

Э.В. Приходько, А.Ф. Петров, Е.Н. Ворона

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ НА ФОРМИРОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

Разработана физико–химическая модель структуры солевых расплавов, позволяющая по их составу рассчитывать интегральные и парциальные характеристики электронного строения простых и многокомпонентных систем. Эти характеристики могут быть эффективно использованы для обобщения информации о физико–химических свойствах расплавов солей. Предложены формулы для расчета поверхностного натяжения, вязкости расплавов галогенидов щелочных металлов.

Многолетние трудоемкие попытки разработать методику расчета параметров взаимодействия в солевых расплавах (в качестве эталона были выбраны расплавы галоидных солей щелочных и щелочноземельных металлов) оказались бесплодными до тех пор, пока не пришлось отказаться от попыток трактовать их кристаллохимическое строение как упорядоченное, подобное кристаллическому. Этот постулат приводил к тому, что для первой координационной сферы соединения АВ анализировалось только взаимодействие А–В, а для второй– только А–А и В–В. Преодолеть возникшие затруднения оказалось возможным, лишь отказавшись от соответствующих исходных посылок и приняв для расчета модельных параметров межатомного взаимодействия модель полностью разупорядоченной ОЦК–подобной структуры.

Под общим названием «ионные расплавы» в литературе рассматриваются расплавленные галогениды, щелочи и оксиды, закономерности формирования физико–химических и электрохимических свойств которых могут быть рассмотрены на основе сходных концепций. Обычно предполагается, что в ионном расплаве в какой–то мере сохраняются те же типы химической связи, которые существовали в твердом состоянии. Одна из общих особенностей строения этих расплавов заключается в том, что при плавлении объем вещества увеличивается, а межионные расстояния не возрастают, а уменьшаются, т.е. изменение объема происходит не вследствие увеличения межатомных расстояний, а в результате роста числа и размеров дефектов в формирующейся структуре расплава по сравнению с кристаллическим состоянием. В частности, микроструктура расплавленных галогенидов щелочных металлов по данным рентгено– и нейтронографических исследований представляют собой кристаллоподобные ионные группировки, разделенные областями, где ионов нет, или их очень мало.

Обычно при описании простейших солевых систем используются введенные М.Н. Темкиным представления о совершенном ионном раство-

ре. Согласно им каждый катион в расплаве окружен анионами (как в кристаллической решетке) и наоборот. При образовании совершенного ионного расплава из чистых солей теплота смешения равна нулю, а изменение энтропии обусловлено исключительно числом возможных перестановок анионов. Принимаемое в этой теории допущение, о том, что активность соли в сложной системе может быть выражена как функция ионных долей, исключает возможность образования в расплаве недиссоциированных молекул и предполагает, что в многокомпонентной солевой системе имеет место хаотическое распределение катионов только в катионной, а анионов только в анионной подрешетке.

В нашей модели, которая была подробно описана в работах [1,2] принято допущение о полностью хаотическом распределении катионов и анионов не зависимо от знака и зарядов. Иными словами, в первой координационной сфере, как и во второй, в расплаве NaCl имеет место не только взаимодействие Na–Cl, но и Na–Na и Cl–Cl. Как интегральные модельные характеристики электронного строения расплавов используются химический эквивалент состава (Z^Y) и структурный параметр (d) (табл.1). Первый из них суммирует информацию о Z компонентов с учетом вероятностей образования связей разного типа, второй – характеризует среднестатистическое кратчайшее расстояние в системе заданного состава при предполагаемом типе упаковки. Следствием кодировки состава соединений (или их расплавов) в терминах Z^Y и d является возможность последующего сопоставления свойств соединений разного состава в одной системе координат.

Таблица 1. Интегральные модельные параметры электронного строения некоторых солевых систем.

№ пп	Расплав	Z^Y, e	$d, 10^{-1}, \text{нм}$	№ пп	Расплав	Z^Y, e	$d, 10^{-1}, \text{нм}$
1	LiF	0,723	2,3208	11	LiCl	0,894	2,92
2	NaF	0,787	2,607	12	NaCl	0,96	3,1934
3	KF	0,813	2,8795	13	KCl	0,988	3,4575
4	RbF	0,86	3,076	14	RbCl	1,037	3,643
5	CsF	0,902	3,2778	15	CsCl	1,081	3,834
6	LiBr	0,974	3,1825	16	LiI	1,107	3,424
7	NaBr	1,044	3,448	17	NaI	1,185	3,673
8	KBr	1,073	3,707	18	KI	1,218	3,915
9	RbBr	1,124	3,887	19	RbI	1,272	4,0855
10	CsBr	1,169	4,073	20	CsI	1,32	4,262

Развиваемый на такой основе металлохимический подход к моделированию межатомного взаимодействия в солевых расплавах изначально был ориентирован на то, чтобы сочетание параметров модели их структуры позволяло «скомпенсировать» отсутствие достоверных данных о реальном взаимном расположении атомов в многокомпонентных расплавах.

Для этого рассчитываемые по составу параметры такой модели должны позволить в удобной для анализа форме обобщить имеющиеся данные о структуре простых расплавов. В табл.2 приведены наиболее часто цитируемые в литературе экспериментальные значения радиуса первой координационной сферы (r_1) и молярные объемы (V) для расплавов $A^I B^{VII}$.

Таблица 2. Экспериментальные значения радиуса первой координационной сферы и молярных объемов для некоторых расплавов.

№ пп	Расп-лав	r_1 10,нм	V $\text{см}^3/\text{моль}^{-1}$	№ пп	Расп-лав	r_1 10,нм	V $\text{см}^3/\text{моль}^{-1}$
1	LiF	1,88	14,7	9	LiCl	2,5	30,9
2	NaF	2,25	21,7	10	NaCl	2,88	37,5
3	KF	2,67	31,0	11	KCl	3,13	51,3
4	CsF	2,81	46,4	12	RbCl	3,36	54,3
5	LiBr	2,67	36,1	13	CsCl	3,5	62,9
6	NaBr	3,06	45,1	14	NaI	3,18	61,9
7	RbBr	3,89	62,6	15	KI	3,92	70,9
8	CsBr	3,51	71,2	16	CsI	3,84	95,2

Сопоставление этих данных с результатами расчетов показало наличие функциональных связей (коэффициенты корреляции на уровне $r > 0,95$ между экспериментальными r_1 и V и рассчитанными значениями d). Как следствие, описательные модели могут обеспечить необходимую точность прогнозирования r_1 и V для неизученных многокомпонентных систем.

$$r_1 = -0,57 - 0,55 Z^Y + 1,23 d \quad (r=0,95) \quad (1)$$

$$V = 44,9 Z^Y + 24,1 d - 78,4 \quad (r=0,98) \quad (2)$$

Уравнения (1) и (2) описывают структурные параметры галоидных расплавов только как функцию химических свойств взаимодействующих атомов. Это позволяет реализовать разработанную процедуру расчета в случае многокомпонентных систем. Одним из примеров, подтверждающих это допущение, являются приведенные ниже результаты.

Концентрационная зависимость теплопроводности (λ , Вт/м*К) ионных расплавов была предметом специальных исследований. Их результаты для 15 систем проанализированы в работе [3]. Расчет по составу смесей, как с общим катионом, так и анионом параметров Z^Y и d показал, что между значениями λ и d имеет место функциональная связь (рис.1).

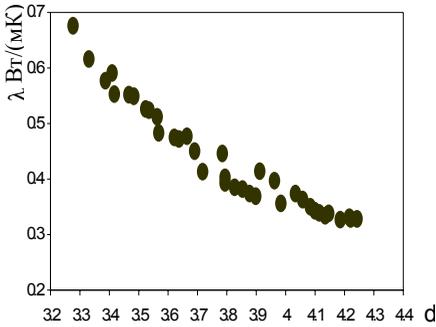


Рис.1 Соотношение между расчетным значением теплопроводности и параметром d

Наличие этой связи можно рассматривать как весьма убедительное эмпирическое подтверждение целесообразности использования модели разупорядоченного состояния расплавов при анализе как простых, так и многокомпонентных солевых систем.

Этот вывод подтверждают результаты расчетно-теоретического исследования закономерностей формирования различных физико-химических свойств расплавленных солей в зависимости от их состава. По аналогии с подробным исследованием свойств металлических расплавов [4,5] для численной оценки степени отличия расплавов как химически единых систем, характеризуемых сочетанием параметров Z^Y и d , рассчитываются параметры ΔZ^Y и Δd . Сочетание этих параметров определяет, по нашему мнению, степень химической неоднородности парных связей в расплавах и тем самым, влияет на степень микронеоднородности их структуры.

В свете вышеизложенного представляет несомненный теоретический и практический интерес изучение возможностей использования предлагаемых параметров для систематизации и аналитического обобщения накопленной экспериментальной информации о структуре и физико-химических свойствах ионных расплавов.

Одним важнейших свойств ионных расплавов является их поверхностное натяжение (σ) на границах раздела с другими фазами. С повышением температуры эта величина обычно уменьшается в связи с увеличением расстояния между частицами. А в случае многокомпонентных систем принято считать, что для целей физико-химического анализа показатели поверхностного натяжения не являются представительными, поскольку некоторые компоненты (их называют поверхностно-активными) избирательно концентрируются в поверхностном слое. Следовательно, поверхностное натяжение не может быть аддитивным свойством, а вопрос о том какой из компонентов ионного расплава обладает большей поверхностной активностью, в каждом конкретном случае приходится решать эмпирическим путем. Использование же разработанного нами метода анализа позволяет кардинально изменить ситуацию. В качестве примера в табл. 3 приведена часть данных из работы [6] о σ смесей фторидов щелочных металлов при $T=1150$ К. Результаты обобщения этих данных уравнением (3) иллюстрирует рис.2.

Таблица 3. Модельные параметры структуры расплавленных смесей фторидов щелочных металлов и характеристики их поверхностного натяжения при $T=1150^0\text{K}$

N2	$G, \text{мДж/м}^2\text{K}$	Z^Y, e	$d, 10^{-1}\text{нм}$	$\Delta Z^Y, e$	$\Delta d, 10^{-1}\text{нм}$
NaF–KF					
0,25	173,5	0,8263	2,74	0,0327	0,0648
0,50	158,4	0,8441	2,8266	0,0439	0,0833
0,75	147,6	0,8399	2,8726	0,0331	0,0612
NaF–RbF					
0,25	163,0	0,8402	2,7981	0,0351	0,0737
0,50	139,7	0,8705	2,9340	0,0472	0,0924
0,75	126,5	0,8772	3,0251	0,0358	0,0662
NaF–CsF					
0,25	143,2	0,8531	2,7372	0,0374	-0,0376
0,5	118,9	0,8949	2,9555	0,0504	0,0131
0,75	101,7	0,9114	3,1223	0,0382	0,0112
NaF–LiF					
0,25	201,9	0,7996	2,4382	0,0274	-0,0973
0,5	210,4	0,7935	2,5215	0,0362	0,0576
0,75	221,6	0,7693	2,5769	0,0268	0,1845

$$\sigma = 589,7 + 104,5 Z^Y - 182,5 d - 503,5 \Delta Z^Y + 192,5 \Delta d \quad (3)$$

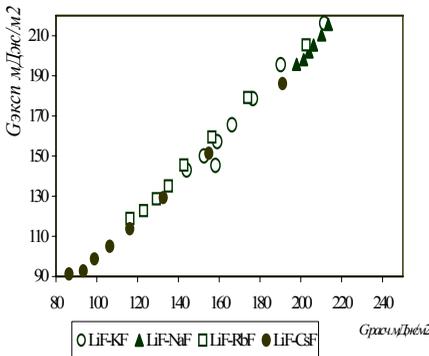


Рис.2 Соотношение между экспериментальными и расчетными по уравнению (3) значениями поверхностного натяжения фторидов.

На рис. 3 представлена зависимость вязкости галогенидов лития (экспериментальные данные из работы [7]) от расчетных модельных параметров. Вязкость (η) расплавов систем LiF–LiCl, LiF–LiBr и LiCl–LiBr при 1150^0K описывается

уравнением:

$$\eta = 6080 Z^Y - 9256 \Delta Z^Y + 7452 \Delta d + 8627 Z_{\text{Li}} - 8175,7 \quad (4)$$

Следует отметить, что для достижения максимального значения коэффициента корреляции между экспериментом и расчетом ($r=0,94$) целесообразным оказался учет заряда общего катиона, что подтверждает необходимость радикального пересмотра представлений ионной модели о зарядовом состоянии компонентов солевых расплавов.

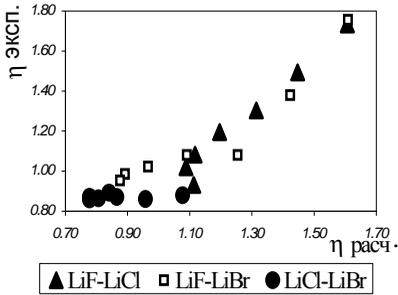


Рис.3 Взаимосвязь расчетных и экспериментальных данных вязкости расплавленных смесей галогенидов лития при 1150⁰К.

Учитывая опыт физико-химического моделирования свойств металлических расплавов, рассмотрена возможность комплексного использования сочетания

параметров Z^Y и d , ΔZ^Y и Δd для обобщения подобной информации. Оказалось, что такое сочетание является необходимым, но не всегда достаточным условием обеспечения высокой точности разрабатываемых моделей. На примере изучения данных о вязкости для трех солевых систем (LiF–NaF, NaF–KF, NaF–CsF) установлено, что только учет зарядового состояния всех компонентов обеспечивает решение поставленной задачи на данном уровне:

$$\eta = 15485 + 46544Z^Y - 16151d - 24615\Delta Z^Y - 12552\Delta d - 14041Z_{\text{Na}} - 2507Z_{\text{F}} + 280Z_i \quad (5),$$

где Z_i – эффективный заряд i -го компонента, т.е. в данном случае или Li, или K, или Cs.

Следуя данным проанализированных нами работ, отметим наиболее важные, по нашему мнению, вопросы.

1. По мере усиления различий в комплексе металлохимических свойств (включая заряды и радиусы) замещающих друг друга ионов (как катионов, так и анионов) экспериментальные величины η все более отличаются от аддитивных.

2. Параметр $\Delta\eta$, учитывающий это отклонение, зависит от характера межатоминого взаимодействия. Опыт показывает, что для реальных бинарных расплавленных смесей солей щелочных металлов удовлетворительное согласие с экспериментальными данными можно получить лишь в тех случаях, когда полученные экспериментально концентрационные изотермы $\Delta\eta$ имеют форму симметричных парабол. Однако для многих даже простых смесей это не наблюдается и рассчитанные по соответствующим уравнениям величины η во всем интервале составов, не соответствуют действительности. Одна из причин такого положения заключается в том, что в теории вязкого течения ионных расплавов принято, что каждый ион окружен только ионами противоположного знака.

3. Другая причина (в этом вопросе наши и авторов работы [7] позиции полностью совпадают) связана с тем, что большинство исследователей рассматривают ионы как жесткие частицы и тем самым исключают их взаимное поляризующее воздействие друг на друга, вызывающее деформацию электронных оболочек. В случае многокомпонентных систем эта

проблема приобретает особое значение, т.к. необходим учет парных взаимодействий между ионами многих сортов. Попытки найти выход из положения, вводя представления об образовании различного рода комплексов и ассоциатов пока безуспешны. Без учета же этих факторов приложение имеющихся моделей ионных жидкостей к многокомпонентным расплавам, как справедливо отмечают авторы работы [7] дает результаты, не соответствующих действительности.

По своей сути, затронутые вопросы относятся к методологии исследования связи между составом и свойствами веществ в разном состоянии методами физико–химического моделирования. Как следует из полученных данных, основные положения разработанной методологии, относящихся к вопросам трактовки парного межатомного взаимодействия, определения интегральных и парциальных физико–химических критериев, характеризующих химическое и структурное состояние простых и многокомпонентных систем, разработки регрессионных моделей, для обобщения опытных данных, являются единичными для солевых расплавов. Основное достоинство методологии – свертка с помощью новых физико–химических критериев информации о составе солевых систем с любым числом компонентов в условных катионной и анионной подрешетках, что позволяет обобщать экспериментальные данные о различных свойствах в форме удобной для решения задач прогнозирования.

1. *Physical–chemical for description of the composition effect on salt melt structure and properties* / E.V. Prikhod'ko, A.F. Petrov. // *Functional materials*, 7, 1, 2000 p.108–113.
2. *К вопросу о роли межатомного взаимодействия в формировании термодинамических свойств солевых расплавов.* / А.Ф. Петров, Э.В. Приходько // *Фундаментальные и прикладные проблемы черной металлургии.* – К.: Наукова думка. 2001. В.4 С.244–246.
3. *Делимарский Ю.К.* Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978. с.248.
4. *Влияние параметров направленного межатомного взаимодействия на термодинамические свойства металлических расплавов.* / Э.В. Приходько, А.Ф. Петров – Процессы литья, 1995, № 1, С. 26–38.
5. *Роль направленного межатомного взаимодействия в формировании микронеоднородного строения металлических расплавов.* / Э.В. Приходько, А.Ф. Петров– Изв. Вуз. Черная металлургия, 1995, №12 С.5–12.
6. *Состав поверхностного слоя расплавленных бинарных смесей фторидов щелочных металлов.* / В.П. Степанов, М.В. Смирнов – *Расплавы*, 1988. т. 2.в.5. – С. 48–53.
7. *Вязкость расплавленных галогенидов щелочных металлов и их бинарных смесей* / М.В. Смирнов, В.А. Хохлов., А.А. Антонов // М.: Наука 1979.

Статья рекомендована к печати д.т.н. Д.Н.Тогобицкой