



УДК 621.791.753.042.2.052:541.11:669.788

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ФТОРИДОВ И ХЛОРИДОВ

В. Е. Крицкий, Б. П. Бурылев, Е. Б. Крицкая

Получена зависимость между значениями удельной электропроводности фторидов и соответствующих хлоридов, из которой возможно вычисление неизвестных показателей электропроводности фторидов металлов группы железа. Предложено уравнение, описывающее концентрационную зависимость удельной электропроводности щелочноземельных фторидно-хлоридных расплавов смеси. Возможно прогнозирование зависимостей электропроводности от состава для систем MnF_2-MnCl_2 и CoP_2-CoCl_2 и т. д.

Relation was obtained between the values of specific electric conductivity of fluorides and appropriate chlorides from which the deduction of unknown characteristics of electric conductivity of fluorides of metals of iron group is possible. Equation is offered, describing the concentration dependence of specific electric conductivity of alkali-earth fluoride-chloride melts of mixtures. Prediction of dependencies of electric conductivity on composition for systems MnF_2-MnCl_2 and CoP_2-CoCl_2 , etc. is possible.

Ключевые слова: электропроводность расплавов; фториды и хлориды щелочноземельных металлов; зависимость электропроводности от состава расплава

Галогенидные системы (фторидные и хлоридные) вместе с оксидными расплавами составляют основу шлаковых расплавов при сварке [1, 2], образующихся при расплавлении шихты самозащитных порошковых проволок и электродных покрытий [3]. Экспериментальные данные об удельной электропроводности для фторидов, а также для хлоридов металлов группы железа [4] отсутствуют. Между тем, как следует из данных работы [4], уровень электропроводности фторида марганца выше, чем у фторидов щелочноземельных металлов [5]. Поэтому создание флюсовых композиций для материалов сварочного производства и спецметаллургии с высокими показателями электропроводности является актуальной задачей. Решение ее заключается в определении неизвестных значений электропроводности индивидуальных галогенидов, а также их бинарных смесей.

Целью работы является установление взаимосвязи между двумя классами галогенидов для дальнейшего прогнозирования их свойств. Для этого использовали метод, приведенный в работе [6].

При постоянной температуре 1773 К удельная электропроводность фторидов щелочноземельных металлов в зависимости от удельной электропроводности хлоридов щелочноземельных металлов может быть описана уравнением прямой [5]. Методом на-

именных квадратов для доверительной вероятности $p = 0,95$ получим

$$\chi_{MF_2} = 9,0 + 1,634 \chi_{MCl_2} \quad [Om^{-1} \cdot m^{-1}], \quad (1)$$

что следует из рис. 1.

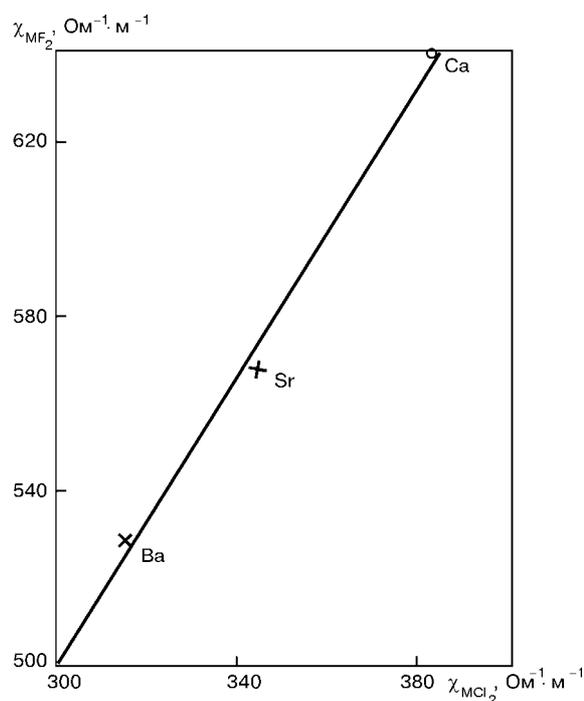


Рис. 1. Зависимость между значениями электропроводности фторидов и хлоридов щелочноземельных металлов при 1773 К

© В. Е. КРИЦКИЙ, Б. П. БУРЫЛЕВ, Е. Б. КРИЦКАЯ, 2005

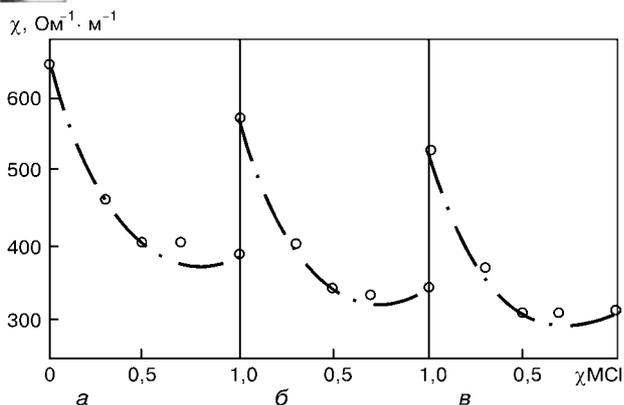


Рис. 2. Зависимость уровня электропроводности в бинарных системах $\text{MF}_2\text{-MCl}_2$ от концентрации хлорида для $M = \text{Ca}$ (а), Sr (б) и Ba (в) при 1773 К; линиями обозначены рассчитанные по уравнению (3), кружками — экспериментальные [5] данные

Проверку данного соотношения выполним путем его сравнения с экспериментальными данными для фторида марганца, приведенными в справочнике [4]. По интерполяционному уравнению для температурной зависимости удельной электропроводности хлорида марганца находим при 1773 К $\chi_{\text{MnCl}_2} = 3950 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Из уравнения (1) определим $\chi_{\text{MnF}_2} = 654 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Экстраполяция справочных данных [4] к 1773 К по линейному уравнению

$$\chi_{\text{MnF}_2} = 0,4T$$

приводит к $\chi_{\text{MnF}_2} = 710 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Если учесть весьма далекую экстраполяцию для фторида марганца (от 1300 до 1773 К), а тем более для хлорида марганца (от 1130 до 1773 К), то следует признать погрешность в 8 % приемлемой для оценки результатов, отсутствующих в настоящее время.

Для хлорида железа [7]

$$\chi_{\text{FeCl}_2} = -41 + 0,20T,$$

откуда для 1773 К $\chi_{\text{FeCl}_2} = 314 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Из уравнения (1) находим для той же температуры удельную электропроводность фторида железа $\chi_{\text{FeF}_2} = 522 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$, что приближается к значению электропроводности фторида бария.

Как следует из этих результатов, значения электропроводности фторидов металлов группы железа близки к таковым фторидов щелочноземельных металлов, а для фторида марганца даже превышают их. Таким образом, использование хлоридов и фторидов металлов группы железа в шихте порошковой проволоки и электродных покрытий весьма перспективно.

Для электропроводности расплавленных бинарных солей используют уравнение Б. Ф. Маркова [8]

$$\lambda_m = X_1^2 \lambda_1 + X_2^2 \lambda_2 + 2X_1 X_2 \lambda_1,$$

где λ_m — эквивалентная электропроводность смеси солей; λ_1, λ_2 — эквивалентные электропроводности чистых компонентов ($\lambda_1 < \lambda_2$); X_1, X_2 — мольные доли солей.

Отклонения от уравнения возрастают по мере усложнения фазовой диаграммы, т. е. по мере увеличения взаимодействия в бинарной системе.

Предпринята попытка получить уравнение для расчета с учетом отклонения от аддитивности в связи с химическим взаимодействием. Согласно эмпирическому правилу [9],

$$\chi^n \eta = \text{const} = C, \quad (2)$$

где η — коэффициент вязкости; n — константа, (чаще $n > 1$).

В работах [10, 11] для концентрационной зависимости коэффициента вязкости регулярного раствора получено уравнение

$$\eta = (\eta_1 X_1 + \eta_2 X_2) (1 - X_1 X_2 2Q/RT),$$

где η, η_1, η_2 — коэффициенты вязкости соответственно смеси, чистых одного и двух компонентов; Q — энергия взаимообмена; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура.

В предположении, что в выражении (2) n не сильно отличается от единицы и константа C не изменяется с варьированием состава, определяем, что

$$\frac{1}{\chi} = \left(\frac{1}{\chi_1} X_1 + \frac{1}{\chi_2} X_2 \right) (1 - X_1 X_2 2Q/RT). \quad (3)$$

Уровни энергии взаимообмена установлены для систем $\text{BaF}_2\text{-BaCl}_2, \text{SrF}_2\text{-SrCl}_2$ и $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$ из экспериментальных данных [7] для эквимолекулярного состава и достигают соответственно $-8000, -7700, -5900$ Дж/моль. Они согласуются с типом диаграммы плавкости [12] систем $\text{MF}_2\text{-MCl}_2$ ($M = \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$). Сравнение рассчитанных по уравнению (3) и экспериментальных [5] данных приведено на рис. 2.

Измерения давления пара в системах $\text{MnF}_2\text{-MnCl}_2$ и $\text{CoF}_2\text{-CoCl}_2$ свидетельствуют об отрицательных отклонениях от эталонных, поэтому и для них вероятны экстремальные зависимости удельной электропроводности от концентрации расплава. Таким образом, уравнение (3) может быть использовано для прогнозирования концентрационной зависимости электропроводности расплавов галогенидов, применяемых в сварочном производстве [13].

Выводы

1. Определена зависимость между значениями удельной электропроводности фторидов и хлоридов щелочноземельных металлов.
2. Вычислены значения электропроводности фторидов марганца и железа. Первая величина в пределах 8 % погрешности согласуется с имеющимися литературными данными.
3. Выведено уравнение для концентрационной зависимости электропроводности, проверенное на системах $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2, \text{SrF}_2\text{-SrCl}_2$ и $\text{BaF}_2\text{-BaCl}_2$, а также возможных расчетов для фторидно-хлоридных систем марганца и металлов группы железа.



1. Подгаецкий В. В., Кузьменко В. Г. Сварочные шлаки: Свароч. пособие. — Киев: Наук. думка, 1988. — 252 с.
2. Конаев Б. В. Применение нетрадиционных материалов при дуговой сварке в защитных газах и под флюсом // Свароч. пр-во. — 1995. — № 3. — С. 30–31.
3. А. с. 1268350 СССР, МПК В23К3Б/365. Состав электродного покрытия / А. И. Кретов, В. Г. Хохлов, Л. П. Мойсов и др. — Опубл. 07.11.86; Бюл. № 41.
4. Справочник по расплавленным солям. Т. 1. / Под ред. А. Г. Морачевского. — Л.: Химия, 1971. — 168 с.
5. Удельная электропроводность расплавленных солей $\text{CaF}_2\text{-CaCl}_2$, $\text{SrF}_2\text{-SrCl}_2$ и $\text{BaF}_2\text{-BaCl}_2$ / Б. М. Воронин, В. Д. Присяжный, К. К. Хижняк и др. // Укр. хим. журн. — 1987. — 53, № 6. — С. 603–607.
6. Расчет давления насыщенного пара фторидов по данным о давлении насыщенного пара хлоридов / Л. П. Мойсов, И. А. Гаранина, Б. П. Бурyleв и др. // Материалы Всесоюз. семинара в области теории и эксперимента бинарных и многокомпонентных смесей. — Краснодар: Политех. ин-т, 1976. — С. 65–71.
7. Редькин А. А. Физико-химические свойства растворов ди- и трихлорида железа в расплавленных хлоридах щелочных металлов: Автореф. ... дис. канд. хим. наук. — Свердловск, 1988. — 19 с.
8. Антипин Л. Н., Важенин С. Ф. Электрохимия расплавленных солей. — М.: Металлургиздат, 1964, — 355 с.
9. Есин О. А., Гельд П. В. Физическая химия пирометаллургических процессов. — М.: Металлургия, 1966. — Ч. 2. — 703 с.
10. Бурyleв Б. П. К расчету вязкости металлических сплавов // Журн. физич. химии. — 1967. — 41, № 1. — С. 104–106.
11. Бурyleв Б. П., Лаптев Д. М., Мойсов Л. П. К расчету вязкости шлаковых расплавов // Свароч. пр-во. — 1999. — № 10. — С. 8–11.
12. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей: В 2 т. Т. 1. Двойные системы / Под ред. Н. К. Воскресенской. — М.; Л.: Изд-во АН СССР. — 1961. — 845 с.
13. Мойсов Л. П., Бурyleва Н. Б., Кретов А. И. Электропроводность расплавленных двухвалентных фторидов и хлоридов и их смесей // Физико-химические исследования металлургических процессов: Межвуз. сб. науч. тр. — Свердловск, 1990. — Вып. 18. — С. 81–84.