

РАСПЛАВЫ

6

Ноябрь - Декабрь



2023

СОДЕРЖАНИЕ

Электропроводность расплавов FLiNaK и $\text{FLiNaK}-\text{CeF}_3$	
<i>Е. В. Николаева, А. Л. Бове, И. Д. Закирьянова</i>	553
Крупномасштабная неоднородность и долговременная релаксация в расплавах алюминий–РЗМ	
<i>Д. А. Ягодин, Л. Д. Сон</i>	563
Образование нанопористого железа при электрохимическом деаллоинге ферротитана в расплавленной эвтектике $\text{LiCl}-\text{KCl}$	
<i>Д. А. Роженцев, Н. К. Ткачев</i>	570
Спектральный анализ в оценке электрохимического поведения высокоэнтропийных сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY	
<i>М. Ю. Скрыльник, П. В. Зайцева, К. Ю. Шуняев, А. А. Ремпель</i>	577
<i>Ab initio</i> исследование структуры расплавленных солевых систем $\text{MX}-\text{NdX}_3$ ($\text{M} - \text{Na, K, Rb, Cs}$; $\text{X} - \text{F, Cl}$)	
<i>Ю. В. Стулов, С. В. Антипов, С. А. Кузнецов</i>	590
Защитные металлические покрытия из молибдена на стали 12Х18Н10Т для фторидных расплавов. Получение, аттестация, эффективность	
<i>Е. В. Никитина, А. В. Кузнецова, К. Е. Селиверстов</i>	602
Эффективная вязкость и температура стеклования расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$	
<i>А. А. Хохряков, М. А. Самойлова, В. В. Рябов, Л. Б. Ведмидь</i>	614
Два типа воздействия галлия на алюминий	
<i>В. М. Скачков, Л. А. Пасечник, С. А. Бибанаева, И. С. Медянкина, Н. А. Сабирзянов</i>	624
Влияние оксида церия и основности шлаков на их вязкость и температуру начала кристаллизации	
<i>А. Г. Уполовникова, Р. Р. Шартдинов, А. Н. Сметанников</i>	634
Возможности нейтронно-активационного анализа для исследования коррозионного поведения металлических материалов в расплавах солей	
<i>С. С. Хвостов, О. А. Голосов, Е. В. Никитина, Э. А. Карфидов, Н. В. Глушкова, Ю. П. Зайков</i>	644
Исследование механизма электровосстановления ионов лантана на никелевом электроде в хлоридном расплаве	
<i>Х. Б. Кушхов, Ф. А. Кишева, М. К. Виндижева, Р. А. Мукожеева, К. Р. Кожеева, Л. М. Бероева</i>	652

CONTENTS

Electroconductivity of molten FLiNaK and FLiNaK–CeF ₃ <i>E. V. Nikolaeva, A. L. Bovet, I. D. Zakiryanova</i>	553
Large-scale inhomogeneties and long-term relaxation in Al–REM melts <i>D. A. Yagodin, L. D. Son</i>	563
Formation of nano-porous iron by electrochemical dealloying of ferrotitanium in melted eutectic LiCl–KCl <i>D. A. Rozhentsev, N. K. Tkachev</i>	570
Spectral analysis in the evaluation of the electro-chemical behavior of high-entropy GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY alloys <i>M. Yu. Skrylnik, P. V. Zaitceva, K. Yu. Shunyaev, A. A. Rempel</i>	577
Structure of molten MX–NdX ₃ (M—Na, K, Rb, Cs; X—F, Cl) salts: An ab initio study <i>Yu. V. Stulov, S. V. Antipov, S. A. Kuznetsov</i>	590
Protective metal coatings made of molybdenum on steel 12Cr18Ni10Ti for fluoride melts. Obtaining, certification, efficiency <i>E. V. Nikitina, A. V. Kuznetsova, K. E. Seliverstov</i>	602
Effective viscosity and glass transition temperature of Cs ₂ O–B ₂ O ₃ melts <i>A. A. Khokhryakov, M. A. Samoilova, V. V. Ryabov, L. B. Vedmid'</i>	614
Two types of gallium exposure to aluminum <i>V. M. Skachkov, L. A. Pasechnik, S. A. Bibanaeva, I. S. Medyankina, N. A. Sabirzyanov</i>	624
Effect of cerium oxide and basicity of slags on their viscosity and crystallization start temperature <i>A. G. Upolovnikova, R. R. Shartdinov, A. N. Smetannikov</i>	634
Possibilities of neutron activation analysis for studying the corrosion behavior of metallic materials in molten salts <i>S. S. Khvostov, O. A. Golosov, E. V. Nikitina, E. A. Karfidov, N. V. Glushkova, Yu. P. Zaikov</i>	644
Investigation of the mechanism of lanthanum ions electroreduction on nickel electrode in chloride melt <i>Kh. B. Kushkhov, F. A. Kisheva, M. K. Vindizheva, R. A. Mukozheva, L. M. Beroeva</i>	652

УДК 544.31

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ FLiNaK И FLiNaK–CeF₃© 2023 г. Е. В. Николаева^а, *, А. Л. Бове^а, И. Д. Закирьянова^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 01.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023 г.

Эвтектическая смесь LiF–NaF–KF (FLiNaK) является перспективной, как соль-носитель для жидкосолевых реакторов. Фторид церия CeF₃ может рассматриваться, как имитатор фторида плутония PuF₃. В работе исследована температурная зависимость удельной электропроводности расплавленной тройной эвтектики LiF–KF–NaF, содержащей от 0 до 25 мол. % фторида церия в интервале температур 480–777°C. Смеси FLiNaK–CeF₃, готовили непосредственно в экспериментальной ячейке, сбрасывая необходимое количество CeF₃ в расплав и выдерживая смеси заданного состава в течение 12 ч при температурах, превышающих температуры ликвидуса исследуемых композиций. Сопротивление электролита определяли по годографам импеданса, которые снимали с помощью импедансометра Z-1500J. Использовали двухэлектродную ячейку с Pt электродами. Анализ имеющихся в литературе экспериментальных значений электропроводности двойных и тройных фторидных расплавов KF–LiF; KF–NaF; LiF–NaF–KF показывает, что наши данные по электропроводности эвтектической смеси LiF–NaF–KF (FLiNaK) соответствуют общей тенденции изменения электропроводности с увеличением концентрации KF в расплаве. Показано значительное уменьшение удельной электропроводности расплавленной системы и небольшое увеличение энергии активации электропроводности с повышением концентрации фторида церия. Температурные зависимости удельной электропроводности расплавленной системы были аппроксимированы полиномами второго порядка.

Образование в расплаве комплексного иона CeF₆^{3–} подтверждено спектральными исследованиями. Были зафиксированы спектры КРС расплавленных смесей FLiNaK и FLiNaK–CeF₃, содержащих 8 и 15 мол. % фторида церия. При увеличении концентрации CeF₃ в расплаве увеличивается количество комплексных ионов CeF₆^{3–}, что приводит к росту интенсивности наблюдаемых колебательных полос.

Ключевые слова: электропроводность, импеданс, FLiNaK, фторид церия, КР-спектры

DOI: 10.31857/S0235010623060051, EDN: DIVBAC

ВВЕДЕНИЕ

Возможности электрохимического извлечения редких и химически активных металлов и сплавов из их оксидов, растворенных в системах фторидных солей, были продемонстрированы во многих работах [1–4]. Знание физических свойств фторидных электролитов, таких как электропроводность и плотность, обеспечивает основу для проектирования электролизеров.

В работе [3] был предложен малолетучий электролит на основе фторидов лития и бария. Эта работа положила начало широкой исследовательской программе Горного Бюро США (U.S. Bureau of Mines), направленной на разработку электролитического способа получения РЗМ из фторидных расплавов. Проводились измерения электропроводности и плотности бинарных смесей фторидов лития, натрия или калия, а также бинарных смесей, содержащих один из этих фторидов и CaF_2 , YF_3 , LaF_3 , CeF_3 , SmF_3 , ThF_4 или UF_4 . Кроме того, аналогичные измерения проводились на тройных смесях, LiF-NaF-KF , LiF-NaF-YF_3 или LiF-NaF-UF_4 .

Большой объем работ по изучению физико-химических свойств расплавов на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов с добавкой фторидов РЗМ был выполнен в "АО ГИРЕДМЕТ". В широком диапазоне концентраций были изучены электропроводности расплавов LiF-LaF_3 , LiF-NdF_3 [4].

В исследованиях Ок-Риджской национальной лаборатории (ORNL) США представлены данные о физических свойствах 94 смесей расплавленных солей фторидов, которые рассматривались для использования в качестве высокотемпературного жидкого топлива и охлаждающих жидкостей реакторов [5].

Эвтектическая смесь $0.465\text{LiF}-0.115\text{NaF}-0.42\text{KF}$ (FLiNaK) в настоящее время рассматривается как соль-носитель для жидкосолевых реакторов. Известно, что фториды лантаноидов CeF_3 и NdF_3 могут рассматриваться, как имитаторы PuF_3 и AmF_3 [6]. В литературе имеется только одна работа, в которой содержатся сведения об электропроводности расплава FLiNaK [4]. Данные об электропроводности его смесей со фторидами РЗМ отсутствуют. Поэтому в настоящей работе была поставлена задача измерить электропроводность расплавов FLiNaK и его смесей с CeF_3 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка и аттестация реактивов

Эвтектическая смесь LiF-NaF-KF была приготовлена из индивидуальных солей: фторида лития LiF ("ч. д. а.", "АО РЕАХИМ", Екатеринбург, РФ), фторида натрия NaF ("ч. д. а.", ООО "Галоген", Пермь, РФ), кислого фторида калия KF-HF ("ч. д. а.", "АО РЕАХИМ", Екатеринбург, РФ).

Порошки солей предварительно сушили при 300°C на воздухе. Расчетные количества солей тщательно перемешивали и помещали в тигель с крышкой из стеклоуглерода. Тигель опускали на дно высокой пробирки из нержавеющей стали, которую накрывали крышкой. Нижнюю часть пробирки постепенно нагревали в печи сопротивления со скоростью 2.5 град/мин. Выделяющийся при термическом разложении кислого фторида калия HF подавлял гидролиз солей, способствуя уменьшению кислородных примесей в конечном продукте [7]. После прекращения разложения KF-HF смесь быстро нагревали до 750°C и после выдержки в течение 2 ч охлаждали. При 400°C закрытый стеклоуглеродный тигель перемещали в шлюз аргонового перчаточного бокса и охлаждали до комнатной температуры под вакуумом.

Дополнительную очистку полученной эвтектической смеси LiF-NaF-KF (FLiNaK) проводили методом направленной кристаллизации. Все работы с FLiNaK проводили в перчаточном аргоновом боксе (содержание влаги и кислорода не превышало 1 ppm). Полученную фторидную композицию аттестовали методом синхронного термического анализа (STA 449C Jupiter, NETZSCH, Германия). Температура и энтальпия плавления смеси (460°C и 414 Дж/г соответственно) согласуются со справочными данными [8].

Для аттестации CeF_3 (99.9%, "х. ч.", CAS 7758-88-5, CHIMKRAFT Company, РФ) использовали методы КРС спектроскопии (Raman microscope spectrometer U1000, Renishaw, Великобритания) и РФА (CuK_α -излучение, дифрактометр Rigaku MiniFlex 600, Япония). Известно, что фторид церия при нормальных условиях имеет кристалличе-

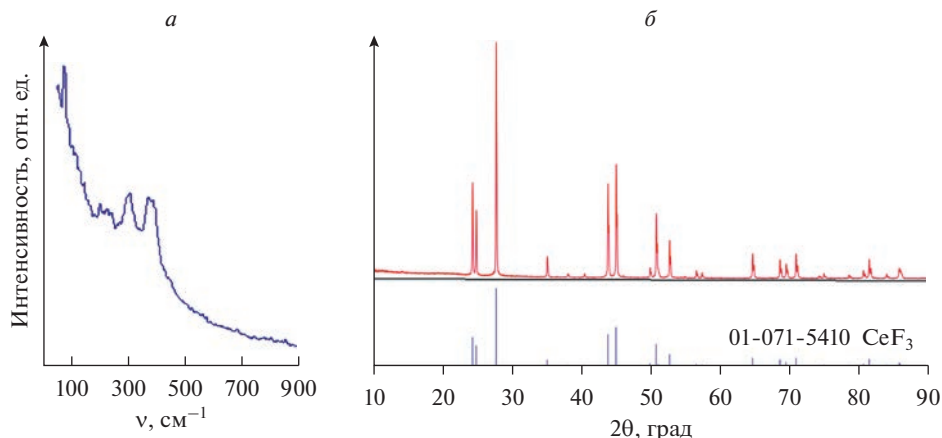


Рис. 1. КРС спектр (а) и РФА (б) трифторида церия.

скую решетку симметрии D_{3d}^4 , содержащую шесть формульных единиц в элементарной ячейке. Правила отбора определяют 17 активных мод ($5A_{1g} + 12E_g$) в спектре КРС [9]. Некоторые из них, по-видимому, имеют слабую интенсивность и не зафиксированы [10]. В соответствии с результатами работы [9] в зарегистрированном спектре CeF_3 (рис. 1а) колебательные полосы при 396, 240, 295, 314 cm^{-1} отнесены к колебательным модам A_{1g} , а полосы при 77, 145, 203, 225, 306, 319, 386 cm^{-1} — к модам E_g . Колебательных полос, относящихся к другим фазам, а также полос адсорбированной воды не обнаружено. РФА используемого реактива CeF_3 также подтвердил его однофазность (рис. 1б).

Смеси FLiNaK– CeF_3 , содержащие до 25 мол. % фторида церия, готовили непосредственно в экспериментальной ячейке, сбрасывая необходимое количество CeF_3 в расплав и выдерживая смесь заданного состава в течение 12 ч при температурах, превышающих температуры ликвидуса исследуемых композиций [11].

Методика измерения электропроводности расплава

Сопротивление электролита определяли по годографам импеданса, которые снимали с помощью импедансометра Z-1500J. Использовали двухэлектродную ячейку с Pt электродами.

В расплав, находящийся в стеклоглеродном тигле, погружали два параллельных платиновых электрода диаметром 1.2 мм. Глубина погружения электродов в расплав оставалась постоянной в течение всего опыта за счет того, что они на высоте примерно 1.5 см от концов были жестко закреплены в планке, изготовленной из нитрида бора. Схема экспериментальной ячейки и методика проведения эксперимента подробно описаны в [12]. При работе с химически агрессивными фторидными расплавами в качестве контейнера использовали тигель из стеклоглерода, а стенки кварцевой ячейки дополнительно защищали никелевой фольгой, в качестве сбрасывателя использовали трубку из нержавеющей стали.

Удельную электропроводность рассчитывали по формуле:

$$\kappa = K/R,$$

где K — константа ячейки, cm^{-1} ; R — омическое сопротивление электролита, Ом.

Таблица 1. Коэффициенты уравнения температурной зависимости удельной электропроводности системы FLiNaK–CeF₃

CeF ₃ , мол. %	Интервал температур, °C	$-A$, См/см	B_1 , См/см · град · 10 ²	B_2 , См/см · град ² · 10 ⁶	$\Delta\kappa$, См · см ⁻¹	κ при 750°C, См/см	κ/κ_0 при 750°C
0	480–777	4.40	1.5402	7.4	0.01	2.99	1.00
5	487–782	4.04	1.4181	7.3	0.01	2.49	0.83
10	513–780	2.99	1.0206	4.3	0.01	2.25	0.75
15	541–790	2.78	0.8775	3.1	0.01	2.054	0.69
20	586–815	1.87	0.5834	1.0	0.01	1.94	0.65
25	629–820	1.71	0.5238	0.8	0.01	1.77	0.59

Константу ячейки определяли в интервале температур 432–839°C по значениям электропроводности расплава эвтектики LiCl–KCl. Электропроводность этого электролита изучена в интервале температур 411–947°C. [13]. Калибровку ячейки по расплаву с известной электропроводностью проводили в тех же условиях, что и в опытах при определении электрического сопротивления исследуемых расплавов, т.е. при той же глубине погружения в расплав электродов с тем же межэлектродным расстоянием.

Методика регистрации спектров КРС

Спектры КРС расплавленных смесей FLiNaK и FLiNaK–CeF₃, содержащих 8 и 15 мол. % фторида церия, регистрировали с помощью оптоволоконного спектрометрического комплекса Ava-Raman (Avantes, Нидерланды), включающего в себя источник монохроматического лазерного излучения мощностью 50 мВт, $\lambda = 532$ нм (180-градусная схема рассеяния) и охлаждаемый CCD-детектор. В качестве контейнера для химически агрессивных фторидных расплавов использовали графитовые тигли высотой 15 и внутренним диаметром 10 мм. Тигель с образцом помещали в высокотемпературную оптическую приставку, выполненную в виде дюралюминиевого блока с вертикальным нихромовым нагревателем и верхним торцевым кварцевым окном для пропускания падающего и рассеянного света. Устройство оптической приставки подробно описано в [11]. Образцы нагревали в инертной атмосфере (Ar) до температур, превышающих температуры ликвидуса исследованных композиций. Спектры КРС регистрировали в диапазоне 150–900 см⁻¹, время регистрации одного спектра не превышало 10 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Удельная электропроводность расплава FLiNaK

Температурная зависимость удельной электропроводности расплава FLiNaK (рис. 2) была исследована в интервале температур 480–777°C. Экспериментальные данные были аппроксимированы полиномом второго порядка $\kappa = A + B_1t + B_2t^2$ (табл. 1). В литературе есть одна работа [5], в которой приводятся данные об удельной электропроводности расплава FLiNaK. Эти данные были получены в Ок-Риджской национальной лаборатории (ORNL) США в 1954 году.

Значения удельной электропроводности расплава FLiNaK, полученные нами в несколько раз превышают значения, сообщаемые в работе [5].

Анализ имеющихся в литературе [1, 14] экспериментальных значений электропроводности двойных и тройных фторидных расплавов KF–LiF; KF–NaF; LiF–NaF–KF показывает, что наши данные соответствуют общей тенденции изменения электропроводности с увеличением концентрации KF в расплаве.

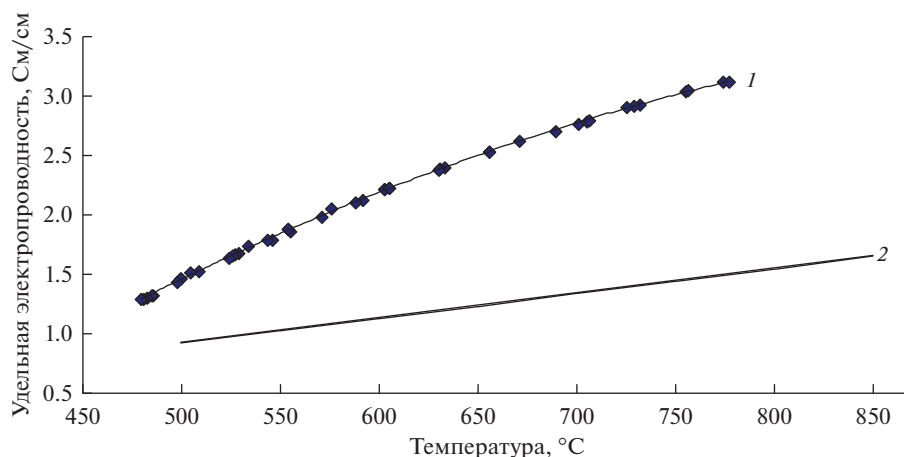


Рис. 2. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава FLiNaK. 1 – эксперимент; 2 – данные [4].

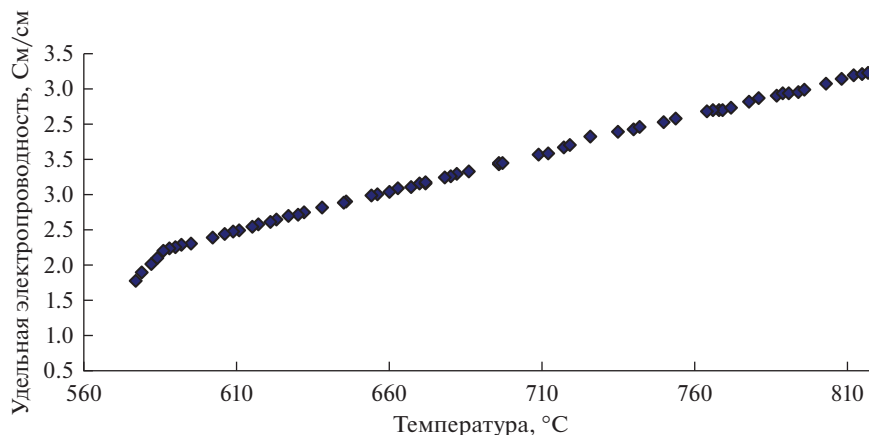


Рис. 3. Температурная зависимость удельной электропроводности расплава FLiNaK–CeF₃ (20 мол. %).

Удельная электропроводность расплава FLiNaK–CeF₃

На рис. 3 приведена типичная температурная зависимость удельной электропроводности для системы FLiNaK–CeF₃.

Как видно из этого рисунка, при 586°C наблюдается изменение наклона кривой температурной зависимости электропроводности, которое можно связать с появлением в расплаве твердой фазы CeF₃. Согласно литературным данным [11] эта температура соответствует температуре ликвидуса рассматриваемой системы FLiNaK–CeF₃ (20 мол. %). В дальнейшем рассматривали только участки кривых температурных зависимостей, соответствующие гомогенным системам (выше их температур ликвидуса).

На рис. 4 приведены температурные зависимости удельной электропроводности всех изученных смесей FLiNaK–CeF₃. Они были аппроксимированы полиномами второго порядка $\kappa = A + B_1t + B_2t^2$ или линейными уравнениями $\kappa = A + B_1t$. Коэффициенты этих зависимостей представлены в табл. 1.

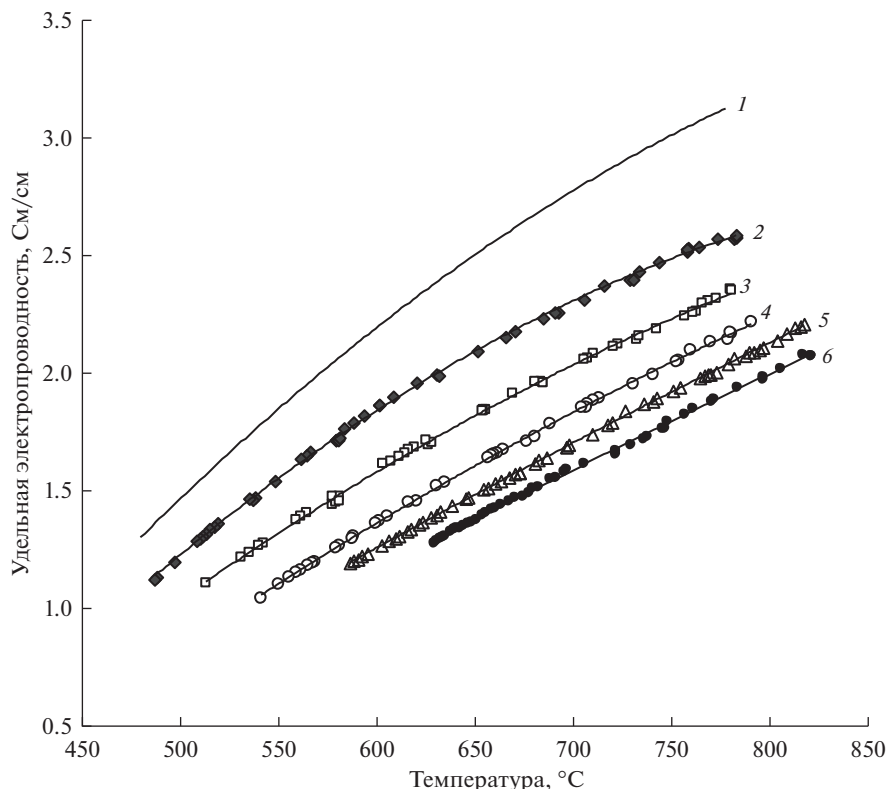


Рис. 4. Температурные зависимости удельной электропроводности системы FLiNaK–CeF₃ при концентрации фторида церия: 0 (1); 5 (2); 10 (3); 15 (4); 20 (5); 25 мол. % (6).

На рис. 5 приведена изотерма (750°C) относительного изменения удельной электропроводности системы FLiNaK–CeF₃, содержащей от 0 до 25 мол. % CeF₃. Видно, что удельная электропроводность плавно снижается при увеличении концентрации фторида церия, отклоняясь от аддитивных величин в сторону меньших значений. Так, при 750°C добавка 5 мол. % CeF₃ уменьшает удельную электропроводность системы на 17%, а добавка 25 мол. % CeF₃ соответственно на 41%.

В Аррениусовских координатах значения удельной электропроводности в небольшом интервале температур (около 200°C) могут быть аппроксимированы линейным уравнением $\ln(\kappa) = a + b/T$. Здесь κ – удельная электропроводность, См/см; a и b – константы; T – абсолютная температура. В этом случае $R(-b) = E_A$ – энергия активации электропроводности. Энергия активации, рассчитанная непосредственно на основе экспериментальных данных, представляет собой эффективное значение энергий активации всех возможных механизмов переноса заряда ионами солевого расплава. Увеличение энергии активации указывает на упрочнение связей между частицами. Энергия активации электропроводности расплавов FLiNaK–CeF₃ представлена в табл. 2 в зависимости от концентрации в расплаве фторида церия. Можно отметить небольшой рост энергии активации с увеличением концентрации CeF₃.

Согласно теоретическим расчетам [15, 16] практически для всех присутствующих в системе ионов, за исключением ионов калия, добавка CeF₃ в солевой расплав FLiNaK замедляет движение этих носителей заряда.

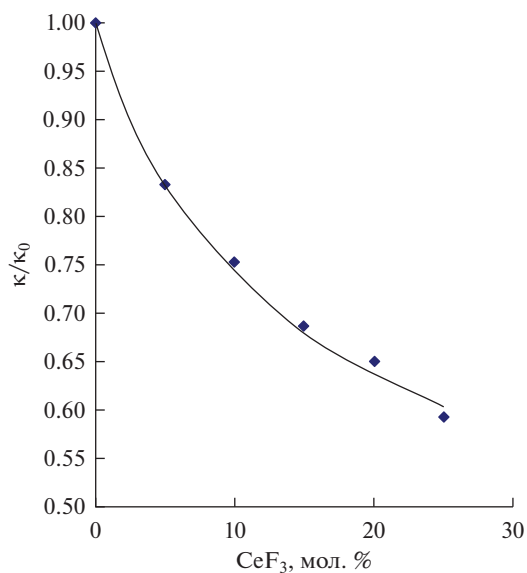


Рис. 5. Изотерма относительной удельной электропроводности системы FLiNaK–CeF₃ при температуре 750°C (κ_0 – удельная электропроводность FLiNaK).

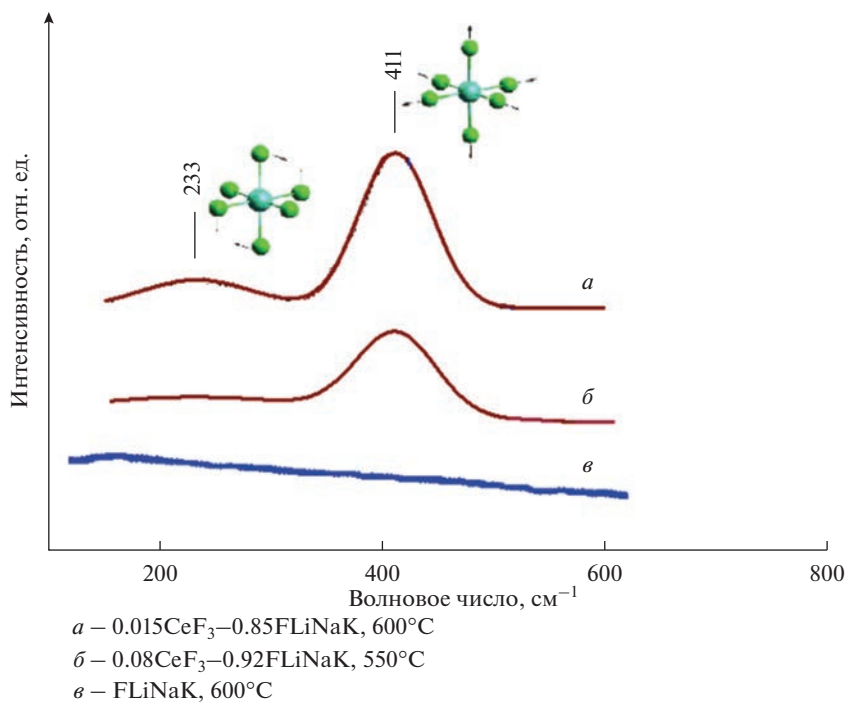


Рис. 6. Раман-спектры расплавленных фторидных смесей 0.85FLiNaK–0.15CeF₃ (а), 0.92 FLiNaK–0.08CeF₃ (б), FLiNaK (в).

Таблица 2. Энергия активации электропроводности расплавов FLiNaK–CeF₃

CeF ₃ , мол. %	Интервал температур, °C	E _A , кДж/моль
0	588–777	15.61
5	561–763	15.84
10	581–780	16.55
15	587–790	19.73
20	586–815	20.56
25	629–820	20.61

КР спектры расплавов FLiNaK–CeF₃

В спектре КР расплавленной фторидной системы FLiNaK какие-либо колебательные полосы не зафиксированы (рис. 6*в*), что указывает на преимущественно кулоновский тип межчастичного взаимодействия и отсутствие устойчивых комплексных структурных группировок [17, 18]. Во фторидных расплавах, содержащих фторид церия, обнаружены колебательные полосы в области 411 и 233 см^{–1} (рис. 6*а*, 6*б*). В соответствии с данными по спектрам КРС фторидных расплавов, содержащих ионы редкоземельных элементов [19–23] высокочастотная компонента отнесена к симметричному валентному колебанию, низкочастотная – к деформационному колебанию группировки комплексного иона CeF₆^{3–}. При увеличении концентрации CeF₃ в расплаве увеличивается количество таких комплексных ионов, что приводит к росту интенсивности наблюдаемых колебательных полос (рис. 6*а*, 6*б*).

ВЫВОДЫ

Исследована удельная электропроводность расплавленных систем FLiNaK и FLiNaK–CeF₃ в зависимости от температуры и содержания CeF₃.

Показано, что уменьшение электропроводности системы FLiNaK–CeF₃ при увеличении концентрации фторида церия может быть связано с образованием сложных комплексных группировок при его растворении в жидкой фазе.

Образование в расплаве комплексного иона CeF₆^{3–} подтверждено спектральными исследованиями.

РФА выполнен в ЦКП “Состав вещества” Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Porter B., Shedd E., Wyche C., Marchant J.P., Knickerbocker R.G. Higher purity ingot cerium from molten salts // J. Metals. 1960. **12**. P. 798–801.
- Henrie T.A. Electro winning rare-earth and uranium metals from their oxides // J. Metals. 1964. **16**. P. 978–981.
- Gray P.M.J The production of pure cerium metal by electrolytic and thermal reduction process // Trans. Inst. Min. Met. 1951. **61**. P. 141–170.
- Новиков Н.И., Новичков В.Х Электропроводность двойных расплавов из фторидов лития, лантана или неодима // Науч. труды Гиретмета. 1973. **43**. С. 19–25.
- Powers W.D., Cohen S.I., Greene N.D. // Nuclear science and engineering. 1963. **71**. P. 200–211. <https://doi.org/10.13182/NSE63-5>
- Ponomarev L.I., Seregin M.V., Mikhailichenko A.A. Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process // At. Energ. 2012. **112**. P. 341–345.
- Zong G., Zhang Z., Sun J., Xiao J. // J. Fluor. Chem. 2017. **197**. P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.006>
- Derek J., Toshinobu Y., Janz J. Fusion properties and heat capacities of the eutectic LiF–NaF–KF melt // J. Chem. Eng. Data. 1982. **27**. P. 366–367.

9. Bauman R.P., Porto S.P.S. // *Phys. Rev.* 1967. **161**. P. 842–850.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.161.842>
10. Rimoldi T., Orsi D., Lagonegro P., Ghezzi B., Galli C., Rossi F., Salvati G., Cristofolini L. // *J. Mater Sci: Mater Med.* 2016. **27**. P. 159.
<https://doi.org/10.1007/s10856-016-5769-3>
11. Mushnikov P.N., Tkacheva O.Yu., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Dub A.V. // *Atomic Energy.* 2022. **131**. P. 263–267.
<https://doi.org/10.007/s10512-022-00876-2>
12. Nikolaeva E.V., Zakiryanova I.D., Bovet A.L., Korzun I.V. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 016502.
<https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd64a>
13. Salyulev A., Potapov A. Electrical conductivity of (LiCl–KCl)–SrCl₂ molten mixtures // *Chem. Ing. Data.* 2021. **66**. P. 4563–4571.
14. Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. **17**.
15. Galashev A. // *Appl. Sci.* 2023. **13**. 1085.
<https://doi.org/10.3390/app13021085>
16. Zakiryanov D. // *Molecular simulation.* 2023. **49**. № 8. P. 845–854.
<https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2193656>
17. Frandsen B.A., Nickerson S.D., Clark A.D., Solano A., Baral R., Williams J., Neuefeind J., Memmott M. // *J. Nucl. Mat.* 2020. **537**. 152219.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152219>
18. Zakiryanov D. // *Comput. Theor. Chem.* 2022. **1210**. 113646.
<https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>
19. Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. P. 2601–2604.
<https://doi.org/10.1039/A802812E>
20. Borresen B., Dracopoulos V., Photiadis G., Gilbertand B., Papatheodorou G.N. // *Proceedings of the Electrochemical Society.* 1996. **1996-7**. P. 11–27.
<https://doi.org/10.1149/199607.0011>
21. Stefanidaki E., Photiadis G.M., Kontoyannis C.G., Vik A.F., Østvold T. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002. **11**. P. 2302–2307.
<https://doi.org/10.1039/B111563B>
22. Rollet A.L., Rakmatullin A., Bessada C. // *Int. J. Thermophys.* 2005. **26**. P. 1115–1125.
<https://doi.org/10.1007/s10765-005-6688-6>
23. Zakiryanova I.D., Mushnikov P.N., Nikolaeva E.V., Zaikov Y.P. // *Process.* 2023. **11**. 988.
<https://doi.org/10.3390/pr11040988>

ELECTROCONDUCTIVITY OF MOLTEN FLiNaK AND FLiNaK–CeF₃

E. V. Nikolaeva¹, A. L. Bovet¹, I. D. Zakiryanova¹

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

The eutectic mixture LiF–NaF–KF (FLiNaK) is promising as a carrier salt for molten-salt reactors. Cerium fluoride CeF₃ can be considered as a simulant of plutonium fluoride PuF₃. In this work, the temperature dependence of the electrical conductivity of the molten ternary eutectic LiF–KF–NaF containing from 0 to 25 mol % cerium fluoride in the temperature range 480–777°C. FLiNaK–CeF₃ mixtures containing up to 25 mol. % of cerium fluoride were prepared directly in the experimental cell, dropping the required amount of CeF₃ into the melt and keeping mixtures of a given composition for 12 h at temperatures exceeding the liquidus temperatures of the studied compositions. The electrolyte resistance was determined from impedance hodographs, which were taken using the Z-1500J impedance meter. A two-electrode cell with Pt electrodes was used. Analysis of the experimental values of the electrical conductivity of double and triple fluoride melts KF–LiF available in the literature; KF–NaF; LiF–NaF–KF shows that our data on the electrical conductivity of the LiF–NaF–KF (FLiNaK) eutectic mixture are consistent with the general trend in electrical conductivity with increasing KF concentration in the melt. A significant decrease in the specific electrical conductivity of the molten system and a slight increase in the activation energy of electrical conductivity with an increase in the concentration of cerium fluoride are shown. The temperature dependences of the electrical conductivity of the molten system were approximated by second-order polynomials. The formation of the CeF₆^{3–} complex ion in the

melt was confirmed by spectral studies. The Raman spectra of molten FLiNaK and FLiNaK–CeF₃ mixtures containing 8 and 15 mol. % of cerium fluoride were recorded. With an increase in the concentration of CeF₃ in the melt, the amount of CeF₆^{3–} complex ions increases, which leads to an increase in the intensity of the observed vibrational bands.

Keywords: electrical conductivity, impedance, FLiNaK, cerium fluoride, Raman spectra

REFERENCES

- Porter B., Shedd E., Wyche C., Marchant J.P., Knickerbocker R. G. Higher purity ingot cerium from molten salts // *J. Metals*. 1960. **12**. P. 798–801.
- Henrie T.A. Electro winning rare-earth and uranium metals from their oxides // *J. Metals*. 1964. **16**. P. 978–981.
- Gray P.M.J. The production of pure cerium metal by electrolytic and thermal reduction process // *Trans. Inst. Min. Met.* 1951. **61**. P. 141–170.
- Новиков Н.И., Новичков В.Х. Электропроводность двойных расплавов из фторидов лития, лантана или неодима // *Науч. труды Гиретмета*. 1973. **43**. С. 19–25.
- Powers W.D., Cohen S.I., Greene N.D. // *Nuclear science and engineering*. 1963. **71**. P. 200–211. <https://doi.org/10.13182/NSE63-5>
- Ponomarev L.I., Seregin M.V., Mikhailichenko A.A. Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process // *At. Energy*. 2012. **112**. P. 341–345.
- Zong G., Zhang Z., Sun J., Xiao J. // *J. Fluor. Chem.* 2017. **197**. P. 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2017.03.006>
- Derek J., Toshinobu Y., Janz J. Fusion properties and heat capacities of the eutectic LiF–NaF–KF melt // *J. Chem. Eng. Data*. 1982. **27**. P. 366–367.
- Bauman R.P., Porto S.P.S. // *Phys. Rev.* 1967. **161**. P. 842–850. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.161.842>
- Rimoldi T., Orsi D., Lagonegro P., Ghezzi B., Galli C., Rossi F., Salvati G., Cristofolini L. // *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2016. **27**. P. 159. <https://doi.org/10.1007/s10856-016-5769-3>
- Mushnikov P.N., Tkacheva O.Yu., Kholkina A.S., Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Dub A.V. // *Atomic Energy*. 2022. **131**. P. 263–267. <https://doi.org/10.007/s10512-022-00876-2>
- Nikolaeva E.V., Zakiryanova I.D., Bovet A.L., Korzun I.V. // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. 016502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abd64a>
- Salyulev A., Potapov A. Electrical conductivity of (LiCl–KCl)–SrCl₂ molten mixtures // *Chem. Ing. Data*. 2021. **66**. P. 4563–4571.
- Janz G.J. Thermodynamic and transport properties for molten salts // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. **17**.
- Galashev A. // *Appl. Sci.* 2023. **13**. 1085. <https://doi.org/10.3390/app13021085>
- Zakiryanov D. // *Molecular simulation*. 2023. **49**. № 8. P. 845–854. <https://doi.org/10.1080/08927022.2023.2193656>
- Frandsen B.A., Nickerson S.D., Clark A.D., Solano A., Baral R., Williams J., Neuefeind J., Memmott M. // *J. Nucl. Mat.* 2020. **537**. 152219. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2020.152219>
- Zakiryanov D. // *Comput. Theor. Chem.* 2022. **1210**. 113646. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2022.113646>
- Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. P. 2601–2604. <https://doi.org/10.1039/A802812E>
- Borresen B., Dracopoulos V., Photiadis G., Gilbertand B., Papatheodorou G.N. // *Proceedings of the Electrochemical Society*. 1996. **1996-7**. P. 11–27. <https://doi.org/10.1149/199607.0011>
- Stefanidaki E., Photiadis G.M., Kontoyannis C.G., Vik A.F., Østfold T. // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 2002. **11**. P. 2302–2307. <https://doi.org/10.1039/B111563B>
- Rollet A.L., Rakmatullin A., Bessada C. // *Int. J. Thermophys.* 2005. **26**. P. 1115–1125. <https://doi.org/10.1007/s10765-005-6688-6>
- Zakiryanova I.D., Mushnikov P.N., Nikolaeva E.V., Zaikov Y.P. // *Process*. 2023. **11**. 988. <https://doi.org/10.3390/pr11040988>

УДК 669

КРУПНОМАСШТАБНАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ И ДОЛГОВРЕМЕННАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В РАСПЛАВАХ АЛЮМИНИЙ–РЗМ

© 2023 г. Д. А. Ягодин^а, Л. Д. Сон^{а, б, *}^аИнститут металлургии Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия^бУральский государственный педагогический университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: ldson@yandex.ru

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 30.07.2023 г.

Принята к публикации 04.08.2023 г.

Долговременная релаксация крупномасштабных неоднородностей в расплавах алюминий – редкоземельный металл с содержанием последнего в пределах 5–10 ат. % ранее наблюдалась при измерении вязкости и плотности, но не проявлялась при измерении электросопротивления и магнитной восприимчивости. Такое поведение могло быть связано как со спецификой измеряемых свойств, так и с размером образцов, который в случае вязкости и плотности значительно больше: 12–15 г при диаметре цилиндрического тигля ~15 мм для вязкости и плотности, и менее 1 г при диаметре тигля 6 и 4 мм для электросопротивления и магнитной восприимчивости соответственно. Для решения этого вопроса были измерены временные зависимости электросопротивления расплава $Al_{91}La_9$ при 1060°C для образцов различного размера методом вращающегося магнитного поля, а именно для стандартных (диаметр тигля 6 мм) и увеличенных (диаметр тигля 10.5 мм). При увеличении образца возрастает случайная погрешность измерений, поэтому пришлось принять дополнительные меры по стабилизации тока в катушках, создающих это поле. Установлено, что при увеличении массы образца до 2.15 г при диаметре тигля 10.5 мм проявляется крупномасштабная неоднородность, возникающая в процессе плавления. Она интерпретирована как компактное “облако” из микрочастиц интерметаллида, окруженных расплавом с повышенным содержанием РЗМ. К равновесному однородному состоянию образец релаксирует за несколько часов. Для ускорения процесса требуется дополнительное воздействие – нагрев до высокой, около 1500°C, температуры, что сокращает время до менее чем одной минуты. При этом в малых образцах (0.7 г при диаметре тигля 6 мм) упомянутая неоднородность не возникает. Предположительной причиной возникновения неоднородности является поток атомов РЗМ к поверхности и обратный поток атомов алюминия в объем при кристаллизации, что подобно ликвации при кристаллизации чугунов и сталей. Проведенные измерения позволяют оценить масштаб возникающих неоднородностей, который соответствует размеру увеличенного образца.

Ключевые слова: долговременная релаксация, крупномасштабная неоднородность, электросопротивление, расплавы Al–РЗМ

DOI: 10.31857/S0235010623060117, **EDN:** DHKBNE

ВВЕДЕНИЕ И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Долговременная релаксация в заэвтектических расплавах алюминий–РЗМ была обнаружена в системах Al–Y, Al–La [1, 2], а также в расплавах алюминия с другими лантаноидами – церием и самарием [3]. При этом содержание РЗМ составляло 5–10 ат. %. Данный концентрационный интервал соответствует наилучшей аморфи-

зации [4], т.к. упомянутые системы служат основой для получения аморфных металлических материалов: при добавлении переходных металлов, получаемые быстрой закалкой аморфные сплавы обладают повышенными механическими и антикоррозионными свойствами [5].

При изучении расплавов алюминий–переходный металл–РЗМ выяснилось также, что при разбавлении переходными металлами (в частности, никелем и кобальтом) длительные релаксационные процессы сохраняются [6–8]. Они фиксировались при измерениях вязкости (методом Швидковского) и плотности (методом проникающего гамма-излучения). Длительные релаксационные процессы в упомянутых расплавах выглядят как плавное, монотонное или проходящее через один максимум, изменение измеряемого свойства со временем после довольно быстрого (примерно 30 К/мин) нагрева образца из твердого состояния до температуры, превышающей температуру ликвидус. За несколько десятков минут достигается равновесное значение, после чего релаксационных процессов не наблюдается. Они возникают вновь, если закристаллизовать образец и повторить нагрев. Величина изменения вязкости и плотности при этом заметно превышает погрешность измерения. Время, за которое достигается равновесие, не является функцией только температуры — оно зависит и от размера образца, и от скорости нагрева. Строгой зависимости выявить не удалось, время изменяется даже при повторении опыта на одном и том же образце, единственная установленная закономерность заключается в том, что оно резко сокращается по достижении некоторой температуры, которая индивидуальна для каждой системы. Некоторые соображения по этому поводу высказаны в [9]. Важным обстоятельством является то, что при измерении электросопротивления и магнитной восприимчивости (см., например, [2, 9]) долговременной релаксации зафиксировано не было. При этом условия эксперимента (газовая атмосфера, тип нагревателя, измерение температуры) были такими же, как при измерениях вязкости и плотности.

Это могло быть связано с двумя обстоятельствами. Во-первых, электросопротивление и магнитная восприимчивость определяются электронной подсистемой, в то время как вязкость и плотность связаны с атомными характеристиками. Поэтому возможно, что релаксация представляет собой процесс, связанный с перераспределением атомов, но не затрагивающий электронную подсистему. Во-вторых, единственным существенным отличием при проведении измерений вязкости/плотности и магнитной восприимчивости–электросопротивления является размер образцов. Они цилиндрические (по форме тигля), и в первом случае их диаметр 15–20 мм при массе 13–20 г, а во втором — 4–6 мм при массе менее 1 г. Поскольку высказывались предположения [10, 11], что релаксация вызвана разрушением крупномасштабных неоднородностей, то существует возможность, что для их возникновения необходим большой образец.

Для выяснения того, какой из двух сценариев реализуется, мы решили провести измерения электросопротивления в зависимости от времени при нагреве из твердого состояния до температуры, при которой имеет место долговременная релаксация в расплаве, увеличив размер образца. Конструкция установки для измерения электросопротивления позволяет это сделать. Для исследования была выбрана система Al–La, поскольку лантан является и редкоземельным элементом, и первым в ряду лантаноидов. Кроме того, у нас имелись равновесные значения электросопротивления в зависимости от температуры.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для измерения удельного электросопротивления использован метод вращающегося магнитного поля, реализованный на оригинальной установке [12]. Тигель с образцом подвешен на упругой нити. Угол поворота подвески φ во вращающемся магнитном поле зависит от электросопротивления образца, его размеров, напряженности и

Таблица 1. Характеристики образцов

	Масса, г	Диаметр, мм	Высота, мм	Случайная погрешность, %
Большой образец	2.15	10.5	10.2	0.4 при 1060°C
Малый образец	0.7	6	6	0.2

частоты поля, коэффициента упругости нити. В нашей установке используется относительный метод, когда предварительно измеряется угол поворота подвески с эталонным образцом, в качестве которого используется вольфрамовый цилиндр, приблизительно соразмерный изучаемому образцу. Удельное электросопротивление ρ вычисляется по формуле:

$$\rho = \rho_0 \frac{\Phi_0}{\Phi} \left(\frac{I}{I_0} \right)^2 \left(\frac{V}{V_0} \right)^{5/3}, \quad (1)$$

где I — сила тока в катушке статора, создающего вращающееся магнитное поле, V — объем образца. Нижний индекс “ноль” относится к эталонному образцу. Измерения проводили в тиглях из оксида бериллия в атмосфере гелия (чистотой 99.995 об. %). Суммарная (случайная плюс систематическая) погрешность определения электросопротивления не превышает 3%, при этом случайную погрешность можно легко установить по разбросу значений в ходе эксперимента. Она составляет 0.4% для увеличенного образца и 0.2% для малого образца. Эта разница возникает из-за того, что чувствительность метода для большого образца выше, так что приходится использовать примерно вдвое меньший ток в катушке статора, а абсолютная точность его фиксации остается прежней. Для улучшения стабильности тока в катушках статора мы использовали 3-х фазный источник бесперебойного питания с двойным преобразованием энергии в качестве стабилизатора напряжения. Такое решение позволяет достаточно просто обеспечить долговременную стабильность закручивающего магнитного поля. Это было подтверждено при измерениях на стандартном образце с вольфрамом и при измерениях на других образцах небольшого объема, где релаксации удельной электропроводности не наблюдалось при выдержке более 10 часов.

Для вычисления объема образца и эталона использовались температурные зависимости плотности. Для образца использовались равновесные данные по плотности, полученные гамма-методом [2]. В табл. 1 приведены характеристики малого и большого образцов.

Масса эталонного вольфрамового образца составляла 5.05 г при плотности 19 г/см³, что соответствует цилиндру с высотой и диаметром 6 мм (цилиндр с примерно равными диаметром и высотой — наилучшая форма образца для данного метода, и мы всегда старались соблюдать это условие). Приведенные геометрические характеристики являются усредненными, они незначительно меняются в ходе опыта в соответствии с термическим расширением. Измерения проводились в тиглях из оксида бериллия в атмосфере гелия высокой чистоты.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Малый образец измерялся аналогично [2], фиксировалась политерма в режиме нагрева и охлаждения, результаты полностью воспроизводятся, за исключением систематической погрешности, которая дала разницу с [2] в 0.15 мкОм · см. Важно заметить,

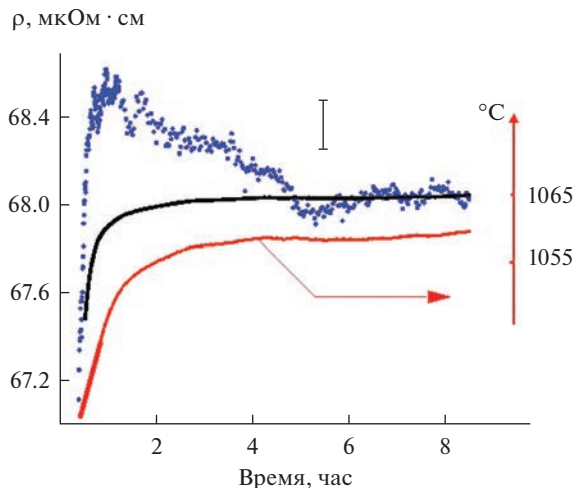


Рис. 1. Изменение удельного электрического сопротивления увеличенного образца (синие точки) в ходе эксперимента. Сплошными линиями показаны изменение температуры от времени (красная линия) и соответствующее ему равновесное ρ , вычисленное по ур. (2) (черная линия).

что температурная зависимость электросопротивления с высокой точностью является линейной. В жидком состоянии она описывается формулой

$$\rho(T) = 0.024016 \cdot T + 42.59, \quad (2)$$

где T — температура по Цельсию, а ρ — измеряется в мкОм · см.

Большой образец быстро (4 К/мин) разогревался до температуры 1020°C, что немного превышает температуру ликвидус, после чего предуставливалась температура 1060°C и терморегулятор постепенно подводил температуру к заданной. Такая температура была выбрана потому, что при дальнейшем нагреве образца примерно с 1200°C начинался рост случайной погрешности (разброс результатов) измерения. Скорее всего, это связано с тем, что с ростом температуры и уменьшением вязкости в большом образце может возбуждаться вращательное течение расплава. В ходе эксперимента это выглядело как увеличение разброса экспериментальных точек и отклонение кривой $\rho(T)$ от линейной зависимости. Мы старались в эту область не попадать. При исследовании небольшого образца ничего подобного не наблюдалось. Результаты измерения представлены на рис. 1.

Вначале, примерно до 2 ч, на оси абсцисс идет нагрев и переходный участок, связанный с выходом температуры печи на изотерму. К трем часам температура окончательно стабилизируется. Однако удельное электрическое сопротивление продолжает уменьшаться и на графике видно, что примерно к 5 ч измеренное значение удельной электропроводности стабилизируется и в дальнейшем не изменяется, принимая равновесное значение. При последующем охлаждении воспроизводится политерма, полученная для малого образца. Таким образом, в увеличенном образце наблюдается долговременная релаксация, аналогичная той, что была обнаружена при измерении вязкости и плотности.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты позволяют заключить следующее.

1) Как уже отмечалось, единственный фактор, приводящий к возникновению долговременной релаксации при измерении электросопротивления — размер образцов. При этом разность температур между поверхностью и объемом в обоих случаях несущественна. Ее можно оценить, как

$$\Delta T \approx l^2 V \frac{1}{a}, \quad (3)$$

где l — линейный размер образца, V — скорость нагрева, a — температуропроводность.

Последнюю мы оценили, как примерно вдвое меньшую, чем температуропроводность чистого алюминия, которая составляет $40 \text{ м}^2/\text{с}$. (электросопротивление нашего сплава вдвое выше, чем у чистого алюминия). Скорость нагрева не превышала 4 К/мин , что дает разность температур не более 0.5 К . Поэтому неоднородность может возникнуть только в процессе плавления или кристаллизации.

2) Мы предлагаем следующий механизм возникновения неоднородности. В твердом состоянии сплав представляет собой смесь почти чистого алюминия и интерметаллида [2]. Кристаллизация начинается с поверхности образца, причем кристаллизоваться начинает интерметаллид. При этом по ликвационному механизму [13] (либо жидкость, обедненная РЗМ вытесняется внутрь, либо жидкость, богатая РЗМ, притекает к границе — в зависимости от объемного эффекта кристаллизации) возникает концентрационная флуктуация с характерным масштабом размера образца. На поверхности создается повышенная концентрация интерметаллидов и, соответственно, РЗМ (что подтверждается экспериментально [14]) и фиксируется при кристаллизации алюминиевой матрицы. Поэтому при последующем плавлении имеет место пространственная флуктуация концентрации РЗМ. Как показано в [10], в двухфазном состоянии эффективный термодинамический потенциал (свободная энергия) как функция концентрации имеет перегиб, как в теории спиновального распада. Другими словами, флуктуации концентрации могут потерять устойчивость по отношению к восходящей диффузии РЗМ, причем первыми теряют устойчивость длинноволновые флуктуации. Большой образец обеспечивает необходимую длину волны, при которой концентрационная флуктуация, созданная при кристаллизации, при расплавлении нарастает и приводит к формированию неоднородности. Ее распад при более высокой температуре выглядит как долговременная релаксация.

3) Необходимо отметить, что во всех экспериментах [1–3, 6–9], а также в данной работе, проводилось предварительное формирование образцов в тигле посредством нагрева выше температуры ликвидус и изотермической выдержки, что обеспечивало начальную флуктуацию. Таким образом, можно говорить о том, что в аморфизирующихся расплавах Al–РЗМ при кристаллизации и последующем плавлении формируются неоднородности масштаба 1 см и более, представляющие собой области с повышенным содержанием РЗМ и некоторым количеством мелкодисперсной твердой фазы, требующие [10, 11] для своего разрушения либо длительного времени, либо дополнительного воздействия. В [15, 16] размеры микрочастиц твердой фазы оцениваются как 10^{-6} – 10^{-5} м , а размер всей области составляет порядка 0.5 – 1 см . Перегрев выше 1500°C приводил к быстрому, менее чем за 1 мин , достижению равновесия.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 22-23-00177).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ладьянов В.И., Меньшикова С.Г., Бельтюков А.Л., Маслов В.В. Влияние температуры и времени изотермической выдержки на вязкость и процессы кристаллизации расплавов Al–Yb вблизи эвтектического состава // Изв. РАН. Сер. Физическая. 2010. **74**. № 8. С. 1226–1228.
2. Бельтюков А.Л., Русанов Б.А., Ягодин Д.А., Мороз А.И., Стерхов Е.В., Сон Л.Д., Ладьянов В.И. Релаксация в аморфизирующемся расплаве Al–La // Расплавы. 2022. № 5. С. 485–493.

3. Beltyukov A.L., Rusanov B.A., Yagodin D.A. et al. Relaxation processes in Al–R (R = Ce, Sm) glass-forming alloys // *Solid State Communications*. 2023. **60**. 115044.
4. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progress in Materials Science*. 1998. **43**. № 5. P. 365–520.
5. Shen Y., Perepezko J.H. Al-based amorphous alloys: glass-forming ability, crystallization behavior and effects of minor alloying additions // *J. Alloys Compd.* 2017. **707**. P. 3–11.
6. Бельтюков А.Л., Меньшикова С.Г., Васин М.Г., Ладьянов В.И., Корепанов А.Ю. Релаксационные процессы в жидких сплавах Al–Ni–(La/Y/Ce) // *Расплавы*. 2015. № 1. С. 3–16.
7. Ладьянов В.И., Меньшикова С.Г., Васин М.Г. и др. О немонотонных релаксационных процессах в неравновесных нанообразующих расплавах Al–ПМ–РЗМ // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2011. **75**. № 11. С. 1514–1517.
8. Бельтюков А.Л., Русанова А.И., Русанов Б.А., Сидоров В.Е., Сон Л.Д., Ладьянов В.И. Особенности полтерм вязкости и плотности стеклообразующих расплавов $Al_{86}(Ni, Co)_8Tb_6$ с различным соотношением Ni/Co // *Изв. ВУЗов. Физика*. 2023. **66**. № 1. С. 9–15.
9. Beltyukov A.L., Menshikova S.G., Lad'yanov V.I. Role of rare-earth metals (R) in the appearance of relaxation processes in AL–N–R metal melts // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2023. **35**. 314001.
10. Vasin M.G., Lebedev V.G. To understanding of slow and non-monotonic relaxation in Al–Y eutectic melts // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. **543**. 120131.
11. Сон Л.Д. Устойчивость гетерофазных неоднородностей в системе с расслоением // *Изв. РАН. Сер. Физическая*. 2022. **86**. № 2. С. 199–204.
12. Филиппов В.В., Ягодин Д.А., Шуняев К.Ю., Леонтьев Л.И. Электросопротивление расплавов Cu–Zr // *Докл. Академии наук*. 2018. **483**. № 6. С. 646–649.
13. Голиков И.Н. Дендритная ликвация в сталях. М.: Металлургиздат, 1958.
14. Шевченко В., Кононенко В., Кожанов В. Сегрегация в сплавах на основе алюминия и ее роль в разработке технологий получения новых материалов // Тезисы 9-ой Всероссийской конференции по металлическим и шлаковым расплавам (МИШР-9). Екатеринбург, 1998.
15. Меньшикова С.Г., Ширинкина И.Г., Бродова И.Г., Бражкин В.В. Структура сплава $Al_{90}Y_{10}$ при кристаллизации под давлением // *Расплавы*. 2019. № 1. С. 18–23.
16. Vasin M.G., Lebedev V.G., Shklyayev K.Y., Menshikova S.G. About causes of slow relaxation of melted intermetallic alloys // *printed in CALPHAD*. 2023. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2304.06444>

LARGE-SCALE INHOMOGENETIES AND LONG-TERM RELAXATION IN Al-REM MELTS

D. A. Yagodin¹, L. D. Son^{1, 2}

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural State Pedagogical University, Yekaterinburg, Russia*

Long-term relaxation of large-scale inhomogeneities in aluminum – rare earth metal melts with a content of the latter in the range of 5–10 at % was previously observed when measuring viscosity and density, but did not manifest itself when measuring electrical resistance and magnetic susceptibility. This behavior could be related both to the specifics of the measured properties and to the size of the samples, which in the case of viscosity and density is much larger: 12–15 g with a diameter of a cylindrical crucible ~15 mm for viscosity and density, and less than 1 g with a crucible diameter of 6 and 4 mm for electrical resistance and magnetic susceptibility, respectively. To solve this problem, the time dependences of the electrical resistance of the $Al_{91}La_9$ melt were measured at 1060°C for samples of various sizes by the rotating magnetic field method, namely for standard (crucible diameter of 6 mm) and enlarged (crucible diameter of 10.5 mm) When the sample increases, the random measurement error increases, so additional measures had to be taken to stabilize the current in the coils, creating this field. It was found that with an increase in the mass of the sample to 2.15 g with a crucible diameter of 10.5 mm the large-scale heterogeneity that occurs during the melting process is manifested. It is interpreted as a compact “cloud” of intermetallic micro-particles surrounded by a melt with a high content of REM. The sample relaxes to an equilibrium homogeneous state in a few hours. To speed up the process, additional exposure is required – heating to a high temperature, about 1500°C, which reduces the time to less than one minute. At the same time, in small (0.7 g with a crucible diameter of 6 mm) samples, the mentioned heterogeneity does not occur. The probable cause of the inhomogeneity is the flow of REM atoms to the surface and the reverse flow of aluminum atoms into the volume

during crystallization, which is similar to liquation during the crystallization of cast iron and steel. The measurements carried out allow us to estimate the scale of the resulting inhomogeneities, which corresponds to the size of the enlarged sample.

Keywords: Al–REM glassforming melts, electrical resistivity, long-term relaxation, large-scale inhomogeneities

REFERENCES

1. Lad'yanov V.I., Men'shikova S.G., Bel'tyukov A.L., Maslov V.V. Vliyaniye temperatury i vremeni izotermicheskoy vyderzhki na vyazkost' i protsessy kristallizatsii rasplavov Al–Y vblizi evtekticheskogo sostava [Influence of temperature and time of isothermal holding on the viscosity and crystallization of Al–Y melts near the eutectic composition] // *Izv. RAN. Ser. Fizicheskaya*. 2010. **74**. № 8. P. 1226–1228. [In Russian].
2. Bel'tyukov A.L., Rusanov B.A., Yagodin D.A., Moroz A.I., Sterkhov Ye.V., Son L.D., Lad'yanov V.I. Relaksatsiya v amorfiziruyushchemsya rasplave Al–La [Relaxation in an amorphizing Al–La melt] // *Rasplavy*. 2022. № 5. P. 485–493. [In Russian].
3. Beltyukov A.L., Rusanov B.A., Yagodin D.A. et. al. Relaxation processes in Al–R (R = Ce, Sm) glass-forming alloys // *Solid State Communications*. 2023. **60**. 115044
4. Inoue A. Amorphous, nanoquasicrystalline and nanocrystalline alloys in Al-based systems // *Progress in Materials Science*. 1998. **43**. № 5. P. 365–520.
5. Shen Y., Perepezko J.H. Al-based amorphous alloys: glass-forming ability, crystallization behavior and effects of minor alloying additions // *J. Alloys Compd*. 2017. **707**. P. 3–11.
6. Bel'tyukov A.L., Men'shikova S.G., Vasin M.G., Lad'yanov V.I., Korepanov A.Yu. Relaksatsionnyye protsessy v zhidkikh splavakh Al–Ni–(La/Y/Ce) [Relaxation processes in liquid alloys Al–Ni–(La/Y/Ce)] // *Rasplavy*. 2015. № 1. P. 3–16. [In Russian].
7. Lad'yanov V.I., Men'shikova S.G., Vasin M.G. O nemonotonnykh relaksatsionnykh protsessakh v neravnovesnykh nanoobrazuyushchikh rasplavakh Al–PM–RZM [On nonmonotonic relaxation processes in nonequilibrium nanoforming Al–PM–REM melts] // *Izv. RAN. Ser. Fizicheskaya*. 2011. **75**. № 11. P. 1514–1517. [In Russian].
8. Bel'tyukov A.L., Rusanova A.I., Rusanov B.A., Sidorov V.Ye., Son L.D., Lad'yanov V.I. Osobennosti politerm vyazkosti i plotnosti stekloobrazuyushchikh rasplavov $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Co})_8\text{Tb}_6$ s razlichnym sootnosheniyem Ni/Co [Peculiarities of viscosity and density polytherms of $\text{Al}_{86}(\text{Ni}, \text{Co})_8\text{Tb}_6$ glass-forming melts with different Ni/Co ratios] // *Izv. VUZov. Fizika*. 2023. **66**. № 1. P. 9–15. [In Russian].
9. Beltyukov A.L., Menshikova S.G., Lad'yanov V.I. Role of rare-earth metals (R) in the appearance of relaxation processes in AL–N–R metal melts // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2023. **35**. 314001.
10. Vasin M.G., Lebedev V.G. To understanding of slow and non-monotonic relaxation in Al–Y eutectic melts // *J. Non-Cryst. Solids*. 2020. **543**. 120131.
11. Son L.D. Ustoychivost' geterofaznykh neodnorodnostey v sisteme s rassloeniem [Stability of heterophase inhomogeneities in a system with stratification] // *Izv. RAN. Ser. Fizicheskaya*. 2022. **86**. № 2. P. 199–204. [In Russian].
12. Filippov V.V., Yagodin D.A., Shunyayev K.Yu., Leont'yev L.I. Elektrosoprotivleniye rasplavov Cu–Zr [Electrical resistance of Cu–Zr melts] // *Dokl. Akademii nauk*. 2018. **483**. № 6. P. 646–649. [In Russian].
13. Golikov I.N. Dendritnaya likvatsiya v stali [Dendritic segregation in steel]. M.: Metallurgizdat, 1958. [In Russian].
14. Shevchenko V., Kononenko V., Kozhanov V. Segregatsiya v splavakh na osnove alyuminiya i yeye rol' v razrabotke tekhnologiy polucheniya novykh materialov [Segregation in aluminum-based alloys and its role in the development of technologies for obtaining new materials] // Abstracts of the 9th All-Russian Conference on Metallic and Slag Melts (MISHR-9). Yekaterinburg, 1998. [In Russian].
15. Men'shikova S.G., Shirinkina I.G., Brodova I.G., Brazhkin V.V. Struktura splava $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ pri kristallizatsii pod davleniyem [The structure of the $\text{Al}_{90}\text{Y}_{10}$ alloy during crystallization under pressure] // *Rasplavy*. 2019. № 1. P. 18–23. [In Russian].
16. Vasin M.G., Lebedev V.G., Shklyayev K.Y., Menshikova S.G. About causes of slow relaxation of melted intermetallic alloys // printed in CALPHAD. 2023. <https://doi.org/10.48550/arXiv.2304.06444>

УДК 669-1:54.057:544.774.2

**ОБРАЗОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО ЖЕЛЕЗА
ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ДЕАЛЛОИНГЕ ФЕРРОТИТАНА
В РАСПЛАВЛЕННОЙ ЭВТЕКТИКЕ LiCl–KCl**

© 2023 г. Д. А. Роженцев^а, *, Н. К. Ткачев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: d.a.rozhentsev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2023 г.

После доработки 03.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Пористое железо считается одним из самых перспективных биоразлагаемых или резорбируемых материалов в травматологии. К сегодняшнему дню известно всего несколько работ по получению нанопористого железа методом деаллоинга или селективного растворения ферросплавов. Среди перспективных кандидатов в сплавы-прекурсоры большой интерес представляет ферротитан. Разность потенциалов выделения железа и титана в хлоридных расплавах может составлять около 700 мВ. Однако, на фазовой диаграмме присутствуют два интерметаллида: Fe_2Ti и FeTi с температурами плавления 1427 и 1317°C соответственно. Был выплавлен образец состава $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$, основой которого является конгруэнтное соединение Fe_2Ti . Деаллоинг проводился в расплавленной хлоридной эвтектике LiCl–KCl при двух температурах 400 и 600°C в потенциостатическом режиме при следующих потенциалах относительно платинового квази-электрода сравнения –0.23 и +0.1 В, соответственно. Потенциалы выбирались таким образом, чтобы обеспечить достаточно большие токи в самом начале электродного процесса, но при этом избежать механического расстрескивания образца. Получена бинепрерывная наноструктура железа с характерными размерами пор порядка 100 нм при деаллоинге немного ниже его температуры начала рекристаллизации (400°C). Остаточное содержание титана, найденное посредством EDS-спектроскопии, не превышало 5 ат. % по поверхности. При повышении температуры процесса до 600°C наблюдается ожидаемое укрупнение пор и лигаментов, а также появлялись протяженные области пустот большего размера – порядка нескольких микрон, возникающие, по-видимому, вследствие более интенсивного разрушения микровключений фазы FeTi в сплаве-прекурсоре. РФА образцов после деаллоинга однозначно свидетельствует об образовании фазы ОЦК-железа на поверхности образцов. Отмечены слабые РФА-рефлексы примесей дефектной фазы вюстит (FeO), так как имеет место частичное окисление активной нанопористой поверхности железа уже после изъятия образца и отмывки на воздухе при комнатной температуре. Делается вывод о принципиальной возможности получения нанопористого железа с бинепрерывной структурой пор и лигаментов (≈ 100 нм) из ферротитана в расплавленной хлоридной эвтектике посредством электрохимического деаллоинга при температурах немного ниже температуры начала рекристаллизации железа (400°C).

Ключевые слова: электрохимический деаллоинг, хлоридный расплав, ферротитан, нанопористое железо

DOI: 10.31857/S0235010623060063, **EDN:** DHCMBN

ВВЕДЕНИЕ

Нано- и микропористые металлы являются перспективными материалами для широкого спектра применений – от альтернативной энергетики до сенсоров для слож-

ных биохимических исследований, а также зеленой химии [1–3]. Пористое железо считается одним из самых перспективных биоразлагаемых или резорбируемых материалов в травматологии [4–6]. Кроме того, наночастицы железа и ферросплавов, в том числе частично окисленных, могут сыграть большую роль для многих приложений, связанных с терапией и одновременной диагностикой раковых опухолей (theranostics), так как обладают нужными магнитными свойствами (магнитный резонанс и магнитная гипертермия) [7].

К сегодняшнему дню известно всего несколько работ по получению нанопористого железа методом деаллоинга (селективное анодное растворение менее благородного металла в сплаве) ферросплавов. В работе [6] рассматривался процесс химического деаллоинга — травление раствором соляной кислоты ферромарганца при комнатной температуре, включавший в себя отдельные стадии отжига и цинкования, который приводил к пористым структурам в нанометровом диапазоне. В нашей недавней работе [8] было показано, что электрохимический деаллоинг ферромарганца в расплавленной соли приводит к похожим результатам в одну стадию при 400°C, так как рекристаллизационный отжиг можно провести параллельно. Увеличение температуры процесса до 600°C приводило к ожидаемому укрупнению пор и лигментов до микронного масштаба, что потенциально более интересно именно для биомедицинских приложений.

С точки зрения селективного анодного растворения ферромарганец весьма привлекателен не только достаточно большой разностью потенциалов анодного растворения металлов, но и во многом своим фазовым составом, а именно: существованием твердых растворов замещения в широкой области концентраций. Однако, среди ферросплавов есть еще один перспективный кандидат в сплавы-прекурсоры. Это — ферротитан. Разность потенциалов выделения железа и титана в хлоридных расплавах здесь также может составлять около 700 мВ [9], однако фазовый состав сильно отличается от случая ферромарганца. На фазовой диаграмме присутствуют два интерметаллида: Fe_2Ti и FeTi [10] с температурами плавления 1427 и 1317°C соответственно.

В предлагаемой работе представлены результаты по электрохимическому деаллоингу ферротитана состава, содержащего 40 ат. % Ti в расплавленной хлоридной эвтектике LiCl-KCl при двух температурах 400 и 600°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сплав Fe–Ti выплавлялся в печи Таммана под атмосферой аргона (99.998%). Предварительные навески порошков карбонильного железа и чистого титана загружались в алуноводный тигель. После нагрева печи до 1600°C расплав выдерживался до гомогенизации в течение 30 мин. После гомогенизации расплава полученная смесь откачивалась с помощью шприца в кварцевые трубки с внутренним диаметром 4 мм, равным диаметру образца, после этого проводилось охлаждение на воздухе. Полученный металлический стрежень извлекали из трубки и нарезали на образцы высотой 15 мм. Перед проведением анализа образцы тщательно шлифовались, полировались и дополнительно промывались в спирте и ацетоне. Химический анализ проводился с помощью оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, США). Данные химического анализа свидетельствуют о двухфазном составе Fe — 59.9, Ti — 40.1 ат. %, при котором основой является конгруэнтное соединение Fe_2Ti . Остаток около 7% приходится на инконгруэнтный интерметаллид FeTi . Рентгеновский фазовый анализ (РФА) проводился с помощью автоматического рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC, медное излучение K_α . На рис. 1 приведены результаты РФА анализа полученного сплава.

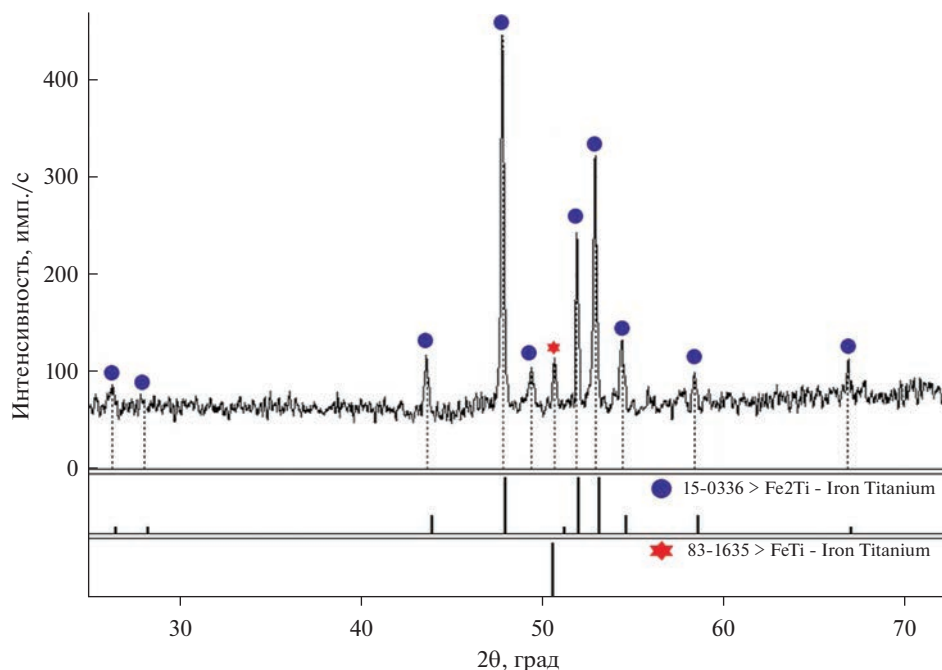


Рис. 1. Рентгенограмма сплава-прекурсора $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$.

Наиболее интенсивные пики соответствуют фазе Fe_2Ti . Так как на диаграмме состояния имеется еще один интерметаллид FeTi , то его рефлекс малой интенсивности можно видеть при 50.5° .

Электрохимический деаллоинг ферротитана в расплавленной эвтектике LiCl-KCl

Для проведения селективного растворения сплава ферро-титана в качестве электролита была выбрана эвтектическая смесь состава LiCl-KCl (44 и 56 мас. %, соответственно). Индивидуальные солевые смеси LiCl и KCl марки “х. ч.” подвергались очистке от оксидов и оксихлоридных включений посредством вакуумной отгонки и доочистки продувкой хлороводородом. Анодное растворение проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке: рабочий электрод — сплав $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$, подвешенный на токопровод из нержавеющей стали, платиновый квази-электрод сравнения, в качестве противозлектрода (катода) использовался стрежень из стеклоуглерода, так же как описано в [8].

Эксперименты проводились в потенциостатическом режиме с использованием потенциостата/гальваностата BioLogic-SP50. С помощью предварительно измеренных циклических вольт-амперограмм были выбраны следующие потенциалы для проведения электрохимического деаллоинга: -0.23 и $+0.1$ В при 400 и 600°C , соответственно (рис. 2).

Потенциалы выбирались таким образом, чтобы обеспечить достаточно большие токи в самом начале электродного процесса, но при этом избежать механического растрескивания образца. Методика измерений и критерий выбора потенциала описаны в работе [8]. Опыты по электрохимическому удалению титана из сплавов-прекурсоров проводили при двух температурах в течение 60 мин.

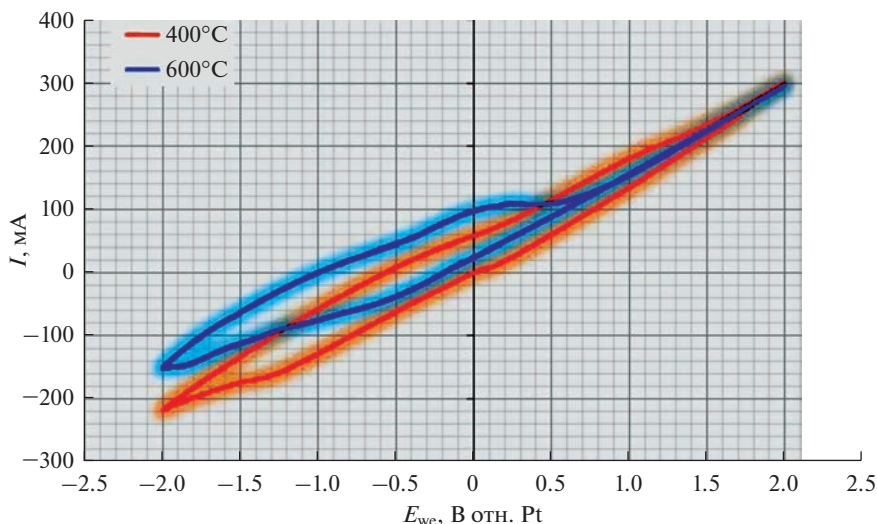


Рис. 2. ЦВА-кривые зарегистрированные перед экспериментами в расплавленной эвтектике LiCl–KCl, скорость развертки 0.2 В/с.

После проведения экспериментов образцы снимались с токоподвода, отмывались в дистиллированной воде в течение 5 мин в ультразвуковой ванне, а затем в ацетоне в течение 3 мин. Полученные образцы аттестовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDS). Анализ проводился на растровом электронном микроскопе – системе микроанализа с беззотным EDS детектором X-Act ADD + JSM-5900LV, который оснащен системой волнодисперсионного микроанализатора, шлюзовой камерой и устройством для подавления электромагнитных помех INCA Energy 250 и INCA Wave 500.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3а показаны микрофотографии полученной поверхности нанопористого железа при 400°C. Морфология сформированной поверхности железа при 400°C представляет собой бинепрерывную и достаточно однородную по распределению пор и лигаментов по размерам структуру. Характерный размер пор составляет несколько сотен нм. Остаточный титан был определен посредством EDS-спектроскопии и не превышал 3–5 ат. % по поверхности.

При повышении температуры процесса до 600°C можно отметить протяженные области пустот большего размера – порядка нескольких мкм, которые возникли, по-видимому, вследствие более интенсивного разрушения микровключений фазы FeTi в сплаве-прекурсор, так как разрушение инконгруэнтного интерметаллида FeTi при более высоких температурах может идти быстрее. Отметим, что при повышении температуры до 600°C наблюдается ожидаемое укрупнение пор и лигаментов. Остаточный титан на поверхности не более 1–3 ат. %.

РФА образцов после деаллоинга (рис. 4) однозначно свидетельствует об образовании ОЦК-фазы железа на поверхности образцов. Отметим, что рефлексы примесей дефектных фаз монооксида титана (TiO) и вюстита (FeO) присутствуют на рентгенограммах. По всей видимости, здесь происходит то же самое, что и в случае нанопористого железа, полученного из ферромарганца [11]. Это можно отнести к частичному

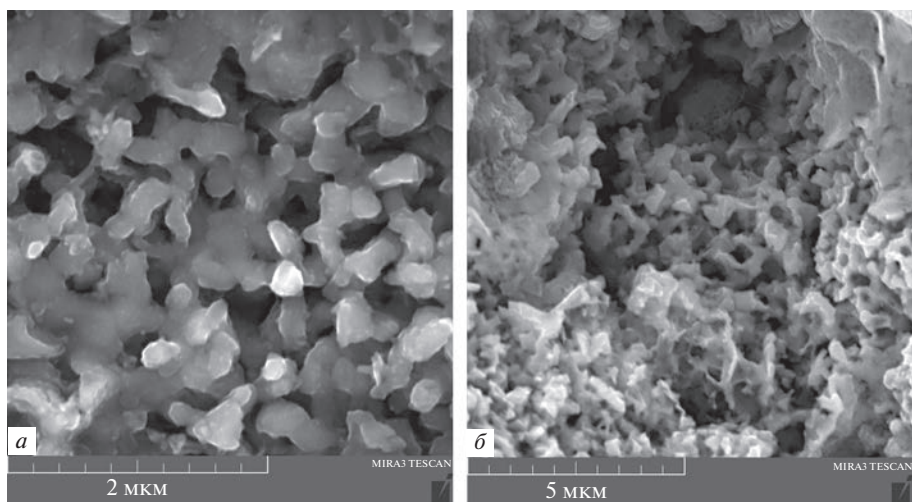


Рис. 3. РЭМ-изображения поверхности $\text{Fe}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}$ после деаллоинга в LiCl-KCl в течение 60 мин: а) 400°C ; б) 600°C .

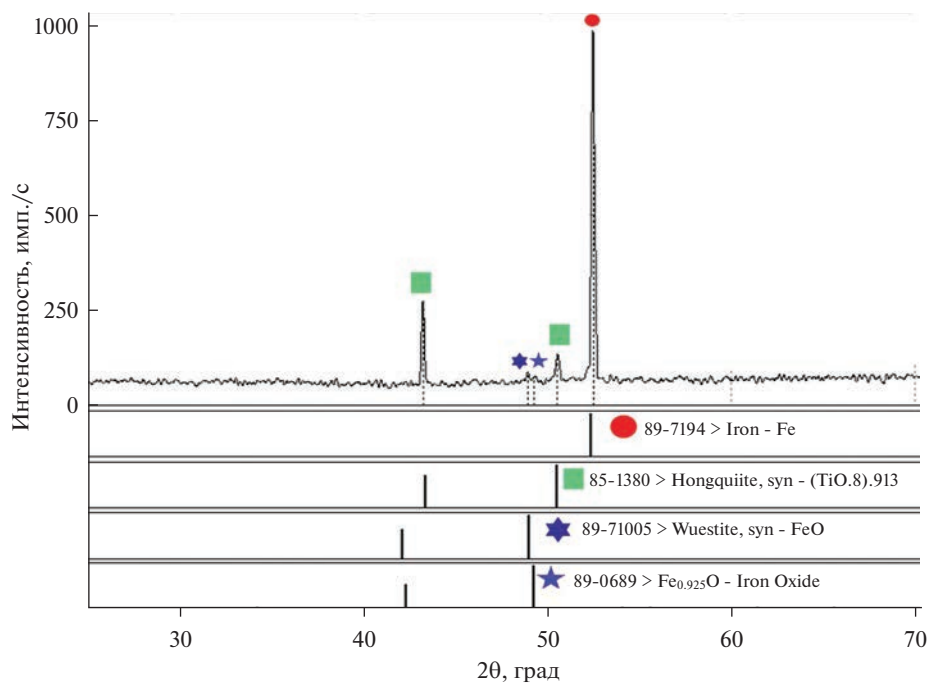


Рис. 4. Рентгенограмма образца после деаллоинга.

окислению активной нанопористой поверхности железа уже после изъятия образца и отмытки на воздухе при комнатной температуре.

ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность получения нанопористого железа из ферротитана (Ti — 40 ат. %) в расплавленной хлоридной эвтектике посредством электрохимического деаллоинга.

2. При температуре немного ниже температуры начала рекристаллизации железа (400°C) наблюдалась бинапрерывная структура пор и лигаментов с характерными размерами порядка 100 нм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда № 22-23-20073.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 27–34.
2. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
3. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 14–19.
4. Wegene B., Sichler A., Milz S. et al. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // *Sci. Rep.* 2020. **10**. P. 9141.
5. Shuai C., Li S., Peng S., Feng P., Laid Y., Gao C. Biodegradable metallic bone implants // *Mater. Chem. Front.* 2019. **3**. P. 544–562.
6. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // *Acta Mater.* 2016. **103**. P. 115–127.
7. Darson J., Mohan M. Iron Oxide Nanoparticles and Nano-Composites: An Efficient Tool for Cancer Theranostics. London: Intech Open, 2022. P. 1–180.
8. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. Art. № 061504.
9. Hamer W.J., Malmberg M.S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1956. **103**. P. 11–12.
10. Murray J.L. The Fe–Ti (Iron–Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. **2**. P. 320–334.
11. Рожентев Д.А., Першина С.В., Петрова С.А., Ткачев Н.К. Особенности окисления нанопористого железа, полученного деаллоингом ферромарганца в расплавленных солях // *ЖОХ*. 2023. **93**. № 4. С. 628–634.

FORMATION OF NANO-POROUS IRON BY ELECTROCHEMICAL DEALLOYING OF FERROTITANIUM IN MELTED EUTECTIC LiCl–KCl

D. A. Rozhentsev¹, N. K. Tkachev¹

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

Porous iron is considered one of the most promising biodegradable or resorbable materials in traumatology. To date, only a few works on the preparation of nanoporous iron by dealloying or selective dissolution of ferroalloys are known. Among the promising candidates for precursor alloys, ferrotitanium is of great interest. The difference of iron and titanium release potentials in chloride melts can be about 700 mV. However, two intermetallics are present in the phase diagram: Fe₂Ti and FeTi with melting temperatures of 1427 and 1317°C, respectively. A sample of the composition Fe_{0.6}Ti_{0.4} was melted with the congruent Fe₂Ti compound as its base. Dealloying was carried out in the molten chloride eutectic LiCl–KCl at two temperatures of 400 and 600°C in the potentiostatic mode at the following potentials relative to the platinum quasi-electrode –0.23 and +0.1 V, respectively. The potentials were

chosen to provide sufficiently large currents at the beginning of the electrode process, but to avoid mechanical cracking of the sample. Bi-continuous iron nanostructure with characteristic pore sizes of the order of 100 nm at dealloying slightly below its recrystallization start temperature (400°C) was obtained. The residual titanium content found by EDS spectroscopy did not exceed 5 at % by surface. At increasing, the process temperature up to 600°C the expected enlargement of pores and ligaments was observed, and extended areas of larger voids appeared – of the order of several microns, arising, apparently, due to more intensive destruction of micro-inclusions of the FeTi phase in the precursor alloy. The XRD of the samples after dealloying unequivocally testifies to the formation of the cermet iron phase on the surface of the samples. The weak XRD reflections of impurities of the defective wustite phase (FeO) are noted, as there is a partial oxidation of the active nanoporous iron surface already after the sample removal and washing in the air at room temperature. The conclusion is made that it is fundamentally possible to obtain nanoporous iron with a bicontinuous pore structure and ligaments (≈ 100 nm) from ferrotitanium in molten chloride eutectics by electrochemical dealloying at temperatures slightly below the beginning of iron recrystallization (400°C).

Keywords: electrochemical dealloying, chloride melt, ferrotitanium, nanoporous iron

REFERENCES

1. McCue I., Karma A., Erlebacher J. Pattern formation during electrochemical and liquid metal dealloying // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 27–34.
2. Zhang J., Li C.M. Nanoporous metals: fabrication strategies and advanced electrochemical applications in catalysis, sensing and energy systems // *Chem. Soc. Rev.* 2012. **41**. P. 7016–7031.
3. Weissmüller J., Sieradzki K. Dealloyed nanoporous materials with interface-controlled behavior // *MRS Bull.* 2018. **43**. P. 14–19.
4. Wegene B., Sichler A., Milz S. et al. Development of a novel biodegradable porous iron-based implant for bone replacement // *Sci. Rep.* 2020. **10**. P. 9141.
5. Shuai C., Li S., Peng S., Feng P., Laid Y., Gao C. Biodegradable metallic bone implants // *Mater. Chem. Front.* 2019. **3**. P. 544–562.
6. Heiden M., Johnson D., Stanciu L. Surface modifications through dealloying of Fe–Mn and Fe–Mn–Zn alloys developed to create tailorable, nanoporous, bioresorbable surfaces // *Acta Mater.* 2016. **103**. P. 115–127.
7. Darson, J., Mohan, M. Iron Oxide Nanoparticles and Nano-Composites: An Efficient Tool for Cancer Theranostics. London: Intech Open, 2022. P. 1–180.
8. Rozhentsev D., Tkachev N. High-temperature electrochemical synthesis of nanoporous iron by dealloying of ferromanganese in a LiCl–KCl eutectic // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. Art. № 061504. 4 p.
9. Hamer W.J., Malmberg M.S., Rubin B. Theoretical electromotive forces for cells containing a single solid or molten chloride electrolyte // *J. Electrochem. Soc.* 1956. **103**. P. 11–12.
10. Murray J.L. The Fe–Ti (Iron–Titanium) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 1981. **2**. P. 320–334.
11. Rozhentsev D.A., Pershina S.V., Petrova S.A., Tkachev N.K. Osobennosti okisleniya nanoporistogo jeleza_ poluchennogo dealloingom ferromarganca v rasplavlennih solyah [Peculiarities of oxidation of nanoporous iron obtained by dealloying of ferromanganese in molten salts] // *JOH*. 2023. **93**. P. 628–634 [In Russian].

УДК 544.636/.638,620.193.7,669

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ В ОЦЕНКЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ GdT_bDyHoSc И GdT_bDyHoY

© 2023 г. М. Ю. Скрыльник^а, *, П. В. Зайцева^а, К. Ю. Шуняев^а, А. А. Ремпель^а

^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: mariyaskrylnik@mail.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 07.08.2023 г.

Принята к публикации 08.08.2023 г.

Электрохимическое поведение неупорядоченных систем, таких как высокоэнтропийные сплавы, представляет собой стохастический случайный процесс. Для точного прогнозирования и анализа поведения таких систем в эксплуатационных условиях, наряду с классическими электрохимическими методами, необходимо применение новых вычислительных и экспериментальных методов. В данной работе на примере редкоземельных сплавов эквимольного состава GdT_bDyHoSc и GdT_bDyHoY показана эффективность использования быстрого преобразования Фурье и вейвлет-анализа для оценки электрохимического поведения стохастических систем. Были измерены временные ряды колебания величин потенциала исследуемых образцов в 0.01 М растворе NaCl в течение 12 ч при плотностях тока от 0.2 до 0.5 мА/см². Анализ полученных временных рядов методом быстрого преобразования Фурье показал, что угловой коэффициент наклона логарифма спектральной плотности мощности к логарифму частоты увеличивается с ростом плотности тока. В частности, для образца GdT_bDyHoY коэффициент β изменяется от -1.93 до -1.77 . Для образца GdT_bDyHoSc β находится в диапазоне от -1.46 до -1.35 . Кроме того, использовался вейвлет-анализ для обработки временных рядов, полученных для обоих сплавов при плотностях тока от 0.2 до 0.5 мА/см². Для иллюстрации интенсивности процесса электрохимического растворения поверхности исследуемых сплавов были построены скалограммы полученных временных рядов. На основе скалограмм были рассчитаны значения глобальных спектров энергии, распределенных по частотным диапазонам, а также значения общей энергии исследуемых систем. Сплав GdT_bDyHoY продемонстрировал более высокие значения общей энергии по сравнению со сплавом GdT_bDyHoSc. Значение общей энергии для сплава GdT_bDyHoY при увеличении плотности тока с 0.2 до 0.5 мА/см² увеличивается от 0.97 до 2.03 кВ² соответственно. Для сплава GdT_bDyHoSc значение общей энергии увеличивается с 0.50 до 0.84 кВ². Установлено, что методы быстрого преобразования Фурье и вейвлет-анализа являются эффективными инструментами для понимания электрохимического поведения локально неупорядоченных химических систем, таких как высокоэнтропийные сплавы, состава GdT_bDyHoSc и GdT_bDyHoY, в дополнение к классическим электрохимическим методам.

Ключевые слова: электрохимия, высокоэнтропийные сплавы, временные ряды, электрохимический шум, спектральные методы, быстрое преобразование Фурье, вейвлет-анализ, электрохимическое растворение

DOI: 10.31857/S0235010623060087, **EDN:** AMRIKZ

ВВЕДЕНИЕ

Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) содержат несколько основных металлических элементов в эквимолярных пропорциях [1–3]. Из-за высокой энтропии смешивания ВЭС обладают уникальными свойствами, такими как высокая прочность, высокая пластичность, отличная износостойкость, хорошая тепло- и электропроводность [1]. Эти свойства делают их привлекательными для различных областей их применения, включая аэрокосмическую промышленность, электронику, биомедицинские устройства и конденсаторные батареи [2].

ВЭС считают локально неупорядоченными химическими системами из-за случайного распределения атомов в кристаллической структуре сплава [4]. В традиционных сплавах различные металлические элементы добавляют в фиксированных пропорциях, что приводит к предсказуемой кристаллической структуре [5]. Для исследования коррозионного поведения традиционных сплавов наиболее распространены классические электрохимические методы [5]. Коррозионное поведение неупорядоченных систем, таких как ВЭС, относят к стохастическим случайным процессам [6]. Это затрудняет прогнозирование коррозионного поведения ВЭС в эксплуатационных средах и требует, наряду с классическими электрохимическими методами, применения новых вычислительных и экспериментальных методов.

Одним из таких методов является измерение электрохимического шума с последующим анализом результатов с помощью спектральных методов, например, быстрого преобразования Фурье (БПФ) и вейвлет-анализа (ВА) [7, 8]. При анализе случайных процессов БПФ и ВА используются для определения и характеристики статистических и динамических свойств стохастических систем. Кроме того, данные методы могут дать представление об основных механизмах процессов, которые управляют поведением стохастической системы [8]. Применимость подобных инструментов к изучению электрохимического поведения ВЭС заслуживает отдельного исследования.

В данной работе мы изучили эффективность применения методов БПФ и ВА в оценке электрохимических свойств локально неупорядоченных химических систем на примере ВЭС эквимолярного состава GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY .

МЕТОДЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Синтез и аттестация исследуемых ВЭС подробно рассмотрены в работе [9]. Оба сплава кристаллизуются в гексагональной сингонии, пространственная группа $P6_3/mmc$. Образец сплава GdTbDyHoSc содержит менее 1% примесной фазы, предположительно, $\beta\text{-Sc}$ (ГЦК-структура). Образец сплава GdTbDyHoY содержит около 3% примесной фазы с ГЦК-структурой. Оба сплава характеризуются укрупненной микроструктурой с размером кристаллитов порядка 50–100 мкм. Согласно [9], синтезированные образцы ВЭС тяжелых редкоземельных металлов химически однородны по объему, а их состав близок к эквимолярному.

Схема электрохимических измерений включает электрохимическую ячейку, в которую помещены исследуемый (рабочий) электрод, вспомогательный электрод, необходимый для пропускания тока через систему рабочий электрод–раствор, электрод сравнения, прибор для регистрации тока в цепи поляризации, источник тока для поляризации рабочего электрода (потенциостат) и прибор для измерения потенциала рабочего электрода (т.е. разности потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения). Для проведения электрохимических измерений использовали потенциостат-гальваностат Elins P-40X (Electrochemical Instruments, Россия) с пакетом программного обеспечения Elins ES8 Electrochemical Instruments.

Электрохимические измерения проводили в стеклянной электрохимической ячейке, объемом 200 см³ в 0.01 М растворе электролита NaCl (марки “ч. д. а.”, ГОСТ 4233-77) при комнатной температуре. На компактном штативе ШУ-05 закреплены в качестве

электрода сравнения – хлорсеребряный электрод марки ЭСР-10103 (ООО “Измерительная техника”, Россия) с потенциалом $E_{\text{AgCl/Ag}} = +0.201$ В и в качестве вспомогательного электрода – графитовый стержень.

В качестве рабочего электрода использовали образцы ВЭС, залитые метилметакрилатом 100% (Trans Optic, США), торцевую поверхность (площадью примерно 0.4 см^2) которых шлифовали шкуркой Fera SiC (размер зерна от 46 до 5 мкм) до зеркального блеска, обезжиривали этиловым спиртом и высушивали на воздухе.

В программном обеспечении потенциостата задавали значения тока. Для этого проводили перевод задаваемой нами плотности тока j по формуле:

$$I = j \cdot S, \quad (1)$$

где I – задаваемые в программе ток, мА; j – необходимая плотность тока, мА/см²; S – площадь поверхности исследуемого образца, см².

Перед началом измерений электроды закрепляли в держателе, помещали в раствор 0.01 М NaCl, подключали к потенциостату и выдерживали образец до стационарного значения потенциала свободной коррозии в течение 1 ч. Все измерения проводили в двух параллелях. Скорость регистрации данных – 1 точка/с. Внешние факторы, такие как естественный электромагнитный и микросейсмический фон, могут повлиять на характеристики электрохимического сигнала. Чтобы уменьшить влияние этих факторов применяли экранирование электрохимической ячейки с помещенными в нее электродами с помощью стального шкафа Ш-2М (Electrochemical Instruments, Россия) и измерительное устройство устанавливали на амортизирующую пластину.

Временные ряды (ВР) колебания величин потенциала были сняты в 0.01 М растворе NaCl в течение 12 ч с наложением тока определенной плотности (j): 0.2, 0.3, 0.4 или 0.5 мА/см².

Значения разности потенциалов между исследуемым электродом (образцом сплава) и электродом сравнения ($E_{\text{изм}}$) записывали в автоматическом режиме с помощью программного обеспечения потенциостата Elins P-40X. При этом значение потенциала исследуемого сплава E (мВ) пересчитывали по формуле:

$$E = E_{\text{AgCl/Ag}} + E_{\text{изм}}, \quad (2)$$

где $E_{\text{изм}}$ – измеренное значение разности потенциала между исследуемым образцом и хлоридсеребряным электродом, мВ; $E_{\text{AgCl/Ag}}$ – потенциал стандартного хлоридсеребряного электрода в мВ, $E_{\text{AgCl/Ag}} = +201$ мВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях [9] было показано, что образцы ВЭС состава GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY, обладают высокой коррозионной активностью в среде NaCl без образования стабильной защитной пленки на поверхности.

В данной работе были получены ВР колебания величин потенциала на поверхности образцов ВЭС состава GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY при 12-часовой выдержке в среде 0.01 М NaCl с наложением тока определенной плотности (j): 0.2, 0.3, 0.4 или 0.5 мА/см².

Известно, что в электрохимической системе скорость электрохимического растворения прямо пропорциональна силе тока, протекающего через рабочий электрод [10, 11]. Накладывая на рабочий электрод ток различной плотности, мы моделировали различную интенсивность электрохимического растворения поверхности исследуемых образцов. Такой подход позволяет оценить эффективность применения спектральных методов БПФ и ВА для мониторинга и анализа коррозионного поведения ВЭС состава GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY.

В качестве примера на рис. 1 представлен внешний вид ВР, полученных для исследуемых образцов GdTбDуHoSc и GdTбDуHoY при плотности тока 0.5 мА/см².

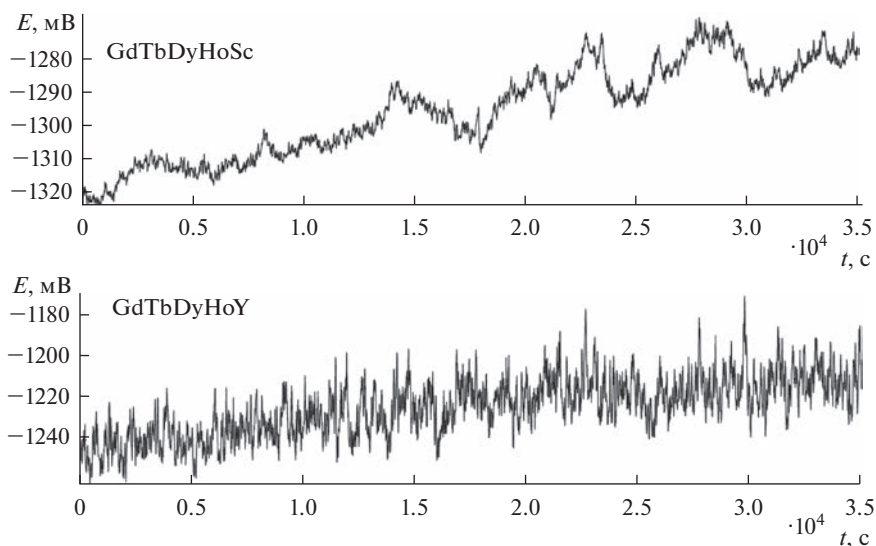


Рис. 1. Колебание величин потенциала E (мВ) от времени t (с) для образцов сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при плотности тока 0.5 mA/cm^2 в среде 0.01 M NaCl в течение 12 ч.

Визуальный анализ полученных ВР говорит о том, что в результате эксперимента наблюдались множественные флуктуации E во времени, вызванные активацией поверхности образцов при контакте с раствором электролита и прохождением тока через электрохимическую ячейку, приводящему к динамическому изменению площади катодных и анодных зон [12, 13].

Флуктуации E несут информацию о динамике процессов (переносе зарядов), протекающих в объеме 0.01 M раствора NaCl и на межфазных границах (электрод–электролит). Однако, получить доступ к этим данным с помощью визуального анализа чаще всего не представляется возможным. Использование каких-либо линейных методов или стандартного статистического распределения Гаусса в оценке сигналов, полученных от стохастических систем, так же является неприменимым [14].

Спектральный анализ ВР является мощным инструментом для исследования электрохимических сигналов, полученных от стохастических систем, позволяет выявлять информацию об электрохимических свойствах образцов, которые невозможно заметить при визуальном анализе [15, 16].

Наиболее распространенными спектральными методами для оценки ВР являются БПФ и ВА. БПФ – это математический алгоритм, используемый для преобразования данных ВР $x(t)$ из временной области в частотную [17–19]. В анализе ВР БПФ используется для определения частотных компонентов сигнала, включая их амплитуды и фазы. Возможность извлечения информации о частотном содержании электрохимического сигнала может помочь в определении механизмов, лежащих в основе электрохимического растворения ВЭС.

БПФ, являясь алгоритмом решения дискретного преобразования Фурье сигнала X с N выборкой, записывается как [19]:

$$X(k) = DFT\{X(n)\} = \sum_{n=0}^{N-1} x(n) \cdot e^{-\frac{jk n 2\pi}{N}}, \quad k = 0, 1, \dots, N-1, \quad (3)$$

где $x(n) = x(nT)$; $T = 0.1 \dots N-1$; n – показатель времени; k – показатель частоты; DFT – дискретное преобразование Фурье.

Распределение мощности сигнала по частотным диапазонам носит название спектральная плотность мощности (СПМ) и измеряется в дБ или Гц/Вт [19]. СПМ особенно полезна при изучении применимости метода БПФ в оценке коррозионного поведения стохастических систем [19]. Всплески сигналов в СПМ на различных частотных диапазонах могут свидетельствовать о конкретных процессах электрохимического растворения, таких как питтинг, щелевая коррозия или равномерная коррозия. Так, например, питтинговая коррозия на графике зависимости СПМ от частоты может проявляться в виде резких пиков, высота и ширина которых свидетельствует о степени локального растворения. В некоторых случаях, по аномалиям в виде отклонения СПМ от среднего значения для материалов определенного типа, либо резких перегибов на графике в различных частотных диапазонах можно определить щелевую коррозию [17–19].

СПМ анализируемого сигнала $x(n)$ определяется как дискретное временное преобразование Фурье для N выборки сигнала ($X_N(v)$) [19]:

$$S_{xx}(v) = \frac{1}{N} |X_N(v)|^2, \quad (4)$$

где v – частота, рад/с.

График зависимости логарифма СПМ от логарифма частоты называют спектрограммой [17–19].

С помощью пакета программного обеспечения MatLab (MatrixLaboratory) методом БПФ проведен анализ ВР колебания величин E для образцов сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y в среде 0.01 М NaCl, получены спектрограммы ВР при различных плотностях тока на каждом из исследуемых образцов. Для подавления шумовых составляющих в спектре в качестве математического фильтра использовался метод спектрального окна Даниэля, также известное как окно Гаусса. Уравнение для спектрального окна Даниэля выглядит следующим образом [19]:

$$W(n) = \exp(-0.5 \cdot (n/N)^2), \quad (5)$$

где $W(n)$ – значение окна в выборке n ; N – длина сигнала; $\exp$ – Гауссово распределение.

В качестве примера, на рис. 2 представлены зависимости СПМ от частоты (спектрограммы) для образцов сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при плотности тока 0.5 мА/см².

В исследованиях [20–22] установлено, что угловой коэффициент линейной функции логарифма СПМ от логарифма частоты (β) является важным параметром, поскольку он помогает выявить доминирующие процессы, лежащие в основе электрохимического растворения. Например, $\beta = -2$ указывает на преобладание локального коррозионного растворения, в то время как $\beta = -1$ характерен для процесса, в котором доминирует общая коррозия. Следовательно, анализируя значения β , можно получить представление о механизмах коррозии и определить факторы, влияющие на коррозионное поведение (химический состав, микроструктура и раствор электролита).

Рассчитанные значения углового коэффициента СПМ β для исследуемых образцов при различных плотностях тока представлены в табл. 1.

Согласно полученным данным (рис. 3), β для обоих исследуемых образцов возрастает при увеличении j . Для образца Gd Tb Dy Ho Y β меняется от -1.93 до -1.77 при увеличении j с 0.2 до 0.5 мА/см². Согласно литературным данным [20–22], $\beta \sim -2$ соответствует росту стабильного питтинга. Для образца Gd Tb Dy Ho Sc при увеличении j с 0.2 до 0.5 мА/см² β меняется от -1.46 до -1.35 , что соответствует сдвигу электрохимической системы к области преобладания общей коррозии.

Согласно полученным данным, метод БПФ является полезным инструментом для определения типа электрохимического растворения, происходящего в электрохимической системе, однако, он имеет ряд ограничений.

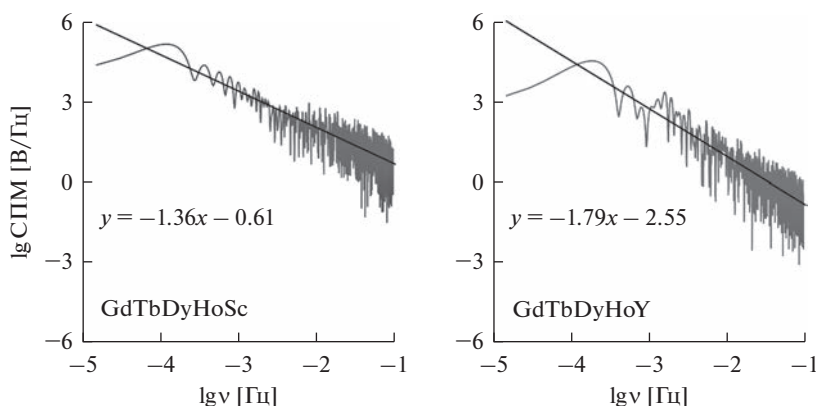


Рис. 2. Спектрограммы временных рядов $\lg \text{СПМ (В/Гц)} = f(\lg v)$ для образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY при плотности тока 0.5 мА/см^2 в среде 0.01 М NaCl .

В первую очередь, БПФ предполагает, что сигнал, полученный в процессе электрохимического растворения исследуемых образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY является стационарным, то есть его статистические свойства остаются неизменными во времени. В результате этого ограничения, метод БПФ не может определить важные для нестационарных сигналов параметры [15, 17].

ВА, применяемый, главным образом, для анализа нестационарных сигналов, считается более эффективным, чем БПФ. Основным отличием ВА является разложение данных не по синусоидам, а по другим функциям, называемым вейвлетобразующими [23–26].

Вейвлетный масштабно-временной спектр $S(a, b)$ является, в отличие от БПФ, функцией двух аргументов: параметра a , определяющего размер вейвлета (“масштаб”) и параметра b , определяющего временную локализацию вейвлета (“сдвиг”), и состоит из одного материнского вейвлета $\psi(t)$ [26].

Таблица 1. Значение углового коэффициента спектральной плотности мощности для образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY в среде 0.01 М NaCl при различных значениях плотности тока

Плотность тока j , мА/см^2	Угловой коэффициент спектральной плотности мощности β			
	GdTbDyHoY		GdTbDyHoSc	
	β	среднее	β	среднее
0.5	–1.79	–1.77	–1.36	–1.35
	–1.75		–1.34	
0.4	–1.79	–1.80	–1.31	–1.32
	–1.81		–1.32	
0.3	–1.87	–1.87	–1.41	–1.41
	–1.86		–1.40	
0.2	–1.94	–1.93	–1.46	–1.46
	–1.92		–1.45	

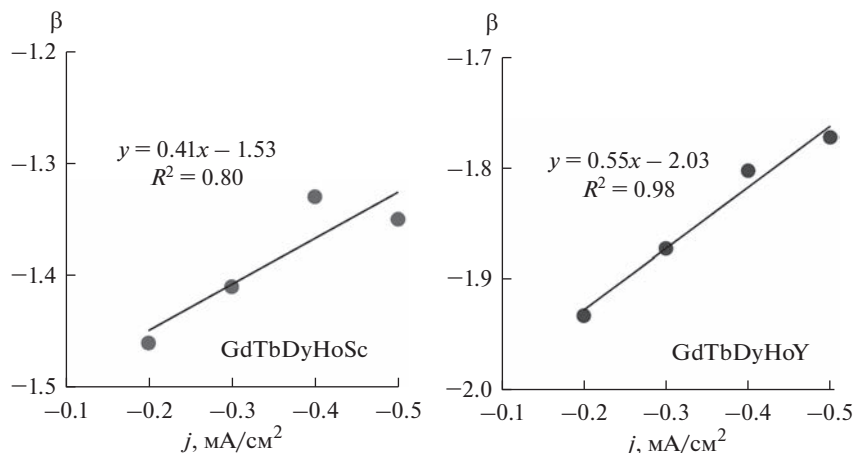


Рис. 3. Зависимость углового коэффициента β спектральной плотности мощности временных рядов колебания величин потенциала для образцов сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY от плотности тока j (мА/см²) в среде 0.01 М NaCl.

Дискретное значение амплитудной вейвлет-функции вычисляются по следующим формулам:

$$W_A(a_i, b_i) = \frac{1}{n(a_i, b_i)} \sum_{k=0}^{N-1} x_k^o \psi^* \left(\frac{t_k - b_j}{a_i} \right), \quad (6)$$

$$n(a_i, b_i) = \sum_{k=0}^{N-1} \exp \left(-\frac{1}{B} \left(\frac{t_k - b_j}{a_i} \right)^2 \right), \quad (7)$$

где $a \neq 0$; $\psi(t)$ — анализирующий (материнский) вейвлет; B — коэффициент материнского вейвлета.

В качестве материнского вейвлета для анализа полученных в результате эксперимента ВР был выбран вейвлет Морле с параметром α^2 , представляющий собой сложный вейвлет, состоящий из синусоидальной волны, модулируемой гауссианой и имеющий наилучшую локализацию как во временной, так и в частотной областях [26].

Математическое выражение для вейвлета Морле с параметром α^2 можно представить в виде:

$$\psi(t) = e^{-t^2/\alpha^2} e^{i2\pi t}. \quad (8)$$

При этом в формуле (7) следует учитывать, что $B = \alpha^2$.

Графическое представление коэффициентов вейвлет-преобразования a и b , построенное в осях частоты и времени называется скалограммой [23–26]. Другими словами, скалограмма, являясь визуальным отображением распределения энергии по масштабам, дает наглядное описание интенсивности процессов электрохимического растворения, происходящего в течение всего времени эксперимента на всех частотных диапазонах.

Скалограмма (S), являясь локальным спектром энергии, определяется как [26]:

$$S(a_i, b_i) = |W_A(a_i, b_i)|^2. \quad (9)$$

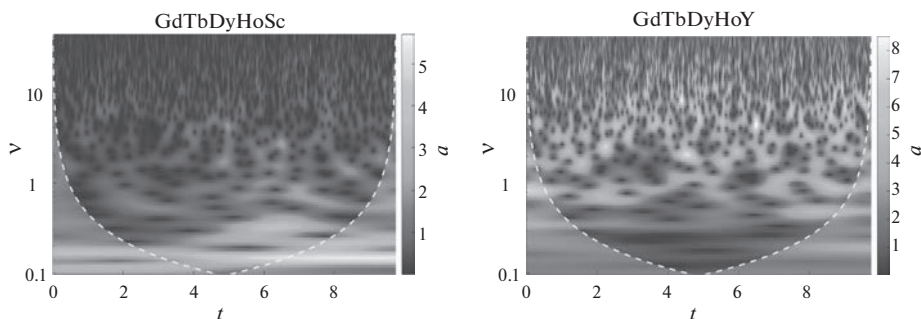


Рис. 4. Скалограммы для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при плотности тока 0.5 мА/см^2 .

ВА проводили с помощью пакета программного обеспечения MatLab (MatrixLaboratory). Перед началом ВА из всех анализируемых ВР был исключен тренд.

В качестве примера, на рис. 4 представлен внешний вид скалограмм для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y после 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при плотности тока 0.5 мА/см^2 . Цвет каждой точки на графике представляет собой величину коэффициента вейвлет-преобразования при определенном значении частоты и времени, и, как следствие, может быть идентификатором интенсивности электрохимического растворения в течение всего времени эксперимента.

В результате визуального анализа скалограмм, полученных с помощью метода ВА на образцах Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при 12-часовой выдержке в среде 0.01 М NaCl при различных j , установлено, что при увеличении j интенсивность энергетических всплесков, напрямую связанных с интенсивностью электрохимического растворения, возрастает. Максимальная величина энергетических всплесков наблюдается на образце Gd Tb Dy Ho Y в сравнении с образцом Gd Tb Dy Ho Sc (рис. 4).

Однако, визуальный анализ скалограмм не всегда эффективен для характеристики интенсивности электрохимического растворения поверхности исследуемых сплавов. Необходимо ввести числовой параметр, дающий точное выражение интенсивности энергетических всплесков, происходящих на образце в течение всего времени эксперимента во всех частотных диапазонах. Одним из таких параметров является глобальный спектр энергии (ГСЭ) (G). Его можно вывести на основе уравнения для скалограммы [26].

$$G(a_i) = \frac{1}{N^*} \sum_j S(a_i, b_j). \quad (10)$$

ГСЭ используется в качестве меры интенсивности сигнала, предоставляя информацию о распределении энергии в различных масштабах и частотах [27]. Высокоэнергетические области соответствуют значимым особенностям сигнала, в то время как низкоэнергетические области указывают на шум. С физической точки зрения ГСЭ можно назвать мерой интенсивности электрохимического растворения поверхности рабочего электрода.

На рис. 5 представлены графики распределения ГСЭ по всем частотным диапазонам для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y после 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при различных плотностях тока. Подобное представление результатов помогает оценить вклад каждой из частотных областей в протекание процесса электрохимического растворения поверхности исследуемых образцов. Как мы видим из представлен-

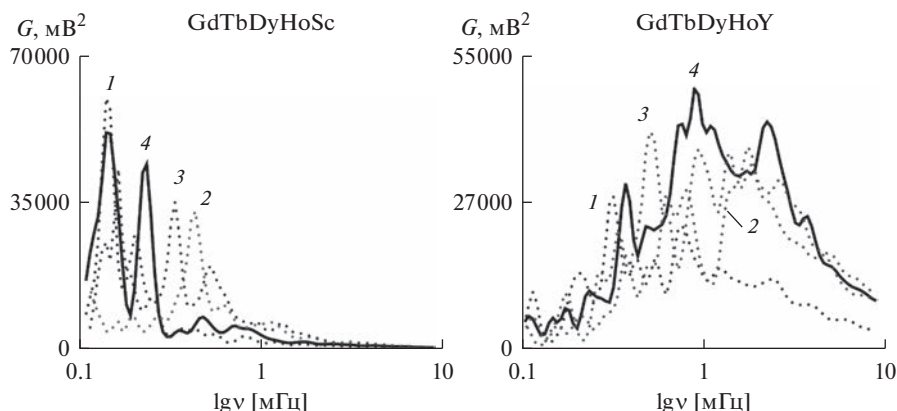


Рис. 5. Распределение глобального спектра энергии G (мВ^2) по частотным диапазонам $\lg v$ (мГц) для образцов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y при 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl при плотности тока, мА/см^2 : 1 – 0.2, 2 – 0.3, 3 – 0.4, 4 – 0.5.

ных графиков, наибольшие энергетические всплески при электрохимическом растворении образца Gd Tb Dy Ho Y наблюдались в среднечастотной области при всех значениях плотностей тока, что, согласно литературным данным [27], соответствует области развития метастабильных питтингов, переходящего в область обширных коррозионных поражений и, как следствие, интенсификации процесса электрохимического растворения по всей поверхности образца.

Распределения ГСЭ для образца Gd Tb Dy Ho Sc смещено в область низких частот, что, согласно литературным данным [27], можно связать с влиянием микроструктурных особенностей на процесс электрохимического растворения, таких, например, как образование нестабильной защитной пленки на поверхности исследуемого образца, постепенное разрушение которой приводит к электрохимическому растворению.

Суммируя значения ГСЭ по всем частотным диапазонам можно получить числовой параметр, выражающий количественную меру интенсивности электрохимического процесса растворения сплавов Gd Tb Dy Ho Sc и Gd Tb Dy Ho Y после 12-часовой выдержки в среде 0.01 М NaCl. В ВА данный параметр носит название общая энергия и обозначается символом $\|x\|^2$, где x представляет собой анализируемый сигнал. Более высокое значение общей энергии указывает на более высокую общую электрохимическую активность исследуемых сплавов. И наоборот, более низкое значение общей энергии указывает на более низкую электрохимическую активность.

Математически общую энергию можно выразить следующим образом:

$$\|x\|^2 = \sum \{ |x_{j,i}|^2 \}. \quad (11)$$

где $x_{j,i}$ – вейвлет-коэффициент на масштабе j и во временной позиции i , а суммирование ведется по всем коэффициентам вейвлет-разложения.

Согласно зависимости общей энергии от плотности тока (рис. 6) интенсивность, энергетических всплесков возрастает с увеличением плотности тока в линейной зависимости, максимальные значения общей энергии наблюдается на образце Gd Tb Dy Ho Y в сравнении с общей энергией на образце Gd Tb Dy Ho Sc и возрастает с увеличением j . Рассчитанное значение общей энергии для сплава Gd Tb Dy Ho Y при увеличении плотно-

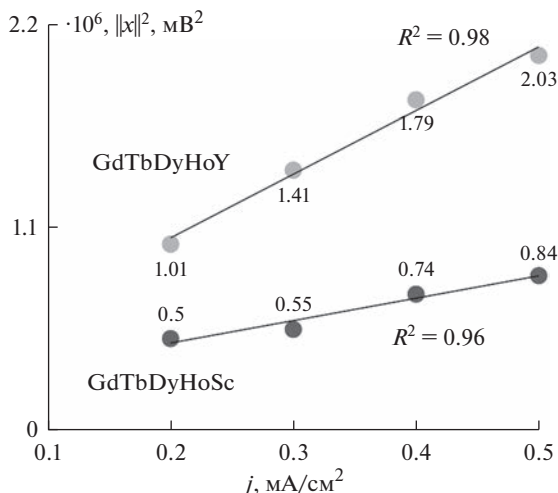


Рис. 6. Зависимость суммарного значения общей энергии $\|x\|^2$ (мВ²) по всем частотным диапазонам от плотности тока j (мА/см²) для образцов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY после 12-часовой выдержки в 0.01 М NaCl.

сти тока с 0.2 до 0.5 мА/см² увеличивается от 0.97 до 2.03 кВ², соответственно. Для сплава GdTbDyHoSc значение общей энергии увеличивается с 0.50 до 0.84 кВ².

Если принять во внимание тот факт, что плотность тока, проходящего через электрохимическую систему прямо пропорциональна скорости электрохимического растворения образцов без образования стабильной защитной пленки, результаты нашего исследования доказывают применимость общей энергии в качестве параметра для оценки интенсивности протекания электрохимических процессов на поверхности исследуемых сплавов GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY в среде 0.01 М NaCl.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы ВР колебания величин E для образцов ВЭС GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc при плотности тока от 0.2 до 0.5 мА/см² в среде 0.01 М NaCl. Для анализа полученных ВР использовали метод БПФ. Установлено, что коэффициент угла наклона логарифма СПМ к логарифму частоты увеличивается с ростом плотности тока. В частности, для образца GdTbDyHoY коэффициент β изменяется от -1.93 до -1.77 . Для образца GdTbDyHoSc β находится в диапазоне от -1.46 до -1.35 . С помощью вейвлет-анализа для образцов ВЭС GdTbDyHoY и GdTbDyHoSc были построены скалограммы колебания величин E в среде 0.01 М NaCl. На основании данных полученных скалограмм, были рассчитаны глобальные спектры энергии и значения общей энергии исследуемых систем. Результаты показывают, что общая энергия системы увеличивается с увеличением плотности тока. Максимальное значение общей энергии наблюдается на образце GdTbDyHoY по сравнению с образцом GdTbDyHoSc. Рассчитанное значение общей энергии для сплава GdTbDyHoY при увеличении плотности тока с 0.2 до 0.5 мА/см² увеличивается от 0.97 до 2.03 кВ² соответственно. Для сплава GdTbDyHoSc значение общей энергии увеличивается с 0.50 до 0.84 кВ². На основании полученных результатов, можно сказать, что методы БПФ и ВА являются эффективными инструментами для понимания электрохимического поведения локально неупорядоченных

химических систем, таких как ВЭС состава GdTbDyHoSc и GdTbDyHoY, в дополнение к классическим электрохимическим методам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, в рамках проекта № 21-43-00015.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang S.Y. // *Adv. Eng. Mater.* 2004. **6**. P. 299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2004. **375–377**. P. 213–218.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T., Tsau C.H., Chou S.Y. // *Metall. Mater. Trans. A*. 2004. **35**. P. 2533–2536.
<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. // *Prog. Mater. Sci.* 2014. **61**. P. 1–93.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>
5. Gao M.C. // *Cham: Springer*. 2016. P. 369–398.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_11
6. Chen Y.Y., Duval T., Hung U.D., Yeh J.W., Shih H.C. // *Corros. Sci.* 2005. **47**. P. 2257–2279.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
7. Shi Y., Yang B., Liaw P.K. // *Metals*. 2017. **7**. № 2. P. 43.
<https://doi.org/10.3390/met7020043>
8. Qiu Y., Thomas S., Gibson M.A., Fraser H.L., Birbilis N. // *npj Materials Degradation*. 2017. **1**. P. 15.
<https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>
9. Упоров С.А., Эстемирова С.Х., Стерхов Е.В., Зайцева П.В., Скрыльник М.Ю., Шуняев К.Ю., Ремпель А.А. // *Расплавы*. 2022. № 5. С. 443–453.
<https://doi.org/10.31857/S0235010622050097>
10. Ефремов А.П. Химическое сопротивление материалов: учеб. пособие. М.: Изд-во РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2004.
11. Экилик В.В. Теория коррозии и защиты металлов. Методическое пособие по спецкурсу. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2004.
12. Fukuda T., Mizuno T. // *Corros. Sci.* 1996. **38**. № 7. P. 1085–1091.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00003-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00003-0)
13. He L., Jiang Y., Guo Y., Wu X., Li J. // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2016. **51**. P. 187–194.
<https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000048>
14. Ярушкина Н.Г., Афанасьева Т.В., Перфильева И.Г. Интеллектуальный анализ временных рядов: учебное пособие. Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2010.
15. Дженкинс Д., Ваттс Д. Спектральный анализ и его приложение. М.: Мир, 1978.
16. Дьяконов В., Абраменкова И. MATLAB. Обработка сигналов и изображений. Специальный справочник. СПб.: Питер, 2002.
17. Mansfeld F., Xiao H. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. **140**. № 8. P. 2205.
<https://doi.org/10.1149/1.2220796>
18. Legat A., Zevnik C. // *Corros. Sci.* 1993. **35**. P. 1661–1666.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90396-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90396-X)
19. Ташлинский А.Г., Минкина Г.Л. Спектральный анализ сигналов и исследование свойств преобразования Фурье: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу Введение в теорию сигналов. Ульяновск: Изд-во УлГТУ, 2007.
20. Zhang T., Shao Y., Meng G., Wang F. // *Electrochim. Acta*. 2007. **53**. P. 561–568.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.014>
21. Cheng Y.F., Luo J.L., Wilmott M. // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 1763–1771.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00406-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00406-5)
22. Kovac J., Alaux C., Marrow T.J., Govekar E., Legat A. // *Corros. Sci.* 2010. **52**. P. 2015–2025.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.035>
23. Воробьев В.И., Грибунин В.Г. Теория и практика вейвлет-преобразования. СПб.: ВУС, 1999.
24. Planinšič P., Petek A. *Wavelets in Electrochemical Noise Analysis*, 2007.
25. Астафьева Н.М. // *Успехи физических наук*. 1996. **166**. № 11. С. 1145–1170.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199611a.1145>

26. Витязев В.В. Вейвлет анализ временных рядов: Учеб. пособие. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2001.
27. Wang C., Wu L., Xue F., Ma R., Etim I.N., Hao X., Dong J., Ke W. // Journal of Materials Science & Technology. 2018. **34**. № 10. P. 1876–1884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.01.015>

SPECTRAL ANALYSIS IN THE EVALUATION OF THE ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF HIGH-ENTROPY GdTbDyHoSc AND GdTbDyHoY ALLOYS

M. Yu. Skrylnik¹, P. V. Zaitceva¹, K. Yu. Shunyaev¹, A. A. Rempel¹

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

The corrosion behavior of disordered systems, such as high-entropy alloys, exhibit a stochastic random process. To accurately predict and analyze the behavior of these systems in service environments, it is necessary to employ new computational and experimental methods alongside classical electrochemical methods. In this study, we highlighted the effectiveness of using fast Fourier transform and wavelet analysis to assess the corrosion behavior of stochastic systems, using the example of equimolar rare-earth alloys GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY. To evaluate the corrosion behavior, we measured the time series of potential fluctuations for the studied samples in a 0.01 M NaCl solution over a 12-hour period, at current densities ranging from 0.2 to 0.5 mA/cm². Applying the fast Fourier transform method to analyze the obtained time series, we observed that the angular coefficient of the slope of the logarithm of the power spectral density logarithm to the logarithm of frequency increased with higher current density. Specifically, for the GdTbDyHoSc alloy, the coefficient increased from –1.46 to –1.35, indicating the prevalence of general corrosion dissolution. In contrast, for the GdTbDyHoY alloy, the coefficient increased from –1.93 to –1.77, suggesting the dominance of localized dissolution. Furthermore, we utilized wavelet analysis to process the time series data for both alloys at current densities ranging from 0.2 to 0.5 mA/cm². This analysis allowed us to plot time series scalograms, which visually illustrated the intensity of the corrosion process on the surface of the investigated alloys. From the scalograms, we calculated the values of the global energy spectra distributed over frequency ranges, as well as the values of the total energy of the investigated systems. Interestingly, the GdTbDyHoY alloy exhibited higher total energy values compared to the GdTbDyHoSc alloy. Specifically, the total energy for the GdTbDyHoY alloy increased from 0.97 to 2.03 kV² as the current density increased from 0.2 to 0.5 mA/cm², respectively. For the GdTbDyHoSc alloy, the total energy increased from 0.50 to 0.84 kV². In conclusion, the application of fast Fourier transform and wavelet analysis methods proved to be effective tools for gaining a deep understanding of the corrosion behavior of locally disordered chemical systems, such as the high-entropy alloys of GdTbDyHoSc and GdTbDyHoY composition.

Keywords: corrosion, electrochemistry, high-entropy alloys, time series, electrochemical noise, spectral methods, fast Fourier transform, wavelet analysis, corrosive dissolution, electrochemical corrosion

REFERENCES

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Tsau C.H., Chang, S.Y. // Adv. Eng. Mater. 2004. **6**. P. 299–303.
<https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
2. Cantor B., Chang I.T.H., Knight P., Vincent A.J.B. // Mater. Sci. Eng. A. 2004. **375–377**. P. 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
3. Yeh J.W., Lin S.J., Chin T.S., Gan J.Y., Chen S.K., Shun T.T., Tsau C.H., Chou S.Y. // Metall. Mater. Trans. A. 2004. **35**. P. 2533–2536.
<https://doi.org/10.1007/s11661-006-0234-4>
4. Zhang Y., Zuo T.T., Tang Z., Gao M.C., Dahmen K.A., Liaw P.K., Lu Z.P. // Prog. Mater. Sci. 2014. **61**. P. 1–93.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>

5. Gao M.C. // *Cham: Springer*. 2016. P. 369–398.
https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5_11
6. Chen Y.Y., Duval T., Hung U.D., Yeh J.W., Shih H.C. // *Corros. Sci.* 2005. **47**. P. 2257–2279.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.11.008>
7. Shi Y., Yang B., Liaw P.K. // *Metals*. 2017. **7**. № 2. P. 43.
<https://doi.org/10.3390/met7020043>
8. Qiu Y., Thomas S., Gibson M.A., Fraser H.L., Birbilis N. // *npj Materials Degradation*. 2017. **1**. P. 15.
<https://doi.org/10.1038/s41529-017-0009-y>
9. Uporov S.A., Estemirova S.Kh., Sterkhov E.V., Zaitceva P.V., Skrylnik M.Yu., Shunyaev K.Yu., Rempel A.A. // *Rasplavy*. 2022. № 5. P. 443–453. [In Russian].
<https://doi.org/10.31857/S0235010622050097>
10. Efremov A.P. *Himicheskoe soprotivlenie materialov: ucheb. Posobie* [Chemical resistance of materials: study guide]. M.: Publishing House of the Russian State University of Oil and Gas named I.M. Gubkin, 2004. [In Russian].
11. Jekilik V.V. *Teorija korrozii i zashchity metallov. Metodicheskoe posobie po speckursu* [Theory of corrosion and protection of metals. Methodological guide for a special course]. Rastov-na-Donu: Izd-vo RGU, 2004. [In Russian].
12. Fukuda T., Mizuno T. // *Corros. Sci.* 1996. **38**. № 7. P. 1085–1091.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00003-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00003-0)
13. He L., Jiang Y., Guo Y., Wu X., Li J. // *Corrosion Engineering, Science and Technology*. 2016. **51**. P. 187–194.
<https://doi.org/10.1179/1743278215Y.0000000048>
14. Jarushkina N.G., Afanas'eva T.V., Perfil'eva I.G. *Intellektual'nyj analiz vre-mennyh rjadov: uchebnoe posobie* [Time Series Mining: A Tutorial]. Ul'janovsk: Izd-vo UIGTU, 2010. [In Russian].
15. Dzenkins D., Vatts D. *Spektral'nyj analiz i ego prilozhenie* [Spectral analysis and its application]. M.: Mir, 1978. [In Russian].
16. D'jakonov V., Abramenkova I. *MATLAB. Obrabotka signalov i izobrazhenij. Special'nyj spravoch-nik* [MATLAB. Processing of signals and images. Special guide.]. SPb.: Piter, 2002. [In Russian].
17. Mansfeld F., Xiao H. // *J. Electrochem. Soc.* 1993. **140**. № 8. P. 2205.
<https://doi.org/10.1149/1.2220796>
18. Legat A., Zevnik C. // *Corros. Sci.* 1993. **35**. P. 1661–1666.
[https://doi.org/10.1016/0010-938X\(93\)90396-X](https://doi.org/10.1016/0010-938X(93)90396-X)
19. Tashlinskij A.G., Minkina G.L. *Spektral'nyj analiz signalov i issledovanie svojstv preobrazovaniya Fur'e: metodicheskie ukazaniya k vypolneniju laborator-nyh rabot po kursu Vvedenie v teoriju signalov* [Spectral analysis of signals and the study of the properties of the Fourier transform: guidelines for performing laboratory work on the course Introduction to the theory of signals]. Ul'janovsk: Izd-vo UIGTU, 2007. [In Russian].
20. Zhang T., Shao Y., Meng G., Wang F. // *Electrochim. Acta*. 2007. **53**. P. 561–568.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.07.014>
21. Cheng Y.F., Luo J.L., Wilmott M. // *Electrochim. Acta*. 2000. **45**. P. 1763–1771.
[https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00406-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00406-5)
22. Kovac J., Alaux C., Marrow T.J., Govekar E., Legat A. // *Corros. Sci.* 2010. **52**. P. 2015–2025.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.035>
23. Vorob'ev V.I., Gribunin V.G. *Teorija i praktika vejvlet-preobrazovaniya* [Theory and practice of wavelet transform]. SPb.: VUS, 1999. [In Russian].
24. Planinšič P., Petek A. *Wavelets in electrochemical noise analysis*, 2007.
25. Astaf'eva N.M. // *Uspehi fizicheskikh nauk*. 1996. **166**. № 11. P. 1145–1170. [In Russian].
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0166.199611a.1145>
26. Vityazev V.V. *Veyvlet-analiz vremennykh ryadov: Ucheb. Posobiye* [Wavelet time series analysis: Tutorial]. SPb.: Izd-vo SPb. universitet 2001. [In Russian].
27. Wang C., Wu L., Xue F., Ma R., Etim I.N., Hao X., Dong J., Ke W. // *Journal of Materials Science & Technology*. 2018. **34**. № 10. P. 1876–1884.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.01.015>

УДК 544.183.2

***Ab initio* ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СИСТЕМ
MX–NdX₃ (M – Na, K, Rb, Cs; X – F, Cl)**© 2023 г. Ю. В. Стулов^{a, *}, С. В. Антипов^a, С. А. Кузнецов^a^aИнститут химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр РАН”, Апатиты, Россия

*e-mail: iu.stulov@ksc.ru

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.

После доработки 14.06.2023 г.

Принята к публикации 02.07.2023 г.

В работе представлены результаты *ab initio* исследований структуры модельных аналогов солевых расплавов, содержащих комплексы неодима. Актуальность этой работы определяется в основном необходимостью развития методов и технологий рециклинга электронных и магнитных материалов, которые являются вторичным источником редкоземельных металлов. Квантовохимические расчеты, в свою очередь, являются мощным инструментом для исследования структурных особенностей модельных аналогов реальных высокотемпературных солевых расплавов. Расчеты выполнены методами Хартри–Фока и теории функционала плотности при помощи квантовохимического пакета программ Firefly 8.20. Предложен подход, позволяющий рассчитывать энергии взаимодействия в трехкомпонентной модельной системе, состоящей из комплекса неодима, внешнесферной катионной оболочки и оставшейся части кластера. Определены энергии взаимодействия комплекса неодима с остальными фрагментами системы. Исследовано влияние количества внешнесферных катионов на рассчитанные энергии взаимодействия и установлены составы наиболее устойчивых частиц вида “комплекс неодима + внешнесферная оболочка”. Проведен сравнительный анализ данных, полученных с помощью квантовохимических расчетов, с результатами, имеющимися в мировой научной литературе. В том числе, включая прямые спектроскопические исследования расплавленных солей, содержащих комплексы неодима. Показано, что расчетные межатомные расстояния Nd–X (где X – F, Cl) хорошо согласуются с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Для модельных систем $18MCl + M_3NdCl_6$ (где M – Na, K, Rb, Cs) рассчитаны теоретические спектры комбинационного рассеивания и установлено хорошее согласие расчетного и экспериментального значения частоты самой интенсивной линии спектра. Полученные результаты позволяют утверждать, что выбранные нами модельные системы можно использовать в качестве минимально возможных для исследования структуры расплавленных солей с помощью квантовохимических методов.

Ключевые слова: квантовохимические расчеты, метод Хартри–Фока, теория функционала плотности, стабильность комплексов неодима

DOI: 10.31857/S00235010623060099, **EDN:** YZPSXF

ВВЕДЕНИЕ

Стратегические металлы, такие как кобальт, литий, металлы платиновой группы, гафний, тантал, галлий и особенно редкоземельные металлы (РЗМ), на сегодняшний день являются основополагающими для разработки эффективных, высокотехноло-

гичных устройств и продуктов [1, 2]. В общем случае для получения редкоземельных металлов могут быть использованы два подхода. Первый — это разработка старых и новых месторождений РЗМ, их извлечение из донных океанских отложений или выделение из угольной золы. Второй подход — использование в качестве сырья электронных отходов, что может покрывать значительную часть спроса на РЗМ. По оценкам [1], ежегодно на свалках по всему миру размещается около 50 миллионов тонн электронных отходов.

Ценными редкоземельными элементами являются неодим и диспрозий, поскольку они необходимы для производства сильных постоянных магнитов, используемых во многих отраслях промышленности (например, жесткие диски, ветрогенераторы, электромобили, магнитные сепараторы и т.д.) [3]. Все это делает неодимовые магниты, перспективным вторичным сырьем для переработки и извлечения РЗМ [4].

Расплавленные соли являются перспективной средой для извлечения различных РЗМ, но для создания масштабируемой технологии переработки электронных и магнитных отходов в среде расплавленных солей электрохимическими методами необходимы систематические исследования как электрохимических свойств РЗМ, так и изучение структуры и физико-химических свойств расплавленных солей, содержащих комплексные ионы редкоземельных металлов [5]. Исследование структуры солевых расплавов, особенно содержащих анионы фтора, представляет собой непростую задачу, в частности для прямых спектроскопических исследований требуется сложное и дорогое оборудование. Наличие в составе расплава анионов F^- сильно ограничивает выбор материалов для изготовления экспериментальной ячейки, вследствие высокой химической активности фтора в расплавленных солях. В связи с этим квантовохимическое моделирование является эффективным методом для исследования структуры расплавленных солей.

В работе [6] были рассмотрены нециклические трехкомпонентные системы ABC, которые получаются за счет взаимодействия между фрагментами (молекулами, ионами и другими частицами) A, B и C. Авторами [6] было введено понятие “энергия стабилизации”, как разность энергий системы ABC или фрагментов AB, BC и AC и суммы энергий компонентов, взятых в геометрии ABC или AB, BC и AC, соответственно. Энергия стабилизации показывает, насколько стабилизируется система, состоящая из двух или трех отдельных компонентов, в случае если эти компоненты образуют фрагменты AB, BC или AC или систему ABC, соответственно.

Подобный подход может быть использован как для сложных систем, включающих достаточно большие органические молекулы [7], так и для исследования процессов переноса протона [8] и изучения стабильности различных неорганических молекул [9]. В целом можно отметить, что подобный анализ является универсальным и не зависит от природы взаимодействующих частиц и числа фрагментов, на которые разбивается исходная система [10].

Ранее данный подход был использован для квантовохимического обоснования стабильности частиц вида “комплекс + внешнесферная оболочка” на примере систем, содержащих комплексы хрома [11], ниобия [12] и титана [13]. Кроме этого исследования модельных систем вида $18MX + M_3NdX_6$ является необходимым шагом для квантовохимического анализа процессов переноса электрона. Выбор модельных систем $18MX + M_3NdX$ в основном обусловлен требованием сферичной симметрии 3-ей координационной сферы (т.е. окружающих ионов электролита) комплексного иона. Меньшие по размеру модельные системы не могут удовлетворить требованиям симметрии, что может внести ошибку в определяемую величину энергии взаимодействия. Определение состава второй координационной сферы комплексов необходимо для корректного построения модели в соответствии с теорией Маркуса как было показано в предыдущих наших работах [14, 15], посвященных квантовохимическим оценкам энергии активации при электрохимическом переносе электрона. Структурные пара-

метры, такие, как расстояния неодим—лиганд и неодим—внешнесферный катион, являются необходимыми для построения модели комплекса рядом с двойным электрическим слоем у поверхности электрода для последующего исследования переноса электрона методом анализа граничных орбиталей, как это было продемонстрировано в работах [16–18].

Проведенный анализ показывает, что разработка подходов и методов компьютерной химии позволяет существенно снизить затраты на проведение исследований, а также расширить набор расплавленных систем доступных для изучения. Целью данной работы являлось квантовохимическое исследование систем $\text{MX}-\text{NdX}_3$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) для нахождения состава наиболее стабильных частиц вида “комплекс неодима + внешнесферная оболочка” и определения структурных параметров таких частиц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Расчеты проведены с помощью пакета квантовохимических программ Firefly [19], частично основанного на исходных кодах программы GAMESS(US) [20], методами Хартри—Фока и теории функционала плотности DFT/B3LYP. Для неодима использовался базис ECP49MWB научной группы Stuttgart/Cologne [21, 22]. Базисные наборы для остальных элементов были получены с использованием базы данных “Basis Set Exchange” [23–25]. Для катиона Na^+ использовался базис Crenbl ECP [26], а для катионов K^+ , Rb^+ и Cs^+ — базисы Stuttgart RCS 1997 ECP [27]. Анионы фтора и хлора описывались семейством базисов Stuttgart RLC ECP [28].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимизированные структуры (оптимизация выполняется путем минимизации полной энергии системы) модельных систем $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$ представлены на рис. 1. Общий вид и структура модельных систем не претерпевает значительных изменений при переходе к модельным системам $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdF}_6$ и к $18\text{MF} + \text{M}_3\text{NdF}_6$ вследствие близости свойств ионов Cl^- и F^- . Комплекс неодима имеет 6-координированную октаэдрическую структуру с неравными длинами связей $\text{Nd}-\text{X}$. Минимальные ($r_{\min}(\text{Nd}-\text{X})$) и максимальные ($r_{\max}(\text{Nd}-\text{X})$) длины связей представлены в табл. 1. Из этих данных видно, что межионное расстояние “неодим—лиганд” увеличивается в ряду $\text{Na}-\text{K}-\text{Rb}-\text{Cs}$ по мере увеличения ионного радиуса щелочного металла.

Энергия образования внешней катионной оболочки E_{os} в наших системах, рассчитанная по уравнению:

$$E_{\text{os}} = E(\text{Sys}) - E(\text{com}) - n \cdot E(\text{M}^+), \quad (1)$$

где $E(\text{Sys})$, $E(\text{com})$ и $E(\text{M}^+)$ — энергии фрагментов $n\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ модельной системы $18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$, свободного комплекса NdX_6^{3-} , и свободного катиона M^+ соответственно представлена на рис. 2. Величина энергии E_{os} характеризует энергию взаимодействия свободного комплекса NdX_6^{3-} с внешнесферной оболочкой. Эта зависимость всегда имеет минимум при некотором значении n [29–31]. Этот минимум обусловлен возрастающим отталкиванием внешнесферных катионов при увеличении их числа. Исходя из рис. 2 минимум энергии E_{os} наблюдается при $n = 4, 5$. Тем не менее, расчет энергии E_{os} сам по себе не доказывает стабильность таких частиц, поскольку не учитывается взаимодействие комплексных частиц с окружающими ионами электролита.

В предыдущих работах рассмотрена методика учета взаимодействия частицы “комплекс + внешнесферная оболочка” с окружающим электролитом [29–31], которая ос-

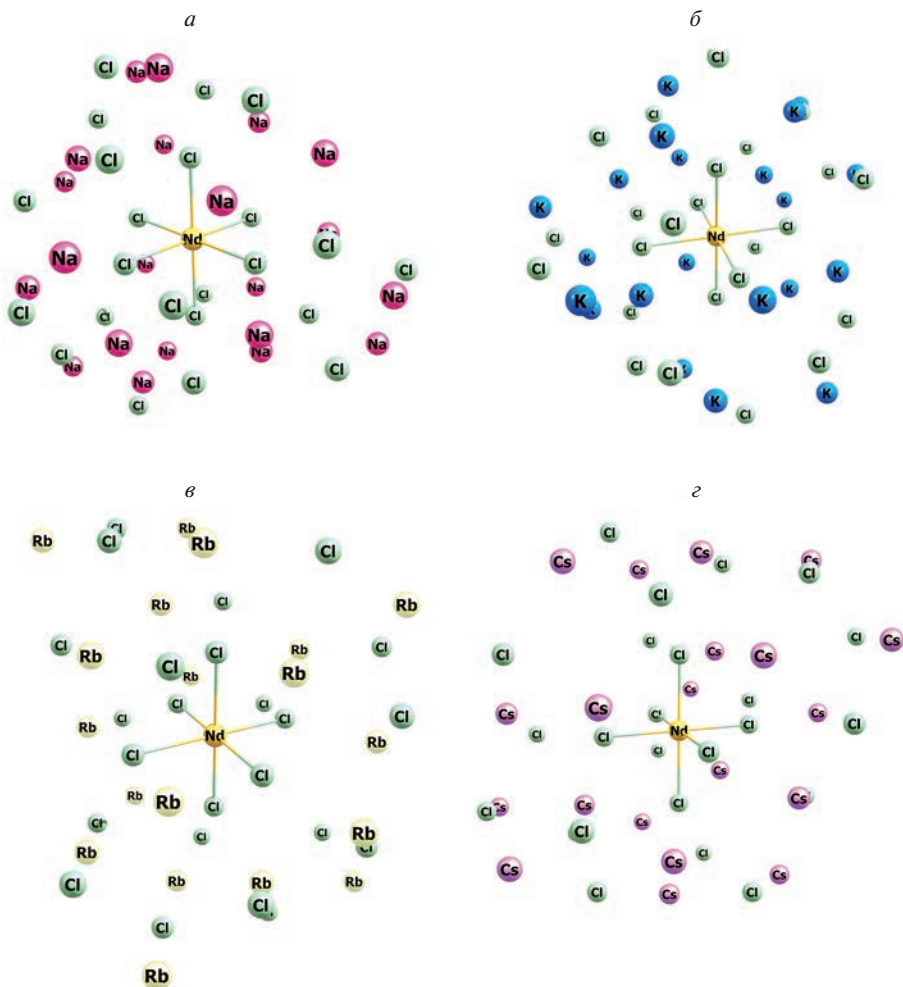


Рис. 1. Оптимизированные структуры модельных систем $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$: а – $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{NdCl}_6$; б – $18\text{KCl} + \text{K}_3\text{NdCl}_6$; в – $18\text{RbCl} + \text{Rb}_3\text{NdCl}_6$; г – $18\text{CsCl} + \text{Cs}_3\text{NdCl}_6$.

нована на исследованиях взаимодействий в трехкомпонентных системах [6]. Если энергия взаимодействия внешнесферной оболочки с комплексом превышает энергию ее взаимодействия с окружающими ионами, то можно утверждать, что в системе существует достаточно устойчивые частицы вида “комплекс + внешнесферная оболочка” [6].

Рассмотрим равновесие:



где **A** – комплексная частица (NdX_6^{3-}), **B** – внешнесферная оболочка ($n\text{M}^+$), **C** – остальная часть системы, индекс ABC означает, что рассматривается соответствующий фрагмент полной системы ABC ($18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$) в соответствующих геометриях. Если энергия, характеризующая равновесие (2) (ΔE), меньше нуля, то равновесие смещено вправо и образование частицы “комплекс + внешнесферная оболочка” ма-

Таблица 1. Межионные расстояния “неодим–лиганд” и “неодим–внешнесферный катион” рассчитанные по оптимизированным модельным системам

Модельная система	$r_{\min}(\text{Nd}-\text{X}); r_{\max}(\text{Nd}-\text{X}), \text{\AA}$	$r_{\min}(\text{Nd}-\text{M}); r_{\max}(\text{Nd}-\text{M}), \text{\AA}$
18NaF–Na ₃ NdF ₆	2.2584; 2.4003	3.3918; 3.6381
18KF–K ₃ NdF ₆	2.2714; 2.3539	3.7238; 3.9696
18RbF–Rb ₃ NdF ₆	2.2857; 2.3671	3.9322; 4.1385
18CsF–Cs ₃ NdF ₆	2.2876; 2.3522	4.1851; 4.492
18NaCl–Na ₃ NdF ₆	2.2897; 2.3270	3.2803; 3.7227
18KCl–K ₃ NdF ₆	2.3094; 2.3455	3.7617; 3.9238
18RbCl–Rb ₃ NdF ₆	2.2975; 2.3402	3.8668; 4.0388
18CsCl–Cs ₃ NdF ₆	2.3091; 2.3438	4.0586; 4.2547
18NaCl–Na ₃ NdCl ₆	2.7423; 2.9329	4.1699; 4.4307
18KCl–K ₃ NdCl ₆	2.7485; 2.8402	4.2581; 4.543
18RbCl–Rb ₃ NdCl ₆	2.7631; 2.8481	4.7884; 4.9222
18CsCl–Cs ₃ NdCl ₆	2.7750; 2.8252	4.5459; 4.8601

ловоятно. В противном случае ($\Delta E > 0$) частица “комплекс + внешнесферная оболочка” стабильна. Величина ΔE определяется уравнением [6, 29–31]:

$$\Delta E_{\text{equilib}} = \Delta E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}} - \Delta E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}}, \quad (3)$$

где $\Delta E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}}$ и $\Delta E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}}$ – энергии взаимодействия соответствующих фрагментов:



Уравнения (4) и (5) характеризуются соответствующими энергиями:

$$\Delta E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}} = E(\text{B}-\text{C})^{\text{ABC}} - E(\text{B})^{\text{ABC}} - E(\text{C})^{\text{ABC}}, \quad (6)$$

$$\Delta E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}} = E(\text{A}-\text{B})^{\text{ABC}} - E(\text{A})^{\text{ABC}} - E(\text{B})^{\text{ABC}}, \quad (7)$$

где $E(\text{A})$, $E(\text{B})$, $E(\text{C})$, $E(\text{A}-\text{B})$, $E(\text{B}-\text{C})$ – полные энергии указанных фрагментов системы **ABC**, полученные с помощью прямого квантовохимического расчета фрагментов в оптимизированной геометрии исходной системы **ABC**.

Результаты расчетов по уравнению (3) представлены на рис. 3. Как видно из рис. 3, комплексные частицы с тремя катионами внешней сферы оказались наиболее устойчивыми и, следовательно, доминирующими во всех исследованных модельных системах. Следует также отметить, что энергии частиц с $n = 2$ и 4 отличаются от энергий наиболее стабильных фрагментов лишь на 10–12%, поэтому такие частицы также могут существовать в рассматриваемых системах. Такие фрагменты следует рассматривать как единую частицу, относительно слабо связанную с внешней средой. Как показано на рис. 2 и 3, экстремум смещается от составов с 4 или 5 внешнесферными катионами к составам с $n = 2$, 3 или 4. Таким образом, при учете взаимодействия комплекса неодима с окружающими ионами электролита состав наиболее устойчивых частиц определяется более точно. В табл. 1 приведены минимальные и максимальные (это расстояние до внешнесферного катиона $n = 4$) межионные расстояния “неодим–внешнесферный катион”.

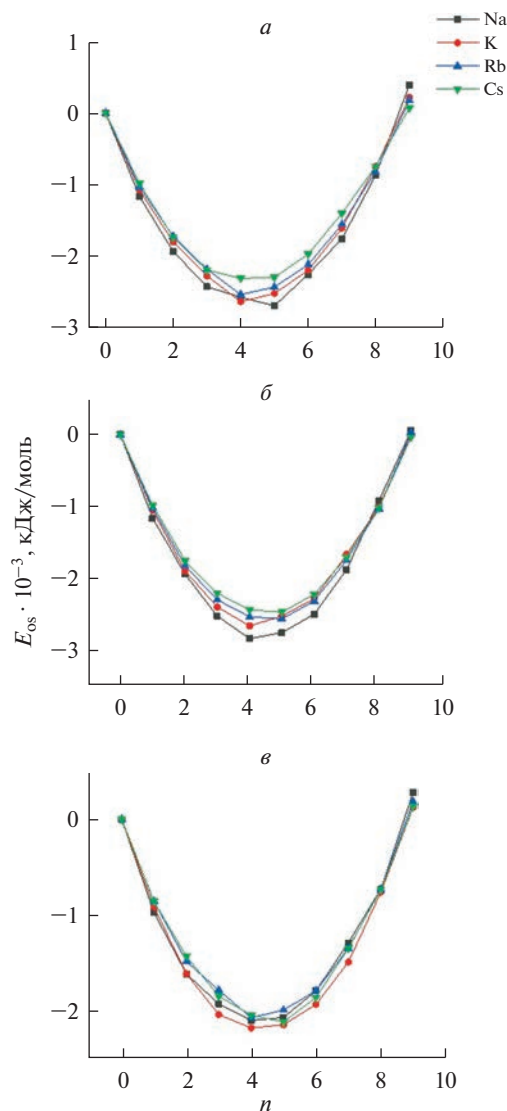


Рис. 2. Энергия E_{0S} частицы “комплекс + внешнесферная оболочка” в зависимости от числа внешнесферных катионов n в модельных системах: *a* – $18\text{NaF} + \text{Na}_3\text{NdF}_6$, *б* – $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{NdF}_6$, и *в* – $18\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{NdCl}_6$.

Все зависимости, представленные на рис. 3, имеют одинаковый качественный характер. Это объясняется близостью химических свойств щелочных металлов, входящих во вторую координационную сферу комплексов неодима. Переход от анионов F к анионам Cl в первой координационной сфере комплексов неодима также не приводит к существенному изменению состава электроактивных частиц. Частицы $2\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$, $3\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ и $4\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ являются наиболее стабильными в рассматриваемых модельных системах, поэтому можно предположить, что они будут участвовать в элек-

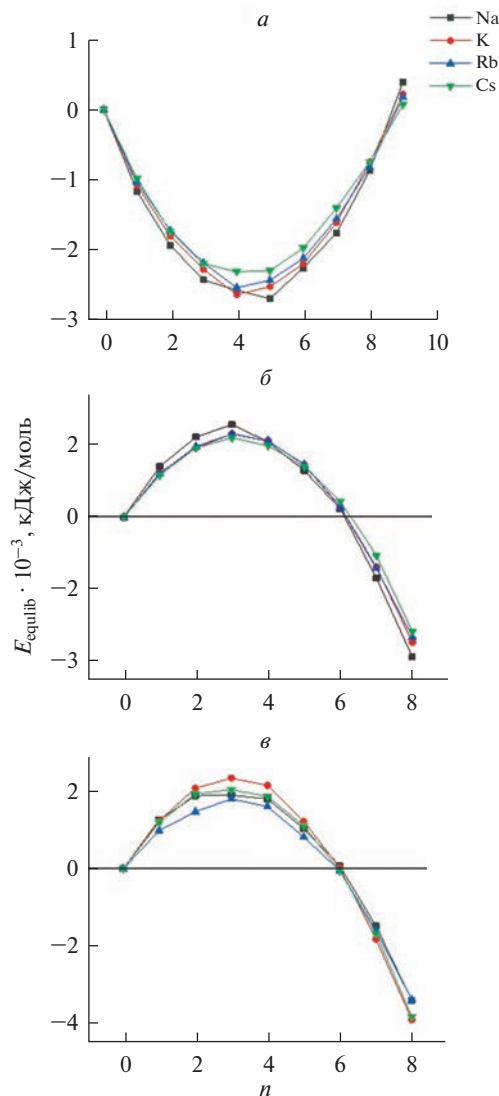


Рис. 3. Зависимости энергии ΔE_{equlib} от числа внешнесферных катионов n в модельных системах: *a* – $18\text{MF} + \text{M}_3\text{NdF}_6$, *б* – $18\text{MCl} + 18\text{M}_3\text{NdF}_6$, *в* – $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$.

трохимических процессах переноса электронов, т.е. будут являться электроактивными частицами в исследуемых системах.

Альтернативным методом определения состава вышеуказанных частиц, является анализ радиальных функций распределения пар “неодим–катион щелочного металла” полученных с помощью молекулярно-динамических симуляций. К сожалению, в литературе не встречаются данные молекулярно-динамического моделирования систем $\text{NdX}_3\text{—MX}$. Тем не менее косвенным подтверждением наших выводов могут служить данные, представленные в работе [32]. Анализ радиальных функций распределе-

Таблица 2. Сравнение рамановских частот наиболее интенсивной линий, по данным квантово-химического расчета ($\nu_{\text{расч}}$) для модельных систем $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$) и экспериментально определенных ($\nu_{\text{эксп}}$) для расплавов $\text{MCl}-\text{NdCl}_3$, представленных в работах [32, 34–36]

Рамановская частота ν , см^{-1}	Внешнесферный катион (M)		
	Na^+	K^+	Cs^+
$\nu_{\text{расч}}$	271	264	256
$\nu_{\text{эксп}}$	258 ± 10	256 ± 10	254 ± 10

ния для пары $\text{Sm}-\text{Na}$ указывает на то, что 2–4 катиона натрия входит в состав второй координационной сферы, а учитывая, что ионный радиус неодима и его комплексообразующие свойства мало отличаются от таковых для самария [33], данные результаты могут служить косвенным подтверждением наших выводов.

Следует также отметить, что во всех случаях значения $\Delta E_{\text{equilib}}$ на два порядка выше значения RT при $T \sim 1000 \text{ K}$, т.е. при таких температурах расплава состав указанной частицы остается неизменным. Отметим, что речь не идет о существовании в расплаве частиц с жесткой геометрической структурой. Динамический процесс межионного энергообмена вызывает постоянные деформации, разрушение одних структурных связей и образование других. Тем не менее, средние составы частиц “комплекс + + внешнесферная оболочка” должны быть близки к приведенным выше.

Наши данные, полученные методами квантовой химии, хорошо согласуются с результатами изучения структуры неодимсодержащих расплавов спектроскопическими методами. Так в [32, 33] с помощью рентгенодифракционных исследований расплавленного NdCl_3 определены межатомные расстояния $\text{Nd}-\text{Cl}$, $\text{Cl}-\text{Cl}$ и $\text{Nd}-\text{Nd}$ которые равны 2.77, 4.04 и 5.08 Å, соответственно. В результате квантовохимических расчетов в наших модельных системах межатомные расстояния $\text{Nd}-\text{Cl}$ составляли 2.74–2.81 Å (для модельных систем с различными внешнесферными катионами) и $\text{Cl}-\text{Cl}$ – 3.65–4.10 Å.

Для модельных систем $18\text{MCl}-\text{M}_3\text{NdCl}_6$ при помощи квантовохимического пакета Firefly 8.20 были рассчитаны теоретические рамановские спектры, которые хорошо согласуются с данными, приведенными в работах [32, 34–36]. Как в расчетных, так и в экспериментальных спектрах значения частоты (см^{-1}) наиболее интенсивной линии, смещается в сторону более низких значений при переходе от расплава $\text{NaCl}-\text{NdCl}_3$ к расплаву $\text{KCl}-\text{NdCl}_3$ и к $\text{CsCl}-\text{NdCl}_3$, а расчетные значения частот отличаются от экспериментальных на величину, не превышающую 5% (табл. 2).

Рассмотренные нами модельные системы вида $18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$ обеспечивают воспроизводимость как межионных расстояний “центральный атом–лиганд” и “центральный атом–внешнесферный катион”, так и самых интенсивных рамановских частот не только на качественном, но и на количественном уровне и, следовательно, могут использоваться в качестве минимально возможных систем для *ab initio* исследований структуры расплавленных солевых систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Квантовохимическими методами определены составы наиболее устойчивые частиц вида “комплекс неодима + внешнесферная оболочка” в модельных системах $18\text{MX} + \text{M}_3\text{NdX}_6$, где $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$. Частицы $2\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$, $3\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ и $4\text{M}^+ \cdot \text{NdX}_6^{3-}$ являются наиболее стабильными в рассматриваемых модельных системах. Вероятно, эти частицы будут участвовать в процессе переноса электронов, т.е.

являются электроактивными частицами в расплавленных солях, содержащих неодим. Характеристики расчетных структур хорошо согласуются с данными, полученными с помощью прямых рентгеновских и спектроскопических исследований расплавленных солей. Установлено, что модельные системы вида $18MX + M_3NdF_6$ могут использоваться в качестве минимально возможных для квантовохимических исследований структуры расплавленных солей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front. Elsevier*. 2019. **10**. № 4. P. 1285–1303.
2. Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations // *Nat. Resour. Res.* 2018. **27**. № 2. P. 201–216.
3. Sprecher B., Xiao Y., Walton A., Speight J., Harris R., Kleijn R., Visser G., Kramer G.J. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets // *Environ. Sci. Technol.* 2014. **48**. № 7. P. 3951–3958.
4. Wübbike J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // *Resour. Policy*. 2013. **38**. № 3. P. 384–394.
5. Vander Hoogerstraete T., Blanpain B., Van Gerven T., Binnemans K. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid // *RSC Adv.* 2014. **4**. № 109. P. 64099–64111.
6. Salehzadeh S., Maleki F. New equation for calculating total interaction energy in one noncyclic ABC triad and new insights into cooperativity of noncovalent bonds // *J. Comput. Chem.* 2016. **37**. P. 2799–2807.
7. Alkorta I., Blanco F., Deyà P.M., Elguero J., Estarellas C., Frontera A., Quiñonero D. Cooperativity in multiple unusual weak bonds // *Theor. Chem. Accounts* 2009. **126**. № 1. P. 1–14.
8. Mó O., Yáñez M., Del Bene J.E., Alkorta I., Elguero J. Cooperativity and proton transfer in hydrogen-bonded triads // *Chem. Phys. Chem.* 2005. **6**. № 7. P. 1411–1418.
9. Solimannejad M. // *Chem. Phys. Chem., Ltd.* 2012. **13**. № 13. P. 3158–3162. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200333>
10. Li Q.Z., Hu T., An X.L., Gong B.A., Cheng J.B. Cooperativity between the dihydrogen bond and the N...HC hydrogen bond in LiH-(HCN)_n complexes // *Chem. Phys. Chem.* 2008. **9**. № 13. P. 1942–1946.
11. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems $(M^+)_{\eta} \cdot [CrX_6^{3-}]$ and $M_3CrX_6 + 18MX$ based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. № 11. P. 1–5.
12. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A. The stable complex species in melts of alkali metal halides: quantum-chemical approach // *Molten Salts Chemistry and Technology*. 2014. P. 193–201.
13. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S. A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model System $M^{2+}[Ti(3F_6)^{3-} + 12MCl_2]$ // *ECS Trans.* 2018. **86**. P. 187–192.
14. Popova A.V., Kremenetsky V.G., and Kuznetsov S.A. Intervalence charge transfer of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in alkali chloride melts: experiment and quantum-chemical calculations // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. P. H5001–H5006.
15. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Electrochemical and quantum-chemical studies of chromium (III, II) fluoride complexes in alkali chloride melts // *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**. P. 815–823.
16. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical analysis of the electron transfer mechanism in model system $MgNbF_7 + 12MgCl_2$ by the method of frontier molecular orbitals // *Russ. J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 676–682.
17. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. Analysis of electrochemical electron transfer mechanisms in molten salts by the frontier orbital method // *Dokl. Phys. Chem.* 2017. **475**. P. 122–125.
18. Stulov Y.V., Vetrova D.A., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Study of the electron transfer in titanium containing melts by electrochemical and quantum-chemical methods // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. P. 046507.
19. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
20. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.
21. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.

22. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis Set Exchange: A community database for computational sciences // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. **47**. № 3. P. 1045–1052.
23. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. **59**. № 11. P. 4814–4820.
24. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta.* 1993. **85**. P. 441–450.
25. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor. Chim. Acta.* 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
26. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. *Ab initio* relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // *J. Chem. Phys.* 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.
27. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
28. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. *Ab initio* energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
29. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems $nM^+[CrX_6]^{3-}$ and $3M^+[CrX_6]^{3-} + 18MCl$ (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; $n = 1–6$) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
30. Kremenetsky V.G. and Kuznetsov S.A. Anomaly of the charge transfer rate in the CsCl–K₃CrF₆ melt: Quantum-chemical analysis // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. **10**. P. 6164–6174.
31. Stulov Y.V., Kuznetsov S.A. Quantum chemical investigation of samarium complexes stability in a model system $18MX + M_3SmX_6$ (X = F, Cl and M = Na, K, Rb, Cs) // *ECS Trans.* 2022. **109**. № 14. P. 135–142.
32. Iwade Y., Yamoto H., Fukushima K., and Takagi R. Molecular dynamics study of ionic aggregation in molten SmCl₃–NaCl system // *J. Mol. Liq.* 1999. **83**. P. 41–49.
33. Aspinall H.C. *Chemistry of the f-Block Elements*. London: Routledge, 2018.
34. Iwade Y. Structures and properties of rare-earth molten salts // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier B.V. 2014. **44**. P. 87–168.
35. Igarashi K., Kosaka M., Ikeda M., Mochinaga J. X-ray diffraction analysis of NdCl₃ melt // *Zeitschrift für Naturforsch. Sect. A J. Phys. Sci.* 1990. **45**. № 5. P. 623–626.
36. Photiadis G.M., Børresen B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: LnBr₃–KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
37. Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts LnF₃–KF (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2601–2604.
38. Kalampounias A.G. Correlating changes in structure and dynamical properties in LnX₃ (Ln = Y, Ho, Dy, Gd, Nd, La and X = Cl, Br) ionic melts // *Chem. Pap.* 2017. **71**. № 8. P. 1529–1539.

STRUCTURE OF MOLTEN MX–NdX₃ (M – Na, K, Rb, Cs; X – F, Cl) SALTS: AN *ab initio* STUDY

Yu. V. Stulov¹, S. V. Antipov¹, S. A. Kuznetsov¹

¹*Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences”, Apatity, Russia*

The paper presents an *ab initio* study of neodymium containing clusters modeling the structure of corresponding molten salts. The relevance of such study is dictated by development of new methodologies and technologies for processing electronic and magnetic wastes, which are a valuable source of rare earth metals. In turn, quantum chemical calculations provide a powerful tool for investigation of structural features of model systems mimicking high temperature molten salts. In the present study, the simulations are performed within the Hartree–Fock and density functional theory approaches using the Firefly 8.20 software package. We propose a methodology for calculation of interaction energies in ternary systems including the neodymium complex, the outer-sphere cation shell, and the rest of the cluster. The interaction energies between the neodymium complex and other parts of a system are calculated. The dependence of interaction energies on the number of outer-sphere cations is investigated and the most stable “neodymium complex + outer-sphere shell” structures are determined. The calculated data are compared to direct spectroscopic in-

vestigations available in literature. The obtained interatomic Nd–X (X = F, Cl) distances coincide with experimentally deduced values. The computed Raman spectra for the $18\text{MCl} + \text{M}_3\text{NdCl}_6$ (M = Na, K, Rb, Cs) model systems demonstrate a good agreement between calculated and experimentally observed positions of the most intense peak. Therefore, the chosen systems provide a reliable minimalistic model for quantum chemical investigations of molten salts structure.

Keywords: quantum chemical calculations, hartree-fock method, density functional theory, stability of neodymium complexes

REFERENCES

1. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact // *Geosci. Front. Elsevier*. 2019. **10**. № 4. P. 1285–1303.
2. Goodenough K.M., Wall F., Merriman D. The Rare Earth Elements: Demand, Global Resources, and Challenges for Resourcing Future Generations // *Nat. Resour. Res.* 2018. **27**. № 2. P. 201–216.
3. Sprecher B., Xiao Y., Walton A., Speight J., Harris R., Kleijn R., Visser G., Kramer G.J. Life cycle inventory of the production of rare earths and the subsequent production of NdFeB rare earth permanent magnets // *Environ. Sci. Technol.* 2014. **48**. № 7. P. 3951–3958.
4. Wübbeke J. Rare earth elements in China: Policies and narratives of reinventing an industry // *Resour. Policy*. 2013. **38**. № 3. P. 384–394.
5. Vander Hoogerstraete T., Blanpain B., Van Gerven T., Binnemans K. From NdFeB magnets towards the rare-earth oxides: A recycling process consuming only oxalic acid // *RSC Adv.* 2014. **4**. № 109. P. 64099–64111.
6. Salehzadeh S., Maleki F. New equation for calculating total interaction energy in one noncyclic ABC triad and new insights into cooperativity of noncovalent bonds // *J. Comput. Chem.* 2016. **37**. P. 2799–2807.
7. Alkorta I., Blanco F., Deyà P.M., Elguero J., Estarellas C., Frontera A., Quiñero D. Cooperativity in multiple unusual weak bonds // *Theor. Chem. Accounts* 2009. **126**. № 1. P. 1–14.
8. Mó O., Yáñez M., Del Bene J.E., Alkorta I., Elguero J. Cooperativity and proton transfer in hydrogen-bonded triads // *Chem. Phys. Chem.* 2005. **6**. № 7. P. 1411–1418.
9. Solimannejad M. // *Chem. Phys. Chem., Ltd.* 2012. **13**. № 13. P. 3158–3162. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200333>
10. Li Q.Z., Hu T., An X.L., Gong B.A., Cheng J.B. Cooperativity between the dihydrogen bond and the N...HC hydrogen bond in LiH-(HCN)_n complexes // *Chem. Phys. Chem.* 2008. **9**. № 13. P. 1942–1946.
11. Kremenetsky V., Kuznetsov S. Comparison of model systems $(\text{M}^+)_n \cdot [\text{CrX}_6^{3-}]$ and $\text{M}_3\text{CrX}_6 + 18\text{MX}$ based on quantum-chemical calculations (X: F, Cl) // *J. Chem.* 2016. № 11. P. 1–5.
12. Kremenetsky V.G., Kremenetskaya O.V., Kuznetsov S.A. The stable complex species in melts of alkali metal halides: quantum-chemical approach // *Molten Salts Chemistry and Technology*. 2014. P. 193–201.
13. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical study of the titanium complexes stability in the model System $\text{M}^{2+}[\text{Ti}(3)\text{F}_6]^{3-} + 12\text{MCl}_2$ // *ECS Trans.* 2018. **86**. P. 187–192.
14. Popova A.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Intervalence charge transfer of the Nb(V)/Nb(IV) redox couple in alkali chloride melts: experiment and quantum-chemical calculations // *J. Electrochem. Soc.* 2017. **164**. P. H5001–H5006.
15. Stulov Y.V., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S. A. Electrochemical and quantum-chemical studies of chromium (III, II) fluoride complexes in alkali chloride melts // *Russ. J. Electrochem.* 2014. **50**. P. 815–823.
16. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Quantum-chemical analysis of the electron transfer mechanism in model system $\text{MgNbF}_7 + 12\text{MgCl}_2$ by the method of frontier molecular orbitals // *Russ. J. Electrochem.* 2018. **54**. P. 676–682.
17. Kremenetsky V.G., Nikolaev A.I., Kuznetsov S.A. Analysis of electrochemical electron transfer mechanisms in molten salts by the frontier orbital method // *Dokl. Phys. Chem.* 2017. **475**. P. 122–125.
18. Stulov Y.V., Vetrova D.A., Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Study of the electron transfer in titanium containing melts by electrochemical and quantum-chemical methods // *J. Electrochem. Soc.* 2021. **168**. P. 046507.
19. Granovsky A.A. Firefly version 8. <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
20. Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // *J. Comput. Chem.* 1993. **14**. № 11. P. 1347–1363.

21. Feller D. The role of databases in support of computational chemistry calculations // *J. Comput. Chem.* 1996. **17**. № 13. P. 1571–1586.
22. Schuchardt K.L., Didier B.T., Elsethagen T., Sun L., Gurumoorthi V., Chase J., Li J., Windus T.L. Basis Set Exchange: A community database for computational sciences // *J. Chem. Inf. Model.* 2007. **47**. № 3. P. 1045–1052.
23. Pritchard B.P., Altarawy D., Didier B., Gibson T.D., Windus T.L. New basis set exchange: An open, up-to-date resource for the molecular sciences community // *J. Chem. Inf. Model.* 2019. **59**. № 11. P. 4814–4820.
24. Dolg M., Stoll H., Preuss H. A combination of quasirelativistic pseudopotential and ligand field calculations for lanthanoid compounds // *Theor. Chim. Acta.* 1993. **85**. P. 441–450.
25. Dolg M., Stoll H., Savin A., Preuss H. Energy-adjusted pseudopotentials for the rare earth elements // *Theor. Chim. Acta.* 1989. **75**. № 3. P. 173–194.
26. Fernandez Pacios L., Christiansen P.A. Ab initio relativistic effective potentials with spin-orbit operators. I. Li through Ar // *J. Chem. Phys.* 1985. **82**. № 6. P. 2664–2671.
27. Leininger T., Nicklass A., Küchle W., Stoll H., Dolg M., Bergner A. The accuracy of the pseudopotential approximation: non-frozen-core effects for spectroscopic constants of alkali fluorides XF (X = K, Rb, Cs) // *Chem. Phys. Lett.* 1996. **255**. № 4–6. P. 274–280.
28. Bergner A., Dolg M., Küchle W., Stoll H., Preuß H. Ab initio energy-adjusted pseudopotentials for elements of groups 13–17 // *Mol. Phys.* 1993. **80**. № 6. P. 1431–1441.
29. Kuznetsov S.A., Kremenetsky V.G. Comparison of Some Structural Parameters of the Model Systems $nM^+[CrX_6]^{3-}$ and $3M^+[CrX_6]^{3-} + 18MCl$ (M – Na, K, Cs; X – F, Cl; $n = 1–6$) // *ECS Trans.* 2014. **64**. № 4. P. 183–188.
30. Kremenetsky V.G., Kuznetsov S.A. Anomaly of the charge transfer rate in the CsCl–K₃CrF₆ melt: Quantum-chemical analysis // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2015. **10**. P. 6164–6174.
31. Stulov Y.V., Kuznetsov S.A. Quantum chemical investigation of samarium complexes stability in a model system $18MX + M_3SmX_6$ (X = F, Cl and M = Na, K, Rb, Cs) // *ECS Trans.* 2022. **109**. № 14. P. 135–142.
32. Iwade Y., Yamoto H., Fukushima K., and Takagi R. Molecular dynamics study of ionic aggregation in molten SmCl₃–NaCl system // *J. Mol. Liq.* 1999. **83**. P. 41–49.
33. Aspinall H. C. Chemistry of the *f*-Block Elements. London: Routledge, 2018.
34. Iwade Y. Structures and properties of rare-earth molten salts // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. Elsevier B.V. 2014. **44**. P. 87–168.
35. Igarashi K., Kosaka M., Ikeda M., Mochinaga J. X-ray diffraction analysis of NdCl₃ melt // *Zeitschrift für Naturforsch. Sect. A J. Phys. Sci.* 1990. **45**. № 5. P. 623–626.
36. Photiadis G.M., Børresen B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structures of lanthanide halide-alkali halide binary melts: LnBr₃–KBr (Ln = La, Nd, Gd) and NdCl₃–ACl (A = Li, Na, K, Cs) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2605–2613.
37. Dracopoulos V., Gilbert B., Papatheodorou G.N. Vibrational modes and structure of lanthanide fluoride–potassium fluoride binary melts LnF₃–KF (Ln = La, Ce, Nd, Sm, Dy, Yb) // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1998. **94**. № 17. P. 2601–2604.
38. Kalampounias A.G. Correlating changes in structure and dynamical properties in LnX₃ (Ln = Y, Ho, Dy, Gd, Nd, La and X = Cl, Br) ionic melts // *Chem. Pap.* 2017. **71**. № 8. P. 1529–1539.

УДК 620.143,620.193.013

ЗАЩИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ МОЛИБДЕНА НА СТАЛИ 12Х18Н10Т ДЛЯ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ. ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ, ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Е. В. Никитина^а, *, А. В. Кузнецова^а, К. Е. Селиверстов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2023 г.

После доработки 04.06.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Успешное использование расплавленных фторидов щелочных металлов как электролита для высокотемпературных устройств требует создания таких реакторных материалов, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в расплавах с характерными для жидко-солевых реакторов смешения (ЖСР-С) составами. Это является одной из важнейших нерешенных проблем. Один из эффективных способов снижения коррозионных потерь — создание на поверхности материала слоя, защищающего металл от коррозионного воздействия окружающей среды. В данной работе в качестве защитных слоев рассматриваются молибденовые изолирующие покрытия на стали 12Х18Н10Т, полученные в расплавленных солях различного состава и различными способами. Были проведены эксперименты по электроосаждению молибденовых покрытий на конструкционные материалы на основе железа (сталь 12Х18Н10Т). Полученные электрохимическим методом покрытия являются неоднородными и легко отслаивающимися. Толщина молибденовых покрытий, полученных из расплавленных солей, составляет 8.15 и 20.34 мкм на стали в расплаве FLiNaK и LiCl–KCl соответственно. Коррозионные испытания показали неэффективность молибденового покрытия, полученного как из хлоридных, так и из фторидных расплавов. Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплавах FLiNaK/FLiNaK + 5% CeF₃ при 650°C и временем выдержки 100 ч убывает в следующем ряду: 12Х18Н10Т + Мо (0.75/0.77 мм/год) > 12Х18Н10Т (0.45/0.50 мм/год).

Ключевые слова: коррозия, кандидатные материалы для ЖСР, расплавы галогенидов щелочных металлов, молибден

DOI: 10.31857/S0235010623050080, **EDN:** VJRINR

ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение молибдена из водных, водно-органических и органических растворов не нашло практического применения, поскольку качество осадков и сложность технологии не удовлетворяют требованиям производства. При электролизе водных растворов молибдатов происходит катодное восстановление Мо(VI) с образованием оксидов более низкой степени окисления. Применение ионных расплавов для получения молибденовых защитных слоев на кандидатных материалах для высокотемпературных пирохимических технологий чрезвычайно перспективно.

Значительное количество исследований по изучению электродных потенциалов, химических и электрохимических реакций в молибденосодержащих расплавах способствовало разработке условий (состав электролитов, температура, плотность тока, кон-

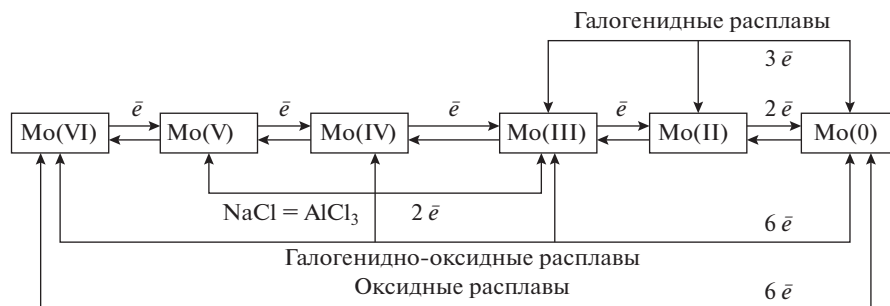


Рис. 1. Обобщенная упрощенная диаграмма электрохимических процессов в молибденосодержащих расплавах.

струкционные материалы, подложки) электроосаждения молибдена на катоде в виде осадка различных форм.

Преимущества хлоридных расплавов перед другими типами ванн заключаются в невысокой стоимости и низкой токсичности реагентов, легкости отмывки катодного осадка от электролита, малой агрессивности солей. Применение галогенидно-оксидных и оксидных расплавов расширяет выбор подложек для осаждения молибдена, распространяя его, помимо графита и благородных металлов, на медь, никель, железо.

Применение расплавов на основе молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов весьма перспективно с позиций осуществления прямого электролиза и их использования в качестве растворителей для получения других тугоплавких, тяжелых и цветных металлов и их соединений. Расплавы боратов, фосфатов, силикатов щелочных металлов также являются подходящими растворителями для молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов, оксида и сульфида молибдена. Одной из задач настоящего проекта было получение молибденовых покрытий во фторидных и хлоридных солях, что может быть востребовано при выборе эффективных способов защиты от коррозии в расплавах для ИЖСР и переработки ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по нанесению покрытий были выполнены в расплавах FLiNaK и LiCl–KCl с добавкой не более 6 мас. % MoF₆ и MoCl₃ соответственно при температуре 650°C. Проведены высокотемпературные коррозионные испытания для определения коррозионной стойкости молибденовых покрытий, полученных методом гальванического нанесения в эвтектическом расплаве FLiNaK с содержанием 5 мас. % CeF₃. Время выдержки – 100 ч.

Для нанесения гальванических покрытий были выбраны следующие технологические параметры электролиза:

Хлоридный расплав для нанесения молибденовых покрытий: LiCl–KCl + 6 мас. % MoCl₃; сила тока – 0.25 А, время электролиза – 1 ч, температура – 650°C.

Фторидный расплав для нанесения молибденовых покрытий: FLiNaK + 6 мас. % MoF₆, – 0.3 А, время электролиза – 1 ч, температура – 650°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен внешний вид молибденовых покрытий, электроосажденных из фторидных и хлоридных расплавов на стали 12X18H10T.

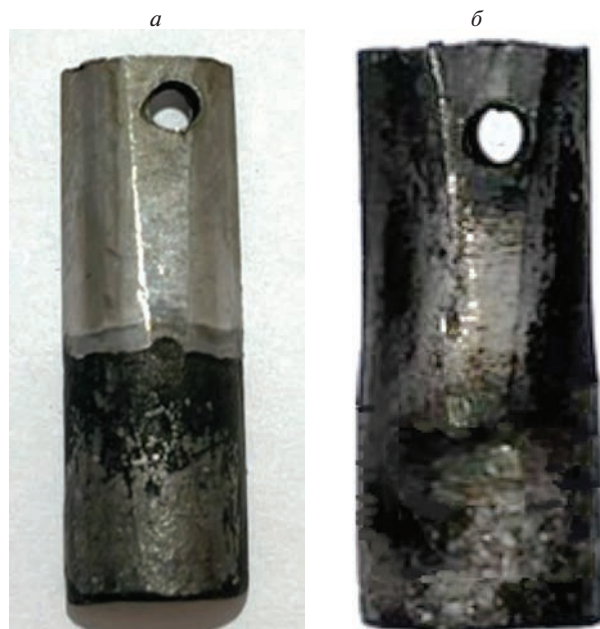


Рис. 2. Внешний вид молибденовых покрытий на образцах стали 12X18H10Т из хлоридных (а) и фторидных (б) расплавов.

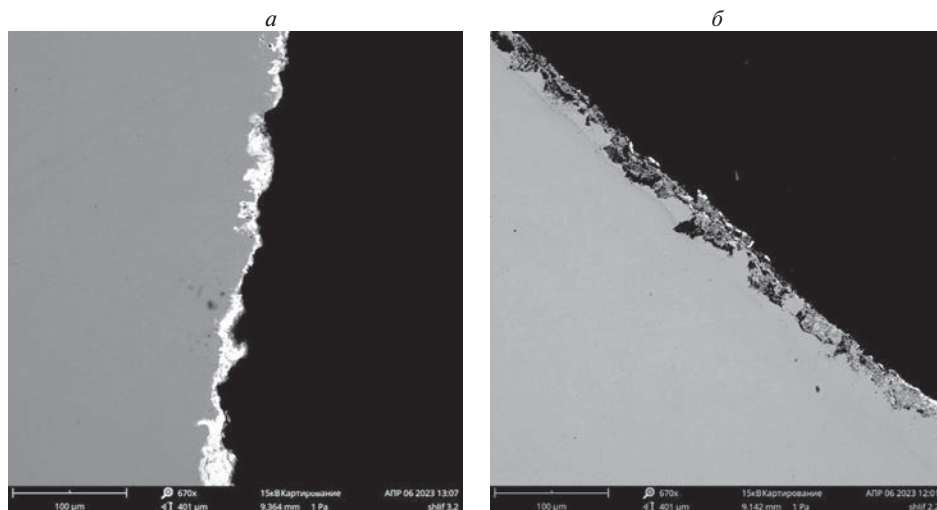


Рис. 3. Морфология образца стали 12X18H10Т с молибденовым покрытием, полученным из расплава: а – FLiNaK + 6% MoF₆; б – LiCl–NaCl + 6 мас. % MoCl₃.

На рис. 3 представлена морфология образцов стали 12X18H10Т с молибденовым покрытием. Толщина молибденового покрытия из расплава FLiNaK + 6% MoF₆ в среднем составляет 8 мкм. Слой молибдена неравномерно распределен по поверхности стали, что обусловлено одновременным протеканием взаимно противоположных процессов – коррозионного разрушения металлического материала под действием

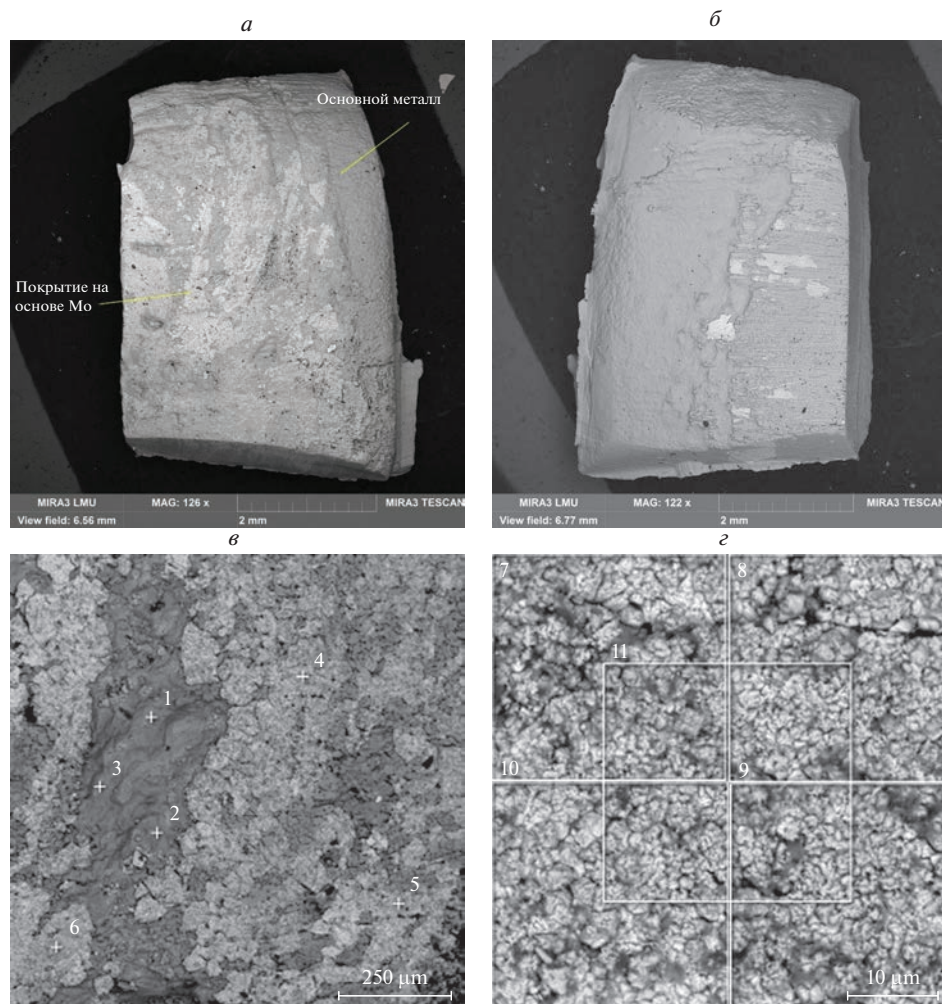


Рис. 4. Морфология поверхности образцов стали: *а* — внешний вид покрытия, полученного из хлоридного расплава; *б* — внешний вид покрытия, полученного из фторидного расплава; *в* — вид поверхности образца с защитным покрытием, полученным из хлоридного расплава; *г* — вид поверхности образца с защитным покрытием, полученным из фторидного расплава.

фторидных расплавов и образования катодного молибденового осадка. Толщина молибденового покрытия из расплава $\text{LiCl}-\text{NaCl} + 6 \text{ мас. \% MoCl}_3$ в среднем составляет 20 мкм, покрытие обладает неплохими адгезивными характеристиками.

МИКРОРЕНТГЕНОСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

На рис. 4 приведены изображения поверхности образцов, а и в табл. 1 и 2 — результаты рентгеновского анализа стали 12Х18Н10Т с молибденовым покрытием, полученным в хлоридных и фторидных расплавах, до проведения коррозионных испытаний.

Защитное покрытие на основе Мо на поверхностях образцов 12Х18Н10Т + Мо является несплошным (рис. 4*а*, 4*б*). На одном из исследуемых образцов защитного по-

Таблица 1. Результаты анализа поверхности отдельных участков образца (распределение элементов приведено в мас. %)

Название спектра	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Примечание
Спектр 1	0.24	0.17	0.37	18.49	68.83	9.69	2.20	Основной металл
Спектр 2	1.85	0.19	1.66	16.10	58.24	14.60	7.37	
Спектр 3	2.43	0.22	1.71	15.89	58.18	14.25	7.32	
Спектр 4	0.69	0.21		0.79	2.19	1.34	94.78	Покрытие
Спектр 5	1.45	0.29		0.83	3.14	1.81	92.47	
Спектр 6	1.39	0.29		0.77	1.71	1.44	94.40	

Таблица 2. Результаты анализа поверхности отдельных участков образца (распределение элементов приведено в мас. %)

Название спектра	O	Al	Cr	Fe	Ni	Mo
Спектр 7	2.20	0.31	0.59	2.41	2.29	92.20
Спектр 8	1.96	0.24	0.89	2.47	2.08	92.36
Спектр 9	2.59	0.30	0.64	2.53	2.37	91.57
Спектр 10	1.98	0.35	0.77	2.17	1.99	92.75
Спектр 11	1.76	0.29	0.74	2.18	1.76	93.27

крытия практически не наблюдается (рис. 4б). Также покрытия нет и на торцевых поверхностях образца. Защитное покрытие, полученное из фторидного расплава, состоит из мелких скоплений частиц округлой формы, составляющие защитное покрытие (рис. 4г). Трещины в покрытии могут свидетельствовать о хрупкости нанесенного слоя и его неоднородности.

Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1 и 2. Показано, что защитное покрытие состоит из Мо.

В результате проведенных СЭМ исследований установлено: для образцов с защитным покрытием из Мо наблюдается его отслоение и несплошность, обусловленное структурой покрытия (неоднородное, состоит из частиц в виде сфер). Наблюдается слабая адгезия покрытия к металлу, так как видны фасетки аустенитной структуры.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАНДИДАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Коррозионные испытания проведены при температуре 650°C для определения коррозионной стойкости молибденовых покрытий, полученных методом гальванического нанесения в эвтектическом расплаве с содержанием 5 мас. % CeF_3 . Время выдержки — 100 ч.

В табл. 3 и 4 представлены скорости коррозии стали 12X18H10T, полученные с использованием гравиметрического анализа, в расплавах FLiNaK и $\text{FLiNaK} + 5 \text{ мас. \% CeF}_3$.

Таблица 3. Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T с Мо покрытием в расплаве FLiNaK при 650°C в течение 100 ч

Образец	$m_{\text{до}}$	$m_{\text{после}}$	$S, \text{ м}^2$	$K_m^-, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$\Pi, \text{ мм/год}$
12X18H10T + Мо	0.1763	0.1735	$6.65 \cdot 10^{-5}$	0.877	0.75
12X18H10T	0.263	0.2611	$9.75 \cdot 10^{-5}$	0.406	0.45

Таблица 4. Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T с Mo покрытием в расплаве FLiNaK + 5 мас. % CeF₃ при 650°C в течение 100 ч

Название	$m_{\text{до}}$	$m_{\text{после}}$	$S, \text{ м}^2$	$K_m^-, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$\Pi, \text{ мм/год}$
12X18H10T + Mo	0.2209	0.2176	$7.61 \cdot 10^{-5}$	0.904	0.77
12X18H10T	0.2114	0.2099	$6.91 \cdot 10^{-5}$	0.452	0.50

Таблица 5. Элементный состав образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK при температуре 650°C в течение 100 часов

		Элемент, мас. %										
		O	F	C	Fe	Ni	Mo	Na	K	Cr	Si	Ti
Поверхность	1	18.04	20.84	3.72	16.19	16.89	17.21	3.45	1.9	1.27	0.49	—
	2	6.19	11.16	2.65	49.61	17.24	2.70	—	0.53	9.59	0.34	—
Шлиф	1	20.24	27.32	3.57	11.40	7.09	0.62	—	6.23	8.40	14.77	0.38
	2	—	17.35	4.64	53.79	8.36	1.65	—	—	13.63	0.59	—

Скорости коррозии стали с молибденовым покрытием приблизительно в 2 раза выше по отношению к образцам стали без покрытия, выдержанных в расплавах FLiNaK и FLiNaK + 5% CeF₃, что, вероятно, вызвано отслаиванием молибдена с поверхности стали и несплошностью полученного покрытия.

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплавах FLiNaK/FLiNaK + 5% CeF₃ при 650°C и временем выдержки 100 ч убывает в следующем ряду: 12X18H10T + Mo (0.75/0.77 мм/год) > 12X18H10T (0.45/0.50 мм/год).

На рис. 5 и 6 и в табл. 5 и 6 представлены результаты МРСА анализа морфологии полученных покрытий.

По данным МРСА образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием на поверхности тонкий неоднородный слой молибдена содержит также основные компоненты стали.

При введении фторида церия в расплав FLiNaK, концентрация молибдена на поверхности значительно уменьшается. Это подтверждается сильным истончением покрытия, что видно на шлифе поперечного сечения.

Таблица 6. Элементный состав образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK + 5% CeF₃ при температуре 650°C в течение 100 ч

		Элемент, мас. %									
		Fe	F	O	Cr	Ni	C	Si	Mo	K	Na
Поверхность	1	55.78	13.47	6.06	13.04	9.13	0.49	0.59	1.44	—	—
	2	37.25	18.61	21.31	5.60	5.21	—	7.08	2.28	2.26	0.40
Шлиф	1	54.18	17.20	4.38	13.08	6.70	2.46	0.47	1.53	—	—
	2	60.27	—	8.76	14.42	9.03	4.02	0.62	2.49	—	—

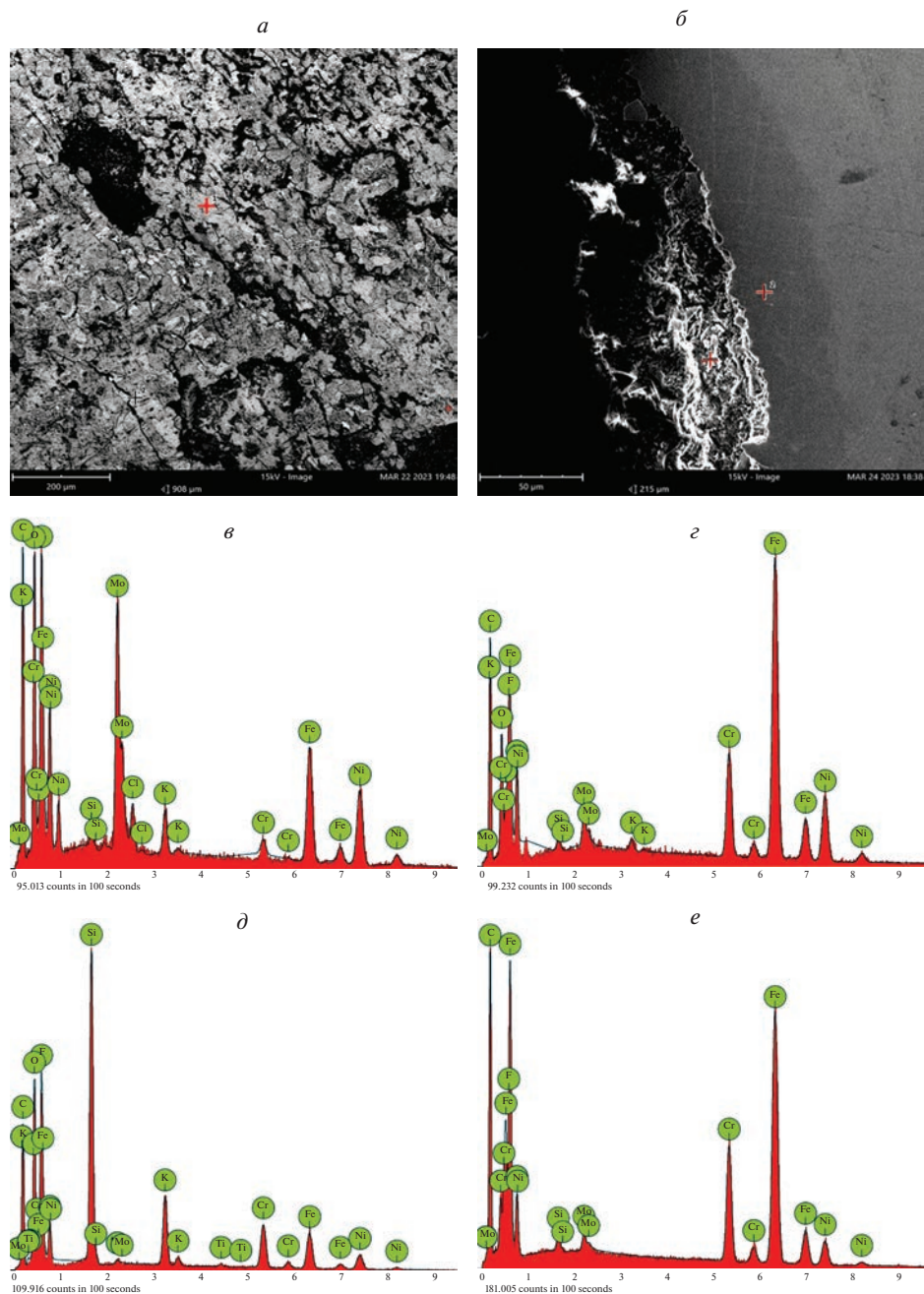


Рис. 5. Морфология образцов стали 12X18N10Т с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK при температуре 650°C в течение 100 ч: *a* – поверхность образца; *b* – шлиф поперечного сечения; *v*, *z* – элементный состав в точках на поверхности; *d*, *e* – элементный состав в точках на шлифе поперечного сечения.

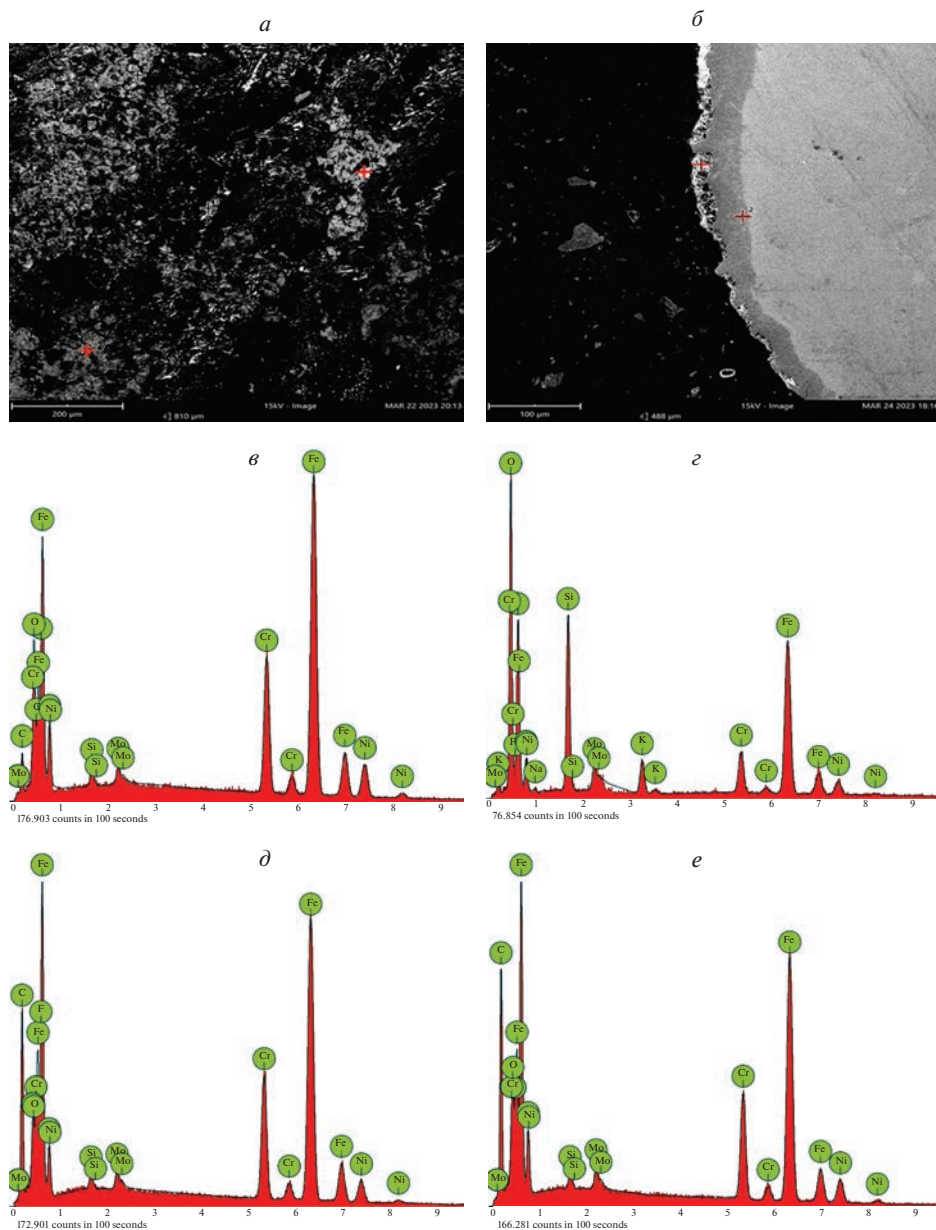


Рис. 6. Морфология образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK + 5% CeF₃ при температуре 650°C в течение 100 ч: *a* – поверхность образца; *б* – шлиф поперечного сечения; *в*, *з* – элементный состав в точках на поверхности; *д*, *е* – элементный состав в точках на шлифе поперечного сечения.

ВЫВОДЫ

Молибденовые покрытия получены на конструкционных материалах на основе железа. Молибденовые покрытия, полученные электрохимическим методом, являются неоднородными, легко отлаивающимися. Толщина молибденовых покрытий, полученных из расплавленных солей, составляет от 6 до 20 мкм на стали 12Х18Н10Т.

Коррозионные испытания показали неэффективность молибденового покрытия, полученного как из хлоридных, так и из фторидных расплавов.

При увеличении концентрации фторида церия в расплаве до 5 мас. % скорость коррозии возрастает.

Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплавах FLiNaK/FLiNaK + 5% CeF₃ при 650°C и временем выдержки 100 ч убывает в следующем ряду: 12Х18Н10Т + Мо (0.75/0.77 мм/год) > 12Х18Н10Т (0.45/0.50 мм/год).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983.
2. Спицын В.И., Дробышева Т.И. Козанский Л.П. Химические взаимодействия в вольфраматных системах. Химия соединений Мо(VI) и W(VI). Новосибирск: Наука, 1989. С. 3.
3. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. V. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. P. 556.
4. Brenic J.V., Cotton F.A. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // Inorg. Chem. 1970. **9**. P. 351–358.
5. Inman D., Williams D.E. Electrochemistry – the past thirty years and the next thirty years. New York: Plenum Press, 1975.
6. Selis S.M. Kinetics of electrode processes in molten salts // J. Phys. Chem. 1989. **72**. P. 1442.
7. Городынский А.В., Омецинский Б.В., Панов Э.В. Электровосстановление молибденсодержащих комплексов в галогенидных расплавах // В сб. Труды I Украинской респуб. конф. по электрохимии. 1973. **II**. С. 11.
8. Popov B., Slavkov B., Laitinen A.O. Electrochemical reduction of molybdenum in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic // In Abstr. 33 Run. Soc. Int. Electrochem. Lyon, 1982. **I**. P. 442.
9. Inman D., Spencer R. Electrochemical reduction of molybdenum in molten salts // In book: Advanced extracting metal refining, Proceedings International Symposium, 1973. P. 413.
10. Inman D., White S.H. The production of refractory metals by the electrolysis of molten salts; design factors and limitations // J. Appl. Electrochem. 1978. **8**. P. 375–390.
11. Gunawardena G., Hills G.J., Montenegro I., Scharifker B. Molybdenum electrodeposition from molten salts // J. Electroanal. Chem. 1982. **138**. P. 225.
12. Phillips J., Osteryoung R.A. Electrodeposition mechanism of molybdenum from melts // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 1456.
13. Inman D., Sethi R.S., Spencer R. Advances in extractive metallurgy and refining. IMM London, 1972.
14. Inman D., Lovering D.G. Comprehensive treatise of electrochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1983. **7**. № 9.
15. Bouteillon J., Gabriel J.C., P. C., Poignet J.C., Roman J.M. Electrochem. Technology of molten salts. Molten salt forum. Switzerlandland. Trans Tech Publications, 1993/94. **1–2**. P. 147.
16. Bouteillon J., Gabriel J.C., Poignet J.C., Roman J.M. Production of refractory metal layers and compounds from fused salts. In Proceedings of IS on Molten Salts Chemistry and Technology. Trans Tech Publications. Honolulu, 1993. **93**. P. 458.
17. Таланова М.И., Есина Н.О., Валеев З.И., Исаев В.А. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // В сб. Тезисы ХП Российской конф. по физ. химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов. Нальчик, 2001. **I**. С. 287.
18. McCawley F.X., Cattoir F., Sullivan T. Electrodeposition of molybdenum from fused salts // Chem. Abstract. 1967. **66**. P. 131–138.
19. Senderoff. The metal molybdenum. Cleveland: Amer. Soc. Metals, 1968.
20. Gurminder R.E., Cattoir F., Sullivan T. Molybdenum electrodeposition from fused chlorides // U.S. Bur. Mines. Report. Invest. № 6580.
21. Филимонова Г.В., Морхов М.И. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // Тр. Всесоюзного ин-та хим. машиностроения. 1966. **51**. С. 142.

22. Барабошкин А.Н., Салтыкова Н.А., Таланова М.И. Структура сплошных осадков молибдена, полученных электролизом расплава KCl , $K-MoCl$ // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. **18**. С. 87.
23. Mukherjee T.K., Gupta C.K. Molybdenum extraction from molybdenum sulfide // Met. Trans. 1974. № 5. P. 707–713.
24. Stidhar R., Gupta C.K., Sundaram S.V. Nonaqueous media and molten salts. India, Hyderabad, 1978.
25. Pini G., Ponzano R. La deposition de molibdene par electrolyse de sels fondus // Oberflachesuisse. 1977. **18**. P. 97.
26. Валеев З.И., Барабошкин А.Н. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // Высокочистые вещества. 1995. № 1. С. 66.
27. Валеев З.И., Есина Н.О., Исаев В.А. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // В сб. Тезисы докл. XII Россий. конф. по физ. химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов. Нальчик, 2001. I. С. 223.
28. Валеев З.И., Барабошкин А.Н., Мартемьянова З.С. Влияние очистки расплава от кислородных примесей на структуру и пластические свойства электроосажденного молибдена // Электрохимия. 1986. **22**. С. 9.
29. Барабошкин А.Н., Есина Н.О., Таланова М.И. Влияние кислородсодержащих примесей на скорость роста и растворение граней монокристаллов молибдена // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С. 206.
30. Topor D.C., Selman J.R. Electrodeposition of molybdenum from fluoride melts // J. Electrochem. Soc. 1988. **135**. P. 384.
31. Stern K.H. Potentiometric studies of some oxyanions in molten fluorides // J. Electrochem. Soc. 1989. **136**. P. 439.
32. Барабошкин А.Н., Салтыкова Н.А., Семенов Б.Г. Электроосаждение вольфрама и его сплавов из фторидных расплавов // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. **24**. С. 28.
33. Салтыкова Н.А., Барабошкин А.Н., Семенов Б.Г. О причинах нестабильности электроосаждения молибдена из фторидных расплавов // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. № 24. С. 32.
34. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. VI. Mechanism for the deposition of molybdenum from a fluoride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. P. 586.
35. Малышев В.В. Теоретические основы и практическая реализация электроосаждения молибдена в ионных расплавах // Киев: Теоретические основы химической технологии. 2007. **41**. № 3. С. 302–318.

PROTECTIVE METAL COATINGS MADE OF MOLYBDENUM ON STEEL 12Cr18Ni10Ti FOR FLUORIDE MELTS. OBTAINING, CERTIFICATION, EFFICIENCY

E. V. Nikitina¹, A. V. Kuznetsova¹, K. E. Seliverstov¹

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

The successful use of molten alkali metal fluorides as an electrolyte for high-temperature devices requires the development of such reactor materials that have high corrosion resistance in melts with compositions characteristic of liquid-salt mixing reactors. This is one of the most important unresolved problems. One of the effective ways to reduce corrosion losses is to create a layer on the surface of the material that protects the metal from the corrosive effects of the environment. In this paper, molybdenum insulating coatings on steel 12Kh18Ni10Ti obtained in molten salts of various compositions and by various methods are considered as protective layers. Experiments were carried out on the electrodeposition of molybdenum coatings on structural materials based on iron (steel 12Cr18Ni10Ti). The coatings obtained by the electrochemical method are inhomogeneous and easily exfoliating. The thickness of molybdenum coatings obtained from molten salts is 8.15 and 20.34 μm on steel in $FLiNaK$ and $LiCl-KCl$ melt, respectively. Corrosion tests have shown the inefficiency of the molybdenum coating obtained from both chloride and fluoride melts. The corrosion rate of 12Cr18Ni10Ti steel in $FLiNaK/FLiNaK + 5\% \text{ CeF}_3$ melts at 650°C and a holding time of 100 hours decreases in the following row: 12Cr18Ni10Ti + Mo (0.75/0.77 mm/year) > 12Cr18Ni10Ti (0.45/0.50 mm/year).

Keywords: corrosion, candidate materials for LSR, melts of alkali metal halide, molybdenum

REFERENCES

1. Vas'ko A.T., Kovach S.K. Elektrokimiya tugoplavkikh metallov [Electrochemistry of refractory metals]. Kiev: Tekhnika, 1983. [In Russian].
2. Spitsyn V.I., Drobysheva T.I., Kozanskiy L.P. Khimicheskiye vzaimodeystviya v vol'framatnykh sistemakh. Khimiya soyedineniy Mo(VI) i W(VI) [Chemical interactions in tungstate systems. Chemistry of Mo(VI) and W(VI) compounds]. Novosibirsk: Nauka, 1989. P. 3. [In Russian].
3. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. V. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. P. 556.
4. Brenic J.V., Cotton F.A. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // Inorg. Chem. 1970. **9**. P. 351–358.
5. Inman D., Williams D.E. Electrochemistry – the past thirty years and the next thirty years. New York: Plenum Press, 1975.
6. Selis S.M. Kinetics of electrode processes in molten salts // J. Phys. Chem. 1989. **72**. P. 1442.
7. Gorodyskiy A.V., Ometsinskiy B.V., Panov E.V. Elektrovsostanovle-niye molibdensoderzhashchikh kompleksov v galogenidnykh rasplavakh [Electroreduction of molybdenum-containing complexes in halide melts] // Proceedings of the I Ukrainian Republic. conf. in electrochemistry. 1973. II. P. 11. [In Russian].
8. Popov B., Slavkov B., Laitinen A.O. Electrochemical reduction of molybdenum in molten lithium chloride–potassium chloride eutectic // In Abstr. 33 Run. Soc. Int. Electrochem. Lyon, 1982. I. P. 442.
9. Inman D., Spencer R. Electrochemical reduction of molybdenum in molten salts // In book: Advanced extracting metal refining, Proceedings International Symposium, 1973. P. 413.
10. Inman D., White S.H. The production of refractory metals by the electrolysis of molten salts; design factors and limitations // J. Appl. Electrochem. 1978. **8**. P. 375–390.
11. Gunawardena G., Hills G.J., Montenegro I., Scharifker B. Molybdenum electrodeposition from molten salts // J. Electroanal. Chem. 1982. **138**. P. 225.
12. Phillips J., Osteryoung R.A. Electrodeposition mechanism of molybdenum from melts // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 1456.
13. Inman D., Sethi R.S., Spencer R. Advances in extractive metallurgy and refining. IMM London, 1972.
14. Inman D., Lovering D.G. Comprehensive treatise of electrochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1983. 7. № 9.
15. Bouteillon J., Gabriel J.C., P. C., Poignet J.C., Roman J.M. Electrochem. Technology of molten salts. Molten salt forum. Switzerland. Trans Tech Publications, 1993/94. 1–2. P. 147.
16. Bouteillon J., Gabriel J.C., Poignet J.C., Roman J.M. Production of refractory metal layers and compounds from fused salts. In Proceedings of IS on Molten Salts Chemistry and Technology. Trans Tech Publications. Honolulu, 1993. **93**. P. 458.
17. Talanova M.I., Yesina N.O., Valeyev Z.I., Isayev V.A. Elektroosazhdeniye molibdena iz khlordnykh rasplavov [Electroreduction of molybdenum-containing complexes in halide melts] // Abstracts of the Russian Conf. in physical chemistry and electrochemistry of melts and solid electrolytes. Nal'chik, 2001. **1**. P. 287. [In Russian].
18. McCawley F.X., Cattoir F., Sullivan T. Electrodeposition of molybdenum from fused salts // Chem. Abstract. 1967. **66**. P. 131–138.
19. Senderoff. The metal molybdenum. Cleveland: Amer. Soc. Metals, 1968.
20. Gurminder R.E., Cattoir F., Sullivan T. Molybdenum electrodeposition from fused chlorides // U.S. Bur. Mines. Report. Invest. № 6580.
21. Filimonova G.V., Morkhov M.I. Elektroosazhdeniye molibdena iz khlordnykh rasplavov [Electrodeposition of molybdenum from chloride melts] // Proceedings of the All-Union Institute of Chem. engineering. 1966. **51**. P. 142. [In Russian].
22. Baraboshkin A.N., Saltykova N.A., Talanova M.I. Struktura sploshnykh osadkov molibdena, poluchennykh elektrolizom rasplava KCl, K–MoCl [Structure of continuous deposits of molybdenum obtained by electrolysis of a melt of KCl, K–MoCl] // Proceedings of the Institute of Electrochemistry of the Ural Center of the Academy of Sciences of the USSR. 1972. **18**. P. 87. [In Russian].
23. Mukherjee T.K., Gupta C.K. Molybdenum extraction from molybdenum sulfide // Met. Trans. 1974. № 5. P. 707–713.
24. Stidhar R., Gupta C.K., Sundaram S.V. Nonaqueous media and molten salts. India, Hyderabad, 1978.
25. Pini G., Ponzano R. La deposition de molibdene par electrolyse de sels fondus // Oberflachesuisse. 1977. **18**. P. 97.
26. Valeyev Z.I., Baraboshkin A.N. Elektroosazhdeniye molibdena iz khlordnykh rasplavov [Electrodeposition of molybdenum from chloride melts] // Vysokochistyye veshchestva. 1995. № 1. P. 66. [In Russian].

27. Valeyev Z.I., Yesina N.O., Isayev V.A. Elektroosazhdeniye molibdena iz khloridnykh rasplavov [Electrodeposition of molybdenum from chloride melts] // Abstracts XII Russian Conference on physical chemistry and electrochemistry of melts and solid electrolytes. Nal'chik, 2001. I. P. 223. [In Russian].
28. Valeyev Z.I., Baraboshkin A.N., Martem'yanova Z.S. Vliyaniye ochistki rasplava ot kislorodnykh primesey na strukturu i plasticheskiye svoystva elektroosazhdennogo molibdena [Influence of melt purification from oxygen impurities on the structure and plastic properties of electrodeposited molybdenum] // Elektrokhimiya. 1986. 22. P. 9. [In Russian].
29. Baraboshkin A.N., Yesina N.O., Talanova M.I. Vliyaniye kislorodsoderzhashchikh primesey na skorost' rosta i rastvoreniye graney monokristallov molibdena [Influence of oxygen-containing impurities on the growth rate and dissolution of faces of molybdenum single crystals] // Vysokochistyye veshchestva. 1988. № 5. P. 206. [In Russian].
30. Topor D.C., Selman J.R. Electrodeposition of molybdenum from fluoride melts // J. Electrochem. Soc. 1988. 135. P. 384.
31. Stern K.H. Potentiometric studies of same oxyanions in molten fluorides // J. Electrochem. Soc. 1989. 136. P. 439.
32. Baraboshkin A.N., Saltykova N.A., Semenov B.G. Elektroosazhdeniye vol'frama i yego splavov iz ftoridnykh rasplavov [Electrodeposition of tungsten and its alloys from fluoride melts] // Proceedings of the Institute of Electrochemistry of the Ural Center of the Academy of Sciences of the USSR. 1976. 24. P. 28. [In Russian].
33. Saltykova N.A., Baraboshkin A.N., Semenov B.G. O prichinakh nestabil'nosti elektroosazhdeniya molibdena iz ftoridnykh rasplavov [On the reasons for the instability of molybdenum electrodeposition from fluoride melts] // Proceedings of the Institute of Electrochemistry of the Ural Center of the Academy of Sciences of the USSR. 1976. № 24. P. 32. [In Russian].
34. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. VI. Mechanism for the deposition of molybdenum from a fluoride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. 114. P. 586.
35. Malyshev V.V. Teoreticheskiye osnovy i prakticheskaya realizatsiya elektroosazhdeniya molibdena v ionnykh rasplavakh [heoretical foundations and practical implementation of molybdenum electrodeposition in ionic melts] // Kiyev: Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii. 2007. 41. № 3. P. 302–318. [In Russian].

УДК 544.236.4

ЭФФЕКТИВНАЯ ВЯЗКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ РАСПЛАВОВ $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5$

© 2023 г. А. А. Хохряков^а, М. А. Самойлова^{а, *}, В. В. Рябов^а, Л. Б. Ведмидь^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: mari.makarenko.1993@mail.ru

Поступила в редакцию 05.07.2023 г.

После доработки 24.07.2023 г.

Принята к публикации 03.08.2023 г.

Эффективная вязкость (вязкоупругость) цезиевоборатных расплавов измерена в интервале температур 900–1600 К и концентраций $0 \leq x \leq 16$ мол. % Cs_2O вибрационной вискозиметрией. Показано, что вибрация приводит к неньютоновскому характеру движения расплавов. Это означает, что с энергией активации вязкого течения связаны не только конфигурационная энергия активации, энергия переключения мостиковых кислородных связей, но и энергия упругости структурных единиц расплава. Используя параметры в условиях ньютоновского и неньютоновского течения расплавов, были вычислены сдвиговая вязкость η' , модуль упругости G' и запасенная вязкость η'' . Было показано, что цезийборатные расплавы в условиях высоких скоростей сдвига можно рассматривать как жидкости, обладающие вязкостными и упругими свойствами. Методом ДСК измерена температура стеклования (T_g , К), построена и объяснена ее зависимость от содержания оксида цезия.

Ключевые слова: цезийборатный расплав, эффективная вязкость, неньютоновское течение, числа Рейнольдса, температура стеклования

DOI: 10.31857/S0235010623060026, **EDN:** AMCTGI

ВВЕДЕНИЕ

Боратные системы составляют основу многих шлаков, стекол и эмалей. Изучение вязкости боратов при повышенных температурах представляет большой интерес. Известно, что вязкость оказывает влияние на кинетику химических реакций, на процессы тепло- и массопереноса, на кристаллизационные процессы в расплаве. В сталеплавильном производстве боратные добавки используются для стабилизации шлаков и флюсов, в стекольной промышленности — для улучшения прочностных и оптических свойств специальных стекол и ситаллов. Вязкость, как свойство, описывающее сопротивление расплава вязкому сдвиговому течению, является одним из важнейших свойств полимерных неорганических расплавленных систем, таких как цезийборатные расплавы. Известны данные по вязкости цезийборатных расплавов для концентрационной области 0–12 мол. % Cs_2O и $T = 1173$ К. Целью данной работы стало определение вязкости в диапазоне составов 0–16 мол. % и температур 900–1600 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Боратные смеси готовили из предварительно переплавленного оксида бора V_2O_5 и карбоната цезия Cs_2CO_3 марки “х. ч.” Затем стеклообразный V_2O_5 расплавляли в платиновом тигле до 1273 К, и в расплав добавляли Cs_2CO_3 . Расплав выдерживали при 1473 К в течение 40–50 мин, охлаждали и проводили измерения вязкости.

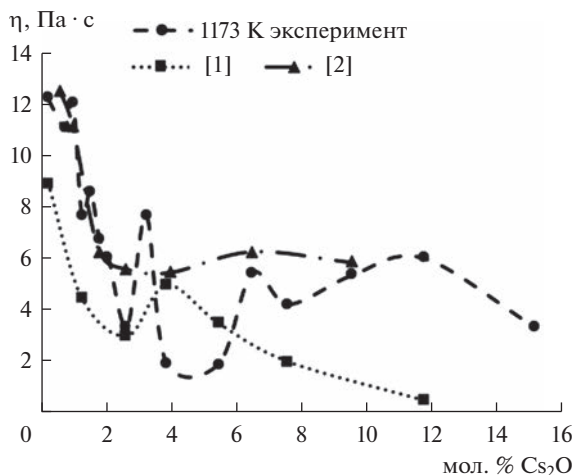


Рис. 1. Вязкость цезиевоборатных расплавов в зависимости от состава при $T = 1173$ К.

Эффективную вязкость измеряли вибрационным методом [3] на вискозиметре, работающем в режиме вынужденных колебаний с частотой 32 Гц [4], погрешность измерений по данным работы [4] составила $\pm 5\%$. Температуру стеклования расплавов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на приборе DSC 214 Polyma (Netzsch, Германия). Перед измерением ячейку для образцов предварительно продували газообразным азотом со скоростью потока 100 мл/мин. Скорость потока составляла 40 мл/мин. Измерения проводились в соответствии со следующей температурной программой: нагрев от комнатной температуры до 773 К со скоростью 10 К/мин, охлаждение с применением жидкого азота. Эксперимент проводился в алюминиевых тиглях с крышкой, имеющей отверстие для газообмена между твердой и газовой фазами. Масса образца составляла около 15 мг при скорости нагревания 10 К/мин. Для оценки температуры стеклования образцов использовалось программное обеспечение Proteus 8.0.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены величины вязкости, измеренные разными методами. Из рис. 1 видно, что результаты измерений зависят от метода измерений. Экспериментальные данные, полученные вибрационным методом, имеют более сложный характер по сравнению с литературными данными, полученными методом вращающихся цилиндров (рис. 1).

Для того, чтобы оценить поле вязкого течения расплавов были рассчитаны числа Рейнольдса (Re) по формуле (1):

$$\text{Re} = \frac{LV}{\eta/\rho}, \quad (1)$$

где L — длина шпинделя, погруженного в расплав, м; V — средняя скорость движения шпинделя, м/с; η — динамическая вязкость расплава, Па·с; ρ — плотность расплава, кг/м³.

Величина чисел Рейнольдса (Re) показывает отношение сил инерции к силе вязкого течения, характеризует поле течения расплава. Зависимость эффективной вязкости от чисел Рейнольдса показана на рис. 2. Из рисунка видно, что числа Re имеют низкие

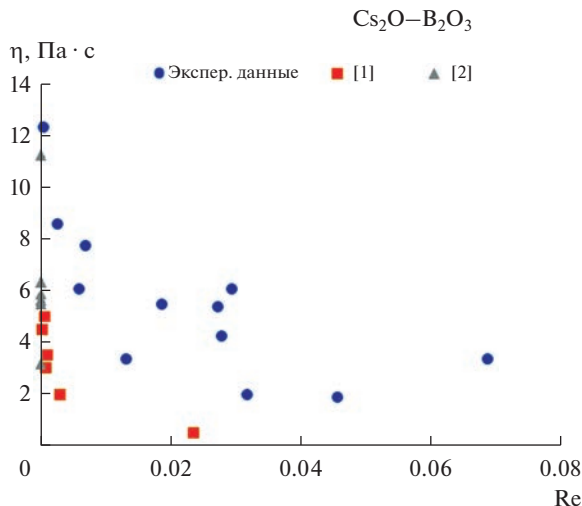


Рис 2. Зависимость эффективной вязкости от чисел Рейнольдса.

значения для всех методов регистрации вязкости. Отсюда следует, что в расплаве не возникают неустойчивости, которые могли бы привести к отклонениям вязкости от ньютоновского течения или неньютоновского течения (турбулентность). Резкому изменению вязкости в случае вибрационного метода отвечает другое свойство расплава. Это свойство — упругость, которое проявляется, когда вязкость начинает зависеть от скорости сдвига или деформации. В этом случае энергия осцилляции расходуется не только на сдвиговую вязкость η' , но и накапливается в виде компоненты — накопительной вязкости η'' в расплаве. [5] Зная η'' , можно оценить модуль упругости G' по уравнению (2):

$$G' = \eta'' \cdot \omega, \quad (2)$$

где ω — частота колебаний.

Таким образом, напряжение сдвига можно разделить на упругую и вязкую составляющие (3):

$$\tau = G' \gamma + \eta' \dot{\gamma}, \quad (3)$$

где η' — сдвиговая вязкость, G' — модуль упругости, γ — деформация растяжения, $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига. Значения η' , η'' , G' представлены в табл. 1.

Изменение чисел Re с увеличением содержания Cs_2O имеет сложный характер. Это вызвано соответствующим уменьшением эффективной вязкости расплава. В целом наблюдается последовательное увеличение числа Re , которое обусловлено увеличением доли полярных борокислородных структур, как с мостиковым, так и с немостиковым кислородом, где катион цезия выполняет роль компенсатора заряда.

При низких концентрациях 0–7 мол. % Cs_2O сдвиговая вязкость η' превышает накопительную вязкость η'' , связанную с упругостью среды. Свыше 11.7 мол. % Cs_2O происходит рост полярных групп в виде надструктурных единиц расплава [6–8], что повышает зарядовую плотность сетки расплава, приводя к увеличению η'' .

На рис. 3 представлена зависимость вязкости от состава и температуры расплава, которая имеет немонотонный характер. В случае сдвиговой вязкости η' минимум наблюдается при концентрации Cs_2O несколько превышающей 2 мол. % Cs_2O (рис. 1).

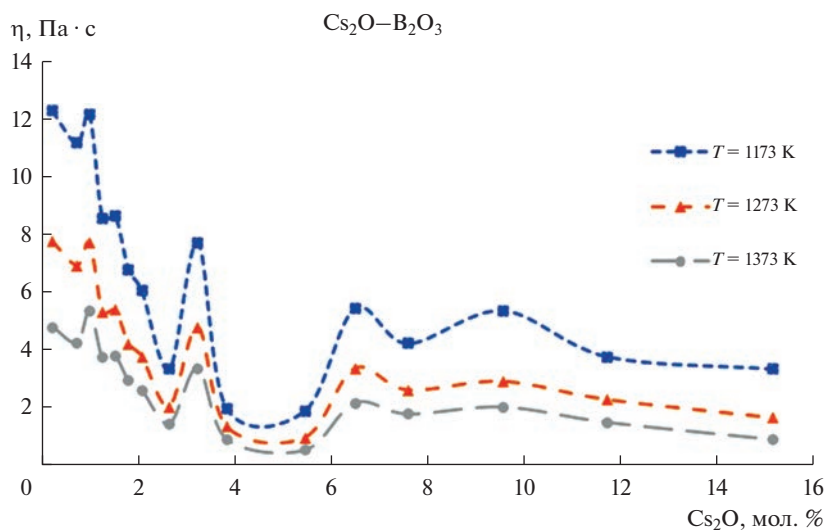


Рис. 3. Зависимость вязкости расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от состава и температуры.

Этот минимум вызван изменением пространственной размерности сетки расплава, т.е. когда двумерные структурные единицы расплава начинают переходить в трехмерные. Необходимо отметить, что вязкое течение представляет собой кооперативное движение частиц, за которое отвечает ближний порядок. В этом процессе происходят конфигурационные изменения атомов кислорода и переключение мостиковых кисло-

Таблица 1. Вязкоупругие характеристики расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. % Cs_2O	T_g , К	η' , Па·с ($\omega = 32$ Гц)	G' , Па	η'' , Па·с
0.3	567	9	288	3.3
0.8	563.3			
1	556.5			
1.3	565.6	4.5	144	3.26
1.5	563.2			
1.8	563.7			
2.1	572.8			
2.7	571.7	3	96	0.35
3.3	563.5			
3.9	571.9	5	160	2.73
5.5	581.3			
6.5	571	3.5	112	1.96
7.6	607.3	2	64	2.24
9.6	617			
11.7	571	0.5	16	5.56
15.2	623.9			

родов от четырехкоординированного бора В(IV) на трехкоординированный В(III). В этом случае В(III) выступает как “дефект” структуры. Энергетически все эти процессы близки по величинам во всех известных надструктурных единицах расплава (триборатные, пентаборатные, диборатные и т.д.). Именно поэтому концентрационная зависимость η' носит плавно меняющийся характер (рис. 1).

При неньютоновском течении расплава упругость борокислородной сетки тоже зависит от надструктурных единиц расплава (средний порядок), чьи упругие свойства изменяются более резко. Это приводит к появлению экстремальных величин на зависимости эффективной вязкости от состава (рис. 3). В некотором смысле концентрационная зависимость эффективной вязкости отражает средний порядок структуры расплава, который не проявляется в случае сдвиговой вязкости. Оценка модуля упругости G' в зависимости от концентрации оксида цезия представлена в табл. 1. Видны резкие изменения модуля упругости в ключевых интервалах изменения вязкоупругости. Известно, что с увеличением температуры доля VO_4 групп в расплаве снижается. Кроме того, с увеличением концентрации оксида цезия свыше 9 мол. % Cs_2O появляется немостиновый кислород по реакции $\text{VO}_4 \leftrightarrow \text{VO}_2\text{O}^-$. В целом, появление ионных связей снижает связность борокислородной сетки расплава, что приводит к понижению эффективной вязкости. На рис. 4 приведены зависимости логарифмов вязкости от обратной температуры. Из рисунка видно, что логарифм вязкости имеет излом в области высоких температур. Ранее неоднократно отмечалось [6–8], что излом в области свыше 1300 К связан с разрушением кольцевых структур и образованием неколецевых группировок. Температурные зависимости эффективной вязкости удобно привести в виде уравнения (4):

$$\lg \eta = A + B/T, \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (4)$$

A, B – коэффициенты, которого представлены в табл. 2.

Температура стеклования T_g является важным технологическим параметром. Она зависит от прочности связей борокислородной сетки расплава.

На рис. 5 приведена зависимость T_g от состава расплава. Возможная причина отличия литературных данных от наших – методические особенности эксперимента: скорость нагрева, газовая атмосфера при нагреве и технические характеристики используемого прибора. Это привело к отклонениям значения T_g (рис. 5). Стоит отметить, что экспериментальные значения находятся ниже литературных, известно, что присутствие воды в щелочноборатных образцах снижает температуру стеклования [12]. Тем не менее, общие закономерности сохраняются. Так, при низких концентрациях оксида цезия температура стеклования растет приблизительно до 9 мол. % Cs_2O . Это область образования различного типа кольцевых группировок, содержащих полиэдры VO_4 .

Также свыше 30%, согласно реакции изомеризации (5), снижение вязкости связано с преобразованием части боратных тетраэдров в пироборатные единицы:



Источником V-образных анионов BO_2^- являются борокислородные тетраэдры. Это следует из данных по ИК- и КР-спектроскопии [13–15]. Дальнейшее увеличение содержания оксида цезия в боратном расплаве приводит к снижению T_g . Это снижение вызвано образованием в расплаве метаборатных единиц VO_2O^- , входящих в кольцевые группы разного типа. Образование ионных связей облегчает перегруппировку частиц в расплавах и снижает температуру стеклования.

Необходимо отметить особенность стеклования расплава $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ при 2.1 и 3.9 мол. % Cs_2O . В табл. 3 приведены два стекольных перехода (T_g).

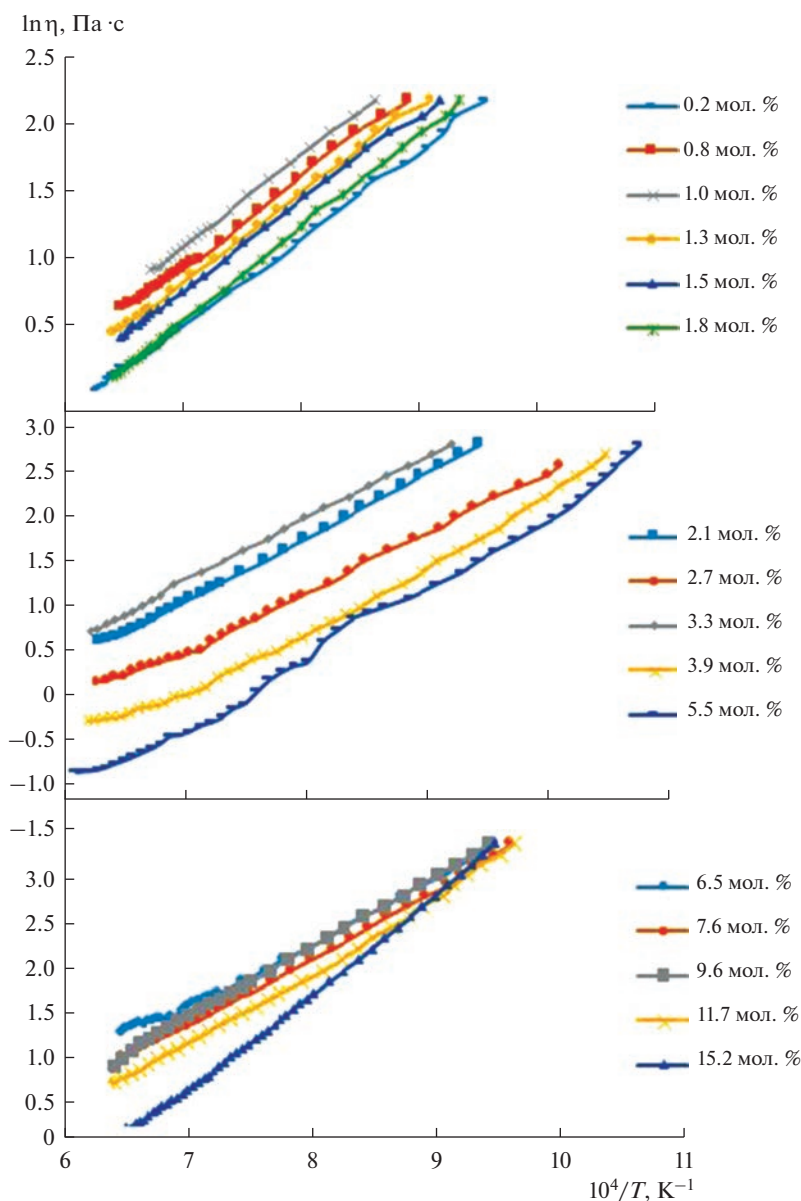


Рис. 4. Зависимость логарифмов эффективной вязкости $\ln \eta$ (Па · с) цезиевообратных расплавов от обратной температуры ($10^4/T$, K⁻¹).

Наличие двух T_g связано с образованием субликвидусной области несмешиваемости [16]. Было показано, что тенденция к образованию “второй фазы” усиливается по мере увеличения размера катиона от Li⁺ к Cs⁺ в диапазоне температур 573–823 К. Длительная выдержка не может предотвратить образования “второй фазы”, а значит и расслаивания. В интервале 2.1–3.9 мол. % прослеживается тенденция к образованию

Таблица 2. Логарифмы эффективной вязкости расплавов $x\text{Cs}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$ от температуры

Содержание Cs_2O , мол. %	$\lg \eta = A + B/T$, Па · с					ΔT , К
	A	B	$\pm \Delta_A$	$\pm \Delta_B$	$\pm \lg \eta$	
0.3	−3.693	6507	0.019	26	0.015	1050–1614
0.8	−1.472	2908	0.041	56	0.017	1127–1506
	−0.82	1928	0.364	559	0.007	1506–1556
1	−3.286	6768	0.029	39	0.009	1163–1473
	−0.031	1930	0.46	694	0.004	1473–1498
1.3	−1.154	6631	0.032	42.5	0.016	1103–1572
1.6	−3.468	6575	0.029	39	0.016	1093–1556
1.8	−3.967	6949	0.014	19	0.009	1075–1572
2.1	−4.347	7253	0.014	18	0.008	1059–1531
	−2.162	3906	0.015	23	0.0002	1531–1581
2.7	−4.656	6852	0.034	40	0.017	988–1397
	−2.984	4481	0.093	139	0.01	1397–1581
3.3	−4.056	7149	0.032	42	0.017	1085–1597
3.9	−5.689	7669	0.069	79	0.042	954–1389
	−3.012	3813	0.122	184	0.018	1389–1605
5.5	−6.503	8242	0.175	199	0.147	929–1464
	−3.909	4450	0.214	333	0.002	1464–1630
6.5	−4.402	7111	0.039	49	0.019	1035–1414
	−2.117	3863	0.236	350	0.015	1414–1523
7.6	−4.834	7450	0.298	368	0.181	1021–1489
						1489–1523
9.6	−4.947	7743	0.029	37	0.019	1039–1539
11.7	−5.334	7889	0.056	70	0.041	1018–1547
15.2	−7.688	10467	0.034	43	0.023	1035–1464
	−3.117	3662	0.224	339	0.012	1464–1564

Таблица 3. Стекольные переходы в системе $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$

Состав, мол. % Cs_2O	Переход стеклования (T_{g1}/T_{g2} , К)
2.1	572.8/632.3
3.9	571.9/612.6

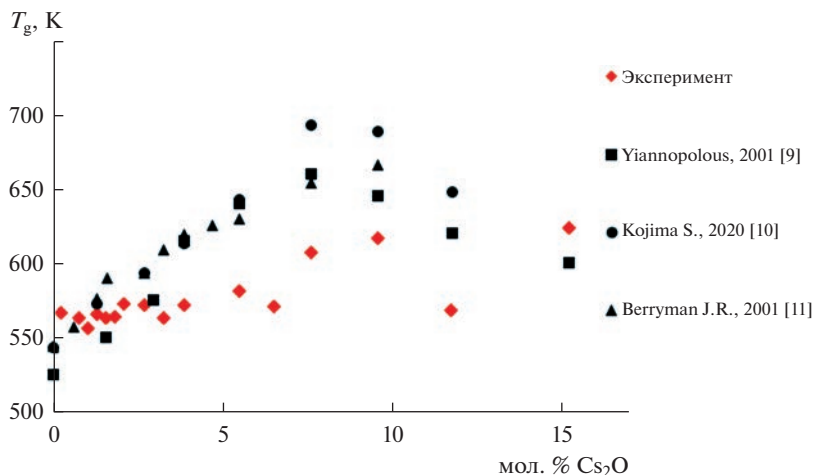


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования расплавов $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ от состава [9–11].

второй фазы, как следствие образования упорядоченной и неупорядоченной частей сетки расплава [17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе измерена эффективная вязкость цезийборатных расплавов $x\text{Cs}_2\text{O}-(100-x)\text{B}_2\text{O}_3$, где $0 \leq x \leq 16$ мол. % Cs_2O . Показано, что при высоких скоростях сдвига, реализуемых в вибрационном методе измерения вязкости, цезийборатные расплавы демонстрируют вязкоупругие свойства, характерные для неньютоновских жидкостей. Для всех составов расплава вычислены модуль упругости G' , Па, и компонента, связанная с упругостью расплава η'' , Па · с.

Методом ДСК измерена температура стеклования, построена и объяснена ее зависимость от содержания оксида цезия. Показано наличие “второй фазы” (“субмикрон неоднородной” структуры).

Работа выполнена в рамках госзадания ИМЕТ УрО РАН на оборудовании ЦКП Урал-М.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Li P.Ch., Ghose A.C., Su G.J. Density of molten boron oxide, rubidium, and cesium borates // *Phys. Chem. Glasses*. 1960. **1**. № 6. P. 198–204.
2. Visser T.J.M., Stevels J.M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. **7**. № 4. P. 376–394.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90272-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90272-4)
3. Соловьев А.Н., Каплун А.Б. Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей. Новосибирск: Наука, 1970.
4. Штангельмейер С.В. // *Заводская лаборатория*. 1968. № 6. С. 764.
5. Кирсанов Е.А. Неньютоновские жидкости. Техносфера. М. 2016.
6. Melchakov S.Yu., Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. **48**. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>
7. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Yu., Samoilova M.A., Ryabov V.V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. P. 538–543.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>

8. Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Vedmid' L.B., Melchakov S.Yu. // *Phys. Chem. Glasses* 2023. **49**, № 3. P. 239–244.
<https://doi.org/10.1134/S1087659623600102>
9. Yiannopolous Y.D., Chryssikos G.D., Kamitsos E.I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 2001. **42**. P. 164–172.
10. Kojima S. // *Solids*. 2020. № 1. P. 16–30.
<https://doi.org/10.3390/solids1010003>
11. Berryman J.R., Feller S.A., Affatigatto M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. **293–295**. P. 483–489.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00754-2)
12. Franz H. Effect of water content on density, refractive index and transformation temperature of alkali borate glasses. PPG Industries, Inc., Glass Research Center.
13. Осипов А.А., Осипова Л.М., Быков В.Н. Спектроскопия и структура щелочноборатных стекол и расплавов. Екатеринбург—Миасс. УрО РАН, 2009.
14. Chryssikos G.D., Kamitsos E.I., Karakassides M.A. Structure of borate glasses: 2. Alkali induced network modifications in terms of structure and properties // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. **31**, № 3. P. 109–116.
15. Осипов А.А., Осипова Л.М. Структура стекол и расплавов системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ по данным спектроскопии комбинационного рассеяния света // *Физика и химия стекла*. 2014. **40**, № 4. С. 521–534.
16. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Subliquidus immiscibility in binary alkali borates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1968. **51**. P. 377–382.
17. Osipov A.A., Osipova L.M. // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2018/6746023>

EFFECTIVE VISCOSITY AND GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ MELTS

A. A. Khokhryakov¹, M. A. Samoilova¹*, V. V. Ryabov¹, L. B. Vedmid'¹

¹*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

Effective viscosity (viscoelasticity) of cesium and boron oxides melts was measured at temperatures 900–1600 K and concentrations $0 \leq x \leq 16$ mol % Cs_2O by vibration viscosimetry. It was shown that vibration leads to non-Newtonian flow of melts. This means that not only configuration activation energy, the switching energy of bridging oxygen bonds but also the elastic energy of structural units of melts associated with activation energy of viscous flow. Using parameters under conditions of Newtonian and non-Newtonian flow of melts, shear viscosity η' , elastic modulus G' and stored viscosity η'' were calculated. It was shown that cesium boron melts in conditions of high shear rates can be considered as liquids with viscous and elastic properties. Glass transition temperature (T_g , K) was measured by DSC, its dependence of content of cesium oxide was plotted and explained.

Keywords: cesium-boron melt, effective viscosity, non-Newtonian flow, Reynolds number, glass transition temperature

REFERENCES

1. Li P.Ch., Ghose A.C., Su G.J. Density of molten boron oxide, rubidium, and cesium borates // *Phys. Chem. Glasses*. 1960. **1**, № 6. P. 198–204.
2. Visser T.J.M., Stevels J.M. // *J. Non-Cryst. Solids*. 1972. **7**, № 4. P. 376–394.
[https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90272-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90272-4)
3. Solov'yev A.N., Kaplun A.B. Vibratsionnyy metod izmereniya vyazkosti zhidkostey [Vibration method for measuring the viscosity of liquids]. Novosibirsk: Nauka, 1970. [In Russian].
4. Shtangel'meyyer S.V. // *Zavodskaya laboratoriya*. 1968. № 6. P. 764. [In Russian].
5. Kirsanov Ye.A. Nen'yutonovskiye zhidkosti [Non-Newtonian fluids]. Tekhnosfera. Moskva. 2016. [In Russian].
6. Melchakov S.Yu., Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Yagodin D.A. // *Glass Physics and Chemistry*. 2022. **48**. P. 174–179.
<https://doi.org/10.1134/S1087659622030063>

7. Khokhryakov A.A., Melchakov S.Yu., Samoilova M.A., Ryabov V.V. // *Inorganic materials*. 2022. **58**. P. 538–543.
<https://doi.org/10.1134/S0020168522050053>
8. Khokhryakov A.A., Samoilova M.A., Ryabov V.V., Vedmid' L.B., Melchakov S.Yu. // *Phys. Chem. Glasses* 2023. **49**. № 3. P. 239–244.
<https://doi.org/10.1134/S1087659623600102>
9. Yiannopolous Y.D., Chrysikos G.D., Kamitsos E.I. Structure and properties of alkaline earth borate glasses // *Phys. Chem. Glasses*. 2001. **42**. P. 164–172.
10. Kojima S. // *Solids*. 2020. № 1. P. 16–30.
<https://doi.org/10.3390/solids1010003>
11. Berryman J.R., Feller S.A., Affatigatto M., Kodama M., Meyer B.M., Martin S.W., Borsa F., Kroeker S. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2001. **293–295**. P. 483–489.
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(01\)00754-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(01)00754-2)
12. Franz H. Effect of water content on density, refractive index and transformation temperature of alkali borate glasses. PPG Industries, Inc., Glass Research Center.
13. Osipov A.A., Osipova L.M., Bykov V.N. Spektroskopiya struktury i shchelochnoboratnykh stekol i rasplavov [Spectroscopy and structure of alkaline borate glasses and melts]. Yekaterinburg–Miass. UrO RAN, 2009. [In Russian].
14. Chrysikos G.D., Kamitsos E.I., Karakassides M.A. Structure of borate glasses: 2. Alkali induced network modifications in terms of structure and properties // *Phys. Chem. Glasses*. 1990. **31**. № 3. P. 109–116.
15. Osipov A.A., Osipova L.M. Struktura stekol i rasplavov sistemy $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ polucheny po dannym spektroskopii kombinatsionnogo rasseyaniya sveta [The structure of glasses and melts of the $\text{Cs}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ system according to Raman spectroscopy data] // *Fizika i khimiya stekla*. 2014. **40**. № 4. P. 521–534. [In Russian].
16. Shaw R.R., Uhlmann D.R. Subliquidus immiscibility in binary alkali borates // *J. Am. Ceram. Soc.* 1968. **51**. P. 377–382.
17. Osipov A.A., Osipova L.M. // *Advances in Condensed Matter Physics*. 2018. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1155/2018/6746023>

УДК 669.715.621.74:669.871.094.23;669.721.17

ДВА ТИПА ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЛЛИЯ НА АЛЮМИНИЙ

© 2023 г. В. М. Скачков^а, *, Л. А. Пасечник^а, С. А. Бибанаева^а,
И. С. Медянкина^а, Н. А. Сабирзянов^а

^аИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: skachkov@iyim.uran.ru

Поступила в редакцию 26.03.2023 г.

После доработки 01.08.2023 г.

Принята к публикации 05.08.2023 г.

Исследовано влияние галлия на алюминий при их сплавлении в пределах растворимости галлия, для выявления влияния на свойства. Экспериментально определена скорость коррозии сплавов алюминия с 1, 2 и 5 ат. % содержанием галлия, которая составила 0.001, 0.00101 и 0.00062 г/м² · ч соответственно, что меньше, чем у чистого алюминия марки А99 — 0.0016 г/м² · ч. Определена скорость растворения этих сплавов в кислой и щелочной среде. Рентгенофазовый анализ показал однородность полученных сплавов. Изучена морфология сплавов алюминия с галлием, после воздействия агрессивной среды — раствор соляной кислоты. Показана возможность получения водорода и наноразмерного глинозема путем разложения воды активированным галлиевым сплавом алюминия. Активации галлиевым сплавом поверхности алюминия исходит согласно эффекту Ребиндера, в статье представлена морфология поверхности алюминия, обработанного сплавом Ga—Sn, наглядно демонстрирующая данный эффект. При использовании металлического галлия в контакте с алюминием для начала взаимодействия требуется нагрев до температуры выше 30°C (температура плавления галлия 29.7°C), температура плавления эвтектического состава 92Ga—8Sn — 20.0°C, что позволяет взаимодействию начинаться при комнатной температуре. При температурах около 4°C активированный алюминий может храниться длительное время. Качество водорода, полученного разложением воды должно быть выше, чем полученного за счет крекинга, а по стоимости близок к хорошо отработанной технологии электролиза воды и не более чем в 2 раза превышает стоимость его синтеза в результате крекинга углеводородов. Галлий и его жидкие сплавы нетоксичны, почти не взаимодействуют с водой, активируют алюминий, не позволяя образоваться защитной оксидной пленке, проникают в межзеренное пространство и алюминий легко вступает во взаимодействие с водой, образуя водород и гидроксид алюминия.

Ключевые слова: алюминий, водород, галлий, сплав, коррозия, активация

DOI: 10.31857/S0235010623060075, **EDN:** DIQQGN

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все чаще в качестве потенциального источника водорода рассматривается вода, разлагаемая, в частности алюминием и различными отходами алюминиевых сплавов [1–5]. В ИХТТ УрО РАН метод получения водорода разложением воды активированным алюминием запатентован еще в 2010 г. [6, 7], и качество такого водорода несопоставимо выше, чем полученного за счет крекинга, а водород по стоимости близок к хорошо отработанной технологии электролиза воды и не более, чем в 2 раза превышает стоимость его синтеза в результате крекинга углеводородов [8]. Галлий и его жидкие сплавы нетоксичны, почти не взаимодействуют с водой, зато смачивая, активируют алюминий, не позволяя образоваться защитной оксидной

пленке, проникают в межзеренное пространство и алюминий легко вступает во взаимодействие с водой, образуя водород и гидроксид алюминия. Количество получаемого с помощью 1 кг алюминия водорода из воды (теоретический расход 2 дм³) в пересчете на нормальные условия (101.3 кПа, 18°C) составляет 1.145 м³.

При использовании металлического галлия в контакте с алюминием для начала взаимодействия требуется нагрев до температуры выше 30°C (температура плавления галлия 29.7°C), температура плавления эвтектических составов галлиевых сплавов, °C: 92Ga–8Sn – 20.0; 79Ga–21In – 16.0; 66Ga–22In–12Sn – 10.5, что позволяет взаимодействию начинаться при комнатной температуре. Применение сплавов, содержащих олово, несколько увеличивает скорость разложения воды, примерно на 10%, а повышение температуры ускоряет реакцию многократно, и, т.к. при получении 2.89 кг гидроксида алюминия выделяется 3650.7 ккал тепла, то процесс этот саморазогревающийся [7]. Галлий хорошо растворяется в расплавленном алюминии (до 9 ат. %), но его влияние на свойства таких сплавов, на наш взгляд, изучено не полностью, что и послужило стимулом к дополнительному исследованию. Таким образом, целью работы стало рассмотрение влияния растворенного в алюминии галлия и нанесенного на поверхность алюминиевого слитка галлий-оловянного сплава, как наиболее перспективного для использования в качестве активатора алюминия, т.к. состоит только из 2-х компонентов, что снижает его стоимость и степень загрязнения образующегося глинозема.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Жидкий сплав на основе галлия (Ga–Sn) готовили смешением навесок чистых компонентов, помещали их в тигель и нагревали в муфельной печи Nabertherm L 9/11 до температуры немного выше температуры плавления наиболее тугоплавкого компонента – олова (231.9°C) с выдержкой при этой температуре не менее двух часов. Сплавы охлаждали до температуры, при которой эвтектика находится в жидком состоянии (25°C) и фильтровали через фильтр Шота (условный диаметр пор спеченного стекла 100 мкм).

Жидкие галлиевые сплавы на поверхность алюминия для его активации наносились путем втирания ватным тампоном до образования зеркальной поверхности. Сплавы Al–Ga, с содержанием галлия 1, 2 и 5 ат. %, готовили введением навески галлия в алюминиевый расплав при температуре 780°C, после перемешивания и выдержки в течении 20 мин отливались образцы массой 7–8 г со сторонами 2 × 2 × 0.7 см.

Скорость коррозии образцов исследовали гравиметрическим методом [10], подвергая их воздействию 15% водным раствором NaCl при комнатной температуре с последующей промывкой, сушкой и взвешиванием.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполнен на дифрактометре ДРОН-2.0 (излучение CuK_α, интервал углов 10° ≤ 2θ ≤ 70°, шаг съемки 0.03°), идентификацию фаз осуществляли с помощью картотеки [9]. Морфологию поверхности исследуемых образцов изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) JSM–6390 LA, JEOL (коэффициент увеличения от 5 до 300000, разрешающая способность 3.0 нм при 30 кВ).

Элементный анализ сплавов проводился методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на ELAN 9000 (Perkin Elmer, США). Составы образцов также подтверждались энергодисперсионным рентгеновским анализом (ЭДРА) на микроскопе JSM 6390 LA, JEOL с энергодисперсионным рентгеновским анализатором EX-23010BU (количественная ошибка анализатора составляет 1% при напряжении на катоде 20 кВ и размере фокального пятна 60 нм). В качестве экспресс-анализа сплавов Al–Ga применялся спектрометр рентгенофлуоресцентный (РФЛА) Delta Series DS-2000 (Innov-X Systems, Inc., США), с программным обеспечением InnovX's PC Software (v 2.5).

Таблица 1. Скорость коррозии алюминия в различных средах в зависимости от содержания галлия

Условия:	15% NaCl, 100°C	10% NaOH, 30–50°C	10% HCl, 30–80°C
Сплав	Скорость коррозии, г/м ² · ч		
Al–1 ат. % Ga	0.8757	192.66	6335.05
Al–2 ат. % Ga	0.0833	1069.62	5173.50
Al–5 ат. % Ga	0.5858	593.01	6681.48

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние галлия на алюминий и сплавы на его основе неоднозначно, например, если галлия в алюминиевых сплавах содержится 0.04–0.06%, то наблюдается повышение пластичности слитков на 20–40% [11], а поверхностный контакт металлических галлия и алюминия при температуре >30°C приводит к охрупчиванию последнего [7]. Для ответа на вопрос: как повлияет большое содержание галлия на алюминий, были приготовлены три Al–Ga сплавы, с содержанием галлия, ат. %: 1, 2 и 5, исследовали их скорость коррозии, которая за 30 дней составила, г/м² · ч: 0.001, 0.00101 и 0.00062 соответственно (для сравнения была установлена скорость коррозии чистого алюминия марки А99 в аналогичных условиях – 0.0016 г/м² · ч). Таким образом, при введении галлия в алюминий коррозионная стойкость образцов повышается.

Далее условия для коррозии образцов были ужесточены, использовано три различных агрессивных среды, мас. %: а) нейтральная, 15% водный раствор NaCl при температуре кипения; б) щелочная, 10% раствор NaOH; в) кислая, 10% раствор HCl. Данные по скорости растворения представлены в табл. 1.

В кислой среде сплавы алюминия с галлием растворяются в 5–10 быстрее, чем в щелочной, в нейтральной среде оксидная пленка защищает сплавы Al–Ga, даже при температуре кипения водо-солевого раствора. Морфология поверхностей подвергнутых коррозии в солянокислом растворе образцов Al-1, 2 и 5 ат. % Ga представлена на рис. 1–3.

Согласно РФА в полученных сплавах галлий изоморфно растворен в алюминии по типу замещения. Алюминий и галлий не образуют соединений, как уже упоминалось максимальная растворимость галлия в алюминии (по диаграмме состояний) составляет 9 ат. %, выше этого содержания образуется сплавы эвтектического типа. Во всех сплавах алюминий и галлий определялись по карточкам: [89-2837] Al/(Aluminum) и [73-811] Ga/(Gallium) (рис. 4).

С увеличением содержания в алюминиевом сплаве галлия при воздействии щелочных и кислых растворов глубина проникновения коррозии возрастает, на поверхности по мере растворения алюминия концентрируется галлий, который в свою очередь ускоряет коррозию, проникая в межзеренное пространство и препятствуя образованию защитной оксидной пленки. У сплава с 1 ат. % Ga наблюдаются поверхности, не вступившие во взаимодействие, чем он отличается от более богатых галлием сплавов, разрозненные коррозионные участки за отмеренное время не успели объединиться. За то же самое время коррозия в сплавах с высоким содержанием галлия (2 и 5%) глубина и обширность растворенных участков превосходит 1%-й сплав. Светлые участки на фотографиях это обогащенные галлием области алюминиевого сплава, содержащих, по данным ЭДРА, 17–40 ат. % Ga.

Находясь в непосредственном контакте, твердые галлий и алюминий не проявляют активности в воде. Нанесение расплава галлия и галлиевых жидких сплавов на поверхность твердого алюминиевого слитка обычно проходит с осложнением, так как оксидная пленка препятствует смачиваемости. Это затруднение устраняется механи-

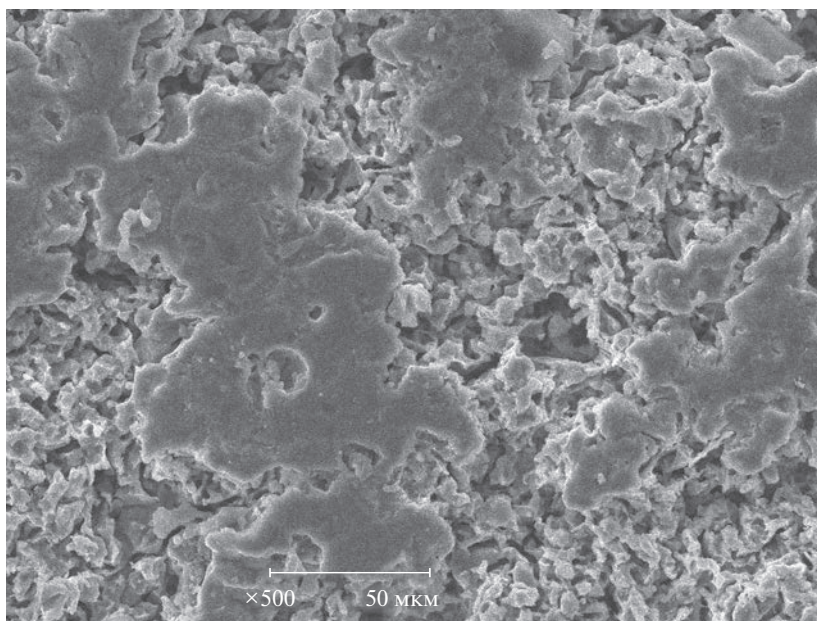


Рис. 1. Микрофотография поверхности после коррозии в кислом растворе сплава Al + 1 ат. % Ga.

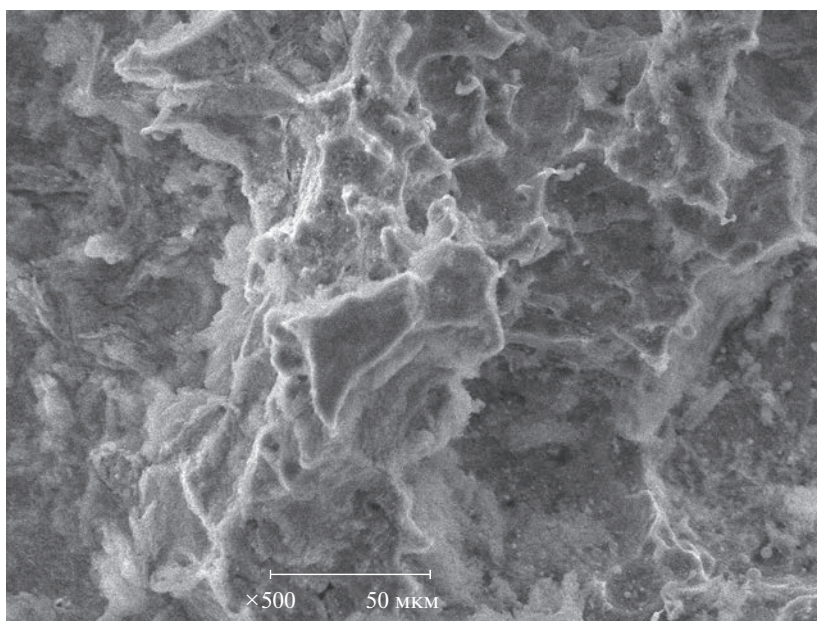


Рис. 2. Микрофотография поверхности после коррозии в кислом растворе сплава Al + 2 ат. % Ga.

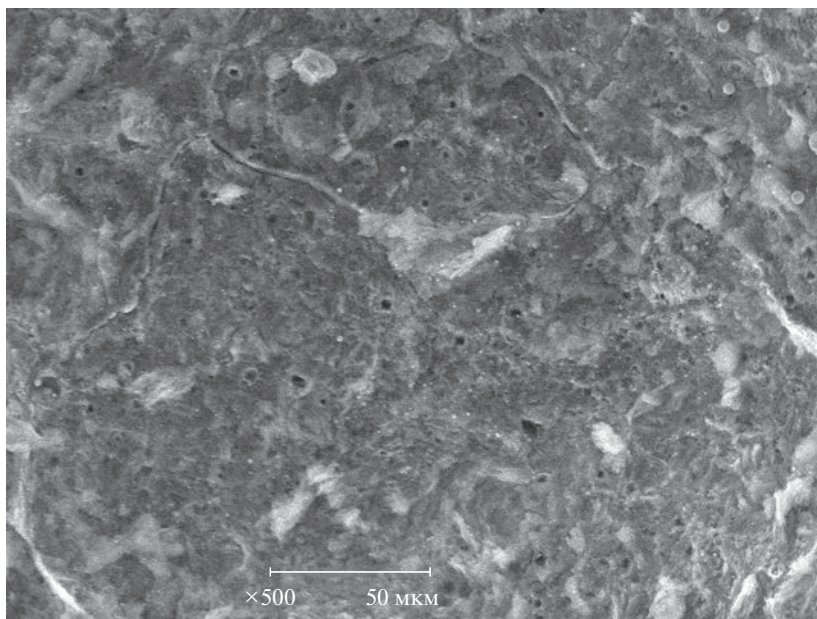


Рис. 3. Микрофотография поверхности после коррозии в кислом растворе сплава Al + 5 ат. % Ga.

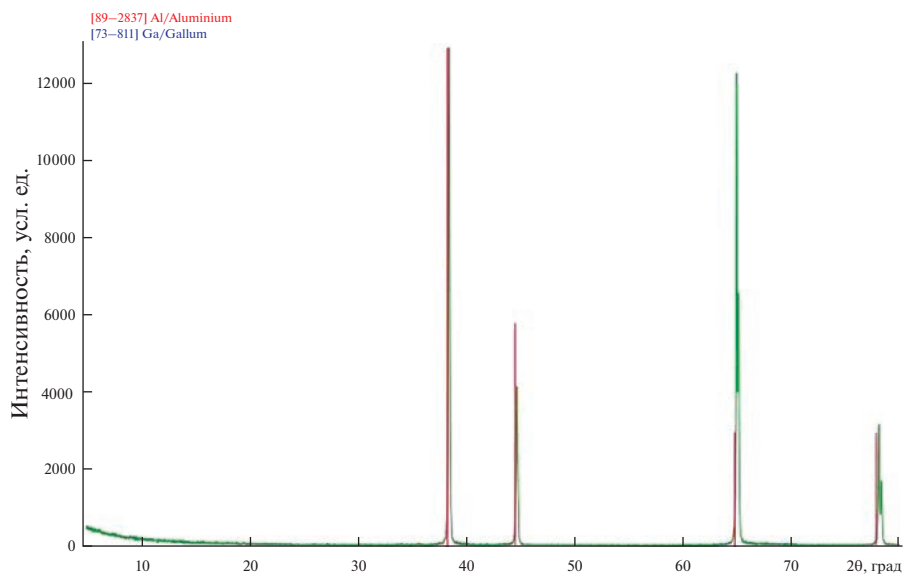


Рис. 4. Рентгенограмма сплава Al–1 ат. % Ga.

ческим или химическим путем, после чего жидкий галлий или галлиевый сплав растекается по поверхности и проникает в межзеренное пространство, разрушая целостность алюминия (рис. 5), эффект Ребиндера [12]. Свойства различных галлиевых сплавов, в том числе 92Ga–8Sn, подробно описаны в работе [13].

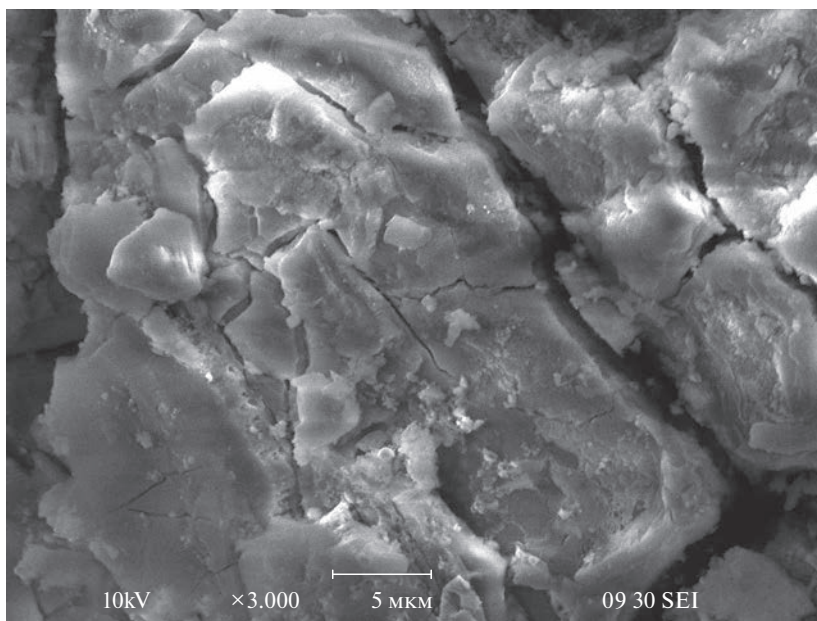


Рис. 5. Микрофотография поверхности алюминия, обработанного сплавом Ga–Sn.



Рис. 6. Фотография начала взаимодействия активированного алюминия с дистиллированной водой.

После погружения образца алюминия, покрытого жидким галлиевым сплавом (Ga–Sn), в воду, при температуре 25°C, которая выше температуры плавления эвтектического сплава 92Ga–8Sn (20°C), активированный участок алюминия сразу вступает во взаимодействие с водой (рис. 6).

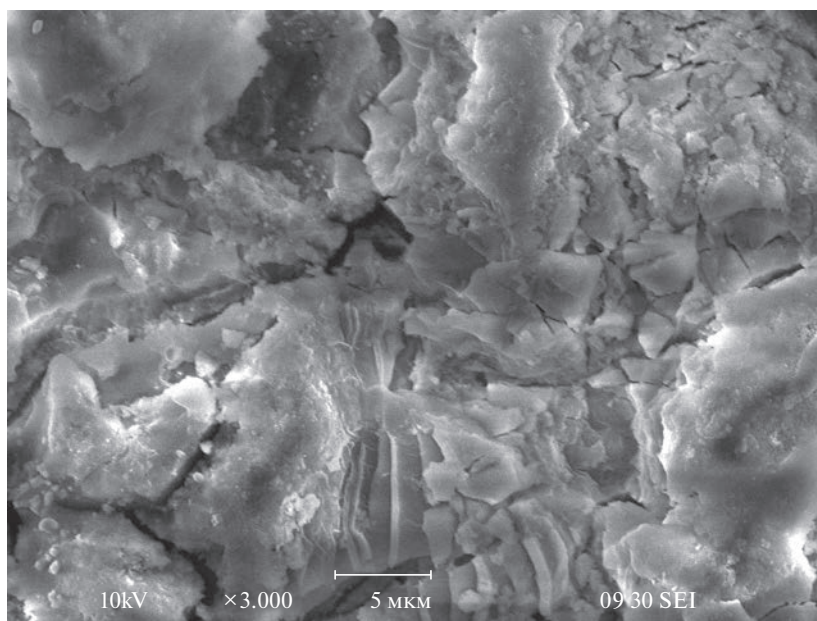


Рис. 7. Микрофотография поверхности алюминия, обработанного сплавом Ga–Sn через 1 мин взаимодействия с водой.

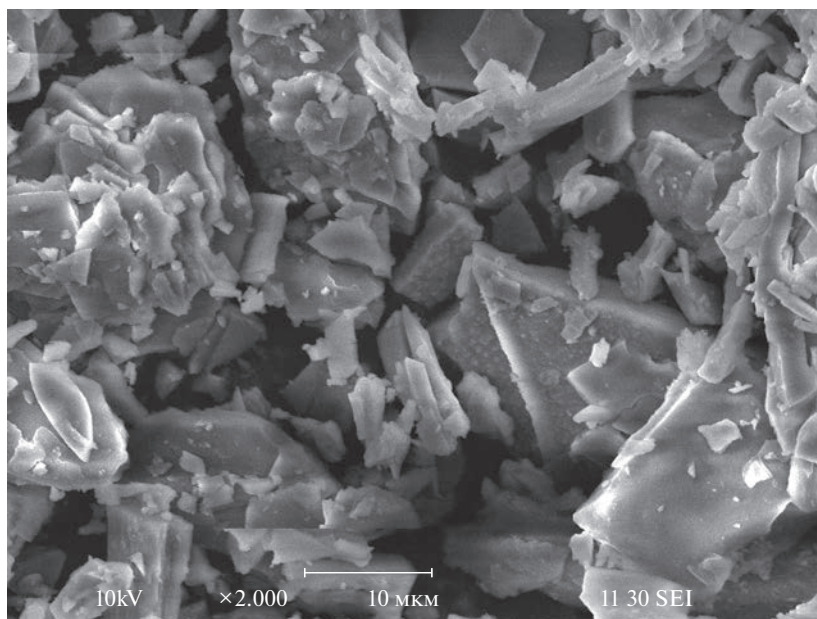


Рис. 8. Микрофотография подсушенного гидроксида алюминия.

Извлеченный через минуту образец стал очень теплым, несмотря на то, что вода заливалась комнатной температуры. Микрофотография поверхности образца после начала взаимодействия с водой представлена на рис. 7.

После погружения активированного алюминия в воду через 4 мин образец распался на отдельные фрагменты, полное прекращение реакции 10 г активированного алюминия с водой наступило через 15 мин. Остался гель гидроксида алюминия, осаждающийся на дне реактора. Микрофотография высушенного на воздухе гидроксида алюминия представлена на рис. 8.

Образец алюминия, покрытый сплавом Ga–Sn и помещенный в холодильник (температура 4°C), через год показал свою сохранившуюся активность, после разогрева в воде до комнатной температуры (25°C) активированный год назад алюминий начал взаимодействовать с водой и через короткое время прореагировал полностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что галлий, растворенный в алюминии до 5 ат. % не влияет на скорость коррозии, даже несколько ее снижает, так как встраивается в кристаллическую решетку α -Al и не вызывает поверхностных явлений. Галлий и его сплавы, нанесенные на поверхность алюминия, но находящиеся в твердом состоянии (например, при температуре 4°C) могут длительное время находиться практически в неизменном виде. В расплавленном состоянии галлий и сплавы на его основе в результате эффекта Ребиндера создают на поверхности алюминия активированные участки, способствующие взаимодействию металла с водой. Это позволяет утилизировать алюминиевый лом, который по каким-либо причинам затруднительно перерабатывать другими способами, для получения водорода, также этот способ подходит для лабораторий, где нужны небольшие объемы водорода. Покрытый жидким галлиевым сплавом слиток алюминия или алюминиевого сплава можно хранить длительное время при комнатной температуре в герметичной, предпочтительно полиэтиленовой или похожей таре для предотвращения контакта с водой и водяными парами. Активированный галлий-оловянным сплавом алюминий сразу готов для разложения воды с получением водорода при температуре выше 20°C, т.к. сплав должен находиться в жидком состоянии. Алюминий, активированный чистым галлием, начинает взаимодействие с водой только при нагреве выше 30°C, что необходимо учитывать. Образующийся наноразмерный гидроксид алюминия пригоден для использования в химической или металлургической промышленности.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИХТТ УрО РАН (№ АААА-А19-119031890028-0).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Meroueh L., Eagar T.W., Hart D.P. // *ACS Applied Energy Materials*. 2020. **3**. № 2. P. 1860–1868. <https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B02300>
2. Meroueh L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. // *ACS Applied Energy Materials*. 2021. **4**. № 1. P. 275–285. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02175>
3. Virendrakumar G., Deonikar, Hern Kim. // *Applied Surface Science*. 2022. **578**. P. 152054. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152054>
4. Gabriella Amberchan, Isai Lopez, Beatriz Ehlke et al. // *ACS Applied Nano Materials*. 2022. **5**. № 2. P. 2636–2643. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04331>
5. Sheng P., Zhang S., Yang J., Guan C., Li J., Liu M., Pan W., Wang Y. // *International Journal of Energy Research*. 2021. **45**. № 6. P. 9627–9637. <https://doi.org/10.1002/er.6486>
6. Яценко С.П., Скрыбнева Л.М., Шевченко В.Г. Способ получения водорода и химический реактор для его осуществления. Пат. 2397141 РФ. МПК C01B 3/08, B01J 7/00. Оpubл. 20.08.2010, Бюл. № 23.
7. Яценко С.П., Скачков В.М., Шевченко В.Г. Получение водорода разложением воды активированным алюминием // *Журн. прикладной химии*. 2011. **84**. № 1. С. 35–38.

8. Stojic D.L., Marceta M.P., Sovilj S.P., Miljanic S.V.S. // J. Power Sources. 2003. **118**. № 12. P. 315–319.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00077-6)
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1–47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/ (дата обращения 25.05.2021).
10. Филатов А.А., Суздальцев А.В., Молчанова Н.Г., Панкратов А.А., Зайков Ю.П., Останина Т.Н. Коррозионное поведение сплавов и лигатур Al–Zr в растворе NaCl // Бутлеровские сообщения. 2018. **55**. № 8. С. 109–115.
11. Исследование влияния примесей, сопутствующих алюминию при его получении, на технологические свойства слитков из алюминия, деформируемых сплавов и регламентация содержания галлия, лития, кальция и скандия в алюминиевых сплавах. НИР. Шифр работы: 1139-020. ВНИИЦ. 1987. Инв. № 59955 (рег. № 0285. 0 079282).
12. Малкин А.И. Закономерности и механизмы эффекта Ребиндера // Коллоидный Журн. 2012. **74**. № 2. С. 239–256.
13. Яценко С.П., Пасечник Л.А., Скачков В.М., Рубинштейн Г.М. Галлий: Технологии получения и применение жидких сплавов: Монография. М.: РАН, 2020.

TWO TYPES OF GALLIUM EXPOSURE TO ALUMINUM

**V. M. Skachkov¹, L. A. Pasechnik¹, S. A. Bibanaeva¹,
I. S. Medyankina¹, N. A. Sabirzyanov¹**

¹*Institute of Solid State Chemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The effect of gallium on aluminum during their fusion is investigated. The corrosion rate of aluminum alloys with 1, 2 and 5 at % gallium content was experimentally determined, which was 0.001, 0.00101 and 0.00062 g/m² · h, respectively, which is less than that of pure grade A99 aluminum – 0.0016 g/m² · h. The rate of dissolution of these alloys in acidic and alkaline media is determined. X-ray phase analysis showed the homogeneity of the alloys under consideration. The morphology of aluminum alloys with gallium was studied, after exposure to an aggressive environment – a solution of hydrochloric acid. The possibility of obtaining hydrogen and nanoscale alumina by decomposition of water by activated gallium aluminum alloy is shown. Activation of the aluminum surface by gallium alloy occurs according to the Rebinder effect and the article presents a micrograph of the surface of aluminum treated with Ga–Sn alloy, clearly demonstrating this effect. When using metallic gallium in contact with aluminum, the interaction requires heating to a temperature above 30°C (the melting point of gallium is 29.7°C), the melting point of the eutectic composition 92Ga–8Sn is 20.0°C, which allows the interaction to begin at room temperature. At temperatures of about 4°C, activated aluminum can be stored for a long time. The quality of hydrogen obtained by decomposition of water should be higher than that obtained by cracking, and the cost is close to a well-developed technology of electrolysis of water and no more than 2 times the cost of its synthesis via cracking of hydrocarbons. Gallium and its liquid alloys are non-toxic, almost do not interact with water, activate aluminum, preventing the formation of a protective oxide film, penetrate into the intergranular space and aluminum easily interacts with water, forming hydrogen and aluminum hydroxide.

Keywords: aluminum, hydrogen, gallium, alloy, corrosion, activation

REFERENCES

1. Meroueh L., Eagar T.W., Hart D.P. // ACS Applied Energy Materials. 2020. **3**. № 2. P. 1860–1868.
<https://doi.org/10.1021/ACSAEM.9B02300>
2. Meroueh L., Neil L., Eagar T.W., Hart D.P. // ACS Applied Energy Materials. 2021. **4**. № 1. P. 275–285.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02175>
3. Virendrakumar G. Deonikar, Hern Kim. // Applied Surface Science. 2022. **578**. P. 152054.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152054>
4. Gabriella Amberchan, Isai Lopez, Beatriz Ehlke et al. // ACS Applied Nano Materials. 2022. **5**. № 2. P. 2636–2643.
<https://doi.org/10.1021/acsnm.1c04331>

5. Sheng P., Zhang S., Yang J., Guan C., Li J., Liu M., Pan W., Wang Y. // International Journal of Energy Research. 2021. **45**. № 6. P. 9627–9637.
<https://doi.org/10.1002/er.6486>
6. Yatsenko S.P., Skryabneva L.M., Shevchenko V.G. Sposob polucheniya vodoroda i khimicheskiy reaktor dlya yego osushchestvleniya [A method for producing hydrogen and a chemical reactor for its implementation] Pat. 2397141 RF. IPC C01B 3/08, B01J 7/00. Published 20.08.2010, Bull. № 23. [In Russian].
7. Yatsenko S.P., Skachkov V.M., Shevchenko V.G. Polucheniye vodoroda razlozheniyem vody aktivirovannym alyuminiyem [Obtaining hydrogen by decomposition of water with activated aluminum] // Zh. prikladnoy khimii. 2011. **84**. № 1. P. 35–38. [In Russian].
8. Stojic D.L., Marceta M.P., Sovilj S.P., Miljanic S.V.S. // J. Power Sources. 2003. **118**. № 12. P. 315–319.
[https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(03\)00077-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00077-6)
9. Powder Diffraction File JCPDS-ICDD PDF-2 (Set 1-47). (Release, 2016). Available at: www.url:https://www.icdd.com/pdf-2/ (дата обращения 25.05.2021).
10. Filatov A.A., Suzdaltsev A.V., Molchanova N.G., Pankratov A.A., Zaikov Yu.P., Ostanina T.N. Korrozionnoye povedeniye splavov i ligatur Al–Zr v rastvore NaCl [Corrosion behavior of Al–Zr alloys and ligatures in NaCl solution] // Butlerovskiy soobshcheniya. 2018. **55**. № 8. P. 109–115. [In Russian].
11. Issledovaniye vliyaniya primesey, soputstvuyushchikh alyuminiyu pri yego poluchenii, na tekhnologicheskiye svoystva slitkov iz alyuminiya, deformiruyemykh splavov i reglamentatsiya soderzhaniya galliya, litiya, kal'tsiya i skandiya v alyuminiyevykh splavakh [Study of the influence of impurities accompanying aluminum during its production, on the technological properties of aluminum ingots, wrought alloys and regulation of the content of gallium, lithium, calcium and scandium in aluminum alloys]. R&D. Work code: 1139-020. VNTITs. 1987. Inv. № 59955 (reg. № 0285. 0 079282). [In Russian].
12. Malkin A.I. Zakonomernosti i mekhanizmy effekta Rebintera [Patterns and mechanisms of the Rebinder effect] // Kolloidnyy Zhurnal. 2012. **74**. № 2. P. 239–256. [In Russian].
13. Yatsenko S.P., Pasechnik L.A., Skachkov V.M., Rubinshtein G.M. Tekhnologii polucheniya i primeneniye zhidkikh splavov [Gallium: Technologies for the production and application of liquid alloys]: Monograph. M.: RAN, 2020. [In Russian].

УДК 669.046.584.2

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЦЕРИЯ И ОСНОВНОСТИ ШЛАКОВ НА ИХ ВЯЗКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРУ НАЧАЛА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2023 г. А. Г. Уполовникова^а, Р. Р. Шартдинов^а, А. Н. Сметанников^а^аИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: upol.ru@mail.ru

Поступила в редакцию 18.07.2023 г.

После доработки 02.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

Исследование влияния содержания оксида церия и основности шлака на вязкость и температуру начала кристаллизации системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащей 15% Al_2O_3 и 8% MgO , было выполнено с использованием симплекс-решетчатого метода планирования эксперимента, который позволяет получать математические модели, описывающие зависимость свойства от состава в виде непрерывной функции. Используя экспериментальные данные, построили математические модели, описывающие связь температуры заданной вязкости с составом оксидной системы. Затем совмещением полученных диаграмм состав–температура заданной вязкости на изотермический разрез диаграммы состав–вязкость получили совокупность изолиний вязкости. Обобщение результатов математического моделирования и графического отображения на изотермическом разрезе диаграммы состав–вязкость позволило получить новые данные о вязкости оксидной системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащей 15% Al_2O_3 и 8% MgO , в интервале основности 2–5 и содержания 0–15% Ce_2O_3 . Экспериментальные данные показывают, что шлаки изучаемой оксидной системы, не содержащие оксид церия, характеризуются повышенной температурой начала кристаллизации и вязкостью в исследуемом диапазоне основности. Присутствие оксида церия в шлаках изучаемой оксидной системы обеспечивает в интервале температур 1500–1550°C достаточно низкую вязкость и температуру начала кристаллизации. Увеличение содержания оксида церия в шлаках основностью 2–3 от 1 до 15% сопровождается снижением температуры начала кристаллизации от 1490 до 1410°C. Повышение основности до 5.0 приводит к повышению температуры начала кристаллизации до 1520°C. При температуре 1500°C вязкость шлаков основностью 2.0–3.0, содержащих 7–15% Ce_2O_3 , изменяется в пределах 0.2–0.3 Па·с. Рост основности шлака до 3.0–5.0 при фиксированном содержании Ce_2O_3 на уровне 7–15% сопровождается увеличением вязкости шлаков до 1.0 Па·с и достигает 2.0 Па·с при снижении Ce_2O_3 до 1–6%. Увеличение температуры до 1550°C и фиксированной основности 3.0–5.0 сопровождается значительным снижением вязкости, которая не превышает 0.35 Па·с при содержании Ce_2O_3 1–15%.

Ключевые слова: церийсодержащие шлаки, основность, вязкость, температура начала кристаллизации, планирование эксперимента, диаграммы состав–вязкость

DOI: 10.31857/S0235010623060105, **EDN:** ZWFKDG

ВВЕДЕНИЕ

Эффективность реализации глубокой десульфурации стали под высокоосновными шлаками определяется и высокой химической активностью компонентов шлака, а также обеспечением благоприятных кинетических условий перехода серы в объем шлака. Кинетические условия в первую очередь зависят от вязкости рафинировочных

шлаков, так как скорость диффузии компонентов в шлаке обратно пропорциональна его вязкости [1–3]. Поэтому снижение вязкости и температуры начала кристаллизации будут обеспечивать низкое содержание серы в металле, что влияет на качество готовой металлопродукции [4].

Для формирования жидкоподвижных шлаков с высокими рафинирующими свойствами можно использовать оксиды церия в ковшевой металлургии. Результаты исследования влияния добавок оксида церия на физические свойства оксидных систем показали, что оксид церия снижает вязкость и их температуру кристаллизации [5–7]. Кроме того, равновесие между рафинировочным шлаком, содержащим Ce_2O_3 , и расплавленной сталью, раскисленной Al, предполагает возможность восстановления небольшого количества Ce, который переходит в сталь [8–11], что играет важную роль в микролегировании и модифицировании стали. Однако в настоящее время в отечественной и зарубежной литературе практически отсутствуют сведения о влиянии оксида церия и основности на физические свойства ковшевых шлаков. Целью данной работы было исследование вязкости и температуры кристаллизации шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. В работе приведены результаты исследования вязкости и температуры начала кристаллизации шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 15% Al_2O_3 и 8% MgO , с использованием метода симплексных решеток планирования эксперимента, который позволяет получать математические модели, описывающие зависимость свойства от состава в виде непрерывной функции.

МЕТОДИКА

Рассмотрена оксидная система $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащая 15% Al_2O_3 и 8% MgO . Для исследования влияния основности и содержания Ce_2O_3 в шлаке на вязкость использовали симплекс-решетчатый метод планирования эксперимента, который позволяет получать математические модели, описывающие зависимость свойства от состава в виде непрерывной функции [12, 13]. При построении матрицы планирования эксперимента для системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-MgO-Ce}_2\text{O}_3$ на переменные составляющие оксидной системы были наложены ограничения: $\text{CaO/SiO}_2 = 2.0\text{--}5.0$; 15% Al_2O_3 ; 8% MgO ; 0–15% Ce_2O_3 . Область варьирования составом шлака в пятикомпонентной системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15\%Al}_2\text{O}_3\text{-8\%MgO}$ представлена двумя концентрационными треугольниками $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, вершинами которого являются псевдокомпоненты Y_1 , Y_2 , Y_3 и Y_4 (рис. 1). В табл. 1 приводится состав шлаков симплекса, выраженный в координатах псевдокомпонентов и исходных компонентов.

Синтетические шлаки, соответствующие по составу вершинам $Y_1\text{--}Y_4$ изучаемого симплекса, выплавляли в графитовых тиглях из предварительно прокаленных в течение двух–трех часов при температуре 900°C оксидов марки “ч. д. а”. После расплавления шлак перемешивали в течение 0.5 ч с целью гомогенизации расплава. Экспериментальные составы шлаков, соответствующие остальным точкам плана локального симплекса, получали встречной шихтовкой шлаков вершин симплекса. Вязкость шлаков измеряли в графитовых тиглях с помощью электровибрационного вискозиметра в токе аргона при непрерывном охлаждении расплава от гомогенно-жидкого до твердого состояния [14, 15]. В качестве измерительного шпинделя применяли молибденовый стержень диаметром 1.5 мм. Температуру шлака фиксировали с помощью термопары ВР 5/20. Температуру начала кристаллизации шлаков исследуемой оксидной системы определяли графически по перегибу кривой зависимости логарифма вязкости от обратной температуры [16]. Результаты замера вязкости и температуры кристаллизации приведены в матрице планирования (табл. 2).

Для каждого значения вязкости в точках плана локального симплекса были получены математические модели в виде приведенного полинома III степени, адекватные

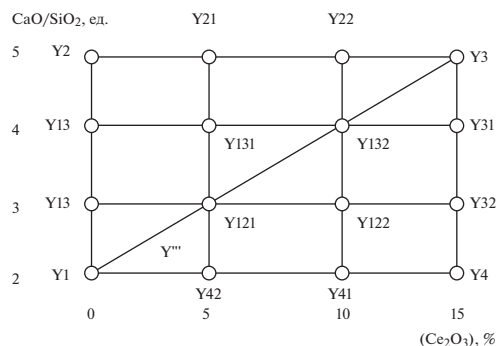


Рис. 1. Расположение экспериментальных точек на исследуемом локальном симплексе.

при уровне значимости $\alpha = 0.05$, описывающие зависимость температуры заданной вязкости от состава шлака. Ниже приведена математическая модель, в качестве примера, зависимости температуры от состава шлака при постоянной вязкости $0.3 \text{ Па} \cdot \text{с}$ для трехкомпонентной системы $Y_1 Y_2 Y_3$ (рис. 1):

$$T = 1530X_1 + 1600X_2 + 1512X_3 - 51.75X_1X_2 - \\ - 13.5X_1X_3 - 78.75X_2X_3 + 56.25X_1X_2 \cdot (X_1 - X_2) + \\ + 27X_1X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 42.75X_2X_3 \cdot (X_2 - X_3) + 126X_1X_2X_3,$$

где X_1 , X_2 и X_3 – состав шлака, выраженный в дол. ед.

Таблица 1. Матрица планирования

№	Индекс шлака	Состав шлака								
		в координатах псевдокомпонентов, дол.				в координатах исходных компонентов, мас. %				
		X1	X2	X3	X4	CaO	SiO ₂	Ce ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO
1	Y1	1	0	0	0	51.3	25.7	0	15	8
2	Y2	0	1	0	0	64.2	12.8	0	15	8
3	Y3	0	0	1	0	51.7	10.3	15	15	8
4	Y4	0	0	0	1	41.3	20.7	15	15	8
5	Y12	0.67	0.33	0	0	55.6	21.4	0	15	8
6	Y13	0.33	0.67	0	0	59.9	17.1	0	15	8
7	Y21	0	0.67	0.33	0	60.1	11.9	5	15	8
8	Y22	0	0.33	0.67	0	55.8	11.2	10	15	8
9	Y31	0	0	0.67	0.33	48.2	13.8	15	15	8
10	Y32	0	0	0.33	0.67	44.8	17.2	15	15	8
11	Y41	0.33	0	0	0.67	44.6	22.4	10	15	8
12	Y42	0.67	0	0	0.33	48	24	5	15	8
13	Y121	0.67	0	0.33	0	52	20	5	15	8
14	Y122	0.33	0	0.33	0.33	48.4	18.6	10	15	8
15	Y131	0.33	0.33	0.33	0	56	16	5	15	8
16	Y132	0.33	0	0.67	0	52.1	14.9	10	15	8

Таблица 2. Результаты замера вязкости

№	Индекс шлака	Состав шлака. мас. %					Температура, °С при вязкости, Па · с		Вязкость, Па · с. при T, °С		t _{кр} , °С
		CaO	SiO ₂	Ce ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	0.3	0.5	1500	1550	
1	Y1	51.3	25.7	0	15	8	1530	1492	0.40	0.26	1485
2	Y2	64.2	12.8	0	15	8	1600	1543	6.11	0.45	1532
3	Y3	51.7	10.3	15	15	8	1512	1494	0.41	0.23	1497
4	Y4	41.3	20.7	15	15	8	1440	1413	0.20	0.16	1397
5	Y12	55.6	21.4	0	15	8	1546	1516	0.70	0.30	1494
6	Y13	59.9	17.1	0	15	8	1561	1525	1.10	0.34	1503
7	Y21	60.1	11.9	5	15	8	1550	1516	1.80	0.30	1519
8	Y22	55.8	11.2	10	15	8	1527	1508	0.70	0.26	1510
9	Y31	48.2	13.8	15	15	8	1492	1471	0.26	0.18	1463
10	Y32	44.8	17.2	15	15	8	1465	1441	0.22	0.17	1419
11	Y41	44.6	22.4	10	15	8	1464	1432	0.24	0.20	1425
12	Y42	48	24	5	15	8	1508	1461	0.32	0.23	1448
13	Y121	52	20	5	15	8	1523	1488	0.39	0.25	1475
14	Y122	48.4	18.6	10	15	8	1493	1462	0.28	0.21	1445
15	Y131	56	16	5	15	8	1536	1505	0.60	0.27	1497
16	Y132	52.1	14.9	10	15	8	1513	1491	0.39	0.22	1485

Для трехкомпонентной системы Y₁ Y₄ Y₃:

$$T = 1530X_1 + 1440X_2 + 1512X_3 + 4.5X_1X_2 - \\ - 13.5X_1X_3 + 11.25X_2X_3 + 94.5X_1X_2 \cdot (X_1 - X_2) + \\ + 27X_1X_3 \cdot (X_1 - X_3) - 20.25X_2X_3 \cdot (X_2 - X_3) - 33.75X_1X_2X_3,$$

где X₁, X₄ и X₃ – состав шлака, выраженный в дол. ед.

Графическое изображение математических моделей в виде диаграмм состав–вязкость проводили в два этапа [17]. На первом этапе для каждого значения вязкости строили диаграммы, в которых изображались изотермы линий заданной постоянной вязкости. На рис. 2а приведен разрез диаграммы изотерм постоянной вязкости 0.3 Па · с шлака системы CaO–SiO₂–Ce₂O₃, содержащего 15% Al₂O₃ и 8% MgO. На рис. 2б приведен разрез диаграммы изотерм постоянной вязкости 0.5 Па · с шлака системы CaO–SiO₂–Ce₂O₃, содержащего 15% Al₂O₃ и 8% MgO. На втором этапе для двух значений температуры (1500 и 1550°С) строили диаграммы, в которых изображались зависимости вязкости от состава шлака. На рис. 3а приведен разрез диаграммы вязкости–состав шлака при температуре 1500°С и на рис. 3б при температуре 1550°С. Также для каждого образца шлака по матрице планирования (табл. 1) были получены математические модели в виде приведенного полинома III степени, адекватные при уровне значимости α = 0.05, описывающие зависимость температуры начала кристаллизации шлака от состава шлака (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на диаграммах состав–свойство экспериментальные данные показывают, что шлаки изучаемой оксидной системы, не содержащие Ce₂O₃, характеризуют-

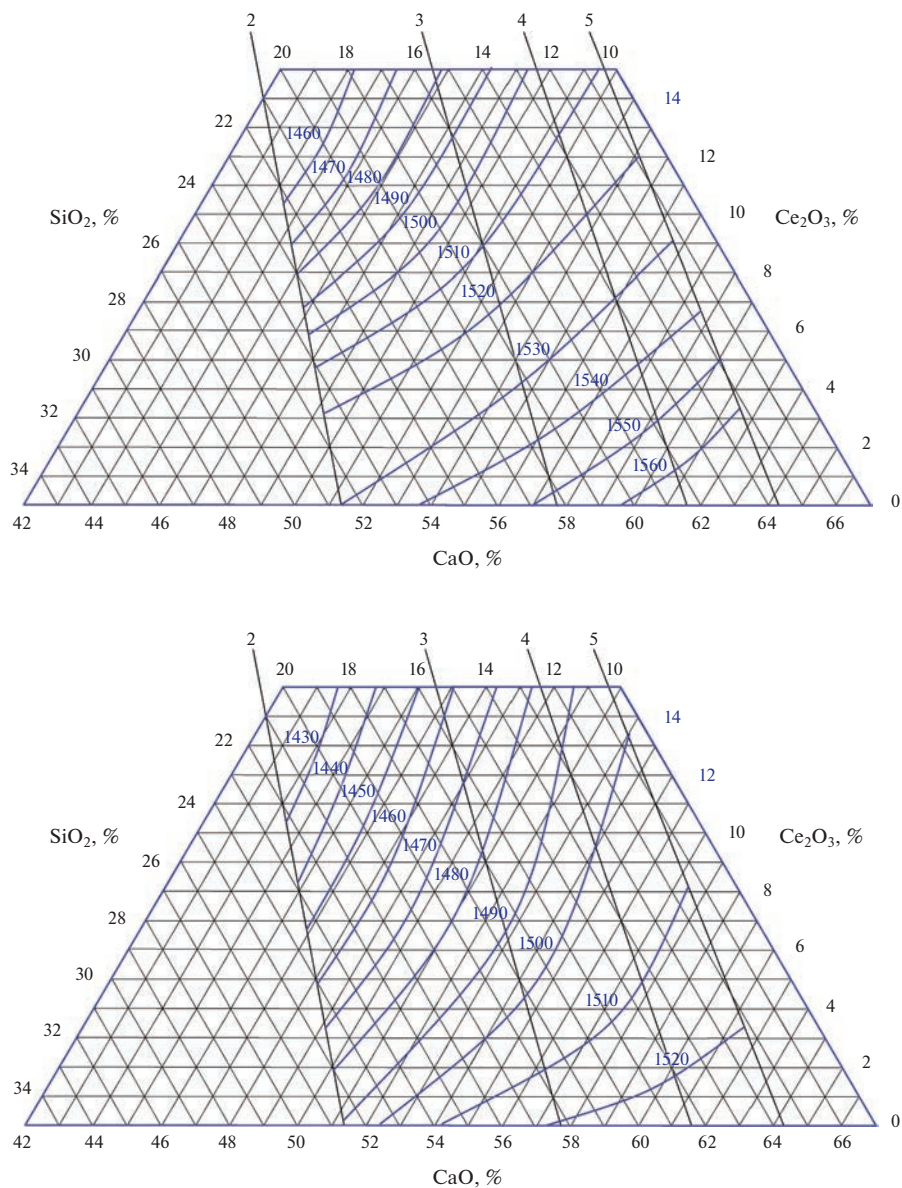


Рис. 2. Диаграмма температур заданной вязкости шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 8% MgO и 15% Al_2O_3 ; $a - 0.3$; $b - 0.5 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (синие линии – температура, $^{\circ}\text{C}$; черные линии – линии основности).

ся повышенной температурой начала кристаллизации и вязкостью. Температура начала кристаллизации изменяется от 1485°C при основности 2.0 до 1520°C при основности 5.0 (рис. 4). При этом вязкость шлаков в рассматриваемом диапазоне основности изменяется от 0.4 до 2.0 $\text{Па} \cdot \text{с}$ при температуре 1500°C (рис. 3а) и от 0.27 до 0.35 $\text{Па} \cdot \text{с}$ при температуре 1550°C (рис. 3б).

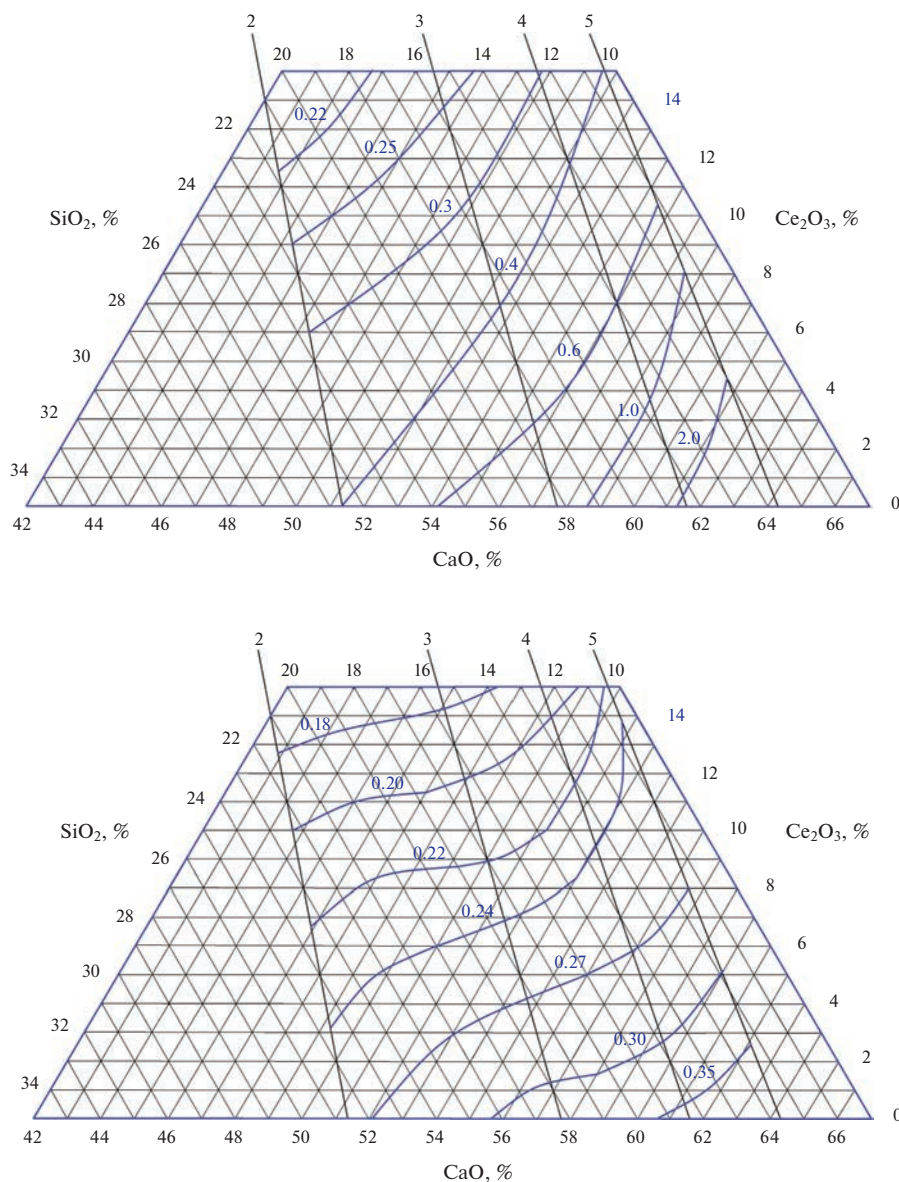


Рис. 3. Диаграмма вязкостей шлаков системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 8% MgO и 15% Al_2O_3 : а – при температуре 1500; б – при температуре 1550°C (синие линии – вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$; черные линии – линии основности).

Присутствие Ce_2O_3 в шлаках изучаемой оксидной системы расширяет диапазон состава шлаков с низкой температурой начала кристаллизации и вязкостью. Увеличение содержания Ce_2O_3 в шлаках основностью 2.0–3.0 от 1 до 15% сопровождается снижением температуры начала кристаллизации от 1490 до 1410°C с сохранением низкой вязкости не более 0.6 и 0.27 $\text{Па} \cdot \text{с}$ в диапазоне температур нагрева системы 1500 и 1550°C соответственно.

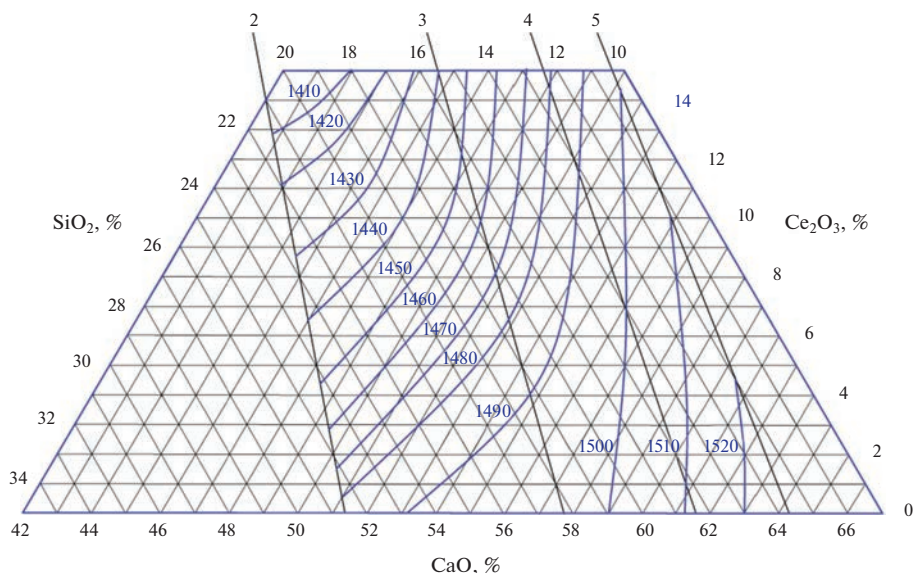


Рис. 4. Диаграмма температур кристаллизации шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащих 8% MgO и 15% Al_2O_3 (синие линии – вязкость, $\text{Па} \cdot \text{с}$; черные линии – линии основности).

Присутствие Ce_2O_3 в шлаках изучаемой оксидной системы обеспечивает в интервале температур 1500–1550°С достаточно низкую вязкость. При температуре 1500°С вязкость шлаков основностью 2.0–3.0, содержащих 7–15% Ce_2O_3 , изменяется в пределах 0.2–0.3 $\text{Па} \cdot \text{с}$. Рост основности шлака до 3.0–5.0 при фиксированном содержании Ce_2O_3 на уровне 7–15% сопровождается увеличением вязкости шлаков до 1.0 $\text{Па} \cdot \text{с}$ и достигает 2.0 $\text{Па} \cdot \text{с}$ при снижении Ce_2O_3 до 1–6% (рис. 4).

Увеличение температуры до 1550°С и фиксированной основности 3.0–5.0 сопровождается значительным снижением вязкости, которая не превышает 0.35 $\text{Па} \cdot \text{с}$ при содержании Ce_2O_3 1–15% (рис. 5).

Таким образом, экспериментальные исследования физических свойств основных церийсодержащих шлаков с использованием метода симплексных решеток планирования позволили с минимальными материальными и временными затратами получить новые данные, характеризующие влияние химического состава шлаков на вязкость и температуру кристаллизации, которые имеют практическую значимость. При температурах 1500–1550°С шлаки основностью 2.0–5.0 ед., содержащие 1–15% Ce_2O_3 , будут сохранять высокую жидкоподвижность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Экспериментальные исследования в совокупности с математическим методом симплексных решеток планирования позволили с минимальными (16 опытов) затратами получить новые данные о вязкости шлаков системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, содержащей 15% Al_2O_3 и 8% MgO в широком диапазоне химического состава и температур.

2. На диаграммах состав–вязкость шлаки основностью 2.0–5.0, содержащие 1–15% Ce_2O_3 , 15% Al_2O_3 и 8% MgO характеризуются при температуре 1550°С высокой жидкоподвижностью с вязкостью, изменяющейся от 0.18 до 0.35 $\text{Па} \cdot \text{с}$. При этом снижение

температуры до 1500°C высокая жидкоподвижность шлаков сохраняется в диапазоне основности 2.0–4.0 при концентрации 7–15% Ce_2O_3 .

3. Шлаки основностью 2.0–5.0, содержащие 1–15% Ce_2O_3 , характеризуется достаточно низкой температурой начала кристаллизации, изменяющейся от 1410 до 1520°C.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-29-00975, <https://rscf.ru/project/22-29-00975/>.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Попель С.И. Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1986.
2. Соколов Г.А. Внепечное рафинирование стали. М.: Металлургия, 1977.
3. Истомин С.А., Бахвалов С.Г., Денисов В.М., Пастухов Е.А., Овчинников Т.Ю. Вязкость и электропроводность расплавов систем $\text{CaO}-\text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ // Расплавы. 1995. № 5. С. 36–43.
4. Чумаков С.М., Ламухин А.М., Зинченко С.Д. Концепция производства низкосернистых сталей на ОАО “Северсталь” с учетом технологических аспектов // Тр. VI конгресса сталеплавильщиков. М.: АО “Черметинформация”. 2001. С. 63–66.
5. Wu C., Cheng G., Long H. // High Temperature Materials and Processes. 2014. 33. № 1. P. 77–84. <https://doi.org/10.1515/htmp-2013-0025>
6. Zheng X., Liu Ch., Qi J., Sun J., Zhang X. // Journal of Sustainable Metallurgy. 2022. 8. P. 1104–1116. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00544-6>
7. Zheng X., Liu Ch. // ISIJ International. 2022. 62. № 6. P. 1091–1098. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-545>
8. Yang X., Long H., Cheng G., Wu C., Wu B. // Journal of rare earths. 2011. 29. № 11. P. 1079–1083. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60602-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60602-3)
9. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. Study of possibility of cerium reduction from slags of $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-15\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$ system // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. “15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy”. 2020. P. 012010.
10. Wu Ch., Cheng G., Long H., Yang X.A // High Temp. Mater. Proc. 2013. 32. № 3. P. 207–214. <https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0119>
11. Уполовникова А.Г., Бабенко А.А., Смирнов Л.А., Михайлова Л.Ю. Прямое микролегирование стали церием под шлаками системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-15\%\text{Al}_2\text{O}_3-8\%\text{MgO}$ дополнительными восстановителями // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 2021. 64. № 8. С. 581–587.
12. Ким В.А., Акбердин А.А., Куликов И.С. Использование метода симплексных решеток для построения диаграмм типа состав-вязкость // Известия ВУЗов. Черная металлургия. 1980. № 9. С. 167.
13. Ким В.А., Николай Э.И., Акбердин А.А., Куликов И.С. Планирование эксперимента при исследовании физико – химических свойств металлургических шлаков: Методическое пособие. Алма-Ата: Наука, 1989.
14. Штенгельмейер С.В., Прусов В.А., Богечов В.А. Усовершенствование методики измерения вязкости вибрационным вискозиметром // Заводская лаборатория. 1985. № 9. С. 56–57.
15. Истомин С.А., Хохряков А.А., Рябов В.В., Иванов А.В., Пайвин А.С. Влияние механо-активированных оксидов РЗЭ лантанидной группы на вязкость боратных расплавов // Расплавы. 2014. № 5. С. 69–77.
16. Воскобойников В.Г. и др. Свойства доменных шлаков: справочник. М.: Металлургия, 1975.
17. Бабенко А.А., Шартдинов Р.Р., Сметанников А.Н., Лобанов Д.А., Уполовникова А.Г. Построение диаграмм вязкости шлаков, содержащих оксиды хрома и бора, методом симплексных решеток // Металлы. 2023. № 3. С. 61–65.

EFFECT OF CERIUM OXIDE AND BASICITY OF SLAGS ON THEIR VISCOSITY AND CRYSTALLIZATION START TEMPERATURE

A. G. Upolovnikova¹, R. R. Shartdinov¹, A. N. Smetannikov¹

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

The study of the influence of the content of cerium oxide and the basicity of the slag on the viscosity and temperature of the onset of crystallization of the $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ system

containing 15% Al_2O_3 and 8% MgO was carried out using the simplex-lattice method of experiment planning, which makes it possible to obtain mathematical models describing the dependence of the property on the composition as a continuous function. Using the experimental data, we built mathematical models that describe the relationship between the temperature of a given viscosity and the composition of the oxide system. Then, by combining the obtained composition-temperature diagrams of a given viscosity on the isothermal section of the composition-viscosity diagram, a set of viscosity isolines was obtained. Generalization of the results of mathematical modeling and graphical display on the isothermal section of the composition-viscosity diagram made it possible to obtain new data on the viscosity of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ oxide system containing 15% Al_2O_3 and 8% MgO , in the range of basicity 2–5 and the content of 0–15% Ce_2O_3 . Experimental data show that the slags of the studied oxide system, which do not contain cerium oxide, are characterized by an increased crystallization temperature and viscosity in the studied range of basicity. The presence of cerium oxide in the slags of the studied oxide system provides a rather low viscosity and crystallization start temperature in the temperature range of 1500–1550°C. An increase in the content of cerium oxide in slags with a basicity of 2–3 from 1 to 15% is accompanied by a decrease in the crystallization onset temperature from 1490 to 1410°C. Increasing the basicity to 5.0 leads to an increase in the temperature of the onset of crystallization to 1520°C. At a temperature of 1500°C, the viscosity of slags with a basicity of 2.0–3.0, containing 7–15% Ce_2O_3 , varies within 0.2–0.3 Pa · s. An increase in slag basicity to 3.0–5.0 at a fixed Ce_2O_3 content of 7–15% is accompanied by an increase in slag viscosity up to 1.0 Pa · s and reaches 2.0 Pa · s with a decrease in Ce_2O_3 to 1–6%. An increase in temperature to 1550°C and a fixed basicity of 3–5 is accompanied by a significant decrease in viscosity, which does not exceed 0.35 Pa · s at a Ce_2O_3 content of 1–15%.

Keywords: cerium-containing slags, basicity, viscosity, crystallization onset temperature, experiment planning, composition-property diagrams

REFERENCES

1. Popel' S.I. *Teoriya metallurgicheskikh processov* [Theory of metallurgical processes]. M.: Metallurgiya, 1986. [In Russian].
2. Sokolov G.A. *Vnepechnoe rafinirovaniye stali* [Out-of-furnace steel refining]. M.: Metallurgiya, 1977. [In Russian].
3. Istomin S.A., Bahvalov S.G., Denisov V.M., Pastukhov E.A., Ovchinnikov T.Y. *Vyazkost' i elektroprovodnost' rasplavov sistem $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ i $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$* [Viscosity and electrical conductivity of melts of the $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$ and $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3$ systems] // *Raspiliv.* 1995. № 5. P. 36–43. [In Russian].
4. Chumakov S.M., Lamuhin A.M., Zinchenko S.D. *Koncepciya proizvodstva nizkosernistyykh stalej na OAO "Severstal" s uchetom tekhnologicheskikh aspektov* [The concept of low-sulfur steel production at OAO "Severstal", taking into account technological aspects] // *Trudy VI kongressa staleplavil'shchikov*. M.: AO "Chermetinformaciya". 2001. P. 63–66. [In Russian].
5. Wu C., Cheng G., Long H. // *High Temperature Materials and Processes*. 2014. **33**. № 1. P. 77–84. <https://doi.org/10.1515/htmp-2013-0025>
6. Zheng X., Liu Ch., Qi J., Sun J., Zhang X. // *Journal of Sustainable Metallurgy*. 2022. **8**. P. 1104–1116. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00544-6>
7. Zheng X., Liu Ch. // *ISIJ International*. 2022. **62**. № 6. P. 1091–1098. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2021-545>
8. Yang X., Long H., Cheng G., Wu C., Wu B. // *Journal of rare earths*. 2011. **29**. № 11. P. 1079–1083. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60602-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60602-3)
9. Babenko A.A., Smirnov L.A., Upolovnikova A.G., Shartdinov R.R. *Study of possibility of cerium reduction from slags of $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15%Al}_2\text{O}_3\text{-8%MgO}$ system* // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. "15th International Conference on Industrial Manufacturing and Metallurgy". 2020. P. 012010.
10. Wu Ch., Cheng G., Long H., Yang X.A. // *High Temp. Mater. Proc.* 2013. **32**. № 3. P. 207–214. <https://doi.org/10.1515/htmp-2012-0119>
11. Upolovnikova A.G., Babenko A.A., Smirnov L.A., Mihajlova L.Yu. *Pryamoe mikrolegirovaniye stali ceriem pod shlakami sistemy $\text{SaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15%Al}_2\text{O}_3\text{-8%MgO}$ dopolnitel'nyimi vosstanovitel'yami* [Direct microalloying of steel with cerium under slags of the $\text{CaO-SiO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3\text{-15%Al}_2\text{O}_3\text{-8%MgO}$ system with additional reducing agents] // *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya*. 2021. **64**. № 8. P. 581–587. [In Russian].

12. Kim V.A., Akberdin A.A., Kulikov I.S. Ispol'zovanie metoda simpleksnyh reshetok dlya postroeniya diagramm tipa sostav–vyazkost' [Using the method of simplex lattices for constructing composition-viscosity diagrams] // Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya. 1980. № 9. P. 167. [In Russian].
13. Kim V.A., Nikolaj E.I., Akberdin A.A., Kulikov I.S. Planirovanie eksperimenta pri issledovanii fiziko-himicheskikh svoystv metallurgicheskikh shlakov: Metodicheskoe posobie [Planning an experiment in the study of the physico-chemical properties of metallurgical slags: Methodological guide]. Alma-Ata: Nauka. 1989. [In Russian].
14. Shtengel'mejer S.V., Prusov V.A., Bogechev V.A. Uovershenstvovanie metodiki izmereniya vyazkosti vibracionnym viskozimetrom [Improving the method for measuring viscosity with a vibrating viscometer] // Zavodskaya laboratoriya. 1985. № 9. P. 56–57. [In Russian].
15. Istomin S.A., Hohryakov A.A., Ryabov V.V., Ivanov A.V., Pajvin A.S. Vliyanie mekhano-aktivirovannyh oksidov RZE lantanidnoj gruppy na vyazkost' boratnyh rasplavov [Influence of mechanically activated oxides of REE of the lanthanide group on the viscosity of borate melts] // Rasplavy. 2014. № 5. P. 69–77. [In Russian].
16. Voskobojnikov V.G. Svoystva domennyh shlakov: spravochnik [Properties of blast-furnace slags: a reference book]. M.: Metallurgiya. 1975. [In Russian].
17. Babenko A.A., Shartdinov R.R., Smetannikov A.N., Lobanov D.A., Upolovnikova A.G. Postroenie diagramm vyazkosti shlakov, sodержashchih oksidy hroma i bora, metodom simpleksnyh reshetok [Construction of viscosity diagrams for slags containing chromium and boron oxides using the simplex lattice method] // Metally. 2023. № 3. P. 61–65. [In Russian].

УДК 620.143

ВОЗМОЖНОСТИ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

© 2023 г. С. С. Хвостов^{а, *}, О. А. Голосов^а, Е. В. Никитина^б,
Э. А. Карфилов^б, Н. В. Глушкова^а, Ю. П. Зайков^б

^аАО “Институт реакторных материалов”, Заречный, Россия

^бИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: khvostov_ss@irmatom.ru

Поступила в редакцию 25.07.2023 г.

После доработки 06.08.2023 г.

Принята к публикации 12.08.2023 г.

Для реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 [1, 2] разрабатывается технология регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) [3–9]. Для отделения СНУП ОЯТ от оболочек ТВЭЛов, изготовленных из материала с высокой радиационной стойкостью – ферритно-мартенситной стали ЭП-823 [10–16], предлагается использование пирометаллургических способов “мягкого хлорирования” [17]. При растворении легирующих и примесных элементов стали ЭП-823 в расплавленных солях эвтектического состава на основе хлоридов лития и калия будет происходить загрязнение расплава. По этой же причине будет происходить образование летучих соединений с их дальнейшим массопереносом из горячих в холодные участки технологического оборудования. При исследовании коррозионного поведения металлов и сплавов в жидких средах часто возникает задача определения в растворе малых количеств продуктов растворения. Данная задача возникает, например, при исследовании скорости растворения микропримесей. Чувствительность обычных, традиционных методов, используемых при таких коррозионных испытаниях, как определение потерь массы или колориметрическое определение продуктов коррозии в растворе, часто недостаточна для проведения соответствующих измерений. В данных случаях наиболее эффективным оказывается применение радиохимического метода нейтронно-активационного анализа, основанного на качественном и количественном определении химических элементов. Данный метод основан на измерении характеристик излучения радионуклидов, образующихся при облучении материалов нейтронами. В настоящей работе представлены результаты исследования коррозионного поведения и массопереноса продуктов коррозии, предварительно облученной стали ЭП-823 в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ при температурах 500 и 650°C в течение 24 ч. Показано, что метод нейтронно-активационного анализа может быть применен для исследования коррозионного поведения стали в расплавах солей различного состава.

Ключевые слова: коррозия, сталь ЭП-823, расплав галогенидов щелочных металлов

DOI: 10.31857/S0235010623060038, **EDN:** DLIUGV

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлась сталь ферритно-мартенситного класса ЭП-823. Химический состав образцов стали в соответствии с ТУ 14-131-1126-2013 приведен в табл. 1. Исследовались образцы в форме цилиндра высотой 15 мм, вырезанные алмаз-

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

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

ным диском из тонкостенных трубок ТВЭЛов диаметром 9.4 мм с толщиной стенки 0.5 мм реактора БРЕСТ-ОД-300. Масса образцов составляла ~1.54–1.57 г.

Образцы исследовались в первоначальном состоянии сразу после поставки и в оксидированном состоянии. Толщина оксидной пленки составляла ~12.5 мкм. Исследования образцов в оксидированном состоянии были обусловлены тем, что в активной зоне РУ БРЕСТ-ОД-300 при номинальных параметрах содержания кислорода 6–10 мас. %, на поверхности ТВЭЛов будет формироваться оксидная пленка переменной толщины от ~15 до ~110 мкм [18].

Формирование оксидной пленки на поверхности образцов в лабораторных условиях осуществляли путем окисления на воздухе при температуре 800°C в течение 16 ч. Толщина ее оценивалась расчетным способом из данных геометрических измерений и гравиметрических измерений массы образцов до и после оксидирования.

Для исследования влияния на коррозионное поведение стали ЭП-823 температуры и состава расплавов солей в образцах стали вводили радиоактивные метки в виде радионуклидов ^{51}Cr , ^{54}Mn , ^{59}Fe и ^{60}Co путем нейтронной активации [19, 20] в активной зоне ядерного реактора ИВВ-2М основных (Fe), легирующих (Cr, Mn) и примесных элементов (Co) стали ЭП-823 по следующим реакциям [19]:

$$^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}, T_{1/2}(^{51}\text{Cr}) = 27.703 \text{ сут}, \quad (1)$$

$$^{56}\text{Fe}(n, t)^{54}\text{Mn}, T_{1/2}(^{54}\text{Mn}) = 312 \text{ сут}, \quad (2)$$

$$^{58}\text{Fe}(n, \gamma)^{59}\text{Fe}, T_{1/2}(^{59}\text{Fe}) = 44.6 \text{ сут}, \quad (3)$$

$$^{59}\text{Co}(n, \gamma)^{60}\text{Co}, T_{1/2}(^{60}\text{Co}) = 5.272 \text{ г}. \quad (4)$$

Облучение образцов стали ЭП-823 проводили в “сухом” канале реактора в потоке нейтронов до набора флюенса нейтронов по всему спектру $\sim 2.9 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$.

Активность образовавшегося радиоактивного изотопа пропорциональна числу атомов определяемого элемента, интенсивности потока ядерных частиц и сечению ядерной реакции этих частиц с определяемым элементом. В соответствии с законом накопления радиоактивного изотопа при облучении какого-либо вещества активность (распад/с) к концу облучения может быть вычислена по формуле:

$$A_0 = 6.02 \cdot 10^{23} \frac{mk\sigma F_0}{A_B} \left[1 - \exp\left(-\frac{0.693t_1}{T_{1/2}}\right) \right], \quad (5)$$

где m — количество определяемого элемента, г; k — относительное содержание активируемого изотопа в элементе; σ — эффективное сечение ядерной реакции, F_0 — интенсивность потока бомбардирующих частиц, $\text{см}^2 \cdot \text{с}$; t_1 — время облучения, с; A_B — атомный вес элемента, из которого образуется радиоактивный изотоп; $T_{1/2}$ — период полураспада образующегося изотопа, с.

Массу радионуклидов в образцах стали после коррозионных испытаний, в пробах плава солей и их возгонов определяли по выражению, в котором в качестве эталонных

Таблица 2. 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, °C	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	$6.07 \cdot 10^{-2}$	$7.13 \cdot 10^0$	$9.48 \cdot 10^0$

значений активности радионуклидов использовали их значения в образцах до испытаний

$$m_{i,\text{пр}} = A_{i,\text{пр}} \cdot m_{\text{обр}} \cdot C_{i,\text{обр}} / (A_{i,\text{обр}} \cdot 100), \quad (6)$$

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.

Расчет значений средних скоростей коррозии i -го элемента стали ЭП-823 в расплавах солей проводили по выражению (7)

$$K_i = \frac{m_{i,\text{пр}}}{S \cdot t}, \quad (7)$$

где K_i – средняя скорость коррозии i -го элемента стали, г/(м² · ч); S – площадь поверхности образца, м²; t – длительность коррозионных испытаний, ч.

Среднюю скорость коррозии стали ЭП-823 в расплавах солей определяли по выражению (8)

$$K_{\text{ЭП-823}} = \frac{m_{\text{Cr, пр}} + m_{\text{Mn, пр}} + m_{\text{Fe, пр}}}{S \cdot t}, \quad (8)$$

где $K_{\text{ЭП-823}}$ – средняя скорость коррозии стали ЭП-823, г/(м² · ч); $m_{\text{Cr, пр}}$ – масса хрома в пробе плава, г; $m_{\text{Mn, пр}}$ – масса марганца в пробе плава, г; $m_{\text{Fe, пр}}$ – масса железа в пробе плава, г.

Определены средние скорости коррозии стали ЭП-823 и ее основных компонентов (Fe, Cr, Mn) в состоянии поставки, а также в окисленном состоянии в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ (табл. 2).

Гамма-спектрометрические исследования позволяют провести исследования возможного массопереноса радионуклидов с выносом их из расплава и осаждения в холодных участках оборудования вследствие образования летучих соединений или выноса с парами солей KCl и LiCl.

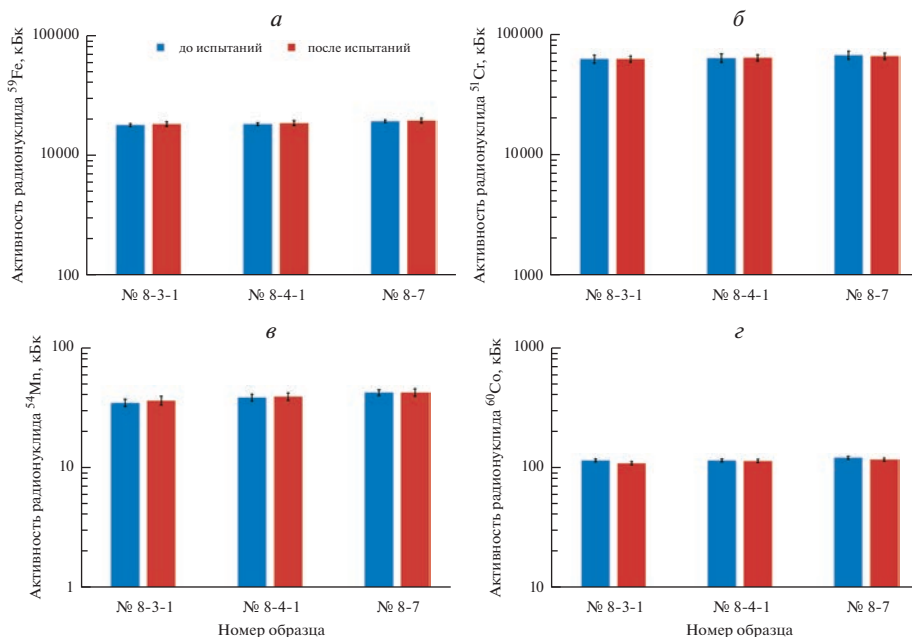
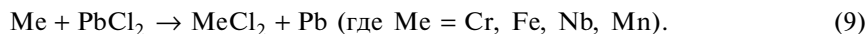


Рис. 1. Влияние коррозионных испытаний в расплавах солей при 500°C в течение 24 ч на изменение активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823. Радионуклид: а – ^{59}Fe ; б – ^{51}Cr ; в – ^{54}Mn ; г – ^{60}Co .

По результатам гамма-спектрометрии образцов стали ЭП-823 до и после коррозионных испытаний можно сделать вывод о том, что сталь достаточно устойчива в расплавах солей 2KCl–3LiCl при температурах 500 и 650°C (рис. 1, 2).

Присутствие 1 мол. % PbCl_2 в расплаве соли 2KCl–3LiCl, при обеих температурах приводит к резкому ускорению протекания коррозии стали ЭП-823, как в состоянии поставки, так и в окисленном состоянии.

Растворение стали при добавлении в расплав соли PbCl_2 прежде всего связано с протеканием реакции типа:



При помощи метода нейтронно-активационного анализа был установлен селективный характер коррозии стали ЭП-823 в расплавах солей 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl– PbCl_2 . Добавка PbCl_2 оказывает селективное влияние на переход в расплав солей компонентов стали с образованием летучих соединений, содержащих хром и железо. Наибольший вынос ^{51}Cr и ^{59}Fe в газовую среду был выявлен после испытаний стали в неокисленном состоянии.

С помощью метода нейтронно-активационного анализа показано, что наличие оксидной пленки на поверхности образцов практически не препятствует переходу ^{51}Cr в расплав солей, на ~25% замедляет выход ^{59}Fe и снижает вынос ^{54}Mn и ^{60}Co соответственно в ~3 и ~10 раз.

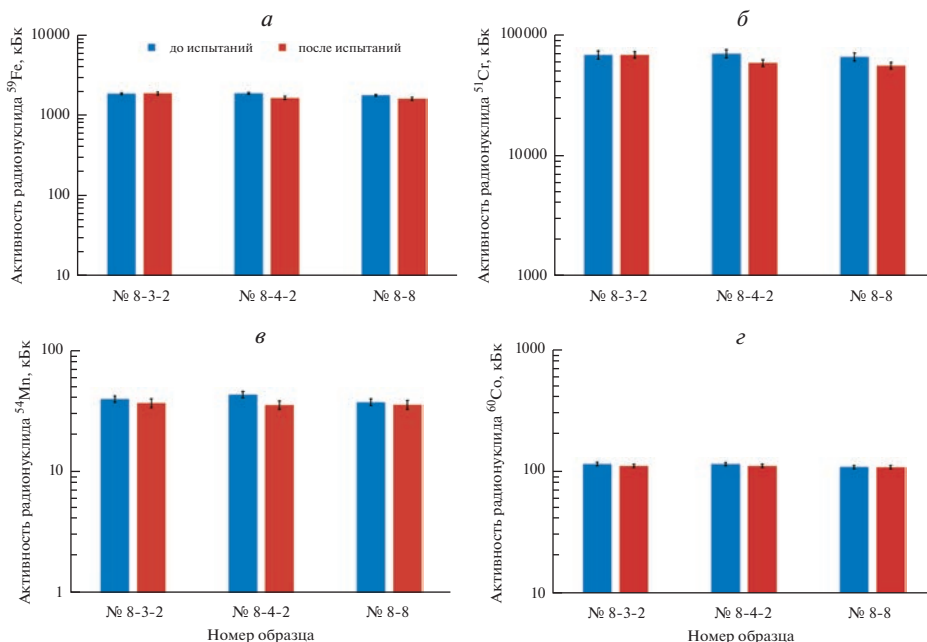


Рис. 2. Влияние коррозионных испытаний в расплавах солей при 650°C в течение 24 ч на изменение активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823. Радионуклид: а – ^{59}Fe ; б – ^{51}Cr ; в – ^{54}Mn ; г – ^{60}Co .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Была продемонстрирована возможность применения метода нейтронно-активационного анализа для определения коррозионного поведения стали ЭП-823 в расплавах солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$.

Было установлено, что характер коррозии стали ЭП-823 в расплаве солей $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ и $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ имеет избирательный характер.

Сталь ЭП-823 в расплаве соли $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ эвтектического состава обладает высокой коррозионной стойкостью, как при 500°C, так и при 650°C.

Присутствие на поверхности стали ЭП-823 оксидного слоя не оказывает защитного эффекта на протекание коррозии в расплавах солей.

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. Orlov V.V., Filin A.I., Lopatkin A.V. The closed on-site fuel cycle of the BREST reactors // Progress in Nuclear Energy. 2001. **47**. № 1–4. P. 171–175.
2. Dragunov Y.G., Lemekhov V.V., Smirnov V.S. // Atomic Energy. 2012. **113**. № 1. P. 70–77. <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9597-3>
3. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. The electrical conductivity of model melts based on $\text{LiCl}-\text{KCl}$, used for the processing of spent nuclear fuel // Electrochim. Acta. 2017. **257**. P. 510–515.

4. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. // Nuclear Engineering and Technology. 2022. **52**. P. 123–134.
<https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.006>
5. Salyulev A., Potapov A. // J. Chem. Eng. Data. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571.
<https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00591>
6. Salyulev A.B., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. // Atomic Energy. 2019. **126**. P. 226–229.
<https://doi.org/10.1007/s10512-019-00541-1>
7. Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Dedyukhin A.E., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Volkovich V.A., Polovov I.B. // J. Phys.: Conf. Series. 2020. **1475**. P. 012027.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1475/1/012027>
8. Adamov E.O., Mochalov Yu.S., Rachkov V.I., Khomyakov Yu.S., Shadrin A.Yu., Kascheev V.A., Khaperskaya A.V. // Atomic Energy. 2021. **130**. № 1. P. 29–35.
<https://doi.org/10.1007/s10512-021-00769-w>
10. Zherebtsov A.A., Mochalov Yu.S., Shadrin A.Yu., Zaikov Yu.P., Gorbachev M.K., Sokolov K.A., Kisly V.A., Goncharov D.A. // J. Phys.: Conf. Series. 2020. **1475**. P. 012007.
<https://doi.org/10.1088/1742-6596/1475/1/012007>
11. 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.
12. Kai J.J., Klueh R.L. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1996. **230**. P. 116–123.
13. 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.
14. Mathon M.H., Carlan Y., Geoffroy 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. of Nucl. Mater. 2003. **312**. P. 236–248.
15. 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. of Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 314–318.
16. 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.
17. Gorynin I.V., Karzov G.P., Markov V.G. Structural materials for nuclear reactors with lead-based liquid metal coolants. Radiation materials science and structural strength of reactor materials. St. Petersburg: Publishing House of TsNIIKM “Prometheus”, 2002.
18. Шадрин А.Ю., Волк В.И., Полуэктов П.П., Кормилицын М.В. Обращение с ОЯТ быстрых реакторов, использующих плотное топливо // Безопасность ядерных технологий и окружающей среды. 2012. № 1. С. 78–81.
19. 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.
20. Гума В.И., Демидов А.М., Иванов В.А., Миллер В.В. Нейтронно-активационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984.
21. Бланков Е.Б., Бланкова Т.Н., Русяев В.Г., Якубсон К.И. Нейтронно-активационный анализ в геологии и геофизике. М.: Наука, 1972.

POSSIBILITIES OF NEUTRON ACTIVATION ANALYSIS FOR STUDYING THE CORROSION BEHAVIOR OF METALLIC MATERIALS IN MOLTEN SALTS

S. S. Khvostov¹, O. A. Golosov¹, E. V. Nikitina², E. A. Karfidov²,
N. V. Glushkova¹, Yu. P. Zaikov²

¹Research Institute of Nuclear Materials, Zarechnyy, Russia

²High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia

For the BREST-OD-300 reactor facility [1, 2], the technology for evaluating mixed nitride uranium-plutonium spent economical fuel is being determined [3–9]. To separate MNUP SNF from fuel claddings made of materials with high radiation resistance – ferritic-martensitic steel EP-823 [10–16], it is planned to use pyrometallurgical grades of “soft chlorina-

tion" [17]. When alloying and impurity elements of steel EP-823 are dissolved in molten salts of eutectic composition based on lithium and potassium chlorides, the melt will be contaminated. For the same reason, the formation of volatile compounds will occur, with their further mass transfer from hot to cold sections of process equipment. When studying the corrosion behavior of metals and alloys in liquid media, the problem often arises of determining small amounts of dissolution products in solution. This problem arises, for example, the rate of dissolution of microimpurities. The sensitivity of the usual, traditional methods used in corrosion testing such as mass loss or colorimetric determination of corrosion products in solution is often insufficient to make appropriate measurements. In these cases, the most effective is the use of the radiochemical method of neutron activation analysis based on qualitative and quantitative determination of chemical elements, based on the measurement of the radiation characteristics of radionuclides formed during the irradiation of materials with neutrons. This paper presents the results of a study of the corrosion behavior and mass transfer of corrosion products of EP-823 steel pre-irradiated in the IVV-2M research nuclear reactor in molten salts $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ and $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ at temperatures of 500 and 650°C for 24 h. It is shown that the method of neutron activation analysis can be used to study the corrosion behavior of EP-823 steel in molten salts of various compositions.

Keywords: corrosion, EP-823 steel, alkali metal halide melt

REFERENCES

1. Orlov V.V., Filin A.I., Lopatkin A.V. The closed on-site fuel cycle of the BREST reactors // *Progress in Nuclear Energy*. 2001. **47**. № 1–4. P. 171–175.
2. Dragunov Y.G., Lemekhov V.V., Smirnov V.S. // *Atomic Energy*. 2012. **113**. № 1. P. 70–77. <https://doi.org/10.1007/s10512-012-9597-3>
3. Salyulev A., Potapov A., Khokhlov V., Shishkin V. The electrical conductivity of model melts based on $\text{LiCl}-\text{KCl}$, used for the processing of spent nuclear fuel // *Electrochim. Acta*. 2017. **257**. P. 510–515.
4. Zhitkov A., Potapov A., Karimov K., Shishkin V., Dedyukhin A., Zaykov Y. // *Nuclear Engineering and Technology*. 2022. **52**. P. 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.006>
5. Salyulev A., Potapov A. // *J. Chem. Eng. Data*. 2021. **66**. № 12. P. 4563–4571. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00591>
6. Salyulev A.B., Shishkin A.V., Shishkin V.Yu., Zaikov Yu.P. // *Atomic Energy*. 2019. **126**. P. 226–229. <https://doi.org/10.1007/s10512-019-00541-1>
7. Zaikov Yu.P., Shishkin V.Yu., Potapov A.M., Dedyukhin A.E., Kovrov V.A., Kholkina A.S., Volkovich V.A., Polovov I.B. // *J. Phys.: Conf. Series*. 2020. **1475**. P. 012027. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1475/1/012027>
8. Adamov E.O., Mochalov Yu.S., Rachkov V.I., Khomyakov Yu.S., Shadrin A.Yu., Kascheev V.A., Khaperskaya A.V. // *Atomic Energy*. 2021. **130**. № 1. P. 29–35. <https://doi.org/10.1007/s10512-021-00769-w>
9. Zharebtsov A.A., Mochalov Yu.S., Shadrin A.Yu., Zaikov Yu.P., Gorbachev M.K., Sokolov K.A., Kisly V.A., Goncharov D.A. // *J. Phys.: Conf. Series*. 2020. **1475**. P. 012007. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1475/1/012007>
10. 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.
11. Kai J.J., Klueh R.L. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // *J. Nucl. Mater.* 1996. **230**. P. 116–123.
12. 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.
13. Mathon M.H., Carlan Y., Geoffroy 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. of Nucl. Mater.* 2003. **312**. P. 236–248.
14. 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. of Nucl. Mater.* 2004. **329–333**. P. 314–318.

16. 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.
17. Gorynin I.V., Karzov G.P., Markov V.G. Structural materials for nuclear reactors with lead-based liquid metal coolants. Radiation materials science and structural strength of reactor materials. St. Petersburg: Publishing House of TsNIIKM “Prometheus”, 2002.
18. Shadrin A.Yu., Volk V.I., Poluektov P.P., Kormilitsyn M.V. Obrashcheniye s OYAT bystrykh reaktorov, ispol’zuyushchikh plotnoye toplivo [Handling SNF from fast reactors using dense fuel] // *Bezopasnost’ yadernykh tekhnologiy i okruzhayushchey sredy*. 2012. № 1. P. 78–81. [In Russian].
19. 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].
20. Guma V.I., Demidov A.M., Ivanov V.A., Miller V.V. Neytronno-aktivatsionnyy analiz [Neutron activation analysis]. M.: Energoatomizdat, 1984. [In Russian].
21. Blankov Ye.B., Blankova T.N., Rusyayev V.G., Yakubson K.I. Neytronno-aktivatsionnyy analiz v geologii i geofizike [Neutron activation analysis in geology and geophysics]. M.: Nauka, 1972. [In Russian].

УДК 544.32

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИЯ ИОНОВ ЛАНТАНА НА НИКЕЛЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ В ХЛОРИДНОМ РАСПЛАВЕ

© 2023 г. Х. Б. Кушхов^а, Ф. А. Кишева^{а, *}, М. К. Виндижева^а,
Р. А. Мукожева^а, К. Р. Кожемова^а, Л. М. Бероева^а

^аКабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова, Нальчик, Россия

*e-mail: fatya_@mail.ru

Поступила в редакцию 30.07.2023 г.

После доработки 05.08.2023 г.

Принята к публикации 10.08.2023 г.

Исследовано электрохимическое поведение ионов лантана на никелевом электроде с использованием различных электрохимических методов, таких как циклическая вольтамперометрия, хронопотенциометрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи (кривые включения и выключения), квадратно-волновая вольтамперометрия в эквимольном расплаве хлоридов калия и натрия при температуре 973 К. На циклической вольтамперограмме имеется несколько волн восстановления на катодной ветви и соответствующие им волны окисления на анодной ветви. Первая волна А находится в области потенциалов $-(0.0-0.1)$ В, на ней происходит восстановление ионов Ni^{2+} . Вторая волна В находится в области потенциалов $-(1.72-1.77)$ В, на ней происходит электровосстановление ионов $LaCl_6^{3-}$ на никелевом электроде с определенной деполаризацией с образованием интерметаллида лантана с никелем La_xNi_y . А появление третьей волны С в области потенциалов $-(2.09-2.13)$ В, связываем с электровосстановлением хлоридных комплексов $LaCl_6^{3-}$ на интерметаллиде La_xNi_y с образованием металлического лантана. На основании полученных данных показано, что при электровосстановлении хлоридного комплекса лантана в расплаве $KCl-NaCl$ при $T = 973$ К никелевый электрод взаимодействует с выделяющимся лантаном, вызывая существенную деполаризацию процесса электровосстановления хлоридного комплекса, также происходит образование интерметаллида с материалом Ni электрода.

Ключевые слова: хлорид лантана, электровыделение, циклическая хроновольтамперометрия, хронопотенциометрия, хронопотенциометрия разомкнутой цепи, хлоридный расплав

DOI: 10.31857/S023501062306004X, **EDN:** EBZQHG

ВВЕДЕНИЕ

Большинство уникальных материалов, находящие применение в различных областях науки и техники, получают на основе редкоземельных металлов. Также редкоземельные элементы (РЗЭ) все чаще используются или исследуются для решения многих промышленных задач, таких как переработка отработавшего ядерного топлива [1–3], технологии возобновляемой энергии (постоянные магниты и Ni–МН (никель-металлогидридные) батареи, оптические и оптоэлектронные устройства для твердотельных лазеров [4–6]). Их также применяют в металлургии для повышения коррозионной

стойкости или пластичности стали в окислительных средах при высокой температуре [8]. Для предотвращения нехватки поставок минералов РЗЭ в настоящее время изучается возможность их извлечения из вторичных источников [9], что имеет большое значение для устойчивого развития промышленности редкоземельных металлов.

Например, переработка отслуживших свой срок никель-металлогидридных батарей практически не развита, в то время как от 6.0 до 10.0 мас. % этих батарей состоят из РЗЭ, в зависимости от типа батареи (кнопочный элемент, цилиндрический элемент, и т.д.) [5]. Первоначально аноды батарей состоят из лантан-никелевого сплава (LaNi_5), но по экономическим соображениям лантан обычно заменяется мишметаллом (сплав La-Ce-Pr-Nd).

Одним из способов разделения и извлечения РЗЭ является электролиз расплавленных солей с использованием расплавленных галогенидов (хлоридов, фторидов) в качестве растворителя. В этих средах электрохимическое поведение прекурсоров РЗЭ с оксидами и без них необходимо для изучения процессов электроосаждения, а также получения физико-химических и термодинамических данных. Авторами [10–12] был исследован механизм электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в расплавах NaCl-KCl-CsCl , NaCl-KCl при температурах 823 и 973 К соответственно. В работе определены характер электродного процесса и рассчитаны кинетические параметры электровосстановления ионов лантана. Nagazajon с соавторами [13] было обнаружено, что электровосстановление лантана La(III) на алюминиевом катоде происходит при более высоком анодном потенциале, чем на инертном вольфрамовом электроде, за счет образования интерметаллического соединения $\text{Al}_{11}\text{La}_3$. В работе [14] изучено электровосстановление ионов лантана в эквимольном расплаве KCl-NaCl при 973 К на активных электродных материалах (Ag , Pt). Обнаружено, что на этих электродах имеет место сплавообразование материала электрода с выделяющимся металлическим лантаном и образование интерметаллида лантана с серебром и платиной. Также Masset et al. исследовали электрохимическое восстановление хлоридов лантана и неодима на вольфрамовом рабочем электроде в расплаве LiCl-KCl с помощью циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии [15]. На основании проведенных измерений были получены термодинамические данные.

Целью нашего исследования является изучение электрохимического поведения хлорида лантана в эквимольном расплаве NaCl-KCl при температуре 973 К на никелевом электроде с использованием различных электрохимических методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Важной особенностью высокотемпературного электрохимического эксперимента является зависимость получаемых результатов от наличия небольшого количества примесей в расплаве электролита и в материале электродов. Это предъявляет серьезные требования к очистке исходных солей, газа, под атмосферой которого ведется исследование, а также металлов, применяемых для изготовления электродов. Электрод сравнения должен отвечать ряду требований, главные из которых устойчивость и воспроизводимость его потенциала при работе в ячейках в сочетании с другими электродами разнообразных типов.

Электрохимическая ячейка и электроды

Эксперименты проводили в герметичной кварцевой трехэлектродной ячейке (рис. 1) в атмосфере очищенного и осушенного аргона. Электрохимическая ячейка состояла из кварцевого стакана (1) с отростком (8) и съемной крышки (9), представляющей собой фторопластовую втулку. Герметизация ячейки достигалась использованием плотно прилегающих к втулке колец из вакуумной резины. Во фторопластовой втулке

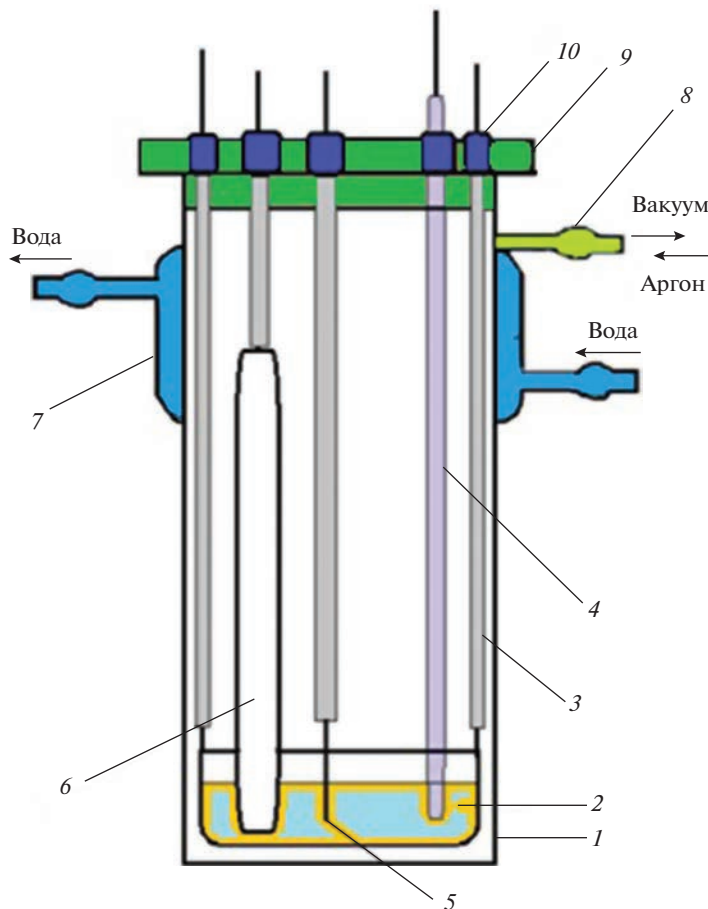


Рис. 1. Схема высокотемпературной кварцевой электрохимической ячейки: 1 – кварцевый стакан; 2 – контейнер для расплава (анод); 3 – токоподводы к аноду; 4 – термопара; 5 – индикаторный электрод; 6 – электрод сравнения; 7 – рубашка охлаждения; 8 – штуцер для вакуумирования ячейки; 9 – фторопластовая втулка; 10 – пробки из вакуумной резины.

имеется шесть отверстий, в которых при помощи плотно подогнанных пробок из вакуумной резины (10) крепятся индикаторный электрод (5), электрод сравнения (6), токоподводы к аноду (3), термопара (4). В качестве системы (рубашки) охлаждения (7) от перегрева фторопластовой крышки использовалась проточная вода, которая пропущалась через медную трубку, закрученную в спираль в три витка.

Для исключения попадания следов кислорода в атмосферу аргона в электрохимическую ячейку помещали циркониевую стружку в качестве геттера кислорода. Анодом и одновременно контейнером для расплава служил стеклоуглеродный тигель объемом 30 см³. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод $\text{Ag} | \text{KCl} - \text{NaCl} (1 : 1) - \text{AgCl} (2.5 \text{ мол. \%})$, помещенную в трубку из оксида циркония (стабилизированного оксидом церия). Катодом служила никелевая проволока диаметром 1.0 мм. На проволоку одевалась алундовая трубка, обнажающая 40 мм проволоки, площадь рабочего электрода рассчитывали по глубине погружения в расплав

(10–15 мм). Подготовка и сборка ячейки осуществлялись в перчаточном боксе mBraun Labstar 25 (Германия) в атмосфере очищенного аргона.

Приготовление электролита

В качестве фонового электролита был выбран эквимольный расплав KCl–NaCl. Для его приготовления использовали KCl, NaCl марки “ос. ч.” Соли перед проведением эксперимента сушили в вакуумном сушильном шкафу в течение 10 ч, а затем прокаливали в муфельной печи в течение 5 ч при температуре 723 К. В качестве источника ионов лантана использовали ультрасухую соль марки “ос. ч.” LaCl_3 (компания “Химкрафт”, Россия, Калининград).

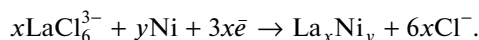
Циклические хроновольтамперограммы, хронопотенциограммы и измерения потенциала разомкнутой цепи были получены с использованием электрохимического комплекса Autolab PGSTAT 30 фирмы Ecochemie (Нидерланды), оснащенного интерфейсом IF-030. Вольтамперограммы обрабатывались с помощью программного обеспечения GPES 4.9.

В нашей работе использовалась печь сопротивления, нагревательным элементом которой служили силитовые стержни. Вблизи стержней в корундовом чехле помещалась хромель-алюмелевая термопара. Автоматическое регулирование температуры осуществлялось с помощью электронного терморегулятора ОВЕН ТРМ-1, позволявшего достичь точности поддержания температуры $\pm 1^\circ\text{C}$. Для сушки солей использовался вакуумный сушильный шкаф. Все операции взвешивания производились на аналитических весах.

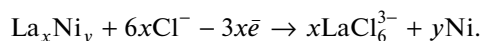
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Исследование электровосстановления ионов лантана на никелевом электроде в хлоридном расплаве

Исследование электрохимического поведения трихлорида лантана на никелевом электроде проводилось на фоне эквимольной смеси KCl–NaCl при температуре 973 К. На рис. 2 представлены вольтамперные зависимости, снятые на никелевом электроде в расплавленной смеси KCl–NaCl/LaCl₃ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) при различных потенциалах возврата. Как видно из рис. 2 (кривая 1), на вольтамперной зависимости наблюдаются три волны восстановления. На волне А в области потенциалов $-(0.0-0.1)$ В происходит восстановление ионов Ni^{2+} , а соответствующая ей волна А' – окисление металлического никеля с образованием ионов Ni^{2+} . На волне В происходит электровосстановление ионов LaCl_6^{3-} на никелевом электроде с определенной деполяризацией с образованием интерметаллида лантана с никелем La_xNi_y по следующей схеме:



Соответствующая волна В' в анодной части циклической вольтамперограммы связана с анодным растворением более электроотрицательного элемента лантана из интерметаллида:



Появление волны С на хроновольтамперограмме связываем с электровосстановлением хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} на интерметаллиде La_xNi_y с образованием металлического лантана. При этом не исключаем возможность образования фаз интерме-

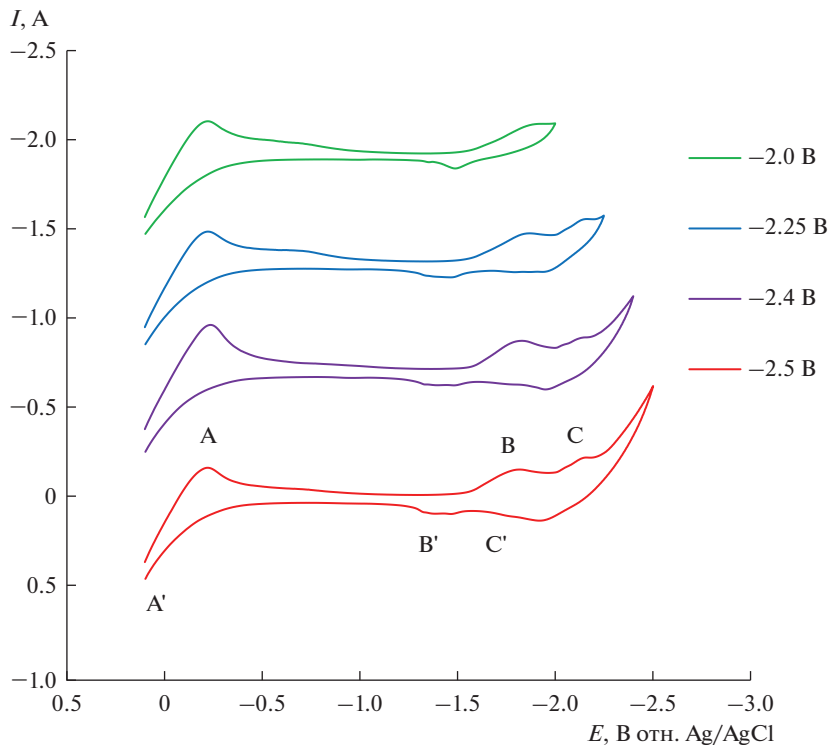
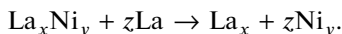


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на никелевом электроде в расплаве KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) при разных потенциалах возврата. $T = 973$ К, $V = 0.2$ В/с, $S = 0.41$ см².

таллида с более высоким содержанием лантана за счет взаимодействия интерметаллида La_xNi_y с металлическим лантаном:



А на волне С' имеет место электроокисление металлического лантана из фазы интерметаллида с образованием хлоридных комплексов LaCl_6^{3-} .

На хронопотенциограмме, снятой на никелевом электроде в расплавленной смеси KCl-NaCl-LaCl_3 (рис. 3) в области потенциалов $-(1.65-1.85)$ В, четко фиксируется задержка потенциала и достижение переходного времени. Данная область потенциала совпадает с появлением волны В на циклической вольтамперограмме.

На $E-t$ зависимостях хронопотенциометрии разомкнутой цепи (кривые включения и выключения, рис. 4) наблюдаются плато задержки потенциала. При отключении гальваностатического импульса тока 0.3 А (рис. 4) потенциал с -2.4 В падает мгновенно до -2.0 В соответствующий потенциалу электроокисления металлического лантана из фазы интерметаллида с наибольшим содержанием лантана. Затем скорость падения потенциала замедляется до -1.8 В. Причем в этом интервале потенциала наблюдается тенденция раздвоения. После достижения потенциала -1.8 В опять наблюдается резкое падение потенциала до $-(1.5-1.6)$ В. В этой области происходит растворение металлического лантана из фазы интерметаллида с меньшим содержанием лантана. В течении 25–30 с значение потенциала электрода остается постоянным, а затем за

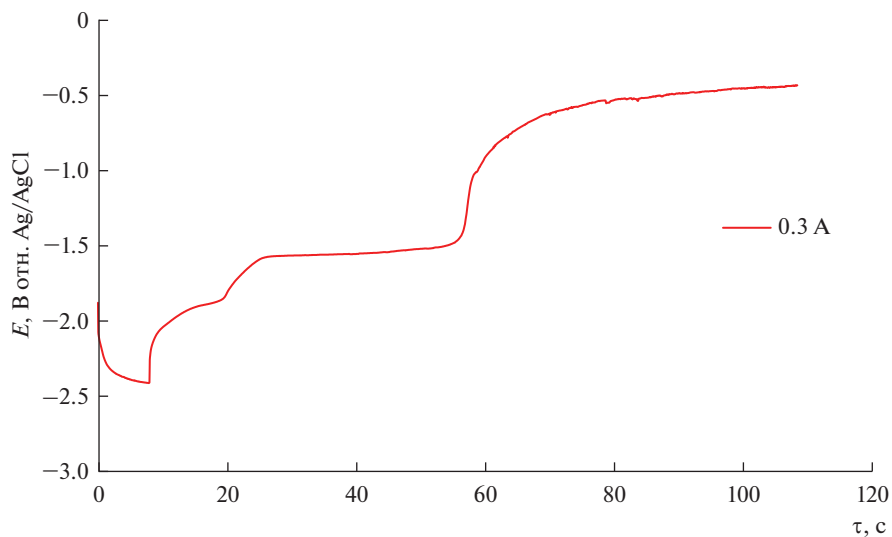


Рис. 3. Хронопотенциограмма расплавленной смеси KCl–NaCl–LaCl₃ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на никелевом электроде. $T = 973$ К, $S = 0.41$ см².

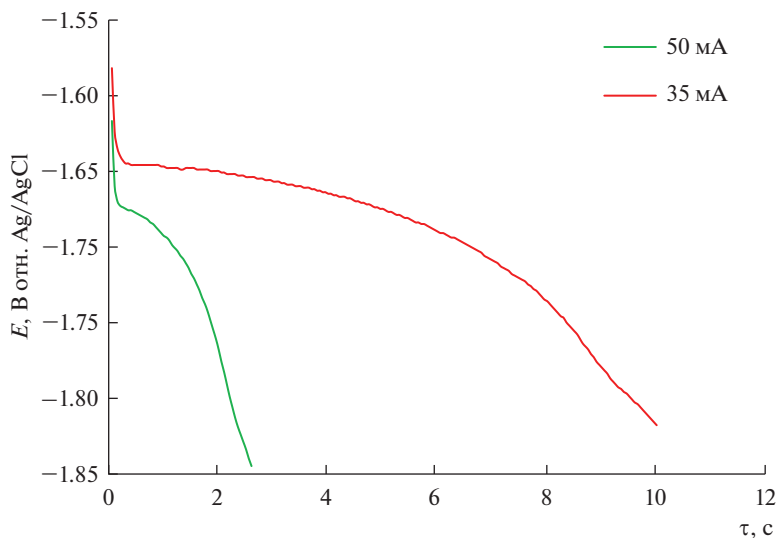


Рис. 4. Хронопотенциограмма разомкнутой цепи (включения/выключения) расплавленной смеси KCl–NaCl–LaCl₃ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на Ni-электроде, продолжительность поляризации 8.0 с; $T = 973$ К, $S = 0.41$ см².

короткий промежуток времени смещается к стационарному потенциалу никелевого электрода относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Для подтверждения полученных результатов электрохимическое поведение La³⁺ в расплаве KCl–NaCl–LaCl₃ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на никелевом электроде было изучено более чувствительным методом. На рис. 5 приведена квадратно-волновая вольтампе-

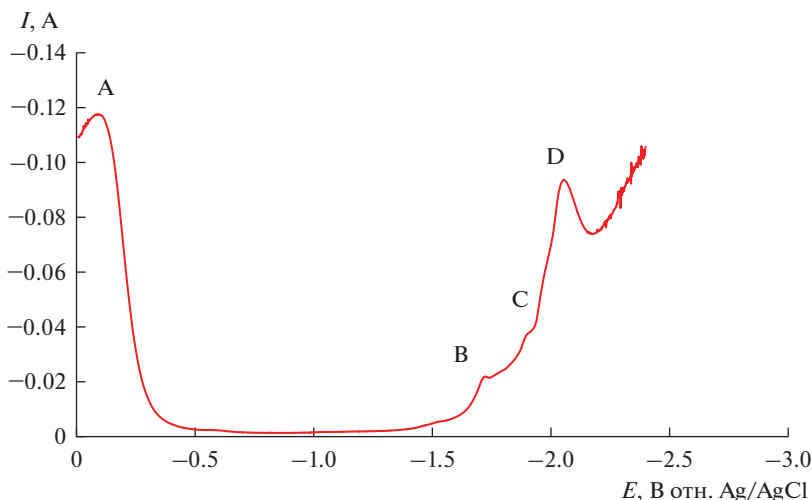


Рис. 5. Квадратно-волновая вольтамперометрия на никелевом электроде в расплаве KCl-NaCl-LaCl_3 ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³), 25 Гц. $T = 973$ К, $S = 0.41$ см².

программа, полученная в расплаве $\text{KClNaCl-NaCl-LaCl}_3$ ($3.5 \cdot 10^{-4}$ моль/см³) на никелевом электроде при 973 К, потенциал -2.4 В, частота 25 Гц. Четыре сигнала были обнаружены приблизительно при потенциалах -0.1 В (волна А), $-(1.65-1.8)$ В (волна В имеющая тенденцию к раздвоению), -2.1 В (волна С). Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами циклических вольтамперограмм и подтверждают наличие различных фаз La-Ni . Ширина полупика $W_{1/2}$ зависит от числа переносимых электронов согласно уравнению:

$$W_{1/2} = 3.52(RT/nF). \quad (1)$$

Как видно из рис. 5, квадратно-волновая вольтамперограмма ассиметрична из-за эффекта сплавообразования. Число переносимых электронов n (волна D), посчитанное по уравнению (1) составляет 3.1 ± 0.06 .

Таким образом, исследован процесс электровосстановления ионов лантана на никелевом электроде. И в результате проведенных исследований можно заключить, что при электровосстановлении хлоридного комплекса лантана в расплаве KCl-NaCl при $T = 973$ К никелевый электрод взаимодействует с выделяющимся лантаном, вызывая существенную деполяризацию процесса электровосстановления хлоридного комплекса, также происходит сплавообразование с материалом электрода.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ, соглашение № 23-23-00360.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chesser R., Guo S., Zhang J. // *Annals of Nuclear Energy*. 2018. 120. P. 246–252.
<https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.05.045>
2. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. // *Electrochemistry Communications*. 2019. **104**. P. 106468.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017>
3. Liu Y.-I., Ren H., Yin T.-Q., Yang D.-W., Chai Z.-F., Shi W.-Q. // *Electrochimica Acta*. 2019. **326**. P. 134971.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134971>
4. Yusheng Y., Chaoqun L., Lingyun G., Zhuoqing A., Zengwu Z., Baowei L. // *Separation and Purification Technology*. 2020. **233**. P. 116030.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116030>

5. Grandell L., Lehtilä A., Kivinen M., Koljonen T., Kihlman S., Lauri L.S. // *Renewable Energy*. 2016. **95**. P. 53–62.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.102>
6. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // *J. Fluorine Chemistry*. 2019. **227**. P. 109374.
<https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
7. Omodora L., Pitkäaho S., Turpeinen E.M., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Keiski R.L. // *Journal of Cleaner Production*. 2019. **236**. P. 117573.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>
8. Krishnamurthy N., Gupta C.K. *Extractive metallurgy of rare earth* (2nd edition), CRC Press, 2016.
<https://doi.org/10.1201/b19055>
9. Iida T., Ikeda M., Iwadata Y., Mochinaga J. *Processings of 22nd symposium on Molten Salt chemistry*. Kitakyushu. 43. 1990. (in Japanese).
10. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Мукожева Р.А., Тленкопачев М.Р., Нафонова М.Н. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в галогенидных расплавах при $T = 823$ К // *Расплавы*. 2012. № 1. С. 50–59.
11. Кушхов Х.Б., Калибатова М.Н., Виндижева М.К., Мукожева Р.А. Исследование электровосстановления ионов лантана на вольфрамовом электроде в эквимольном расплаве NaCl–KCl при $T = 973$ К // *Расплавы*. 2017. № 2. С. 142–152.
12. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К., Узденова А.С., Зимин А.В., Пупков О.Л. Механизм электровосстановления лантана в галогенидных расплавах // *Физическая химия и электрохимия: Межвузовский сборник научных трудов*. Новомосковск, 2000. С. 12–17.
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. // *Electrochim. Acta*. 2012. № 59. P. 245–255.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.062>
14. Кушхов Х.Б., Виндижева М.К. Механизмы электровосстановления хлоридных и хлоридно-фторидных комплексов лантана в галогенидных расплавах // *Укр. Хим. Журн*. 2000. **66**. № 5. С. 49–52.
15. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. // *J. Nucl. Mater*. 2005. **344**. P. 173–179.
<https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>

INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF LANTHANUM IONS ELECTROREDUCTION ON NICKEL ELECTRODE IN CHLORIDE MELT

**Kh. B. Kushkhov¹, F. A. Kisheva¹, M. K. Vindizheva¹, R. A. Mukozheva¹,
K. R. Kozhemova¹, L. M. Beroeva¹**

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov, Nalchik, Russia*

The electrochemical behavior of lanthanum ions on a nickel electrode has been studied using various electrochemical methods such as cyclic voltammetry, chronopotentiometry, open circuit chronopotentiometry (on-off curves), and square wave voltammetry in an equimolar melt of potassium and sodium chlorides at 973 K. The cyclic voltammetry curves has several reduction waves on the cathodic branch and corresponding oxidation waves on the anodic branch. The first wave A is located in the potential region $-(0.0-0.1)$ V, where the reduction of Ni^{2+} ions takes place. The second wave B is in the region of potentials $-(1.72-1.77)$ V, on it occurs electroreduction of ions LaCl_6^{3-} on nickel electrode with certain depolarization with formation of intermetallide of lanthanum with nickel La_xNi_y . The appearance of the third wave C in the potential region $-(2.09-2.13)$ V, we associate with the electroreduction of chloride complexes LaCl_6^{3-} on intermetallide La_xNi_y with the formation of metallic lanthanum. On the basis of the obtained data it is shown that during the electroreduction of lanthanum chloride complexes in KCl–NaCl melt at $T = 973$ K the nickel electrode interacts with the released lanthanum, causing a significant depolarization of the process of electroreduction of the chloride complex, also formation of intermetallide with Ni electrode occurs.

Keywords: lanthanum chloride, electroreduction, cyclic chronovoltammetry, chronopotentiometry, open circuit chronopotentiometry, chloride melt

REFERENCES

1. Chesser R., Guo S., Zhang J. // *Annals of Nuclear Energy*. 2018. 120. P. 246–252. <https://doi.org/10.1016/j.anucene.2018.05.045>
2. Wang Y., Ge J., Zhuo W., Guo S., Zhang J. // *Electrochemistry Communications*. 2019. **104**. P. 106468. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.05.017>
3. Liu Y.-I., Ren H., Yin T.-Q., Yang D.-W., Chai Z.-F., Shi W.-Q. // *Electrochimica Acta*. 2019. **326**. P. 134971. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134971>
4. Yusheng Y., Chaoqun L., Lingyun G., Zhuoqing A., Zengwu Z., Baowei L. // *Separation and Purification Technology*. 2020. **233**. P. 116030. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.116030>
5. Grandell L., Lehtilä A., Kivinen M., Koljonen T., Kihlman S., Lauri L.S. // *Renewable energy*. 2016. **95**. P. 53–62. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.03.102>
6. Fedorov P.P., Alexandrov A.A. // *J. Fluorine Chemistry*. 2019. **227**. P. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
7. Omodora L., Pitkäaho S., Turpeinen E.M., Saavalainen P., Oravisjärvi K., Keiski R.L. // *Journal of Cleaner Production*. 2019. **236**. P. 117573. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.07.048>
8. Krishnamurthy N., Gupta C.K. *Extractive metallurgy of rare earth* (2nd edition), CRC Press, 2016. <https://doi.org/10.1201/b19055>
9. Iida T., Ikeda M., Iwadate Y., Mochinaga J. *Processings of 22nd symposium on Molten Salt chemistry*. Kitakyushu. 43. 1990. (in Japanese).
10. Kushkhov H.B., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A., Tlenkopachev M.R., Nafonova M.N. *Issledovaniye elektrovosstanovleniya ionov lantana na vol'framovom elektrode v galogenidnykh rasplavakh pri $T = 823$ K* [Investigation of electroreduction of lanthanum ions on a tungsten electrode in halide melts at $T = 823$ K] // *Rasplavy*. 2012. № 1. P. 50–59. [In Russian].
11. Kushkhov Kh.B., Kalibatova M.N., Vindizheva M.K., Mukozheva R.A. *Issledovaniye elektrovosstanovleniya ionov lantana na vol'framovom elektrode v ekvimol'nom rasplave NaCl–KCl pri $T = 973$ K* [Investigation of electroreduction of lanthanum ions on a tungsten electrode in equimolar NaCl–KCl melt at $T = 973$ K] // *Rasplavy*. 2017. № 2. P. 142–152. [In Russian].
12. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K., Uzenova A.S., Zimin A.V., Pupkova O.L. *Mekhanizm elektrovosstanovleniya lantana v galogenidnykh rasplavakh* [Mechanism of electroreduction of lanthanum in halide melts] // *Fizicheskaya khimiya i elektrokimiya: Mezhdvuzovskiy sbornik nauchnykh trudov*. Novomoskovsk, 2000. P. 12–17. [In Russian].
13. Vandarkuzhali S., Gogoi N., Ghosh S., Reddy B.P., Nagarajan K. // *Electrochim. Acta*. 2012. № 59. P. 245–255. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.10.062>
14. Kushkhov Kh.B., Vindizheva M.K. *Mekhanizmy elektrovosstanovleniya khloridnykh i khloridno-floridnykh kompleksov lantana v galogenidnykh rasplavakh* [Mechanisms of electroreduction of chloride and chloride-fluoride lanthanum complexes in halide melts] // *Ukr. Khim. Zhurnal*. 2000. **66**. № 5. P. 49–52. [In Russian].
15. Masset P., Konings R.J.M., Malmbeck R., Serp J., Glatz J.-P. // *J. Nucl. Mater*. 2005. **344**. P. 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2005.04.038>