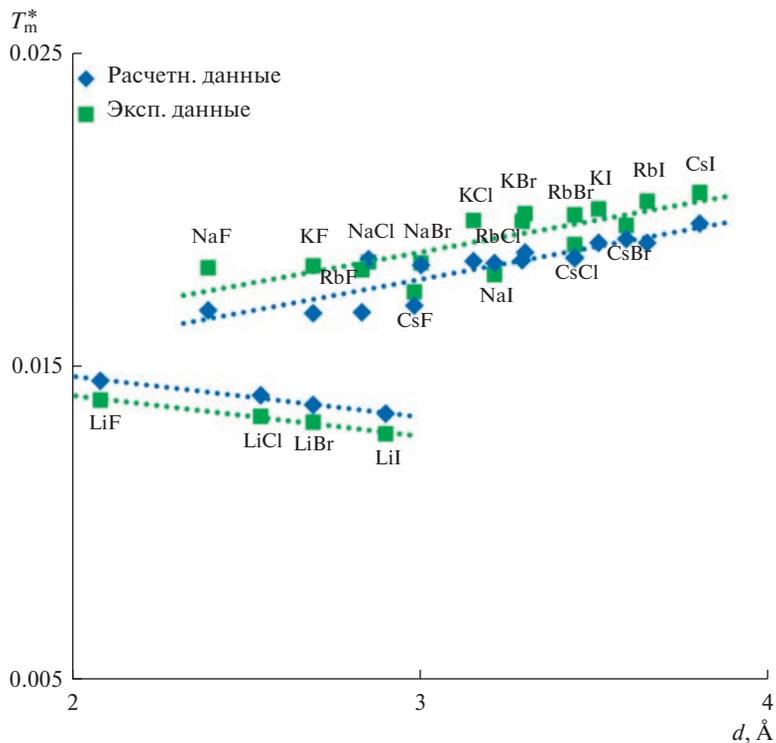


Рис. 1. Рассчитанные (синие маркеры) и экспериментальные (зеленые маркеры) [2] значения приведенных температур плавления ГЦМ в зависимости от суммы радиусов катиона и аниона.

Объяснить такую закономерность можно, воспользовавшись следующими простыми рассуждениями. Температуру плавления любой системы можно представить в виде отношения изменения энтальпии к изменению энтропии при фазовом переходе [27]. Из термодинамики фазовых переходов первого рода следует, что:

$$T_m = \frac{\Delta H_m}{\Delta S_m} \cong \frac{\Delta E_m}{\Delta S_m}. \quad (14)$$

При давлении в одну атмосферу разностью энтальпии и энергии можно пренебречь. При этом изменение энтропии плавления кристалла ГЦМ можно считать примерно постоянной величиной около $\Delta S_m \approx 3R$ [4], где R – универсальная газовая постоянная. Очевидно, что основной вклад в энергию ионного кристалла и расплава вносит кулоновское взаимодействие. Тогда разность энергий фаз в точке плавления можно грубо оценить по формуле:

$$\Delta E_m = E_{\text{liq}} - E_{\text{sol}}, \text{ где } E_{\text{sol}} \approx -A_M \cdot e^2 / 2R_0. \quad (15)$$

Для простоты здесь взята только энергия Маделунга. Важно, что эта часть энергии кристалла зависит только от суммы ионных радиусов, которые определяют межионное расстояние. С другой стороны, в любом жидком электролите, в котором учитываются конечные размеры ионов, его энергия зависит от обоих радиусов, катионного и анионного. Это иллюстрируется, например, теорией Дебая–Хюккеля, учитывающей эффекты исключенного объема для центрального иона [35]. Причем зависимость ку-

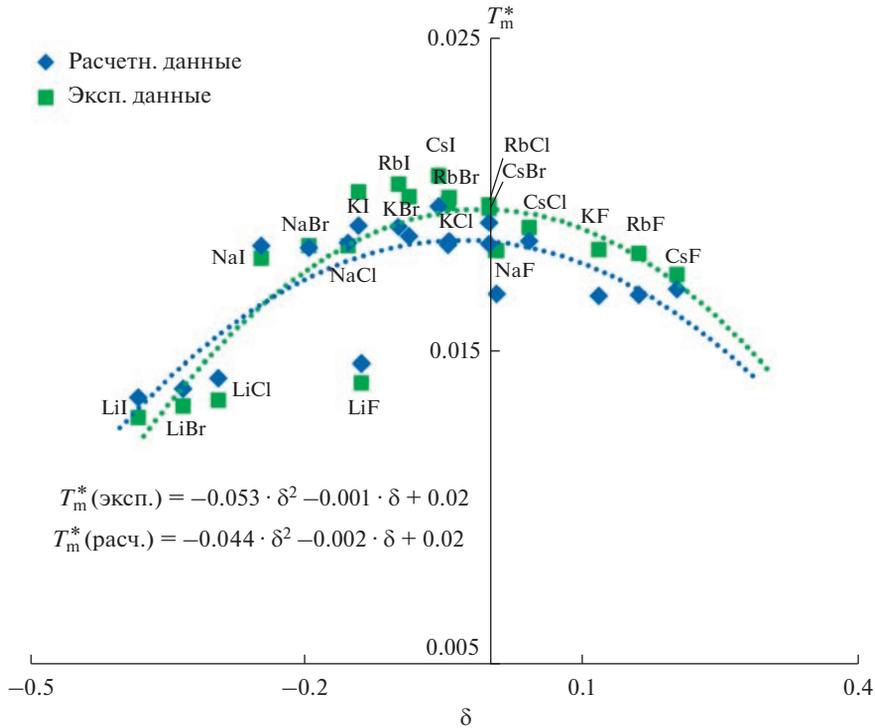


Рис. 2. Рассчитанные (синие маркеры) и экспериментальные (зеленые маркеры) [2] значения приведенных температур плавления ГЩМ в зависимости от разности радиусов катиона и аниона.

лоновской энергии от разности радиусов должна носить четный характер. Если обратиться к среднесферическому приближению, то можно наглядно представить это в следующем упрощенном виде (во всяком случае, при не слишком больших размерных различиях) [17]:

$$E_q \approx -\frac{e^2 \cdot \Gamma}{\epsilon} \cdot \left[\frac{1}{1 + \Gamma \cdot d(1 + \delta)} + \frac{1}{1 + \Gamma \cdot d(1 - \delta)} \right]. \quad (16)$$

Хорошо видно, что смена знака δ не меняет значения кулоновской энергии жидкой ионной системы. Поскольку в случае кристаллической фазы кулоновский вклад в энергию зависит лишь от постоянной Маделунга и суммы ионных радиусов, становится очевидным, что зависимость температуры плавления в ряду ГЩМ от различий в радиусах катиона и аниона обусловлена лишь такой же зависимостью энергии жидко-солевой фазы от состава. В результате такого статистико-термодинамического анализа, по нашему мнению, становится возможным объяснить более низкие значения температур плавления солей лития по сравнению с солями натрия и калия.

Учет поляризационных эффектов, как можно видеть из рис. 2, приводит к явному нарушению характерной кулоновской картины. В приведенных единицах температура плавления является наименьшей в системах, содержащих маленькие катионы, а также крупные и поляризуемые анионы, повышаясь по мере увеличения поляризуемости катиона. Отметим, что в кристаллах ГЩМ индукционные взаимодействия компенсируются в силу симметрии, поэтому отклонения от четной симметричной кривой обу-

словлены вариациями диэлектрической проницаемости и заряд-дипольной поправки в энергию расплавов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Зависимость температур плавления галогенидов щелочных металлов от их катион-анионного состава может быть описана с точки зрения радиусов и поляризуемостей ионов в расплавах при использовании термодинамической теории возмущений. Совокупность модели заряженных твердых сфер различающихся диаметров, взятой в качестве референсной, и первой поправки за счет индукционных взаимодействий является хорошей основой для расчета температур плавления солей ГЩМ с погрешностями в пределах нескольких процентов.

Следующие за индукционным, более слабые вклады в энергию жидкой и твердой соли, например, дисперсионные силы Лондона и Маргенау, вероятно, способны улучшить согласие и сместить температуры плавления на величину порядка десятков градусов. Однако более важным фактором количественного описания является диэлектрическая проницаемость расплавов. Вариационный подход к свободной энергии расплава, основанный на неравенстве Гиббса–Боголюбова и рассматривающий проницаемость в качестве минимизирующего параметра, вероятно, также может способствовать более точным предсказаниям температур плавления.

Стоит отметить и отдельные особенности при переходе между различными подгруппами солей в семействе ГЩМ. Соли лития заметно выбиваются из общих трендов, представленных в работе. В какой степени это является результатом неточного определения ионного радиуса лития и его поляризуемости, по всей видимости, еще предстоит исследовать отдельно. Также интересен вопрос о поправках к химическому потенциалу за счет ангармонических эффектов в кристаллах ГЩМ и применение к расчетам уравнения состояния типа Ми–Грюнейзена.

Предваряя будущие более углубленные и подробные исследования зависимости температур плавления от катион-анионного состава галогенидов щелочных металлов, можно с уверенностью сказать, что всецело подтверждается точка зрения о полной диссоциации расплавов ГЩМ на ионы в точке плавления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Haynes W.M. Handbook of chemistry and physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
2. Pauling L. The nature of the chemical bond: 3th Edition. Cornell University Press, 1960.
3. Dworkin A.S., Bredig M.A. // J. Phys. Chem. 1960. **64**. P. 269–272.
<https://doi.org/10.1021/j100831a023>
4. Forland T. Thermodynamic properties of fused salt systems. In: Fused salts. Sundheim B.R., Ed., McGraw-Hill. 1964. P. 63–164.
5. Kanno H. // Nature. 1968. **218**. P. 765–766.
<https://doi.org/10.1038/218765b0>
6. Kanno H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1977. **50**. P. 2799–2800.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.50.2799>
7. Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // J. Chem. Phys. 2012. **137**. P. 104507.
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
8. Sun X.W., Chu Y.D., Liu Z.J., Kong B., et al. // Phys. B: Condens. Matter. 2012. **407**. P. 60–63.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.119>
9. DeFever R.S., Wang H., Zhang Y., Maginn E.J. // J. Chem. Phys. 2020. **153**. P. 011101.
<https://doi.org/10.1063/5.0012253>
10. Madden P.A., Wilson M. // Chem. Soc. Rev. 1996. **25**. P. 339–350.
<https://doi.org/10.1039/cs9962500339>
11. Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A. // J. Fluor. Chem. 2009. **130**. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.013>
12. Dewan L.C., Simon C., Madden P.A., Hobbs L.W., et al. // J. Nucl. Mater. 2013. **434**. P. 322–327.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.006>

13. Salanne M., Madden P.A. // *Mol. Phys.* 2011. **109**. P. 2299–2315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
14. Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. **1385**. P. 012050.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012050>
15. Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *Fluid Ph. Equilib.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
16. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2020. **318**. P. 114045.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114045>
17. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2022. **356**. P. 119032.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119032>
18. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Phys. Chem. A.* 2022. **126**. P. 3774–3782.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01614>
19. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical physics: 3th Edition.* Butterworth–Heinemann, 1980. **5**. Part 1.
20. Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.133>
21. Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation. In: *Theoretical chemistry: Advances and perspectives.* Eyring H., Henderson D., Eds., Academic Press, 1980. P. 1–66.
22. Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Stat. Phys.* 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/bf01030005>
23. Ткачев Н.К. Фазовая диаграмма примитивной модели бинарной смеси ионных жидкостей // Доклады Академии Наук. 1998. **362**. С. 75–78.
24. Ashcroft N.W., Mermin N.D. *Solid state physics.* Harcourt College Publishers, 1976.
25. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. *Alkali halides: A handbook of physical properties.* Springer-Verlag, 2001.
26. MacDonald D.K., Roy S.K. // *Phys. Rev.* 1955. **97**. P. 673–676.
<https://doi.org/10.1103/physrev.97.673>
27. Prigogine I., Defay R. *Chemical thermodynamics.* Longmans Green and Co, 1954.
28. Kucharczyk M., Olszewski S. // *Phys. Status Solidi B.* 1982. **114**. P. 589–598.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221140236>
29. Кривцов А.М., Кузькин В.А. Получение уравнений состояния идеальных кристаллов простой структуры // Известия Российской Академии Наук. Механика твердого тела. 2011. № 3. С. 67–72.
30. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts. In: *Molten salt chemistry.* Blander M., Ed., Interscience Publishers, 1964. P. 1–108.
31. Tosi M.P., Fumi F.G. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. **25**. P. 45–52.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90160-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-x)
32. Batsanov S.S., Batsanov A.S. *Introduction to structural chemistry.* Springer Science + Business Media, 2012.
33. Wilson J.N., Curtis R.M. // *J. Phys. Chem.* 1970. **74**. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1021/j100696a034>
34. Магомедов М.Н. Расчет температуры Дебая для щелочно-галогидных кристаллов // Теплофизика высоких температур. 1992. **30**. С. 1110–1117.
35. Fisher M.E. The story of Coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
<https://doi.org/10.1007/BF02186278>

CALCULATION OF THE MELTING POINTS OF ALKALI HALIDES USING THE THERMODYNAMIC PERTURBATION THEORY

A. G. Davydov¹, N. K. Tkachev¹

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

A model for calculating phase equilibria between a liquid and a crystal is proposed, which makes it possible to evaluate the melting points of ionic compounds. The dependence of the melting temperatures of alkali halides on the cation-anion composition can be described in terms of ionic radii and polarizabilities using thermodynamic perturbation theory for the molten phase. The chemical potential of the crystal phase contains the Born-Mayer formula for the electrostatic part of the energy and the Debye formula for the vibration contribution. The full system of equations describing the equilibrium between liquid and solid includes not only the equality of chemical potentials, but also contains the equation of state to calculate the equilibrium density of melts at the crystallization point. One more equation of the

system is necessary for the self-consistent computation of the characteristic Blum's screening parameter within the mean spherical model of the ionic mixture. On this basis, the melting points of fluorides, chlorides, bromides and iodides of lithium, sodium, potassium, rubidium and cesium have been calculated. It has been shown that the combination of the reference mean-spherical model of charged hard spheres with different diameters and the perturbation due to the charge-induced dipoles into the chemical potentials of molten salts is a good basis for quantitative agreement with experimental data on the melting temperatures within a few percent. Moreover, the regularities of the change in the melting temperatures reduced to the Coulomb energy at the maximum contact of the cation and anion, as well as depending on the difference in the ionic radii of the salts, are discussed.

Keywords: melting point, alkali metal halides, thermodynamic perturbation theory, model of charged hard spheres, ionic radii, induction interaction, polarizability

REFERENCES

- Haynes W.M. Handbook of chemistry and physics: 97th Edition. CRC Press: Taylor & Francis Group, 2017.
- Pauling L. The nature of the chemical bond: 3th Edition. Cornell University Press, 1960.
- Dworkin A.S., Bredig M.A. // *J. Phys. Chem.* 1960. **64**. P. 269–272.
<https://doi.org/10.1021/j100831a023>
- Forland T. Thermodynamic properties of fused salt systems. In: Fused salts. Sundheim B.R., Ed., McGraw-Hill. 1964. P. 63–164.
- Kanno H. // *Nature*. 1968. **218**. P. 765–766.
<https://doi.org/10.1038/218765b0>
- Kanno H. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1977. **50**. P. 2799–2800.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.50.2799>
- Aragones J.L., Sanz E., Valeriani C., Vega C. // *J. Chem. Phys.* 2012. **137**. P. 104507.
<https://doi.org/10.1063/1.4745205>
- Sun X.W., Chu Y.D., Liu Z.J., Kong B. et al. // *Phys. B: Condens. Matter*. 2012. **407**. P. 60–63.
<https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.09.119>
- DeFever R.S., Wang H., Zhang Y., Maginn E.J. // *J. Chem. Phys.* 2020. **153**. P. 011101.
<https://doi.org/10.1063/5.0012253>
- Madden P.A., Wilson M. // *Chem. Soc. Rev.* 1996. **25**. P. 339–350.
<https://doi.org/10.1039/cs9962500339>
- Salanne M., Simon C., Turq P., Madden P.A. // *J. Fluor. Chem.* 2009. **130**. P. 38–44.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2008.07.013>
- Dewan L.C., Simon C., Madden P.A., Hobbs L.W., et al. // *J. Nucl. Mater.* 2013. **434**. P. 322–327.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2012.12.006>
- Salanne M., Madden P.A. // *Mol. Phys.* 2011. **109**. P. 2299–2315.
<https://doi.org/10.1080/00268976.2011.617523>
- Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. **1385**. P. 012050.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1385/1/012050>
- Zakiryanov D.O., Kobelev M.A., Tkachev N.K. // *Fluid Ph. Equilib.* 2020. **506**. P. 112369.
<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112369>
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2020. **318**. P. 114045.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114045>
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2022. **356**. P. 119032.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119032>
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Phys. Chem. A*. 2022. **126**. P. 3774–3782.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpca.2c01614>
- Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical physics: 3th Edition. Butterworth-Heinemann, 1980. **5**. Part 1.
- Davydov A.G., Tkachev N.K. // *J. Mol. Liq.* 2019. **275**. P. 91–99.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.133>
- Blum L. Primitive electrolytes in the mean spherical approximation. In: Theoretical chemistry: Advances and perspectives. Eyring H., Henderson D., Eds., Academic Press. 1980. P. 1–66.
- Blum L., Rosenfeld Y. // *J. Stat. Phys.* 1991. **63**. P. 1177–1190.
<https://doi.org/10.1007/bf01030005>
- Tkachev N.K. Fazovaya diagramma primitivnoy modeli binarnoy smesi ionnykh zhidkostey [Phase diagram of a primitive model of a binary mixture of ionic liquids] // *Doklady Akademii Nauk*. 1998. **362**. P. 75–78. [In Russian].
- Ashcroft N.W., Mermin N.D. Solid state physics. Harcourt College Publishers, 1976.

25. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Alkali halides: A handbook of physical properties. Springer-Verlag, 2001.
26. MacDonald D.K., Roy S.K. // *Phys. Rev.* 1955. **97**. P. 673–676.
<https://doi.org/10.1103/physrev.97.673>
27. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. Longmans Green and Co, 1954.
28. Kucharczyk M., Olszewski S. // *Phys. Status Solidi B.* 1982. **114**. P. 589–598.
<https://doi.org/10.1002/pssb.2221140236>
29. Krivtsov A.M., Kuz'kin V.A. Polucheniye uravneniy sostoyaniya ideal'nykh kristallov prostoy struktury [Obtaining the equations of state for ideal crystals of a simple structure] // *Izvestiya Rossiyskoy Akademii Nauk. Mekhanika tvordogo tela.* 2011. № 3. P. 67–72. [In Russian].
30. Stillinger F.H. Equilibrium theory of pure fused salts. In: *Molten salt chemistry.* Blander M., Ed., Interscience Publishers, 1964. P. 1–108.
31. Tosi M.P., Fumi F.G. // *J. Phys. Chem. Solids.* 1964. **25**. P. 45–52.
[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(64\)90160-x](https://doi.org/10.1016/0022-3697(64)90160-x)
32. Batsanov S.S., Batsanov A.S. Introduction to structural chemistry. Springer Science + Business Media, 2012.
33. Wilson J.N., Curtis R.M. // *J. Phys. Chem.* 1970. **74**. P. 187–196.
<https://doi.org/10.1021/j100696a034>
34. Magomedov M.N. Raschet temperatury Debaya dlya shchelochno-galoidnykh kristallov [Calculation of the Debye temperature for alkali-halide crystals] // *Teplofizika vysokikh temperatur.* 1992. **30**. P. 1110–1117. [In Russian].
35. Fisher M.E. The story of Coulombic criticality // *J. Stat. Phys.* 1994. **75**. P. 1–36.
<https://doi.org/10.1007/BF02186278>

УДК 541.123.3.546.76

ТРОЙНАЯ ОКСИДНАЯ СИСТЕМА $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$

© 2023 г. А. М. Гасаналиев^а, *, М. А. Исраилов^а, Б. Ю. Гаматаева^а

^а Дагестанский государственный педагогический университет,
НИИ общей и неорганической химии, Махачкала, Россия

*e-mail: abdulla.gasanaliev@mail.ru

Поступила в редакцию 26.05.2022 г.

После доработки 13.01.2023 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Целью данной статьи является физико-химический анализ процессов фазообразования в тройной оксидной системе $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$. При изучении многокомпонентных объектов проводится их предварительный анализ результатов, который позволяет сократить до минимума экспериментальные исследования. Знание фазовых уровней и их закономерности многокомпонентных систем встречает много трудностей, как например, при идентификации равновесных твердых фаз в сложных системах. Кроме того, возникают затруднения изображения этих систем с помощью геометрических фигур. В результате эксперимента выявлены четыре эвтектики и четыре перетектики. С применением комплекса методов физико-химического анализа, в частности, дифференциально-термического анализа (ДТА) [1], визуально-политермического анализа (ВПА) [2], рентгенофазового анализа (РФА) [3] и синхронно-термического анализа на приборе STA 409 PC Luxx фирмы Netzsch изучена оксидная система $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$. В результате выявлен характер фазовых реакций взаимодействия $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$ в расплавах системы, исследован по совокупности результатов семнадцати внутренних разрезов, на основании которых построена диаграмма плавкости системы, очерчены поля кристаллизующихся фаз. Установлено, что в тройной оксидной системе согласно термохимическому и структурному анализу топологии и фазообразования реализуется неограниченная системность высокотемпературных модификаций.

Ключевые слова: соединение, конгруэнтное, инконгруэнтное, априорный прогноз, диаграмм, политерма

DOI: 10.31857/S0235010623020056, EDN: MEFVAF

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы расплавы солей являются объектом всестороннего изучения. Внимание ученых к исследованию солевых систем объясняется двумя факторами. Во-первых, расплавы являются прекрасным объектом для изучения таких важных разделов, как, например, теория комплексобразования. Во-вторых, расплавы солей широко используются в различных отраслях техники.

Комплексные исследования по физико-химическому анализу многокомпонентных систем позволяют выявить закономерности топологии и образования в них, а также создавать научные основы химических технологий получения материалов с регламентируемыми свойствами [7–11]. Фазовые диаграммы свойств составов на сегодняшний день являются самым информативным способом получения сведений о композиционных материалах. Анализ физико-химических систем с участием оксидов цезия, ванадия и молибдена показывает перспективность полученных данных для решения практических задач.

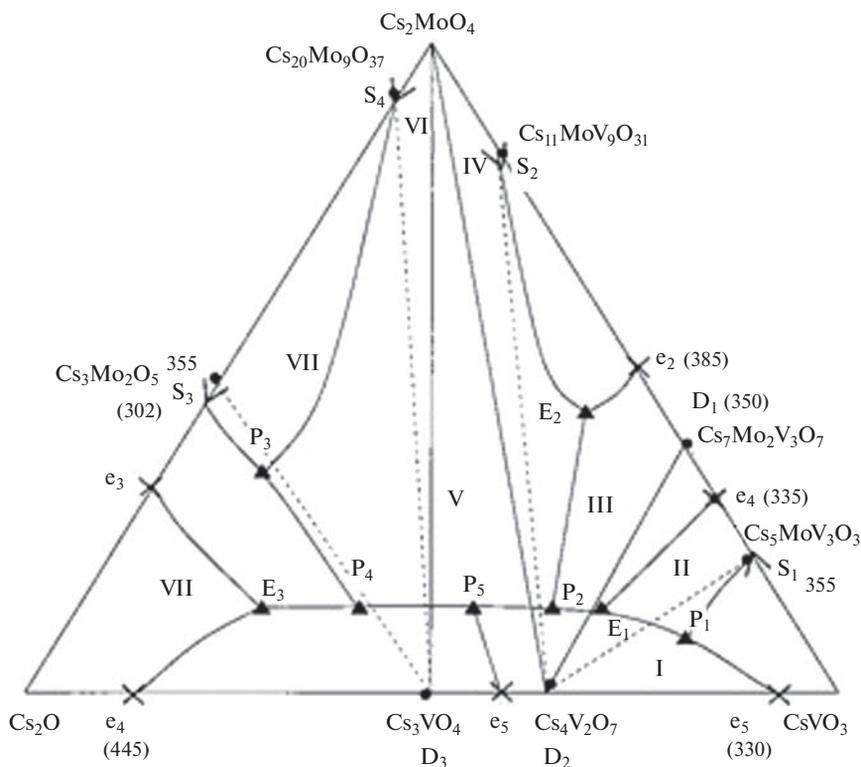


Рис. 1. Топологический образ фазовой диаграммы системы $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана оксидная система $\text{Cs}_2\text{O--V}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$.

Данная оксидно-солевая система является частью оксидной системы $\text{Cs}_2\text{O--V}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ и выявлена нами в результате ее предварительной триангуляции [4], которая не учитывает информацию о фазовой диаграмме сечения $D_2\text{--}D_5$ ($\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$), являющейся граничным элементом концентрационного треугольника $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$ (рис. 1).

Топологический образ ее фазовой диаграммы, построенный сочетанием данных ее ограничивающих элементов, характеризуются наличием на гранях трех конгруэнтно (D_1 , D_2 , D_3) и четырех инконгруэнтно плавящихся бинарных соединений, которые делят ее на четыре подсистемы (I–IV), а условно – восемь (I–VIII) подсистем (рис. 1).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ [12–17]

Априорное прогнозирование ее фазового комплекса позволило предположить, что возможна реализация 8 НВТ (нонвариантные точки), четыре из которых – эвтектики ($E_1\text{--}E_4$) и четыре – перитектики ($P_1\text{--}P_4$). Для исследования фазового комплекса системы в ней методом ВПА изучено 17 внутренних разрезов (табл. 1, рис. 2, I–VII). Для уточнения характеристик НВТ (табл. 2) построена проекция поверхности ликвидуса системы на сторону $\text{Cs}_2\text{O--CsVO}_3$ (рис. 3), а также методом ДТА сняты термограммы нагревания (охлаждения) и штрихрентенограммы всех точек [3].

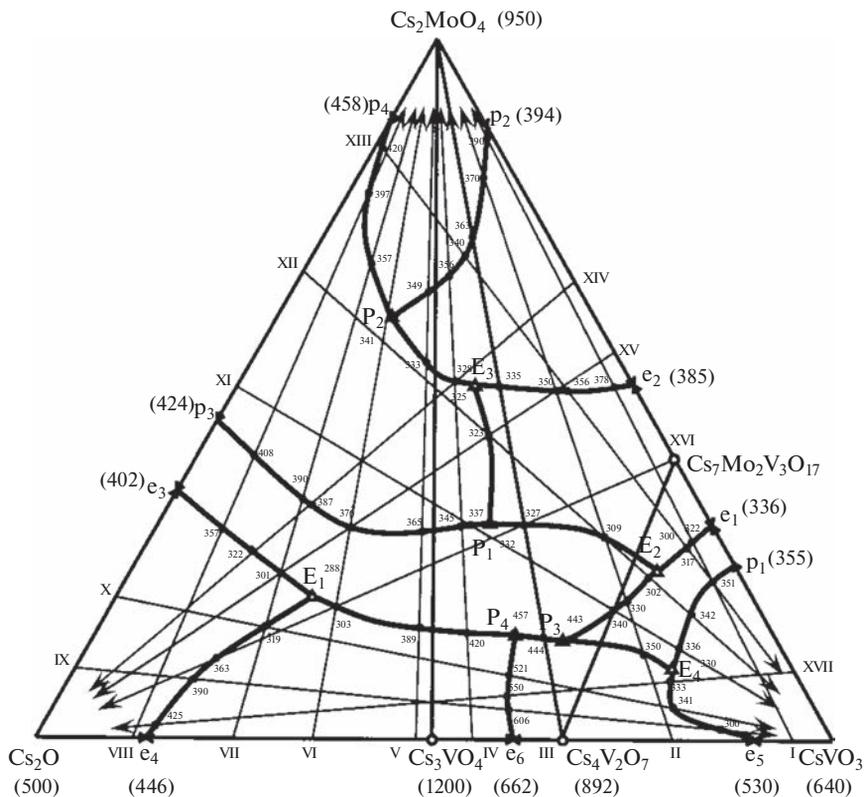


Рис. 2. Диаграмма составов системы $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$.

По совокупности результатов исследований подтвержден прогноз о количестве и характерах НВТ, построена экспериментальная модель ее фазовой диаграммы, в которой очерчены поля кристаллизующихся фаз.

Поверхность ликвидуса системы представлена полями кристаллизации 10 фаз (рис. 2): $\text{Cs}_2\text{O--C}_4\text{E}_4\text{e}_3$; $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--p}_4\text{P}_1\text{P}_2$; $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--p}_4\text{P}_1\text{P}_2$; $\text{CsVO}_3\text{--e}_5\text{E}_4\text{P}_1$; $\text{D}_1(\text{Cs}_7\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{17})\text{--e}_1\text{E}_3\text{P}_2\text{E}_2\text{e}_2$; $\text{D}_2(\text{CsV}_2\text{O}_7)\text{--e}_6\text{P}_4\text{P}_3\text{E}_4\text{e}_5$; $\text{D}_3(\text{Cs}_3\text{VO}_4)\text{--e}_4\text{E}_1\text{P}_2\text{P}_4\text{e}_6$; $\text{S}_1(\text{Cs}_5\text{MoV}_3\text{O}_{13})\text{--p}_1\text{E}_4\text{P}_3\text{e}_1$; $\text{S}_2(\text{Cs}_{11}\text{MoV}_9\text{O}_3)\text{--p}_2\text{P}_1\text{E}_2\text{e}_2$; $\text{S}_3(\text{Cs}_4\text{MoO}_5)\text{--p}_3\text{P}_2\text{E}_3\text{P}_3\text{P}_4\text{E}_1\text{e}_3$; $\text{S}_4(\text{Cs}_{20}\text{Mo}_9\text{O}_{37})\text{--D}_1\text{P}_1\text{E}_2\text{P}_2\text{P}_3$.

Анализ полученной фазовой диаграммы позволяет сделать вывод о том, что в системе наблюдается явление переноса НВТ в соседнюю подсистему с изменением характера процесса фазообразования, что сложно прогнозировать в системах с развитым комплексобразованием. В частности, кривая P_1E_2 (рис. 2) является эвтектической до точки d пересечения с триангулирующим сечением $\text{D}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4$, т.е. отрезок E_2d , а процессы на отрезке $d\text{P}_1$ носят перитектический характер. Аналогично и на следующих кривых: $\text{P}_3\text{P}_2\text{E}_3$ (отрезок P_3P_2 – перитектические процессы; а и E_3 – эвтектические); E_1P_4 (E_1K – эвтектические, а KP_4 – перитектические процессы) и т.д. На диаграмме также видно, что исходные компоненты и бинарные комплексы взаимно растворимы в широком интервале температур и концентраций.

Таблица 1. Внутренние разрезы системы CsVO₃–Cs₂MoO₄–Cs₂O

№ разреза	Состав исходных веществ, мол. %	Добавочный компонент, мол. %	$t_{пл}$, °C	Кристаллизующиеся фазы
I	5CsO–95CsVO ₃	12Cs ₂ MoO ₄	357	S ₁ + CsVO ₃
		17Cs ₂ MoO ₄	322	D ₁ + S ₁
		19Cs ₂ MoO ₄	376	D ₁ + S ₄
		36Cs ₂ MoO ₄	390	S ₂ + Cs ₂ MoO ₄
II	20Cs ₂ O–80CsVO ₃	12.5Cs ₂ MoO ₄	350	S ₁ + D ₂
		20Cs ₂ MoO ₄	330	S ₃ + S ₃
		28Cs ₂ MoO ₄	309	S ₃ + D ₁
		19Cs ₂ MoO ₄	356	D ₁ + S ₄
		80Cs ₂ MoO ₄	370	S ₂ + Cs ₂ MoO ₄
III	34Cs ₂ O–66CsVO ₃	11Cs ₂ MoO ₄	444	D ₂ + S ₃
		30Cs ₂ MoO ₄	327	S ₃ + D ₁
		20Cs ₂ MoO ₄	335	S ₂ + S ₄
		72Cs ₂ MoO ₄	363	S ₂ + Cs ₂ MoO ₄
IV	45Cs ₂ O–55CsVO ₃	15Cs ₂ MoO ₄	420	D ₃ + S ₃
		30Cs ₂ MoO ₄	345	S ₄ + D ₄
		52Cs ₂ MoO ₄	326	S ₂ + S ₄
		65Cs ₂ MoO ₄	355	S ₂ + Cs ₂ MoO ₄
V	52Cs ₂ O–48CsVO ₃	16Cs ₂ MoO ₄	389	D ₃ + S ₃
		29.5Cs ₂ MoO ₄	355	S ₄ + D ₄
		54Cs ₂ MoO ₄	333	S ₂ + S ₄
		62Cs ₂ MoO ₄	348	S ₂ + Cs ₂ MoO ₄
VI	65Cs ₂ O–35CsVO ₃	19Cs ₂ MoO ₄	303	D ₃ + S ₃
		30Cs ₂ MoO ₄	376	S ₃ + D ₄
		60Cs ₂ MoO ₄	341	S ₄ + S ₂ + Cs ₂ MoO ₄ (P ₁)
VII	75Cs ₂ O–25CsVO ₃	16Cs ₂ MoO ₄	319	Cs ₂ O + D ₃
		24Cs ₂ MoO ₄	301	Cs ₂ O + S ₃
		33Cs ₂ MoO ₄	390	S ₃ + S ₄
		70Cs ₂ MoO ₄	357	S ₄ + Cs ₂ MoO ₄
VIII	87.5Cs ₂ O–12.5CsVO ₃	30Cs ₂ MoO ₄	357	S ₃ + Cs ₂ O
		30Cs ₂ MoO ₄	408	S ₃ + S ₄
		78Cs ₂ MoO ₄	397	S ₄ + Cs ₂ MoO ₄
IX	90Cs ₂ O–10Cs ₂ MoO ₄	16CsVO ₃	390	Cs ₂ O + D ₃
		57CsVO ₃	606	D ₃ + D ₂
		85CsVO ₃	500	D ₂ + CsVO ₃
X	80Cs ₂ O–20Cs ₂ MoO ₄	21CsVO ₃	319	Cs ₂ O + D ₃
		55CsVO ₃	521	D ₃ + D ₂
		78CsVO ₃	341	D ₂ + CsVO ₃
XI	50Cs ₂ O–50Cs ₂ MoO ₄	12CsVO ₃	332	S ₃ + D ₁ + S ₄ (P ₂)
		63CsVO ₃	330	S ₃ + S ₁
		74CsVO ₃	346	S ₁ + CsVO ₃

Таблица 1. Окончание

№ разреза	Состав исходных веществ, мол. %	Добавочный компонент, мол. %	$t_{пл}$, °C	Кристаллизующиеся фазы
XII	34Cs ₂ O–66Cs ₂ MoO ₄	35CsVO ₃	327	S ₄ + D ₁
		57CsVO ₃	309	D ₁ + D ₃
		66CsVO ₃	302	S ₁ + S ₃
		73.5CsVO ₃	342	S ₁ + CsVO ₃
XIII	15Cs ₂ O–85Cs ₂ MoO ₄	15CsVO ₃	420	S ₄ + Cs ₂ MoO ₄
		20CsVO ₃	360	S ₂ + Cs ₂ MoO ₄
		41CsVO ₃	356	S ₂ + D ₁
		68CsVO ₃	318	D ₁ + S ₁
		74CsVO ₃	351	S ₁ + CsVO ₃
XIV	35CsVO ₃ –65Cs ₂ MoO ₄	21Cs ₂ O	326	S ₂ + S ₄
		19Cs ₂ O	390	S ₃ + S ₄
		69Cs ₂ O	322	S ₃ + Cs ₂ O
XV	45CsVO ₃ –55Cs ₂ MoO ₄	10Cs ₂ O	356	D ₁ + S ₂
		22Cs ₂ O	327	D ₁ + S ₄
		46Cs ₂ O	376	S ₄ + S ₃
		57Cs ₂ O	301	S ₃ + Cs ₂ O
XVI	60CsVO ₃ –40Cs ₂ MoO ₄	33Cs ₂ O	327	D ₁ + S ₃
		53Cs ₂ O	303	S ₃ + D ₃
		70Cs ₂ O	368	D ₃ + Cs ₂ O
XVII	90CsVO ₃ –10Cs ₂ MoO ₄	16Cs ₂ O	333	CsVO ₃ + D ₂
		37Cs ₂ O	580	D ₂ + D ₃
		83Cs ₂ O	425	D ₃ + Cs ₂ O

Таблица 2. Характеристики НВТ системы CsVO₃–Cs₂MoO₄–Cs₂O

НВТ	$t_{пл}$, °C	Состав, мол. %			Кристаллизующиеся фазы
		CsVO ₃	Cs ₂ MoO ₄	Cs ₂ O	
E ₁	288	25	20	55	Cs ₂ O + D ₁ + S ₃
E ₂	320	30	50	20	S ₂ + S ₄ + D ₁
E ₃	300	66	24	10	S ₃ + D ₁ + S ₁
E ₄	330	75	10	15	CsVO ₃ + S ₁ + D ₂
P ₁	341	14	60	26	S ₄ + Cs ₂ MoO ₄ + S ₂
P ₂	332	42	30	28	D ₁ + S ₄ + S ₃
P ₃	443	59	14	27	S ₁ + D ₂ + S ₃
P ₄	457	52.5	14.5	33	D ₂ + S ₃ + D ₃

Данные комплексы являются бинарными (ванадаты (D₁, D₃), молибдаты (S₃, S₄) и тройные ванадатомолибдаты (D₁, S₁, S₂)) сложнооксидными фазами, каждая из которых сохраняет объем кристаллизации в концентрационном треугольнике (рис. 2).

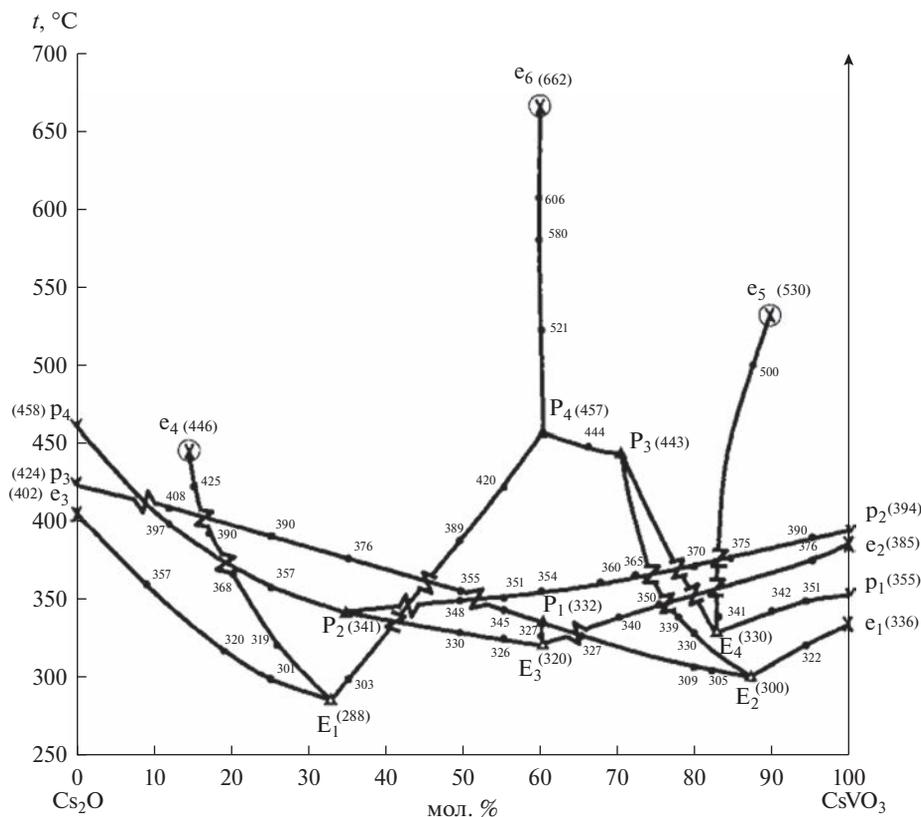


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса системы CsVO₃–Cs₂MoO₄–Cs₂O на двойную сторону Cs₂O–CsVO₃.

В результате, на основании совокупности экспериментальных данных построена фазовая диаграмма тройной оксидной системы CsVO₃–Cs₂MoO₄–Cs₂O, выявлены четыре эвтектики и четыре перетектики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берг А.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969.
2. Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных систем // Труды IV Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии. 1932. № 1. С. 631–637.
3. Трунов В.К., Ковба А.М. Рентгенофазовый анализ. М.: МГУ, 1976.
4. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции n -мерных полиэдров. Прикладная многомерная геометрия // Сб. науч. трудов МАИ. 1969. № 187. С. 76–82.
5. Трунин А.С. Алгоритм априорного определения стабильного секущего комплекса во взаимных системах с комплексообразованием // Журн. прикладной химии. 1983. 56. № 4. С. 965.
6. Расулов А.И., Мамедова А.К., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Априорное прогнозирование и построение дерева фаз четырехкомпонентной системы LiNO₃–KNO₃–NaCl–Sr(NO₃)₂ // Синтез знаний в естественных науках. Рудник будущего: проекты, технологии, оборудование. Материалы международной научной конференции. Пермь, 2011. 2.
7. Scrosati V. Acient Advances in lithium ion battery materials // Electronics. 2000. P. 2461–2466.
8. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Гасаналиева П.Н., Гаматаев Т.Ш. Исследование типологии многокомпонентных систем методами комбинаторной геометрии // American Scientific J. 2020. № 36. С. 33–39.

9. Gasanaliyev A., Gamataeva B., Gasanaliyeva P., Gamataev T., Maglaev P. Differentiation of reciprocal salt systems with complexing of eight salts // Scientific discussion. 2020. № 48.
10. Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Yu., Gasanaliyeva P.N., Gamataev T.Sh., Amirov A.M. Ternary system of sodium, caesium and calcium sulphates // American Scientific J. 2020. № 37. P. 54–60.
11. Gasanaliyev A., Akhmedova P. Differentiation of multicomponent systems. Moscow, 2011.
12. Мамедова А.К. Фазовый комплекс и физико-химические свойства системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$. Дис. ... канд. хим. наук. Махачкала: изд-во ДГПУ, 2012.
13. Гасаналиев А.М., Гасаналиева Б.Ю. Теплоаккумулирующие свойства расплавов. Махачкала: ИРТЭ, 2000.
14. Väyrynen A., Satminen J. Lithium ion battery products // Thermodynamics. 2012. **46**. P. 80–85.
15. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. Справочник. М.: МЭИ, 2003.
16. Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Теплоаккумулирующие свойства расплавов // Успехи химии. 2000. **69**. № 2. С. 192–200.
17. Гасаналиева П.Н. Фазовый комплекс и свойства системы $\text{LiNO}_3\text{--NaNO}_3\text{--NaCl--KNO}_3\text{--Sr(NO}_3)_2$. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Махачкала, ДГПУ, 2009. 108 с.

$\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$ TRINARY OXIDE SYSTEM

A. M. Gasanaliyev¹, M. A. Israilov¹, B. Yu. Gamataeva¹

¹*Dagestan State Pedagogical University,
Research Institute of General and Inorganic Chemistry, Makhachkala, Russia*

The aim of this paper is a physicochemical analysis of phase formation processes in the ternary oxide system $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$. The given system was studied using a complex of methods of physico-chemical analysis, in particular, differential thermal analysis (DTA), visual polythermal analysis (VPTA), X-ray phase analysis (XRPA) and synchronous thermal analysis STA 409 PC Luxx by Netsch company. As a result, the nature of the phase reactions of the $\text{CsVO}_3\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{O}$ interaction in the melts of the system was revealed, the results of seventeen internal sections were studied on the basis of which the melting diagram of the system was constructed, the fields of crystallizing phases were outlined. It is established that in the triple oxide system, according to the thermochemical and structural analysis of topology and phase formation, an unlimited consistency of high-temperature modifications is realized.

Keywords: compound, congruent, incongruent, a priori prediction, diagram, polytherm

REFERENCES

1. Berg A.G. Vvedeniye v termografiyu [Introduction to thermography]. M.: Nauka, 1969. [In Russian].
2. Bergman A.G. Politermicheskiy metod izucheniya slozhnykh sistem [Polythermal method for studying complex systems] // Trudy IV Men-deleyevskogo s"yezda po teoreticheskoy i prikladnoy khimii. 1932. № 1. P. 631–637. [In Russian].
3. Trunov V.K., Kovba A.M. Rentgenofazovyy analiz [X-ray phase analysis]. M.: MGU, 1976. [In Russian].
4. Krayeva A.G. Opredeleniye kompleksov triangulyatsii n -mernykh poliedrov. Prikladnaya mnogomernaya geometriya [Definition of triangulation complexes of n -dimensional polyhedra. Applied multidimensional geometry] // Sb. nauch. trudov MAI. 1969. № 187. P. 76–82. [In Russian].
5. Trunin A.S. Algoritm apriornogo opredeleniya stabil'nogo sekushchego kompleksa vo vzaimnykh sistemakh s kompleksobrazovaniyem [Algorithm for a priori determination of a stable secant complex in reciprocal systems with complex formation] // Zhurnal prikladnoy khimii. 1983. **56**. № 4. P. 965. [In Russian].
6. Rasulov A.I., Mamedova A.K., Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Yu. Apriornoye pro-gnozirovaniye i postroyeniye dreva faz chetyrekhkomponentnoy sistemy $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3\text{--NaCl--Sr(NO}_3)_2$ [A priori prediction and construction of the phase tree of the four-component system $\text{LiNO}_3\text{--KNO}_3\text{--NaCl--Sr(NO}_3)_2$] // Sintez znaniy v yestestvennykh naukakh. Rudnik budushchego: proyekty, tekhnologii, oborudovaniye. Materialy mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii. Perm', 2011. **2**. [In Russian].
7. Scrosati B. Acient Advances in lithium ion battery materials // Electronics. 2000. P. 2461–2466.
8. Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Yu., Gasanaliyeva P.N., Gamataev T.Sh. Issledovaniye tipologii mnogokomponentnykh sistem metodami kombinatornoй geometrii [Study of the typology

- of multicomponent systems using combinatorial geometry] // American Scientific J. 2020. № 36. P. 33–39. [In Russian].
9. Gasanaliyev A., Gamataeva B., Gasanaliyeva P., Gamataev T., Maglaev P. Differentiation of reciprocal salt systems with complexing of eight salts // Scientific discussion. 2020. № 48.
 10. Gasanaliyev A.M., Gamataeva B.Yu., Gasanaliyeva P.N., Gamataev T.Sh., Amirov A.M. Ternary system of sodium, caesium and calcium sulphates // American Scientific Journal. 2020. № 37. P. 54–60.
 11. Gasanaliyev A., Akhmedova P. Differentiation of multicomponent systems [Differentiation of multicomponent systems]. Moscow, 2011. [In Russian].
 12. Mamedova A.K. Fazovyy kompleks i fiziko-khimicheskiye svoystva sistemy L–NO₃–NaNO₃–NaCl–KNO₃–Sr(NO₃)₂ [Phase complex and physicochemical properties of the L–NO₃–NaNO₃–NaCl–KNO₃–Sr(NO₃)₂ system] Diss. ... kand. khim. nauk. Makhachkala: izd-vo DGPU, 2012. [In Russian].
 13. Gasanaliyev A.M., Gasanaliyeva B.Yu. Teploakkumuliruyushchiye svoystva rasplavov [Heat storage properties of melts]. Makhachkala: IRTE, 2000. [In Russian].
 14. Väyrynen A., Satminen J. Lithium ion battery products // Thermodynamics. 2012. **46**. P. 80–85.
 15. Korovin N.V., Skundin A.M. Khimicheskiye istochniki toka [Chemical current sources]. Spravochnik. M.: MEI, 2003. [In Russian].
 16. Gasanaliyev A.M., Gamatayeva B.Yu. Teploakkumuliruyushchiye svoystva rasplavov [Heat storage properties of melts] // Uspekhi khimii. 2000. **69**. № 2. P. 192–200. [In Russian].
 17. Gasanaliyeva P.N. Fazovyy kompleks i svoystva sistemy LiNO₃–NaNO₃–NaCl–KNO₃–Sr(NO₃)₂ [Phase complex and properties of the LiNO₃–NaNO₃–NaCl–KNO₃–Sr(NO₃)₂ system]. Avtoref. diss. ... kand. khim. nauk. Makhachkala, DGPU, 2009. [In Russian].

УДК [546.791.4'131:546.311'131]:536.422.15

**О СОСТАВЕ НАСЫЩЕННЫХ ПАРОВ И ЛЕТУЧЕСТИ ТЕТРАХЛОРИДОВ УРАНА
И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ МЕТАЛЛОВ (ThCl₄, HfCl₄, ZrCl₄, TiCl₄)
ИЗ ИХ РАСПЛАВЛЕННЫХ СМЕСЕЙ
С ХЛОРИДАМИ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

© 2023 г. А. Б. Салюлев^а, *, В. Я. Кудяков^а

^а *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

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

Поступила в редакцию 10.12.2022 г.

После доработки 23.12.2022 г.

Принята к публикации 10.01.2023 г.

На основании экспериментальных данных, полученных нами и другими исследователями, преимущественно сотрудниками нашего Института (ИВТЭ УрО РАН), обсуждены закономерности изменения состава насыщенных паров и летучести компонентов расплавленных смесей тетрахлоридов урана и некоторых других металлов (ThCl₄, HfCl₄, ZrCl₄, TiCl₄) с хлоридами щелочных металлов в зависимости от температуры, концентрации и катионного состава расплавов. Отмечено, что растворение UCl₄, также, как и других тетрахлоридов в расплавленных хлоридах щелочных металлов, сопровождается комплексобразованием, проявляющимся в резком понижении летучести хлорида соответствующего четырехвалентного металла и его содержания в насыщенных парах. Прочность образуемых в расплавах комплексных хлоридных анионов многовалентных металлов существенно возрастает при уменьшении их концентрации, замене соли-растворителя в ряду от LiCl к CsCl и температуры. В результате – величины летучести UCl₄, ThCl₄, HfCl₄, ZrCl₄, TiCl₄ и состав паров над их растворами в ионных расплавах варьируются в очень широких пределах. При этом значительно более легколетучие в индивидуальном состоянии тетрахлориды гафния, циркония и титана (особенно TiCl₄) имеют, как показывают экспериментальные данные, и более высокие летучести и содержания в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

Ключевые слова: испарение, летучесть, расплавы, UCl₄, хлориды металлов

DOI: 10.31857/S023501062302010X, EDN: MHSQVR

ВВЕДЕНИЕ

При организации процессов получения металлического урана высокотемпературными методами и регенерации отработавшего ядерного топлива на его основе необходимо знать летучести компонентов насыщенных паров расплавленных солевых смесей, содержащих соединения урана, в частности, его тетрахлорид, поскольку с летучестью связаны возможные потери ценных компонентов и загрязнение производственного оборудования вредными примесями. Летучесть характеризует переход того или иного компонента расплавленных смесей в паровую фазу в виде всех присущих ему газообразных соединений (например, UCl₄, MUCl₅ в случае тетрахлорида урана) и является важным параметром высокотемпературных процессов. Наряду с практической значимостью изучение летучестей дает ценную информацию относительно взаимодействия солевых компонентов как в жидкой, так и в паровой фазе.

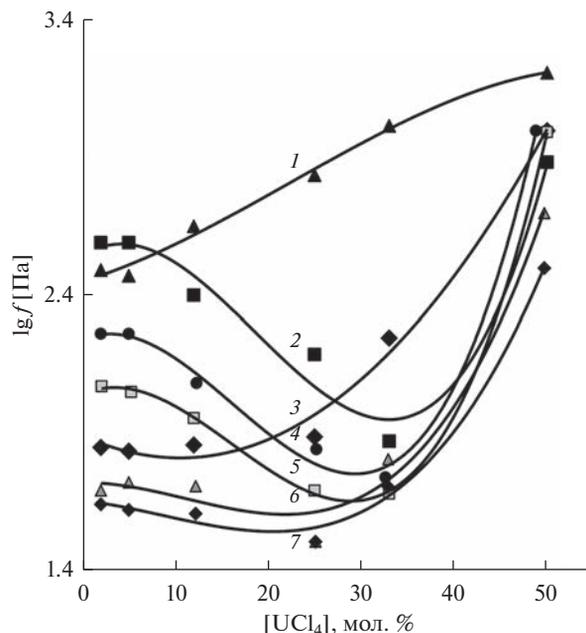


Рис. 1. Изотермы летучести хлоридов щелочных металлов из расплавленных смесей: 1 – $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$, 2 – $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$, 3 – $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$, 4 – $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$, 5 – $\text{UCl}_4\text{--KCl}$, 6, 7 – $\text{UCl}_4\text{--(NaCl--KCl, 1 : 1)}$, где 6 – f_{NaCl} и 7 – f_{KCl} , при 1073 К.

Ранее нами методом потока впервые была измерена летучесть компонентов расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$ [1], $\text{UCl}_4\text{--(NaCl--KCl, 1 : 1)}$ [2], $\text{UCl}_4\text{--KCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$ [3], а также $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$ [4] в широких интервалах температур и концентраций. Исследования показали, что летучесть тетрахлорида урана и состав насыщенных паров существенно зависят от температуры, концентрации и катионного состава расплава. Ниже такие зависимости будут рассмотрены для расплавов $\text{UCl}_4\text{--MCl}$ ($M = \text{Cs--Li}$) в сопоставлении с найденными ранее (преимущественно сотрудниками нашего Института) для расплавленных смесей хлоридов щелочных металлов с другими тетрахлоридами (ThCl_4 , HfCl_4 , ZrCl_4 , TiCl_4) [5–11].

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Нами был обнаружен аномальный характер изменения летучести хлоридов всех щелочных металлов (f_{MCl}) с концентрацией в их расплавленных смесях с UCl_4 [1–4] (рис. 1). Вначале летучесть f_{MCl} , как это и следовало бы ожидать, уменьшается с понижением концентрации MCl . Однако затем она начинает постепенно возрастать вплоть до величин, превышающих летучесть индивидуального расплава MCl . При понижении концентрации хлорида щелочного металла в расплавленных смесях до нуля его летучесть также должна стремиться к нулю. Следовательно, изотермы летучести хлоридов щелочных металлов в зависимости от концентрации в их расплавленных смесях с тетрахлоридом урана должны проходить через максимум, а потом начинать снижаться. Такие зависимости, с максимумом летучести MCl вблизи 50 мол. %, мы, действительно, наблюдали экспериментально для расплавов $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$ и $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$ [1]. Основной

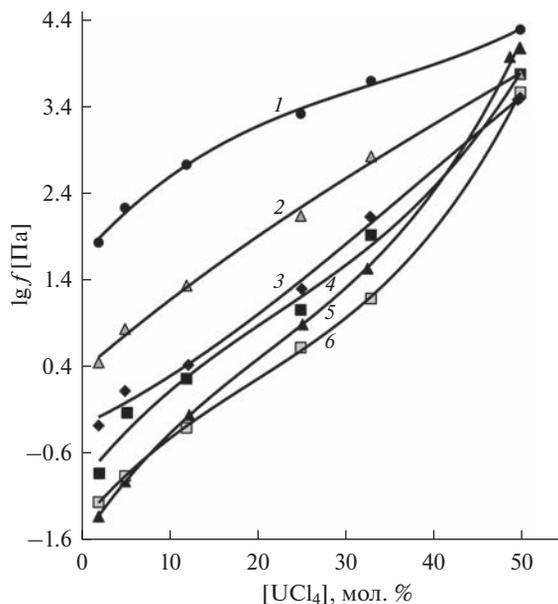


Рис. 2. Изотермы летучести тетрахлорида урана из расплавленных смесей: 1 – $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$, 2 – $\text{UCl}_4\text{--NaCl}$, 3 – $\text{UCl}_4\text{--(NaCl--KCl, 1 : 1)}$, 4 – $\text{UCl}_4\text{--KCl}$, 5 – $\text{UCl}_4\text{--RbCl}$, 6 – $\text{UCl}_4\text{--CsCl}$ при 1073 К.

причиной появления anomalно высоких значений f_{MCl} является преимущественное испарение хлорида щелочного металла в составе его комплексных соединений с UCl_4 [1–4, 12].

Согласно нашим и литературным данным [1–4, 13–21], в парах над расплавленными смесями $\text{UCl}_4\text{--MCl}$ преобладают мономерные (MCl и UCl_4) и димерные (M_2Cl_2) молекулы хлоридов щелочных металлов и урана, а также комплексные молекулы типа MUCl_5 . Таким образом, летучести хлоридов щелочных металлов и урана, отвечающие их испарению в составе всех газообразных соединений, будут равны [2, 4]:

$$f_{\text{MCl}} = P_{\text{MCl}} + 2P_{\text{M}_2\text{Cl}_2} + P_{\text{MUCl}_5}, \quad (1)$$

$$f_{\text{UCl}_4} = P_{\text{MUCl}_5} + P_{\text{UCl}_4}, \quad (2)$$

где f – летучесть, а P – парциальное давление соответствующих компонента или молекулярных форм частиц пара.

Положение минимума на политермах летучести f_{MCl} постепенно смещается в сторону более низких концентраций тетрахлорида урана в его расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов при замене последних в ряду от CsCl к LiCl (рис. 1). Очевидно, что относительный вклад парообразного комплекса MUCl_5 в общую летучесть хлорида щелочного металла возрастает в том же направлении. Наибольший он у хлорида лития, летучесть которого над растворами оказывается выше летучести чистой расплавленной соли (LiCl) уже при всех концентрациях расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{--LiCl}$ в интервале 100–50 мол. % LiCl (рис. 1).

Изменение летучести тетрахлорида урана с концентрацией из его расплавленных смесей с хлоридами различных щелочных металлов показано на рис. 2 в виде изотерм, в качестве примера, при 1073 К. С увеличением содержания UCl_4 в разных смесях изо-

термы его летучести постепенно сближаются и при 100 мол. % должны прийти в одну точку, соответствующую летучести расплава индивидуального тетрахлорида урана: $\sim 1.1 \cdot 10^5$ Па ($\lg f_{\text{UCl}_4} = 5.04$) при 1073 К [13].

При понижении содержания UCl_4 в расплавленных смесях его летучесть быстро падает — значительно быстрее, чем уменьшается его мольно-долевая концентрация в жидких смесях, и тем быстрее, чем крупнее щелочной катион. Так, например, при снижении концентрации тетрахлорида с 50 до 2 мол. % его летучесть уменьшается примерно в 330–260 раз у расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{—LiCl}$ и в 180000–20000 раз у расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{—CsCl}$ при 973–1173 К (при более низких температурах — более быстро) [1]. Эти экспериментальные факты можно объяснить тем, что в расплавленных смесях с хлоридами щелочных металлов тетрахлорид урана выступает в качестве комплексообразователя, причем в смесях с более крупными щелочными катионами и при более низких температурах четырехвалентный уран образует более прочные комплексы. При уменьшения концентрации UCl_4 от 50 до 5–2 мол. % в расплавах происходит последовательная реорганизация его комплексных анионов: $\text{U}_3\text{Cl}_{14}^{2-} \rightarrow \text{U}_2\text{Cl}_{10}^{2-} \rightarrow \text{UCl}_6^{2-} \rightarrow \text{UCl}_7^{3-}$ [22] с замещением полимерных группировок, содержащих мостиковые связи металл–галоген, на изолированные мономерные с большей прочностью связей U—Cl . Это приводит к все большему понижению летучести тетрахлорида (рис. 2), удерживаемому в расплаве в составе этих комплексов.

Укрупнение катионов в ряду от Li^+ к Cs^+ снижает их контрполяризирующее воздействие на анионы хлора, входящие в состав хлорокомплексных группировок U(IV) , которые при этом упрочняются. Это приводит при прочих равных условиях (температура, концентрация) к понижению в 3700–340 и в 7–5 раз летучести UCl_4 из его разбавленных (2 мол. %) или, соответственно, концентрированных (50 мол. %) растворов в расплавленных хлоридах щелочных металлов при 973–1173 К [1–4]. При этом при более низких температурах летучесть UCl_4 понижается быстрее. Зависимость $\lg f_{\text{UCl}_4}$ от обратных величин эффективных ионных радиусов щелочных катионов [23], как было установлено ранее нами [2–4], практически линейная. Это открывает возможность оценивать летучесть тетрахлорида урана из еще не исследованных его растворов, в том числе и в расплавленных смесях хлоридов щелочных металлов. В этом случае эффективный ионный радиус одновалентных катионов рассчитывается по формуле [6, 24]:

$$r^{\text{эф}} = \sum N_i \cdot r_i,$$

где r_i — радиус i -того щелочного катиона, а N_i — мольная доля его хлорида.

Взаимодействие (комплексообразование) тетрахлорида урана с хлоридами щелочных металлов существенно сказывается и на составе насыщенных паров над расплавленными смесями (рис. 3). Состав паров на этом рисунке рассчитан нами из экспериментальных данных по их химическому составу в предположении присутствия в парах только мономерных молекул UCl_4 и MCl [1–4].

Все изотермы на рис. 3 при повышении концентрации тетрахлорида стремятся к одной точке: 100% (расплав)—100% (пар), в том числе и показанная пунктиром гипотетическая изотерма смесей с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз. При идеальном взаимодействии компонентов расплавленных смесей $\text{UCl}_4\text{—MCl}$ содержание UCl_4 в парах над ними, как это было рассчитано нами ранее [1–4], близко к 100%, так как расплав индивидуального тетрахлорида урана имеет в 300–1500 раз большее давление насыщенных паров, чем расплавы чистых CsCl , RbCl , KCl , NaCl или LiCl [12, 13, 16, 17]. В реальности же все исследованные нами расплавленные смеси значительно отклоняются от идеального поведения — тем в большей степени, чем ни-

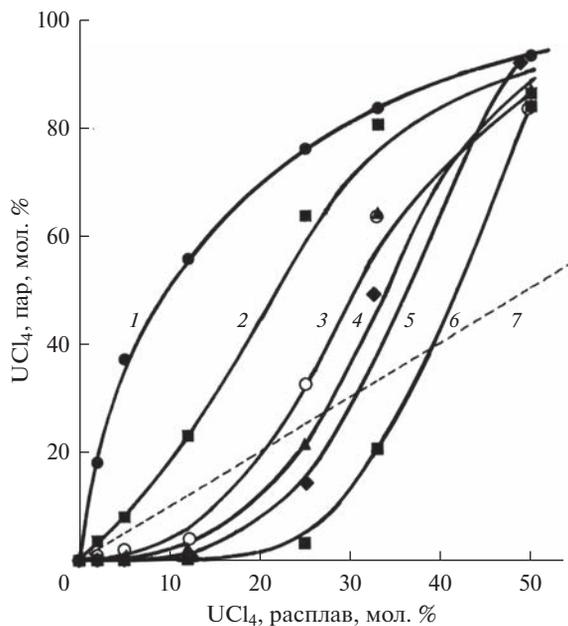


Рис. 3. Изменение концентрации UCl_4 в насыщенных парах его растворов в расплавленных $LiCl$ (1), $NaCl$ (2), $NaCl-KCl$, 1 : 1 (3), KCl (4), $RbCl$ (5) и $CsCl$ (6) при 1100 К; 7 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

же температура, концентрация UCl_4 в растворах и крупнее щелочной катион (рис. 3). Взаимодействие компонентов расплавленных смесей усиливается в том же направлении, как это уже обсуждалось выше. В результате – равновесная паровая фаза над смесями UCl_4 с $CsCl$, $RbCl$, KCl и $NaCl-KCl$ (1 : 1), содержащими при 1073 К не более 38, 32, 27 и 23 мол. % UCl_4 , соответственно, становятся беднее по легколетучему тетрагидроурана, чем жидкая (рис. 3). При повышении температуры указанные диапазоны концентраций сужаются [1–4]. Рассматриваемые расплавленные смеси при длительной неизотермической выдержке будут обогащаться легколетучим компонентом (UCl_4), а более концентрированные смеси, наоборот, обедняться им. У расплавленных смесей с наименьшим взаимодействием компонентов (UCl_4-NaCl и UCl_4-LiCl) рассматриваемая область концентраций отсутствует: при всех составах жидкая фаза обедняется, а ее пары обогащаются легколетучим компонентом (UCl_4). Найденные закономерности очень важны с практической точки зрения.

Интересно сопоставить составы насыщенных паров над расплавами UCl_4-MCl с найденными экспериментально над расплавленными смесями хлоридов щелочных элементов с тетрагидроураном, гафния, циркония и титана [1–11].

Некоторые свойства индивидуальных UCl_4 , $ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$ и $TiCl_4$ приведены в табл. 1.

По сравнению с тетрагидроураном хлорид тория – более тугоплавкое и менее летучее вещество. Напротив, остальные тетрагидроураны (особенно $TiCl_4$) – значительно более легкоплавкие и легколетучие, что, преимущественно, и предопределяет более высокие их летучести в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах

Таблица 1. Температуры плавления, кипения (при $P_{\text{кип}} = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм) и параметры критической точки ($T_{\text{кр}}$, $P_{\text{кр}}$) для некоторых тетрахлоридов

Хлорид	$T_{\text{пл}}$, К	$T_{\text{кип}}$, К	$T_{\text{кр}}$, К	$P_{\text{кр}}$, Па (атм)
UCl ₄	863 [25]	1065.8 [25]	1661 [27]	$1.04 \cdot 10^7$ (102.3) [27]
ThCl ₄	1043 [25]	1205.5 [25]	—	—
HfCl ₄	705 [26]	587* [26]	723 [25]	$5.42 \cdot 10^6$ (53.7) [25]
ZrCl ₄	710 [26]	607* [26]	778 [25]	$5.97 \cdot 10^6$ (58.9) [25]
TiCl ₄	249 [25]	408.9 [25]	638 [25]	$4.63 \cdot 10^6$ (45.7) [25]

* Температуры сублимации HfCl₄ и ZrCl₄ при 1 атм.

Таблица 2. Летучесть тетрахлоридов урана, тория, гафния и титана (в Па) в насыщенных парах их растворов в расплавленном RbCl, а также над расплавами чистых UCl₄ и ThCl₄ при 1073 К

[MCl ₄], мол. %	UCl ₄ –RbCl [4]	ThCl ₄ –RbCl [5]	HfCl ₄ –RbCl [6]	TiCl ₄ –RbCl [10]	UCl ₄ [13]	ThCl ₄ [28]
5	$1.3 \cdot 10^{-1}$	$2.2 \cdot 10^{-1}$	8.9	$2.3 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5$	$1.8 \cdot 10^4$
25	8.0	9.6	$2.3 \cdot 10^3$	$1.1 \cdot 10^5$		

щелочных металлов [6–11]. Это следует, в частности, из сопоставления летучестей разных тетрахлоридов в парах их растворов в расплавленном RbCl, приведенных, в качестве примера, в табл. 2.

Данные той же табл. 2 показывают, что значительно менее летучий (по сравнению с UCl₄) индивидуальный тетрахлорид тория оказывается даже несколько более летучим в насыщенных парах над расплавленными смесями с щелочными хлоридами. Это, на первый взгляд, несоответствие можно понять, если учесть, что из-за “актинидного” сжатия радиус катиона U(IV) меньше, чем у Th(IV) (0.089 и 0.094 нм, соответственно [23]). Поэтому в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов UCl₄ обладает большей комплексообразующей способностью, а коэффициенты активности тетрахлорида урана значительно ниже, чем у тетрахлорида тория. Например, в разбавленных растворах тетрахлоридов (2–4 мол. %) в расплавленном KCl их коэффициенты активности при 1073 К равны: $\gamma_{\text{UCl}_4} = 2.9 \cdot 10^{-5}$ и $\gamma_{\text{ThCl}_4} = 4.0 \cdot 10^{-4}$, а в расплавленном RbCl – $9.1 \cdot 10^{-6}$ и $1.3 \cdot 10^{-4}$, соответственно [5, 29].

Отметим, что для тетрахлоридов гафния, циркония и титана коэффициенты активности при соответствующих условиях рассчитать не представляется возможным, поскольку эти вещества имеют довольно низкие значения критической температуры (табл. 1), а расплавы индивидуальных HfCl₄, ZrCl₄ и TiCl₄ при температурах выше критической не существуют. Поэтому при высоких температурах мы имеем дело, фактически, не с расплавленными смесями, а с растворами в расплавах хлоридов щелочных металлов газообразных тетрахлоридов, удерживаемых в ионной жидкой среде за счет комплексообразования в составе анионных группировок преимущественного состава: HfCl₆²⁻, ZrCl₆²⁻ и TiCl₆²⁻ [9, 30–34].

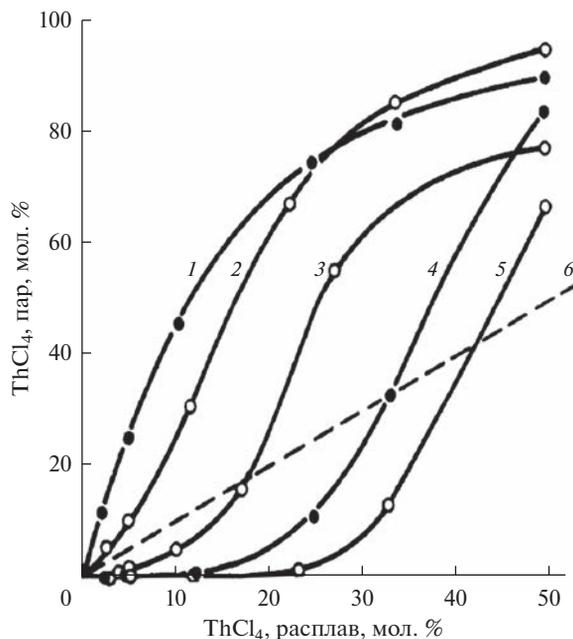


Рис. 4. Изменение концентрации ThCl_4 в насыщенных парах его растворов в расплавленных LiCl (1), NaCl (2), KCl (3), RbCl (4) и CsCl (5) при 1100 К; 6 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

Близкие величины летучестей тетрахлоридов урана и тория в парах над их расплавленными смесями с хлоридами щелочных металлов [1–5], в которых U(IV) и Th(IV) образуют комплексные анионные группировки одинакового типа: $\text{Me}_3\text{Cl}_{14}^{2-}$, $\text{Me}_2\text{Cl}_{10}^{2-}$, MeCl_6^{2-} и MeCl_7^{3-} [22, 31], приводит к близкому составу насыщенных паров (рис. 3 и 4).

У намного более летучего HfCl_4 относительное содержание тетрахлорида в насыщенных парах над расплавленными смесями (растворами) с хлоридами щелочных металлов значительно выше (рис. 5) по сравнению с UCl_4 и ThCl_4 (рис. 3, 4). Тетрахлорид гафния испаряется значительно в большей степени, чем щелочные хлориды из его растворов в расплавленных RbCl , KCl , NaCl и, особенно, в LiCl , за единственным исключением растворов в CsCl , содержащих менее 15 мол. % HfCl_4 , из которых тетрахлорид гафния улетучивается слабее хлорида цезия [6].

Обширные измерения давления насыщенных паров над растворами ZrCl_4 в расплавах хлоридов щелочных металлов были проведены Фленгасом с сотрудниками статическим методом [8, 9]. Однако состав паров ими не был исследован, поскольку априори предполагалось, что в парах находится только тетрахлорид циркония. Специально проведенные нами исследования [7] показали, что содержания тетрахлоридов циркония и гафния (см. рис. 5) в парах их растворов в различных щелочных хлоридах очень близки. Это не удивительно, так как хорошо известно, что многие свойства и поведение этих элементов-“близнецов” в составе различных соединений также очень близки, так как размеры катионов Hf(IV) и Zr(IV) почти идентичны: 0.071 и 0.072 нм [23]. Интересно, однако, в связи с этим отметить, что более летучий (приблизительно в 1.5 раза, по сравнению с ZrCl_4) индивидуальный тетрахлорид гафния в среде расплав-

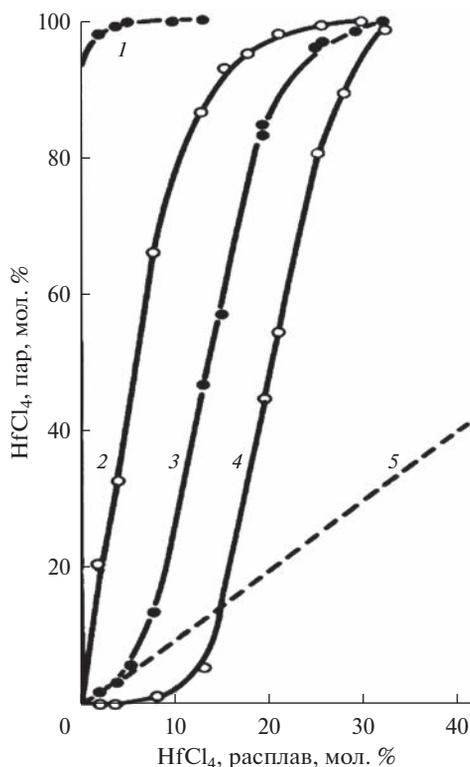


Рис. 5. Изменение концентрации HfCl_4 в насыщенных парах его растворов в расплавленных NaCl (1), KCl (2), RbCl (3) и CsCl (4) при 1100 К; 6 – изотерма с одинаковыми концентрациями жидкой и паровой фаз.

ленных хлоридов щелочных металлов становится в 1.1–1.2 раза менее летучим [7, 26]. Также как в рассмотренном выше случае с реверсом летучестей UCl_4 и ThCl_4 это, очевидно, является следствием немного большей прочности в расплавах комплексных анионов HfCl_6^{2-} по сравнению с ZrCl_6^{2-} .

Пар над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов самого легколетучего тетрахлорида из рассматриваемых – тетрахлорида титана, состоит практически нацело только из его молекул [8–11].

Найденные в настоящей и других работах [1–11] температурные, концентрационные и композиционные зависимости состава насыщенных паров и летучестей компонентов растворов тетрахлоридов урана, тория, гафния, циркония и титана могут быть использованы в качестве справочного материала при организации различных пирометаллургических и пирохимических (например, электролитических) процессов, базирующихся на солевых расплавах.

В частности, имеющиеся данные по давлению и составу насыщенных паров [9–11] свидетельствуют о том, что растворы TiCl_4 в расплавленных щелочных хлоридах практически нельзя использовать в качестве электролитов в открытых или герметичных неизотермических электролизерах с инертной атмосферой из-за высокой летучести тетрахлорида, больших его потерь и изменения состава электролита за счет испарения.

Напротив, наиболее термически стойкие из рассмотренных в настоящей работе – растворы UCl_4 и $ThCl_4$ в расплавах хлоридов щелочных металлов [1–5] могут успешно применяться как электролиты в ячейках того же типа с минимальными потерями ценных компонентов.

Растворы $HfCl_4$ и $ZrCl_4$ в качестве электролитов в открытых электролизерах с инертной атмосферой целесообразно использовать только при ограниченных условиях (невысокие температуры и концентрации, крупный щелочной катион соли-растворителя) [6–9]. Такие наиболее подходящие для практического использования условия подобрать можно, поскольку летучести и составы насыщенных паров над данными растворами, также как и в других солевых системах, меняются в очень широких пределах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обсуждены закономерности изменения состава насыщенных паров и летучести компонентов расплавленных смесей тетрахлоридов урана и некоторых других металлов ($ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$) с хлоридами щелочных металлов в зависимости от температуры, концентрации и катионного состава расплавленной солевой среды.

Четырехвалентный уран, как и многие другие химические элементы с высокой валентностью, в расплавленных хлоридах щелочных металлов выступает в качестве мощного комплексообразователя, поэтому его растворение сопровождается существенными перегруппировками связей частиц, приводящих к образованию прочных комплексных анионов. Комплексообразование проявляется в резком понижении давления насыщенных паров компонентов расплавленных смесей, в результате чего не только тетрахлорид урана, но и такие летучие соединения, как $ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$ и $TiCl_4$ удерживаются в расплавах даже при высоких температурах. Прочность комплексных анионов возрастает при понижении температуры, концентрации соответствующего тетрахлорида и контрполяризирующего воздействия щелочных катионов в ряду от Li^+ к Cs^+ на анионы хлора, входящие в состав хлорокомплексных группировок. Снижение летучести тетрахлорида приводит к уменьшению его содержания в насыщенных парах над расплавами. При этом значительно более легколетучие в индивидуальном состоянии, по сравнению с UCl_4 и $ThCl_4$, тетрахлориды гафния, циркония и титана (особенно $TiCl_4$) имеют более высокие летучести и содержания в насыщенных парах над растворами в расплавленных хлоридах щелочных металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Салюлев А.Б., Комаров В.Е., Посохин Ю.В., Афоничкин В.К. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4 – $CsCl$ и UCl_4 – $LiCl$ // Радиохимия. 1979. **21**. № 1. С. 18–21.
2. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Volatilities of the components of the saturated vapors of UCl_4 solutions in a molten equimolar $NaCl$ – KCl mixture // Russ. Metallurgy. 2021. № 8. P. 992–997.
3. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4 – KCl и UCl_4 – $NaCl$ // Расплавы. 2021. № 5. С. 533–542.
4. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Москаленко Н.И. Летучести компонентов насыщенных паров расплавленных смесей UCl_4 – $RbCl$ // Расплавы. 2022. № 4. С. 338–349.
5. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of $ThCl_4$ solutions in molten alkali chlorides // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.
6. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of $HfCl_4$ solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // Electrochim. Acta. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.

7. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я., Смирнов М.В., Москаленко Н.И. Разделение гафния и циркония в растворах их тетрахлоридов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Журн. прикл. химии. 1984. **57**. № 8. С. 1847–1850.
8. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // *Canad. Metallurg. Quart.* 1969. **8**. № 2. P. 151–156.
9. Flengas S.N., Block-Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Braunstein J., Mamantov Gleb, Smith G.P. / N.Y.: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
10. Смирнов М.В., Максимов В.С., Хайменов А.П. Взаимодействие газообразного тетрахлорида титана с расплавленными хлоридами щелочных металлов // Журн. неорган. химии. 1966. **11**. № 8. С. 1765–1771.
11. Салюлев А.Б., Кудяков В.Я. *P–T*-диаграммы систем CsCl–Cs₂TiCl₆ и RbCl–Rb₂TiCl₆ // *Расплавы*. 1991. № 4. С. 95–98.
12. Шугуров С.М. Термическая устойчивость неорганических ассоциатов в газовой фазе. Дис. ... д-ра хим. наук. Санкт-Петербург, 2018.
13. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. Part 1. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951.
14. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd. 1968.
15. Суворов А.В. Термодинамическая химия паробразного состояния. Л.: Химия. 1970.
16. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
17. Миронов В.Л., Бурылев Б.П. Давление насыщенного пара индивидуальных хлоридов и их бинарных смесей // *Успехи термодинамики расплавов: материалы Всесоюзного семинара*. Краснодар: Краснодар. политехн. ин-т, 1976. С. 25–84.
18. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
19. Новиков Г.И., Гаврюченков Ф.Г. Комплексные галогениды в парах при высоких температурах // *Успехи химии*. 1967. **36**. № 3. С. 399–413.
20. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
21. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCl₄ and UCl₄ // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
22. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n–NaCl (*n* = 3, 4) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
24. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. М.: Наука, 1973.
25. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета): Справочник. СПб.: Химия, 1996.
26. Шека И.А., Карлышева К.Ф. Химия гафния. Киев: Наукова думка, 1972.
27. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich: William Andrew, 2008.
28. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 12. Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. **242**. № 2. P. 161–187.
29. Смирнов М.В., Кудяков В.Я., Комаров В.Е., Салюлев А.Б. Равновесный электродный U(IV)–U и окислительно-восстановительный U(IV)–U(III) потенциалы в среде расплавленных хлоридов щелочных металлов // *Электрохимия*. 1979. **15**. № 2. С. 269–272.
30. Салюлев А.Б., Закирьянова И.Д., Вовкотруб Э.Г. Исследование продуктов взаимодействия ZrCl₄ и HfCl₄ с хлоридами щелочных металлов и с пентахлоридом фосфора методом спектроскопии КР // *Расплавы*. 2012. № 5. С. 53–61.

31. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 20. P. 3541–3548.
32. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
33. Brooker M.H., Papatheodorou G.N. Vibrational spectroscopy of molten salts and related glasses and vapors. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Mamantov G. / Amsterdam, Oxford, N.Y. et al.: Elsevier. 1983. **5**. P. 26–184.
34. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten $ZrCl_4$ –CsCl mixtures // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. № 6. P. 981–990.

**ON THE COMPOSITION OF SATURATED VAPORS AND VOLATILITY
OF TETRACHLORIDES OF URANIUM AND SOME OTHER METALS
($ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$) FROM THEIR MOLTEN MIXTURES
WITH ALKALI METAL CHLORIDES**

A. B. Salyulev¹, V. Ya. Kudyakov¹

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

Based on our experimental data and those obtained by researchers, mainly employees of our Institute (IHTE UB RAS), the regularities of changes in the composition of saturated vapors and the volatility of components of molten mixtures of tetrachlorides of uranium and some other metals ($ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$) with alkali metal chlorides depending on the temperature, concentration and cationic composition of melts are discussed. It is noted that the dissolution of UCl_4 as well as other tetrachlorides in molten alkali metal chlorides is accompanied by complexation, manifested in a sharp decrease in the volatility of the corresponding tetravalent metal chloride and its content in saturated vapors. The strength of the complex chloride anions of polyvalent metals formed in melts increases significantly with a decrease in their concentration, replacement of the solvent salt in the series from LiCl to CsCl and temperature. As a result, the volatility values of UCl_4 , $ThCl_4$, $HfCl_4$, $ZrCl_4$, $TiCl_4$ and the composition of vapors above their solutions in ionic melts vary greatly. At the same time, according to the experimental data hafnium, zirconium and titanium tetrachlorides (especially $TiCl_4$), which are much more volatile in the individual state, have higher volatility and content in saturated vapors over solutions in molten alkali metal chlorides.

Keywords: evaporation, volatility, melts, UCl_4 , metal chlorides

REFERENCES

1. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Salyulev A.B., Komarov V.E., Posokhin Yu.V., Afonichkin V.K. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey UCl_4 –CsCl i UCl_4 –LiCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures UCl_4 –CsCl and UCl_4 –LiCl] // *Radiokhimiya*. 1979. **21**. № 1. P. 18–21. [In Russian].
2. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Volatilities of the components of the saturated vapors of UCl_4 solutions in a molten equimolar NaCl–KCl mixture // *Russ. Metallurgy*/ 2021. № 8. P. 992–997.
3. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey UCl_4 –KCl i UCl_4 –NaCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures UCl_4 –KCl and UCl_4 –NaCl] // *Raspilavy*. 2021. № 5. P. 533–542. [In Russian].
4. Salyulev A.B., Kudyakov V.Ya., Moskalenko N.I. Letuchesti komponentov nasyshchennykh parov rasplavlennykh smesey UCl_4 –RbCl [Volatility of saturated vapor components of molten mixtures UCl_4 –RbCl] // *Raspilavy*. 2022. № 4. P. 338–349. [In Russian].
5. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya. The saturation vapor pressure and decomposition potential of $ThCl_4$ solutions in molten alkali chlorides // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 1. P. 63–68.

6. Smirnov M.V., Salyulev A.B., Kudiyakov V.Ya. Thermodynamic properties and decomposition potential of HfCl_4 solutions in molten alkali chlorides and their mixtures // *Electrochim. Acta*. 1984. **29**. № 8. P. 1087–1100.
7. Salyulev A.B., Kudiyakov V.Ya., Smirnov M.V., Moskalenko N.I. Razdeleniye gafniya i tsirkoniya v rastvorakh ikh tetrakhloridov v rasplavlennykh khloridakh shchelochnykh metallov [Separation of hafnium and zirconium in solutions of their tetrachlorides in molten alkali metal chlorides] // *Zh. prikl. khimii*. 1984. **57**. № 8. P. 1847–1850.
8. Flengas S.N., Pint P. Potential chloride electrolytes for recovering the metals Ti, Zr and Hf by fused salt electrolysis // *Canad. Metallurg. Quart.* 1969. **8**. № 2. P. 151–156.
9. Flengas S.N., Block–Bolten A. Solubilities of reactive gases in molten salts. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Braunstein J., Mamantov Gleb, Smith G.P. / N.Y.: Plenum Press, 1973. **2**. P. 27–81.
10. Smirnov M.V., Maksimov V.S., Khaimenov A.P. Vzaimodeystviye gazoobraznogo tetrakhlorida titana s rasplavlennymi khloridami shchelochnykh metallov [Interaction of gaseous titanium tetrachloride with molten alkali metal chlorides] // *Zh. neorg. khimii*. 1966. **11**. № 8. P. 1765–1771. [In Russian].
11. Salyulev A.B., Kudiyakov V.Ya. *P-T*-diagrammy sistem $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{TiCl}_6$ i $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{TiCl}_6$ [*P-T*-diagrams of the systems $\text{CsCl}-\text{Cs}_2\text{TiCl}_6$ and $\text{RbCl}-\text{Rb}_2\text{TiCl}_6$] // *Rasplavy*. 1991. № 4. P. 95–98. [In Russian].
12. Shugurov S.M. Termicheskaya ustoychivost' neorganicheskikh assotsiatov v gazovoy faze [Thermal stability of inorganic associates in the gas phase]. Dis. ... dokt. khim. nauk. St. Petersburg, 2018. [In Russian].
13. Katz J.J., Rabinowitch E. The chemistry of uranium: The element, its binary and related compounds. Part 1. N.Y., London: McGraw-Hill Book Company, Inc. 1951.
14. Brown D. The halides of the lanthanides and actinides. London, N.Y., Sydney, Tokyo, Mexico: John Wiley and Sons Ltd, 1968.
15. Suvorov A.V. Termodinamicheskaya khimiya paroobraznogo sostoyaniya [Thermodynamic chemistry of the vapor state]. L.: Khimiya, 1970. [In Russian].
16. Roine A. HSC Chemistry 7.0 Thermochemical Database. Finland: Outokumpu Research Oy. 2009.
17. Mironov V.L., Burylev B.P. Davleniye nasyshchennogo para individualnykh khloridov i ikh binarnykh smesey [Saturated vapor pressure of individual chlorides and their binary mixtures] // “Uspekhi termodinamiki rasplavov”: materialy Vsesoyuznogo seminar. Krasnodar: Krasnodar. politekhn. in-t, 1976. P. 25–84. [In Russian].
18. Singh Z., Prasad R., Venugopal V., Sood D.D. The vaporization thermodynamics of uranium tetrachloride // *J. Chem. Thermodynamics*. 1978. **10**. P. 129–124.
19. Novikov G.I., Gavryuchenkov F.G. Kompleksnye galogenidy v parakh pri vysokikh temperaturakh [Complex halides in vapors at high temperatures] // *Uspekhi khimii*. 1967. **36**. № 3. P. 399–413. [In Russian].
20. Binnewies M., Schäfer H. Gasförmige Halogenidkomplexe und ihre Stabilität // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1974. **407**. № 3. P. 327–344.
21. Arthers S.A., Beattie I.R. The vibrational spectra of some tetrachlorides in rare gas matrices with particular reference to the molecular shapes of ThCl_4 and UCl_4 // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1984. № 23. P. 819–826.
22. Li B., Dai S., Jiang D. First principles dynamic simulations of UCl_n-NaCl ($n = 3, 4$) molten salts // *ACS Appl. Energy Mater.* 2019. **2**. № 3. P. 2122–2128.
23. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Crystallogr.* 1976. **A32**. P. 751–767.
24. Smirnov M.V. Elektrodnye potentsialy v rasplavlennykh khloridakh [Electrode potentials in molten chlorides]. M.: Nauka. 1973. [In Russian].
25. Morachevskiy A.G., Sladkov I.B. Fiziko-khimicheskiye svoystva molekulyarnykh neorganicheskikh soedineniy (eksperimentalnye dannye i metody rascheta): Spravochnik [Physico-chemical properties of molecular inorganic compounds (experimental data and calculation methods): Reference book]. SPb.: Khimiya. 1996. [In Russian].
26. Sheka I.A., Karlysheva K.F. Khimiya gafniya [Chemistry of hafnium]. Kiyev: Naukova dumka. 1972. [In Russian].

27. Yaws C.L. Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons. Norwich: William Andrew. 2008.
28. Fischer W., Gewehr R., Wingchen H. Über thermische Eigenschaften von Halogeniden. 12. Über eine neue Anordnung zur Dampfdruckmessung und über die Schmelzpunkte und Sättigungsdrucke von Skandium-, Thorium- und Hafniumhalogeniden // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. **242**. № 2. P. 161–187.
29. Smirnov M.V., Kudyakov V.Ya., Komarov V.E., Salyulev A.B. Ravnovesnyy elektrodnyy U(IV) – U i okislitel'no-vosstanovitel'nyy U(IV) – U(III) potentsialy v srede rasplavlennykh khloridov shchelochnykh metallov [Equilibrium electrode U(IV) – U and redox U(IV) – U(III) potentials in the medium of molten alkali metal chlorides] // *Elektrokimiya*. 1979. **15**. № 2. P. 269–272. [In Russian].
30. Salyulev A.B., Zakiryanova I.D., Vovkotrub E.G. Investigation of the products of the interaction of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ with alkali metal chlorides and phosphorus pentachloride by Raman spectroscopy [Issledovaniye produktov vzaimodeystviya $ZrCl_4$ i $HfCl_4$ s khloridami shchelochnykh metallov i s pentakhloridom fosfora metodom spektroskopii KR] // *Rasplavy*. 2012. № 5. P. 53–61. [In Russian].
31. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Co-ordination of thorium(IV) in molten alkali-metal chlorides and the structure of liquid and glassy thorium(IV) chloride // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999. № 20. P. 3541–3548.
32. Kipouros G.J., Flint J.H., Sadoway D.R. Raman spectroscopic investigation of alkali-metal hexachloro compounds of refractory metals // *Inorg. Chem.* 1985. **24**. № 23. P. 3881–3884.
33. Brooker M.H., Papatheodorou G.N. Vibrational spectroscopy of molten salts and related glasses and vapors. In: *Advances in Molten Salt Chemistry* / Ed. Mamantov G. / Amsterdam, Oxford, N.Y. et al.: Elsevier. 1983. **5**. P. 26–184.
34. Photiadis G.M., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of liquid and gaseous zirconium tetrachloride and of molten $ZrCl_4$ –CsCl mixtures // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1998. № 6. P. 981–990.

УДК 620.143

СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЭП-823 В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. О. А. Голосов^а, С. С. Хвостов^{а, *}, С. В. Старицын^а, А. В. Барыбин^а,
В. И. Пастухов^а, Н. В. Глушкова^а, Ю. П. Зайков^б,
Е. В. Никитина^б, Н. А. Казаковцева^б

^аАО «Институт реакторных материалов – ИРМ», Заречный, Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: khvostov_ss@irmatom.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 09.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

В настоящее время разрабатываются технологии регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) для РУ БРЕСТ-ОД-300, в том числе с использованием пирохимического способа мягкого хлорирования в расплавах хлоридов щелочных металлов для отделения топлива от оболочек ТВЭЛов, изготовленных из обладающей высокой радиационной стойкостью ферритно-мартенситной стали ЭП-823. В работе представлены результаты статических коррозионных испытаний стали ЭП-823 в расплавах солей $KCl-LiCl$ и $KCl-LiCl-nPbCl_2$ при 500 и 650 °С в течение 24 ч. Метод нейтронно-активационного анализа применен для исследования коррозионного поведения стали ЭП-823 в неокисленном и термически окисленном на воздухе состоянии до толщины оксидной пленки ~12.5 мкм. Образцы стали ЭП-823 были предварительно облучены в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М до набора флюенса нейтронов порядка $\sim 2.9 \cdot 10^{17}$ н/см². Показано, что коррозия стали и переход продуктов коррозии в расплавы солей имеют избирательный характер. Повышение температуры испытаний и введение $PbCl_2$ в расплав солей $KCl-LiCl$ в количестве одного мольного процента приводит к увеличению скорости коррозии и перехода продуктов коррозии стали в расплав почти на два порядка. Выявлено, что наличие предварительно нанесенной оксидной пленки на поверхности стали ЭП-823 не является препятствующим фактором в коррозионном взаимодействии стали с расплавами $KCl-LiCl-nPbCl_2$. Получены выражения для расчета значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и компонентов, входящих в ее состав, в расплавах солей $2KCl-3LiCl$ и $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$. Значения констант $K_{i,o}$, $K_{ЭП,o}$, Q_i и $Q_{ЭП}$, приведенные в табл. 6, позволяют производить расчетные оценки значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов (Fe, Cr, Mn) в расплавах солей $2KCl-3LiCl$ и $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$ при различных температурах.

Ключевые слова: ферритно-мартенситная сталь, сталь ЭП-823, коррозия, расплавы солей, прочность, повреждающая доза, температура облучения

DOI: 10.31857/S0235010623020068, EDN: MHTYUU

ВВЕДЕНИЕ

В качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) реакторной установки (РУ) БРЕСТ-ОД-300 предполагается использование ферритно-мартенситной стали ЭП-823 [1], обладающей высокой радиационной стойкостью [2].

Таблица 1. Химический состав стали ЭП-823, мас. %

C*	S*	P*	Mn**	Cr**	Si**	Ni**	Fe
0.14–0.18	≤0.01	≤0.015	0.22 ± 0.06	11.96 ± 0.21	1.08 ± 0.17	0.64 ± 0.07	Остаток
V**	B*	Mo**	Nb**	Ti*	W**	Ce*	Al*
0.54–0.07	≤0.006	0.80 ± 0.23	0.48 ± 0.03	0.01	0.64 ± 0.28	≤0.10	≤0.02

* – По ТУ 14-131-1126-2013;

** – по данным микрорентгеноспектрального анализа.

В настоящее время разрабатываются технологии регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) для РУ БРЕСТ-ОД-300, в том числе с использованием пирохимических процессов. Одной из начальных стадий в этих процессах будет являться отделение ОЯТ от стальных оболочек ТВЭЛов [3]. В виду высокой стойкости стали ЭП-823 к радиационному распуханию таблетки облученного СНУП топлива будут “садиться” на оболочку ТВЭЛов [4–13]. Поэтому применение механических способов отделения таблеток топлива от оболочек – процесс очень трудоемкий. Для отделения топлива от оболочек ТВЭЛов предлагается использовать пирохимические методы мягкого хлорирования в расплавах хлоридов щелочных металлов. В настоящее время отсутствуют данные о коррозионном поведении облученной стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования являлась ферритно-мартенситная сталь ЭП-823, химический состав которой приведен в таблице 1. Исследовали образцы в форме цилиндра высотой ~14.5 мм, вырезанные алмазным диском из тонкостенных трубок ТВЭЛов реактора БРЕСТ-ОД-300. Диаметр трубки 9.4 мм, толщина стенки 0.5 мм (табл. 2). Масса образцов составляла ~1.54–1.57 г.

Образцы стали ЭП-823 исследовали в состоянии поставки и после оксидирования до толщины оксидной пленки ~12.5 мкм (табл. 2). Предварительное оксидирование части образцов обусловлено тем, что в процессе эксплуатации ТВЭЛов из стали ЭП-823 в активной зоне РУ БРЕСТ-ОД-300 при номинальных параметрах содержания кислорода $(1-4) \cdot 10^{-6}$ мас. % на поверхности ТВЭЛов будет формироваться оксидная пленка переменной толщины примерно от 15 до 110 мкм [14].

Формирование оксидной пленки на поверхности образцов осуществляли путем окисления на воздухе при температуре 800°C в течение 16 ч. Перед оксидированием образцы обезжировали, кипятили в бидистилляте, высушивали и взвешивали. Толщину оксидной пленки оценивали расчетным способом из данных геометрических измерений размеров и гравиметрических измерений массы образцов до и после оксидирования.

Коррозионные испытания исследуемых образцов стали ЭП-823 проводили в установке коррозионных испытаний, схема которой приведена на рис. 1.

Коррозионные испытания образцов проводили в алундовых тиглях объемом ~25 см³, установленных в ампулы из кварцевого стекла диаметром 38–42 мм и высотой 255–320 мм в среде чистого аргона.

Испытания приводили при 500 ± 5 и 650 ± 5 °C в течение 24 ч в двух коррозионных средах. Первой средой являлась эвтектическая смесь солей 2KCl–3LiCl, с температурой плавления ~360°C. Второй средой являлась эвтектическая смесь 2KCl–3LiCl с добавкой 1 мол. % PbCl₂.

Таблица 2. Результаты гамма-спектрального анализа образцов стали ЭП-823, плава и возгонов солей

T, °C; среда	Радио- нуклид	Активность радионуклидов, Бк			
		в образце до испытаний	после испытаний		
			в образце	в плаве	в возгонах
500; 3LiCl–2KCl	Cr-51	$(6.46 \pm 0.51) \cdot 10^7$	$(6.45 \pm 0.40) \cdot 10^7$	$(1.10 \pm 0.07) \cdot 10^3$	0
	Fe-59	$(1.80 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$(1.84 \pm 0.08) \cdot 10^6$	25.10 ± 3.04	0
	Mn-54	$(3.51 \pm 0.22) \cdot 10^4$	$(3.66 \pm 0.29) \cdot 10^4$	9.61 ± 1.70	0
	Co-60	$(1.16 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^5$	0	0
500; 3LiCl–2KCl– PbCl ₂	Cr-51	$(6.60 \pm 0.52) \cdot 10^7$	$(6.61 \pm 0.41) \cdot 10^7$	$(1.13 \pm 0.07) \cdot 10^5$	0
	Fe-59	$(1.83 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$(1.87 \pm 0.08) \cdot 10^6$	$(3.39 \pm 0.11) \cdot 10^3$	0
	Mn-54	$(3.87 \pm 0.22) \cdot 10^4$	$(3.94 \pm 0.29) \cdot 10^4$	$(8.72 \pm 1.01) \cdot 10^1$	0
	Co-60	$(1.16 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(1.15 \pm 0.04) \cdot 10^5$	5.65 ± 1.62	0
500; 3LiCl–2KCl– PbCl ₂	Cr-51	$(6.97 \pm 0.55) \cdot 10^7$	$(6.81 \pm 0.42) \cdot 10^7$	$(7.96 \pm 0.49) \cdot 10^5$	0
	Fe-59	$(1.93 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$(1.96 \pm 0.09) \cdot 10^6$	$(1.05 \pm 0.03) \cdot 10^4$	0
	Mn-54	$(4.27 \pm 0.27) \cdot 10^4$	$(4.27 \pm 0.32) \cdot 10^4$	$(2.12 \pm 0.21) \cdot 10^2$	0
	Co-60	$(1.23 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(1.18 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(3.00 \pm 0.12) \cdot 10^2$	0
8-3-2; 650; 3LiCl–2KCl	Cr-51	$(6.70 \pm 0.53) \cdot 10^7$	$(6.72 \pm 0.42) \cdot 10^7$	$(3.46 \pm 0.21) \cdot 10^5$	0
	Fe-59	$(1.89 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$(1.90 \pm 0.06) \cdot 10^6$	$(3.54 \pm 0.15) \cdot 10^2$	0
	Mn-54	$(4.04 \pm 0.25) \cdot 10^4$	$(3.74 \pm 0.31) \cdot 10^4$	$(3.38 \pm 0.16) \cdot 10^2$	0
	Co-60	$(1.17 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(1.13 \pm 0.04) \cdot 10^5$	0	0
650; 3LiCl–2KCl– PbCl ₂	Cr-51	$(6.87 \pm 0.54) \cdot 10^7$	$(5.75 \pm 0.36) \cdot 10^7$	$(9.03 \pm 0.56) \cdot 10^6$	$(1.22 \pm 0.09) \cdot 10^5$
	Fe-59	$(1.91 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$(1.67 \pm 0.07) \cdot 10^6$	$(1.76 \pm 0.05) \cdot 10^5$	$(1.63 \pm 0.10) \cdot 10^4$
	Mn-54	$(4.40 \pm 0.27) \cdot 10^4$	$(3.61 \pm 0.29) \cdot 10^4$	$(5.23 \pm 0.39) \cdot 10^3$	$(4.40 \pm 0.31) \cdot 10^1$
	Co-60	$(1.18 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(1.13 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(1.80 \pm 0.29) \cdot 10^2$	0
650; 3LiCl–2KCl– PbCl ₂	Cr-51	$(6.46 \pm 0.51) \cdot 10^7$	$(5.47 \pm 0.34) \cdot 10^7$	$(9.96 \pm 0.62) \cdot 10^6$	$(8.22 \pm 0.52) \cdot 10^2$
	Fe-59	$(1.81 \pm 0.05) \cdot 10^6$	$(1.63 \pm 0.08) \cdot 10^6$	$(2.27 \pm 0.07) \cdot 10^5$	$(5.81 \pm 0.30) \cdot 10^1$
	Mn-54	$(3.81 \pm 0.23) \cdot 10^4$	$(3.62 \pm 0.30) \cdot 10^4$	$(5.46 \pm 0.44) \cdot 10^3$	0
	Co-60	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^5$	$(4.54 \pm 0.46) \cdot 10^2$	0

Подготовленные для испытаний образцы 1 (рис. 1) помещали в алундовые тигли 3. Затем тигли заполняли навесками подготовленных солевых композиций в порошкообразном виде и помещали в ампулы 5. В верхней части держателей образцов устанавливали отражатели 4 для ограничения восходящего потока горячего газа и предотвращения перегрева крышек из резины 6. Далее ампулы герметизировали резиновыми крышками 6, устанавливали в шахтную печь 7 и соединяли с помощью трубок из вакуумной резины с газовакуумной трассой газовакуумного стенда. Включали нагрев печи, температуру которой выводили на 250°C. По достижении температуры 250°C производили вакуумирование газовакуумной трассы и испытательных ампул. Выдержку вакуумированных ампул при 250°C производили в течение 3 ч. После этого ампулы заполняли очищенным аргоном из баллона 10, пропущенным через поглотитель кислорода 8, заполненным титановой стружкой 9, контроль давления аргона осуществляли с помощью мановакуумметра 12. Операции вакуумирования и заполнения аргоном ам-

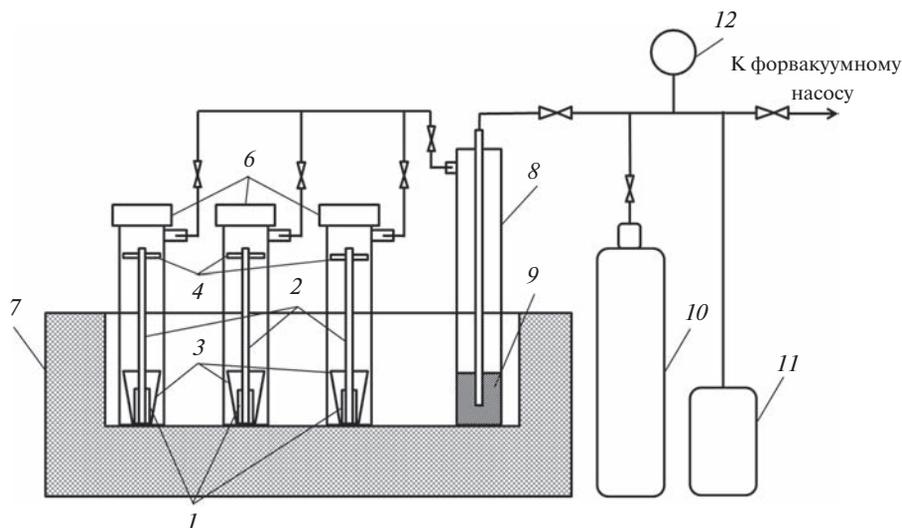
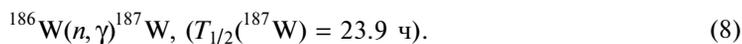
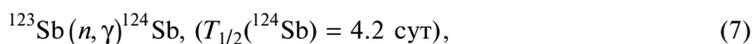
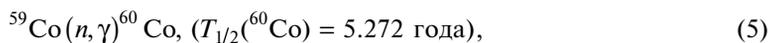
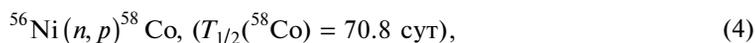
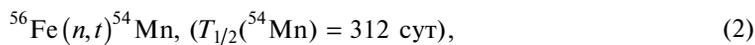
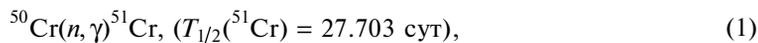


Рис. 1. Схема установки коррозионных испытаний: 1 – образцы; 2 – держатели образцов; 3 – алундовые тигли; 4 – отражатели; 5 – кварцевые ампулы; 6 – пробки; 7 – электропечь; 8 – поглотитель кислорода; 9 – титановая стружка; 10 – баллон с аргоном; 11 – балластная емкость; 12 – мановакуумметр ТМВ серии 110.

пул, балластной емкости 11 и газовакуумной трассы установки производили последовательно трижды.

Для исследования коррозионного поведения и массопереноса элементов стали ЭП-823 в расплавах солей и их возгонах в настоящей работе использован метод нейтронно-активационного анализа [16, 17]. Для этого в образцах стали ЭП-823 создавали радиоактивные метки путем активации нейтронами теплового и быстрого спектра легирующих и примесных элементов, входящих в состав стали ЭП-823, при облучении в реакторе ИВВ-2М до флюенса $\sim 2.9 \cdot 10^{17}$ н/см² с $E > 0.1$ МэВ. Из анализа возможных ядерных реакций легирующих и примесных элементов стали ЭП-823 в составе исследуемых образцов предполагалось наличие следующих долгоживущих радионуклидов ⁵¹Cr, ⁵⁴Mn, ⁵⁸Co, ⁵⁹Fe, ⁶⁰Co, ⁹⁹Mo, ¹²⁴Sb, ¹⁸⁷W, образующихся по реакциям типа [17]:



Наибольшую активность в исследуемых образцах имели радионуклиды ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{99}Mo , ^{187}W . Однако периоды полураспада последних двух, равные соответственно 66.02 и 23.9 ч, а также ^{124}Sb были значительно меньше времени подготовки и проведения коррозионных испытаний. Поэтому в образцах после коррозионных испытаний было выявлено наличие только четырех радионуклидов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , обладающих достаточной для измерения активностью. Значения активности радионуклидов в образцах в исходном состоянии были близки, что свидетельствует об адекватных условиях облучения образцов в реакторе.

Гамма-спектрометрические исследования по определению активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823, пробах расплава солей, возгонах на поверхности испытательных ампул проводили на гамма-спектрометре CANBERRA b13001, предназначенном для идентификации радионуклидного состава гамма-излучающих материалов и определения активности идентифицированных радионуклидов. Гамма-спектрометр CANBERRA b13001 содержит германиевый γ -детектором типа GC1018 и анализатор гамма-квантов DSA-1000. Для обработки результатов использовали программное обеспечение Genie-2000 (CANBERRA, USA).

Измерения активности образцов проводили на расстоянии 340 мм от крышки детектора. Расчет активности для образцов стали проводили в точечной геометрии образца.

Измерения относительного распределения радионуклидов по высоте ампул с тиглем проводили на высоте 90 мм от крышки детектора. Для проведения этих измерений и с целью исключения влияния радионуклидов с других участков ампул над крышкой детектора гамма-спектрометра была создана защита из металлического свинца толщиной 55 мм с щелевым зазором 25 мм над детектором. В процессе измерения ампулу перемещали относительно щели с шагом 25 мм. Кроме того для исключения влияния фонового излучения помещения детектор был окружен домиком из свинца.

Массу радионуклидов в образцах после коррозионных испытаний, в пробах плава солей и их возгонов определяли по выражению, в котором в качестве эталонных значений активности радионуклидов использовали их значения в образцах до испытаний [17]

$$m_{i, \text{пр}} = A_{i, \text{пр}} \cdot m_{\text{обр}} \cdot C_{i, \text{обр}} / (A_{i, \text{обр}} \cdot 100), \quad (9)$$

где $m_{i, \text{пр}}$ – масса i -го радионуклида в пробе, г; $A_{i, \text{пр}}$ – активность i -го радионуклида в пробе, Бк; $m_{\text{обр}}$ – масса образца, г; $C_{i, \text{обр}}$ – содержание i -го материнского для радионуклида элемента в стали, мас. %; $A_{i, \text{обр}}$ – активность i -го радионуклида в образце, Бк; 100 – переводной коэффициент от % к отн. ед.

Значения активности радионуклидов приводили, используя выражение [17]

$$A_i(t) = A_i(0) \cdot \exp(-0.693 \cdot t/T_{i, 1/2}), \quad (10)$$

где $A_i(0)$ – активность i -го радионуклида на момент окончания облучения, $A_i(t)$ – активность i -го радионуклида в момент времени t , $T_{i, 1/2}$ – период полураспада i -го радионуклида.

Среднюю скорость коррозии i -го элемента стали ЭП-823 K_i и самой стали $K_{\text{ЭП}}$ оценивали по выражениям:

$$K_i = (m_{i, \text{п}} + m_{i, \text{в}}) / (S \cdot t), \quad (11)$$

$$K_{\text{ЭП}} = \Sigma(m_{i, \text{п}} + m_{i, \text{в}}) / (S \cdot t), \quad (12)$$

где $m_{i, \text{п}}$ и $m_{i, \text{в}}$ – масса i -го элемента стали соответственно в плавах и возгонах солей, г; S – площадь поверхности образца, м²; t – длительность коррозионных испытаний, ч.

Константы температурной зависимости средних скоростей коррозии i -го элемента стали ЭП-823 K_i , Q_i и самой стали $K_{ЭП}$, $Q_{ЭП}$ определяли из выражения Аррениуса

$$K_i = K_{i,0} \cdot \exp(-Q_i/RT), \quad (13)$$

$$K_{ЭП} = K_{ЭП,0} \cdot \exp(-Q_{ЭП}/RT), \quad (14)$$

где $K_{i,0}$ и $K_{ЭП,0}$ – константы, зависящие от состава, состояния стали ЭП-823 и состава коррозионных сред; Q_i и $Q_{ЭП}$ – кажущиеся энергии активации коррозии соответственно i -го элемента стали ЭП-823 и самой стали в расплавах солей.

Растровые электронно-микроскопические (РЭМ) исследования и микрозондовый рентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, оснащенный системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) α -Act 6 фирмы Oxford Instruments. Состояние поверхности образцов исследовали с использованием детекторов как вторичных (SE), так и отраженных (BSE) электронов. Ускоряющее напряжение при анализе химического состава составляло 20 кВ. Размер области генерации ХРИ при данном ускоряющем напряжении составляет порядка 1 мкм. МРСА проводили по пяти областям размером 1×1 мм для определения среднего содержания элементов и в точке для определения локального состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен внешний вид образцов стали ЭП-823 в состоянии до и после коррозионных испытаний в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ при 500 и 650°C в течение 24 ч.

В исходном состоянии неоксидированные образцы имеют блестящую полированную поверхность стального цвета без рисок и царапин (рис. 2а, 2в), а оксидированные образцы покрыты оксидной пленкой черного матового цвета (рис. 2д, 2ж).

После коррозионных испытаний в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ неоксидированные образцы сохранили металлический блеск (рис. 2б, 2г). Однако на их поверхности появились очаги локальной коррозии в виде пятен округлой формы с размерами, возрастающими с увеличением температуры испытаний (рис. 2б, 2г). Кроме того, повышение температуры расплава солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ приводит к образованию на поверхности стали налета светло-коричневого цвета (рис. 2б, 2г).

Добавки PbCl_2 в расплав $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ приводят к коррозии стали практически по всей поверхности неоксидированной и оксидированной стали ЭП-823, вызывая существенные изменения внешнего вида образцов (рис. 2е, 2з).

Поверхность образцов оксидированной стали после испытаний при 500 и 650°C в расплаве $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ приобретает шероховатый рельеф и остается черного цвета с появлением участков отложений коричневого оттенка (рис. 2е, 2з). На поверхности образца оксидированной стали ЭП-823 после испытаний выявлено наличие свинца в виде шариков различного размера (рис. 2е, 2з). Наличие свинца в виде шариков после испытаний также было обнаружено на поверхности неоксидированных образцах.

После испытаний при 500°C масса неоксидированных образцов соответственно в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ увеличилась на ~2.5 и ~27 мг. В то время как у оксидированного образца, испытанного в $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$, наоборот, уменьшилась на ~20 мг.

Масса неоксидированного образца после испытаний в расплаве $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ при 650°C уменьшилась на ~1.0 мг. В то время как масса образцов стали в неоксидированном и оксидированном состоянии после испытаний в расплаве $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$

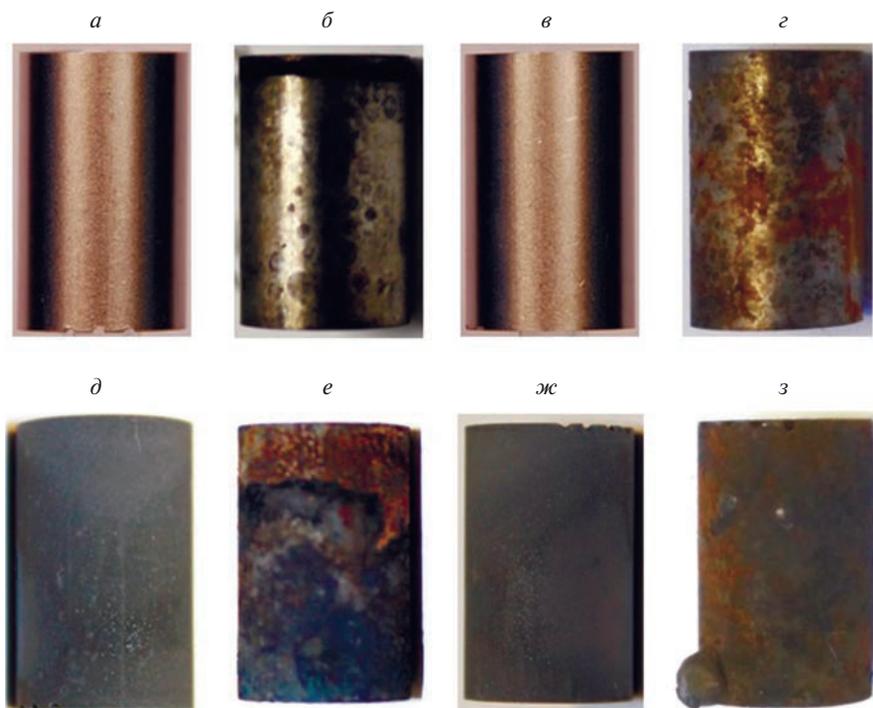
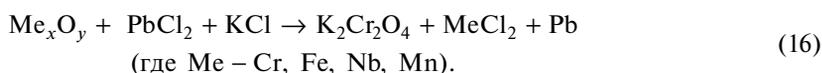
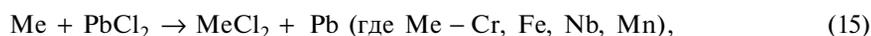


Рис. 2. Внешний вид образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний в расплавах солей при 500 и 650°C в течение 24 ч: *а-г* – образец неоксидированный; *д-з* – образец оксидированный; *а, в, д, ж* – исходное состояние; *б* – после испытаний при 500°C в 3LiCl–2KCl; *г* – после испытаний при 650°C в 3LiCl–2KCl; *е* – после испытаний при 500°C в 3LiCl–2KCl–PbCl₂; *з* – после испытаний при 650°C в 3LiCl–2KCl–PbCl₂.

при 650°C увеличилась соответственно на ~11 и ~17 мг. Такое изменение массы образцов в расплавах солей обязано протеканию взаимно противоположных процессов коррозии и осаждению свинца на поверхности образцов



Результаты гамма-спектрометрических исследований образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после испытаний в расплавах солей, замороженных проб солевого расплава и возгонов солей приведены в табл. 3.

Активность радионуклидов в образцах в состояниях до и после коррозионных испытаний в течение 24 ч при 500°C в обеих коррозионных средах была практически одинакова и находилась в пределах погрешности измерения (табл. 3). Это свидетельствует о незначительном коррозионном воздействии коррозионных сред 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂ на сталь ЭП-823, находящуюся в неоксидированном и оксидированном состояниях.

Таблица 3. Баланс масс элементов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$

Состояние образца (неоксид./оксидир.)	Среда	элемент	Масса элементов, мг				
			в образце после испытаний	в плаве	в возгонах	Σ	в обр. до исп.
После испытаний при $T = 500^\circ\text{C}$							
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}$	Cr	184.9 ± 18.6	0.003 ± 0.0003	0	184.9 ± 18.6	185.1 ± 3.2
		Mn	3.6 ± 0.4	0.001 ± 0.0002	0	3.6 ± 0.4	3.4 ± 0.3
		Fe	1320.7 ± 70.6	0.02 ± 0.002	0	1320.7 ± 70.6	1294.7 ± 9.5
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	185.3 ± 18.7	3.2 ± 0.3	0	184.9 ± 14.7	185.6 ± 3.2
		Mn	3.5 ± 0.3	0.008 ± 0.001	0	3.5 ± 0.3	3.4 ± 0.3
		Fe	1317.9 ± 69.8	2.3 ± 0.1	0	1320.3 ± 69.8	1293.1 ± 9.4
Оксидир.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	183.3 ± 18.5	2.2 ± 0.2	0	185.5 ± 18.5	187.5 ± 3.2
		Mn	3.5 ± 0.3	0.02 ± 0.002	0	3.3 ± 0.3	3.4 ± 0.3
		Fe	1328.9 ± 71.0	6.9 ± 0.4	0	1335.8 ± 71.0	1311.1 ± 9.6
После испытаний при $T = 650^\circ\text{C}$							
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}$	Cr	184.4 ± 18.6	1.0 ± 0.1	0	185.4 ± 18.6	183.9 ± 3.2
		Mn	3.1 ± 0.3	0.03 ± 0.002	0	3.2 ± 0.3	3.4 ± 0.3
		Fe	1294.4 ± 72.5	0.2 ± 2.9	0	1294.7 ± 72.5	1285.9 ± 9.4
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	154.2 ± 16.0	24.2 ± 2.4	0.33	178.7 ± 15.7	184.1 ± 3.2
		Mn	2.8 ± 0.3	0.4 ± 0.04	0.003	3.2 ± 0.3	3.4 ± 0.3
		Fe	1127.5 ± 60.3	118.8 ± 5.1	1.10	1247.4 ± 60.6	1287.4 ± 9.4
Оксидир.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	158.7 ± 16.0	28.9 ± 2.9	0.002	187.6 ± 14.9	187.3 ± 3.2
		Mn	3.3 ± 0.3	0.5 ± 0.05	0	3.8 ± 0.3	3.4 ± 0.3
		Fe	1183.0 ± 66.2	164.8 ± 6.9	0.04	1347.8 ± 66.5	1310.2 ± 9.6

Однако в замороженных пробах солевых расплавов обоих видов после испытаний при 500°C было выявлено наличие практически всех анализируемых радионуклидов. Наименьшая их активность была выявлена в расплаве $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ после испытаний образца неоксидированной стали, активность радионуклидов в плаве была на 4–5 порядков ниже по сравнению с их активностью в образце (табл. 2). В плаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ после коррозионных испытаний стали ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состояниях активность радионуклидов была на два порядка выше (табл. 3). Это свидетельствует о высокой коррозионной агрессивности (почти на два порядка) расплава солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$, содержащего 1 мол. % PbCl_2 .

Содержания радионуклидов в возгонах солей не было выявлено после коррозионных испытаний при 500°C в обеих коррозионных средах (табл. 3).

Повышение температуры коррозионных испытаний до 650°C привело к увеличению скорости коррозии неоксидированной стали в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$. В данном случае вынос радионуклидов составил сотые и десятые доли процента от их содержа-

ния в образце: для ^{51}Cr – 0.52%, ^{59}Fe – 0.02%, ^{54}Mn – 0.84% (табл. 3). Однако перехода радионуклидов в возгоны солей не было выявлено.

Наибольшая скорость коррозии стали ЭП-823 была выявлена при испытаниях в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ при 650°C . Для обоих состояний стали было выявлено снижение активности радионуклидов в исследуемых образцах и значительный выход радионуклидов в расплав солей, достигающих ~4% для ^{59}Fe и ~10% для ^{51}Cr и ^{54}Mn . При этом был зафиксирован вынос радионуклидов ^{51}Cr и ^{59}Fe в газовую среду с образованием отложенных продуктов коррозии на поверхности ампул. Наибольший вынос ^{51}Cr и ^{59}Fe в газовую среду был выявлен после испытаний неоксидированного образца. Активность радионуклидов в возгонах составляла ~0.2% для ^{51}Cr , ~0.1% для ^{54}Mn и ~0.9% для ^{59}Fe от их активности в образце. Активность радионуклидов в возгонах солей при испытаниях оксидированного образца была на 3 порядка ниже и находилась в пределах от $1 \cdot 10^{-3}$ до $3 \cdot 10^{-3}\%$ от активности радионуклидов в образце.

Данные гамма-спектрометрических измерений свидетельствуют о селективном характере коррозии в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ в отношении компонентов стали, при этом наибольшему коррозионному воздействию подвержены хром, марганец и, в меньшей степени, железо.

Это подтверждается данными МРСА, согласно которым поверхностные слои стали ЭП-823 после коррозионных испытаний обедняются по Fe, Cr, Mn, Nb, V и обогащаются по Si, Mo, Ni и W (рис. 3).

В наименее агрессивной среде $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ эти изменения выражены в меньшей степени и проявляются при более высокой температуре испытаний 650°C . Содержание W, Si и Mo в поверхностных слоях стали возрастает почти в 2 раза при аналогичном снижении содержания Cr и Nb, в то время как содержание Mn и V остается практически неизменным, содержание Fe увеличивается незначительно, в ~1.15 раза.

Более значительные изменения содержания элементов в поверхностных слоях стали ЭП-823 были выявлены после испытаний в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$. Так, в поверхностном слое образца без оксида содержание Fe, Cr и Mn снизилось в ~2.5–3 раза, содержание ванадия оставалось практически неизменным, содержание таких элементов как Nb, W, Mo и Ni, возрастало в ~3–6 раз, а кремния в ~23 раза. В поверхностном слое оксидированного образца были выявлены аналогичные изменения: содержание Fe и Mn снизилось в ~2.2 раза, а Cr – почти в 7 раз; при этом было отмечено увеличение содержания Nb, W, Mo и Ni в ~4.5–9 раз, а Si – в ~25.5 раз.

Выявленные изменения в содержании элементов в поверхностных слоях стали ЭП-823 подтверждаются данными термодинамических расчетов (рис. 4).

Согласно этим данным практически все элементы стали, за исключением ниобия, термодинамически устойчивы в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$. Коррозия стали ЭП-823 в этой среде обусловлена в основном растворением ее компонентов в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ (рис. 4а). Убыль содержания Nb обусловлена протеканием реакции



Данные термодинамической устойчивости основных и легирующих элементов неоксидированной стали в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ иллюстрируются рисунком 4б. В этой среде полностью устойчивыми элементами являются Ni, Mo и W. Устойчивость остальных элементов снижается в ряду $\text{Si} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Mn} \geq \text{Nb}$.

Термодинамическая устойчивость в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ сложного оксида шпинельного типа Cr_2FeO_4 , обеспечивающего высокую коррозионную стойкость стали ЭП-823 в свинце [14, 15], характеризуется термодинамическими модельными расчетами, приведенными на рис. 4в. Аналогичные результаты показывают термодинамические расчеты и в отношении других оксидов Fe_3O_4 и Cr_2O_3 , формирую-

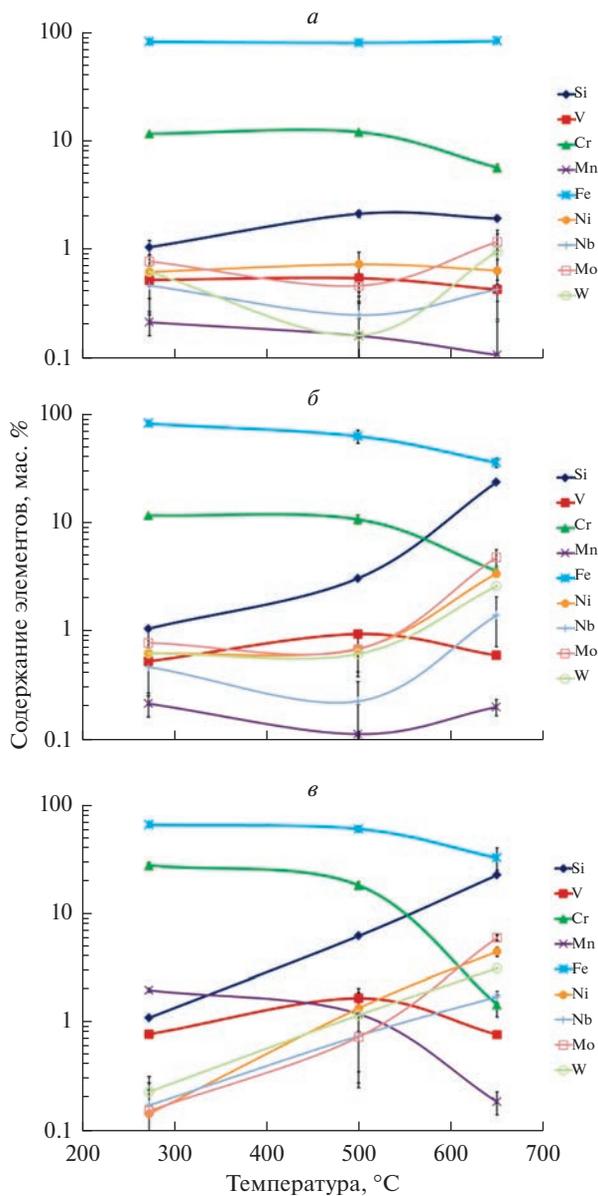


Рис. 3. Содержание элементов в поверхностных слоях образцов стали ЭП-823 толщиной ~1 мкм в исходном неоксидированном, оксидированном состоянии и после коррозионных испытаний в расплавах солей: *a* – неоксидированные образцы, расплав 3KCl–2LiCl; *б* – неоксидированные образцы, расплав 3KCl–2LiCl–*n*PbCl₂; *в* – оксидированные образцы, расплав 3KCl–2LiCl–*n*PbCl₂.

щихся на поверхности стали П-823 в тяжелых жидкометаллических теплоносителях, содержащих кислород [15].

Результаты оценки масс элементов стали в образцах в исходном состоянии проводили по данным измерения массы образцов и данным определения элементного со-

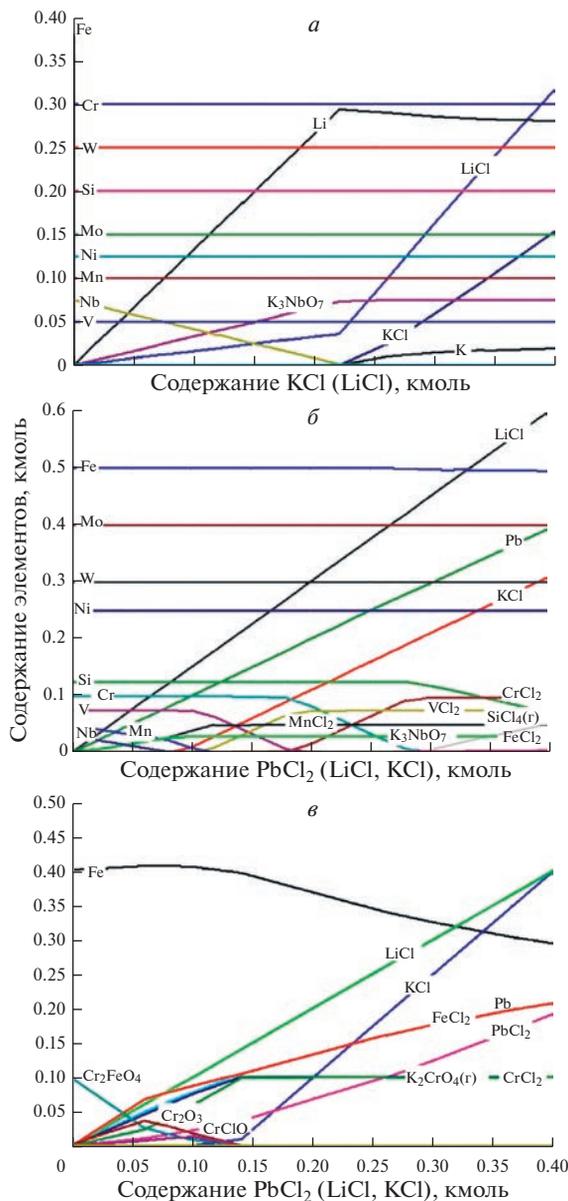


Рис. 4. Термодинамическая устойчивость компонентов (*a*, *б*) и оксидов (*в*) стали ЭП-823 в расплавах солей: 3KCl–2LiCl (*a*), 3KCl–2LiCl–PbCl₂ (*б*, *в*).

става стали с использованием МРСА. Массу элементов стали в образцах, в плавах и возгонах солей после коррозионных испытаний определяли по данным гамма-спектрометрических измерений с использованием выражения (1). Результаты расчетов приведены в табл. 4 и 5. Там же представлены расчеты материального баланса коррозионного процесса, баланс масс элементов.

Таблица 4. Средняя скорость коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$

Элемент	Температура, °С	Средняя скорость коррозии, г/(м ² ·ч)		
		без оксида, KCl–LiCl	без оксида, KCl–LiCl–nPbCl ₂	с оксидом, KCl–LiCl–nPbCl ₂
Mn	500	$4.42 \cdot 10^{-5}$	$3.72 \cdot 10^{-4}$	$8.36 \cdot 10^{-3}$
	650	$1.41 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-2}$	$2.41 \cdot 10^{-2}$
Cr	500	$1.56 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-2}$	$1.07 \cdot 10^{-1}$
	650	$4.73 \cdot 10^{-2}$	$1.20 \cdot 10^0$	$1.41 \cdot 10^0$
Fe	500	$8.73 \cdot 10^{-4}$	$1.16 \cdot 10^{-1}$	$3.42 \cdot 10^{-1}$
	650	$1.20 \cdot 10^{-2}$	$5.91 \cdot 10^0$	$8.04 \cdot 10^0$
ЭП-823	500	$1.07 \cdot 10^{-3}$	$1.32 \cdot 10^{-1}$	$4.51 \cdot 10^{-1}$
	650	$6.07 \cdot 10^{-2}$	$7.13 \cdot 10^0$	$9.48 \cdot 10^0$

Следует отметить, что для оценки скорости коррозии стали ЭП-823 в расчет принимали только убыли массы Fe, Cr и Mn, убылью массы остальных элементов стали пренебрегали по причине их высокой коррозионной устойчивости (такие элементы как Mo, W, Si, Ni) или малого содержания (Nb, V).

Согласно данным табл. 4 наблюдается хорошая сходимость баланса масс элементов стали ЭП-823 между их содержанием в образцах до коррозионных испытаний и суммой их масс, распределенных в образцах стали, плаве и возгонах солей после коррозионных испытаний.

Расчетные значения средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и элементов, входящих в ее состав, а также константы, входящие в выражения (13) и (14), приведены в табл. 5 и 6.

Марганец по сравнению с Cr и Fe обладает невысокой термодинамической устойчивостью в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ согласно данным табл. 5. Однако, невысокие скорости коррозии Mn в обеих коррозионных средах вероятно, обусловлены его малым содержанием в стали ЭП-823, не превышающим 0.22 мас. %.

Скорость коррозии хрома в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ при 500°С почти в 5 раз ниже по сравнению со скоростью железа, хотя содержание Cr в стали ниже в ~8 раз содержания Fe. Однако с повышением температуры до 650°С скорость коррозии хрома почти в 4 раза превышает скорость коррозии железа.

Введение в расплав солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ хлорида свинца на уровне 1 мол. % приводит к резкому увеличению скорости коррозии компонентов стали.

При 500°С скорости коррозии хрома и железа возрастают почти на два порядка, а Mn в ~10 раз (табл. 5). Повышение температуры расплава солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ до 650°С приводит к увеличению скорости коррозии всех компонентов стали в ~15–25 раз.

Скорость коррозии компонентов оксидированной стали ЭП-823 выше по сравнению с неоксидированным состоянием (табл. 5). В большей степени это проявляется при 500, нежели при 650°С. Это можно объяснить малой толщиной оксидной пленки, в которой по оценкам содержится ~24 мг металла. Общий вынос в расплав солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ металлических компонентов стали ЭП-823 из оксидированных

Таблица 5. Средняя скорость коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂

Материал	Параметр	Без оксида, KCl–LiCl	Без оксида, KCl–LiCl– <i>n</i> PbCl ₂	С оксидом, KCl–LiCl– <i>n</i> PbCl ₂
ЭП-823	$K_{ЭП,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	7.81	9.78	7.79
	$Q_{ЭП}, \text{кДж}/\text{моль}$	158.87	153.40	119.97
Fe	$K_{Fe,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	3.95	9.57	7.97
	$Q_{Fe}, \text{кДж}/\text{моль}$	103.25	154.66	124.15
Cr	$K_{Cr,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	11.46	9.80	5.92
	$Q_{Cr}, \text{кДж}/\text{моль}$	224/88	170.96	93.21
Mn	$K_{Mn,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	4.89	7.22	5.91
	$Q_{Mn}, \text{кДж}/\text{моль}$	136.27	156.75	131.25

образцов составил ~9.1 и ~194.1 мг соответственно при 500 и 650°C (табл. 5). В первом случае вынос металлических компонентов стали был в ~2.6 раза меньше массы металла, содержащегося в оксиде. Поэтому вынос металла в данном случае мог быть обусловлен только “растворением” оксидной пленки. Эти данные свидетельствуют, что скорость коррозии оксидов стали ЭП-823 превышает скорость коррозии ее металлических компонентов в ~3.5 раза. При 650°C вынос металла в расплавах солей 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂ почти в 8 раз превышал массу металла в оксидной пленке. Поэтому в данном случае влияние оксидной пленки на скорость коррозии стали ЭП-823 без оксида было незначительным, скорость коррозии оксидированного образца была всего на ~33% выше по сравнению с неоксидированным.

Значения констант $K_{i, о}$, $K_{ЭП, о}$, Q_i и $Q_{ЭП}$, приведенные в табл. 6, позволяют производить расчетные оценки значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов (Fe, Cr, Mn) в расплавах солей 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂ при различных температурах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлен избирательный характер коррозионного воздействия расплавов солей 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂ на коррозию компонентов стали ЭП-823.

Показано, что сталь ЭП-823 в расплаве солей 2KCl–3LiCl эвтектического состава обладает высокой коррозионной стойкостью. Выявлено, что введение 1 мол. % PbCl₂ в расплав 2KCl–3LiCl приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП-823, которая возрастает на два порядка при 500°C и в ~15–25 раз при 650°C.

Установлено, что наличие на поверхности стали ЭП-823 оксидных пленок не оказывает тормозящего влияния на скорость коррозии в расплавах солей 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂. Выявлено, что скорость коррозии оксидной пленки на стали ЭП-823 в ~3.5 раза превышает скорость коррозии основного металла стали.

Получены выражения для расчета значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и компонентов, входящих в ее состав, в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Скупов М.В. Перспективы использования нитридного топлива для реакторов на быстрых нейтронах с замкнутым топливным циклом // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов III международной научно-технической конференции. 2014. **1**. С. 61–70.
2. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 314–318.
3. Горынин И.В., Карзов Г.П., Марков В.Г. и др. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями на основе свинца. Радиационное материаловедение и конструкционная прочность реакторных материалов. СПб.: Изд-во ЦНИИКМ “Прометей”, 2002.
4. Klueh R.L., Kai J.J., Alexander D.J. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1995. **225**. P. 175–186.
5. Kai J.J., Klueh R.L. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1996. **230**. P. 116–123.
6. Schaeublin R., Gelles D., Victoria M. Microstructure of irradiated ferritic/martensitic steels in relation to mechanical properties // J. Nucl. Mater. 2002. **307–311**. P. 197–202.
7. Mathon M.H., Carlan Y., Georoy G., Averty X., Alamo A., Novion C.H. A SANS investigation of the irradiation-enhanced $\alpha-\alpha'$ phases separation in 7–12 Cr martensitic steels // J. Nucl. Mater. 2003. **312**. P. 236–248.
8. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 314–318.
9. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic–martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 319–323.
10. Konobeev Yu.V., Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Garner F.A. Swelling and microstructure of pure Fe and Fe–Cr alloys after neutron irradiation to ~26 dpa at 400°C // J. of Nucl. Mater. 2006. **355**. P. 124–130.
11. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Budylnkin N.I., Mironova E.G., Ioltukhovskiy A.G., Leontyeva-Smirnova M.V., Garner F.A. Mechanical properties and microstructure of three Russian ferritic/martensitic steels irradiated in BN-350 reactor to 50 dpa at 490°C // J. Nucl. Mater. 2007. **367–370**. P. 92–96.
12. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Vorobyev A.N., Konobeev Yu.V. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa. // J. Nucl. Mater. 1998. **256**. P. 247–253.
13. Schäublin R., Spätig P., Victoria M. Chemical segregation behavior of the low activation ferritic/martensitic steel F82H // J. Nucl. Mater. 1998. **258–263**. P. 1350–1355.
14. Голосов О.А., Николкин В.Н., Бахтина Е.А. Модель коррозии сталей в свинце // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов IV международной научно-технической конференции. 2016. **1**. С. 350–362.
15. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth // Corrosion Science. 2009. **51**. P. 1207–1227.
16. Бланков Е.Б., Бланкова Т.Н., Русяев В.Г., Якубсон К.И. Нейтронный активационный анализ в геологии и геофизике. М.: Наука, 1972.
17. Гума В.И., Демидов А.М., Иванов Б.Л., Миллер В.В. Нейтронно-радиационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984.

EP-823 STEEL CORROSION RATE IN MOLTEN CHLORIDES
OF ALKALI METALS

O. A. Golosov¹, S. S. Khvostov¹, S. V. Staritsyn¹, A. V. Barybin¹, V. I. Pastukhov¹,
N. V. Glushkova¹, Y. P. Zaikov², E. V. Nikitina², N. A. Kazakovtseva²

¹Research Institute of Nuclear Materials, Joint-Stock Company, Zarechny, Russia

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

At present, technologies are being developed for the regeneration of mixed nitride uranium-plutonium spent nuclear fuel (MNUP SNF) for the BREST-OD-300 reactor plant, including the use of a pyrochemical method of mild chlorination in alkali metal chloride melts to separate fuel from fuel rod claddings made from high radiation resistance of ferritic-martensitic steel EP-823. The paper gives the results of EP-823 static corrosion tests in KCl–LiCl and KCl–LiCl–*n*PbCl₂ molten salts at the temperature of 500 and 650°C during 24 h. Corrosion behaviour of EP-823 steel in non-oxidized and thermal air oxidized state with oxide film thickness up to ~12.5 μm has been investigated using neutron-activation analysis. EP-823 steel samples, irradiated in IVV-2M reactor up to neutron fluence of ~2.9 · 10¹⁷ n/cm², have been examined. It has been shown that corrosion impact of 2KCl–3LiCl and 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂ molten salts on EP-823 element corrosion is selective. It has been established that EP-823 steel in 2KCl–3LiCl molten salts of eutectic composition is highly corrosion-resistant. An increase in the test temperature and the introduction of PbCl₂ into the KCl–LiCl salt melt in the amount of one mole percent leads to an increase in the corrosion rate and the removal of steel corrosion products by almost two orders of magnitude. It has been established that oxide films on EP-823 steel surface does not restrain corrosion rate in 2KCl–3LiCl–*n*PbCl₂ molten salts. The values of the constants given in Table 6, make it possible to calculate the values of the average corrosion rates of EP-823 steel and its components (Fe, Cr, Mn) in molten salts 2KCl–3LiCl and 2KCl–LiCl–*n*PbCl₂ at various temperatures.

Keywords: ferritic-martensitic steel, EP-823 steel, corrosion, salt melts, strength, damaging dose, irradiation temperature

REFERENCES

1. Troyanov V.M., Grachev A.F., Zabad'ko L.M., Skupov M.V. Perspektivy ispol'zovaniya nitridnogo topliva dlya reaktorov na bystrykh neytronakh s zamknutym toplivnym tsiklom [Prospects for the use of nitride fuel for fast neutron reactors with a closed fuel cycle] // Innovatsionnyye proyekty i tekhnologii yadernoy energetiki: sb. dokladov III mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. 2014. 1. P. 61–70. [In Russian].
2. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // J. Nucl. Mater. 2004. 329–333. P. 314–318.
3. Gorynin I.V., Karzov G.P., Markov V.G. i dr. Konstruktsionnyye materialy dlya atomnykh reaktorov s zhidkometallicheskimy teplonositel'yami na osnove svintsya. Radiatsionnoye materialovedeniye i konstruktsionnaya prochnost' reaktornykh materialov [structural materials for nuclear reactors with lead-based liquid metal coolants. Radiation materials science and structural strength of reactor materials]. SPb: Izd-vo TSNIIMK "Prometey", 2002. [In Russian].
4. Klueh R.L., Kai J.J., Alexander D.J. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1995. 225. P. 175–186.
5. Kai J.J., Klueh R.L. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1996. 230. P. 116–123.
6. Schaeublin R., Gelles D., Victoria M. Microstructure of irradiated ferritic/martensitic steels in relation to mechanical properties // J. Nucl. Mater. 2002. 307–311. P. 197–202.
7. Mathon M.H., Carlan Y., Georoy G., Averty X., Alamo A., Novion C.H. A SANS investigation of the irradiation-enhanced α–α' phases separation in 7–12 Cr martensitic steels // J. Nucl. Mater. 2003. 312. P. 236–248.

8. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // *J. Nucl. Mater.* 2004. **329–333**. P. 314–318.
9. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic–martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors // *J. Nucl. Mater.* 2004. **329–333**. P. 319–323.
10. Konobeev Yu.V., Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Garner F.A. Swelling and microstructure of pure Fe and Fe–Cr alloys after neutron irradiation to ~26 dpa at 400°C // *J. Nucl. Mater.* 2006. **355**. P. 124–130.
11. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Budytkin N.I., Mironova E.G., Ioltukhovskiy A.G., Leontyeva–Smirnova M.V., Garner F.A. Mechanical properties and microstructure of three Russian ferritic/martensitic steels irradiated in BN-350 reactor to 50 dpa at 490°C // *J. Nucl. Mater.* 2007. **367–370**. P. 92–96.
12. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Vorobyev A.N., Konobeev Yu.V. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa // *J. Nucl. Mater.* 1998. **256**. P. 247–253.
13. Schäublin R., Spätig P., Victoria M. Chemical segregation behavior of the low activation ferritic/martensitic steel F82H // *J. Nucl. Mater.* 1998. **258–263**. P. 1350–1355.
14. Golosov O.A., Nikolkin V.N., Bakhtina Ye.A. Model' korrozii staley v svintse [Model of corrosion of steels in lead] // *Innovatsionnyye proyekty i tekhnologii yadernoy energetiki: sb. dokladov IV mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. 2016. **1**. P. 350–362. [In Russian].
15. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth // *Corrosion Science*. 2009. **51**. P. 1207–1227.
16. Blankov Ye.B., Blankova T.N., Rusyayev V.G., Yakubson K.I. Neytronnyy aktivatsionnyy analiz v geologii i geofizike [Neutron activation analysis in geology and geophysics]. M.: Nauka, 1972. [In Russian].
17. Guma V.I., Demidov A.M., Ivanov B.L., Miller V.V. Neytronno-radiatsionnyy analiz [Neutron-radiation analysis]. M.: Energoatomizdat, 1984. [In Russian].

**К 100-ЛЕТИЮ ЛЕОНИДА ЕВГЕНЬЕВИЧА ИВАНОВСКОГО
20.06.1923–21.11.2000**

DOI: 10.31857/S0235010623020111, EDN: MECUKK



20 июня 2023 г. исполняется 100 лет одному из ярких ученых в области физической химии и электрохимии ионных расплавов доктору технических наук, профессору, Лауреату государственной премии СССР Леониду Евгеньевичу Ивановскому.

Научная деятельность Л.Е. Ивановского была посвящена разработке научных и технологических основ высокотемпературной электрохимии редких и тугоплавких металлов. Вместе с учениками и коллегами им впервые проведены систематические исследования термодинамики галогенидных соединений тория, ванадия, ниобия, тантала, титана, циркония, гафния, бериллия и других металлов. Большой объем его исследований был связан с изучением механизма и кинетики электрохимических процессов на границе солевого расплава с металлами, газами и полупроводниками. Благодаря широте охвата изученных объектов и глубине теоретической проработке результаты выполненных работ позволили сделать обобщающие выводы о характере катодных и анодных процессов, протекающих при электролизе. Значительный вклад в теорию ионных расплавов внесли работы Л.Е. Ивановского по изучению галогенидно-оксидных, галогенидно-нитридных, и других сложных солевых систем, которые способствовали более глубокому пониманию роли азота, кислорода и примесей различных компонентов в галогенидных расплавах при их электролизе. Впервые выполненные им со своими учениками систематические исследования термодинамических, транспортных и электрохимических свойств растворов химически активных (хлора, брома, йода и др.) и инертных газов существенно обогатили наши представления о

ионных расплавах и оказали существенное влияние на совершенствование и создание новых электрохимических технологий с использованием галогенидных расплавов в качестве реакционных сред.

Значительным был вклад Л.Е. Ивановского в разработку актуальных и поныне новых методов исследования расплавленных солей, среди которых использование хлорного, бромного, йодного, фреонового и азотного электродов сравнения при изучении довольно агрессивных галогенидных расплавов, электрохимический способ измерения растворимости в них растворимости газов и др.

Леонид Евгеньевич всегда стремился использовать полученные результаты в практических целях при разработке оригинальных, порой неожиданных, технологических процессов получения металлов и их соединений с заданными свойствами, разделения близких по физико-химическим характеристикам элементов (циркония и гафния, ниобия и тантала, редкоземельных металлов), нанесения металлических покрытий, получения порошков и волокнистых материалов Л.Е. Ивановского, создания катализаторов и новых источников тока.

По результатам выполненных вместе с соавторами, среди которых более 30 воспитанных им кандидатов и докторов наук, исследований Л.Е. Ивановский опубликовал несколько монографий, около 400 оригинальных статей, получил более 60 патентов на изобретения.

Ученый и учитель с большой буквы, энтузиаст и новатор, внесший значительный вклад в фундаментальную и прикладную электрохимию, организацию научных исследований в Институте высокотемпературной электрохимии и Уральском регионе был и останется примером преданного служения науке.