ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1660–1664

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.1-38-143: 532.613.4

АДГЕЗИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ ВИСМУТ–РАСПЛАВЛЕННЫЙ ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

© 2023 г. В. П. Степанов[a,*]

[a] *Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

**e-mail: v.stepanov@ihte.uran.ru*

Поступила в редакцию 28.03.2023 г.
После доработки 28.03.2023 г.
Принята к публикации 05.05.2023 г.

Не известные ранее сведения о фазовом переходе смачивания в двухфазных жидких средах получены путем анализа величин работы адгезии солевых расплавов к жидким металлам. Объектом исследования являются системы, составленные из расплавленных галогенидов щелочных металлов и жидкого висмута, работа адгезии для которых вычислена с использованием экспериментальных данных по поверхностному натяжению металлов и солей на границе с газовой фазой, а также межфазному натяжению между металлом и солью. Показано закономерное изменение работы адгезии от температуры, электрического потенциала и природы соприкасающихся фаз. Установлено явление перехода от неполного смачивания к полному смачиванию. Показано, что переходу от частичного смачивания к полному смачиванию поверхности способствует увеличение температуры, электрического потенциала и поляризуемости ионов солевой фазы.

Ключевые слова: переход смачивания, адгезия, жидкий висмут, ионный расплав

DOI: 10.31857/S0044453723110304, **EDN:** WSBQFJ

Граница жидкого металла с ионным солевым расплавом издавна привлекает внимание ученых и технологов, поскольку здесь совершается целый ряд технологических процессов. Достаточно упомянуть многотоннажные производства магния, кальция, алюминия и щелочных металлов электролизом расплавленных солей [1]. В последние годы этот интерес еще больше обострился в связи с возросшими требованиями промышленности к технологическим характеристикам материалов, решению экологических проблем, созданию новых наукоемких производств. Так, базируясь на результатах изучения поведения алюминия в оксидно-фторидных расплавах, удается разработать энергоэффективный электрохимический способ получения лигатур алюминия с кремнием, цирконием, скандием и бором [2], необходимых для современной металлургии. Обработкой алюминия и его сплавов под слоем расплавленных солей синтезированы композиты, состоящие из металлической матрицы и графена [3, 4]. Как оказалось, образующиеся композиты демонстрируют повышенную (в 2.5 раза) твердость и предел упругости (в 2 раза) по сравнению с исходным металлом.

Современное общество со все большей тревогой следит за неконтролируемым распылением в окружающей среде вредных и опасных отходов производства. Поэтому все более востребованными становятся технологии утилизации и переработки промышленных отходов. Определенные перспективы в этом направлении имеют, например, технологии переработки отходов свинца в расплавленных солевых средах с возвратом новых свинецсодержащих материалов в технологический оборот [5, 6].

Жидкие металлосолевые системы могут оказаться весьма полезными при решении проблем атомной энергетики, связанных с эксплуатацией перспективных реакторов на быстрых нейтронах. Для ускоренной переработки высокооблученного ядерного топлива разрабатываются безводные методы его регенерации с извлечением актиноидов и трансурановых элементов с использованием термически и радиационно стойких солевых и металлических расплавов [7–9]. Эти системы демонстрируют весьма впечатляющий эффект разделения элементов. Так, коэффициент разделения урана и лантана в расплавах LiCl + KCl на висмуте найден равным 400, на свинце – 770 [7], причем металлическая фаза обогащается ураном. Еще больший коэффициент разделения (более 30000) получен для диспрозия и урана на галлии в эвтектическом расплаве хлоридов лития и калия [9].

В основе перечисленных выше и сходных с ними процессов лежит перенос веществ через границу раздела жидкого металла с расплавом соли. Потоки веществ оказывают значительное возмущающее действие на устойчивость межфазной границы. Возникает, в частности, межфазная конвекция, проявляющаяся в появлении диссипативных структур в виде, например, достаточно стабильных циркуляционных ячеек [10, 11].

Отмеченная межфазная конвекция обусловлена эффектом Марангони, являющимся откликом системы на локальное изменение межфазной энергии, в частности из-за неравномерного распределения потоков по площади контакта фаз. Градиент межфазной энергии является движущей силой, выводящей систему из равновесия и способствующей ее разрушению. Для предупреждения или рационального использования явления межфазной конвекции необходимы исследования фундаментальных свойств межфазной границы между жидкими металлами и расплавленными солями. В частности необходимы сведения о влиянии физикохимических параметров на смачиваемость поверхности металла расплавом соли, на характер и степень взаимодействия фаз, а также о роли внешних факторов (температура, электрический потенциал) в энергии межфазной границы. Такая информация практически отсутствует в научной литературе. Представленная работа посвящена исследованию адгезии между жидкими металлами и солями как функции температуры, электрического потенциала, состава солевой фазы и природы металла. В качестве объекта исследования выбраны галогениды щелочных металлов, являющиеся основой практически важных электролитов, и жидкий висмут, перспективный в качестве активного электрода при реализации пироэлектрохимической технологии переработки отработанного ядерного топлива.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Известно, что межфазные явления определяются главным образом взаимодействием соприкасающихся друг с другом фаз. Степень этого взаимодействия наиболее точно описывается величиной работы адгезии фаз, смысл которой заключается в том, что для отрыва одной фазы от другой в месте их контакта необходимо приложить некоторое усилие. Для количественного описания явления адгезии обычно рассматривают границу раздела фаз единичной площади с межфазной энергией σ. В случае отрыва столба жидкости единичного сечения от другой фазы в месте их контакта возникнут две новые межфазные границы раздела этих фаз с газовой фазой, характеризующиеся энергиями поверхности металла σ_M и соли σ_S. Разность начального и конечного энергетического состояния после этого события должна отличаться на величину работы адгезии W: $W = \sigma_M + \sigma_S - \sigma$. По своей сути работа адгезии характеризует взаимное сродство сосуществующих жидких фаз: чем она больше, тем с большей вероятностью происходит перемещение компонентов из одной фазы в другую.

К настоящему времени нет прямого метода измерения энергии отрыва одной жидкой фазы от другой. Поэтому пока единственным способом определения работы адгезии является расчет по вышеприведенному уравнению Дюпре с использованием экспериментальных величин σ_M, σ_S и σ. Поверхностное натяжение жидкого висмута измерено методом большой капли с неопределенностью в 1 мДж/м^2 [12]. Поверхностное натяжение расплавленных галогенидов щелочных металлов найдено методом максимального давления в пузырьке аргона, образованного на конце капилляра, погруженного в расплав, с неопределенностью 0.1 мДж/м^2 [13]. Величины межфазного натяжения висмута в хлоридах, бромидах и иодидах щелочных металлов с неопределенностью 0.2 мДж/м^2 найдены путем измерения разности давлений над границами металл–соль, находящихся в коленах сообщающегося сосуда с разным поперечным сечением [14–20].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены результаты расчетов в форме графиков зависимости работы адгезии, W, от температуры, T, для изученных двухфазных систем. Для них во всех случаях обнаружено снижение адгезионного взаимодействия фаз, когда температура увеличивается. На первый взгляд, это кажется странным, поскольку взаимная растворимость компонентов фаз должна бы увеличиваться с ростом температуры, что должно сопровождаться ростом адгезии. С другой стороны, однако, согласно фундаментальным представлениям о межчастичном взаимодействии, энергия связи частиц обратно пропорциональна расстоянию между ними в степени от 1 до 8 в зависимости от характера взаимодействия [21]. Ясно, что интенсификация теплового движения частиц по мере роста температуры должна приводить к увеличению расстояния и, следовательно, к уменьшению энергии взаимодействия между ними как в объемах фаз, так и на границе их раздела. Возможно, значительная удаленность температуры экспериментов от температуры смешивания фаз делает температурную чувствительность энергии межчастичного взаимодействия решающим фактором, определяющим адгезию фаз в системах жидкий незаряженный металл/расплав соли.

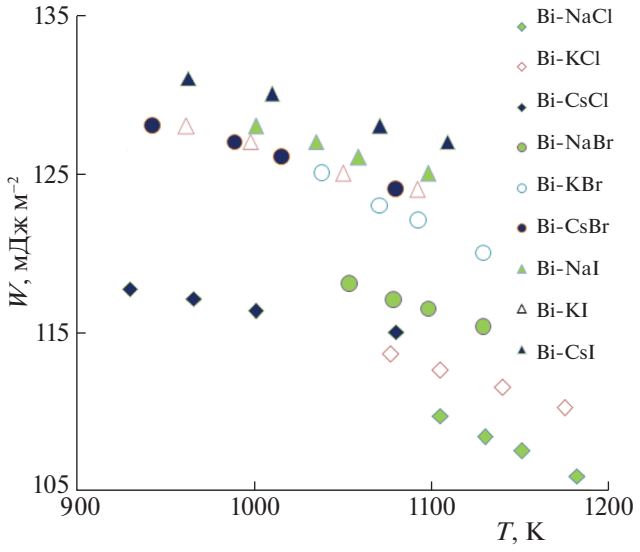


Рис. 1. Работа адгезии между жидким висмутом и расплавами галогенидов натрия, калия и цезия при потенциале нулевого заряда как функция температуры.

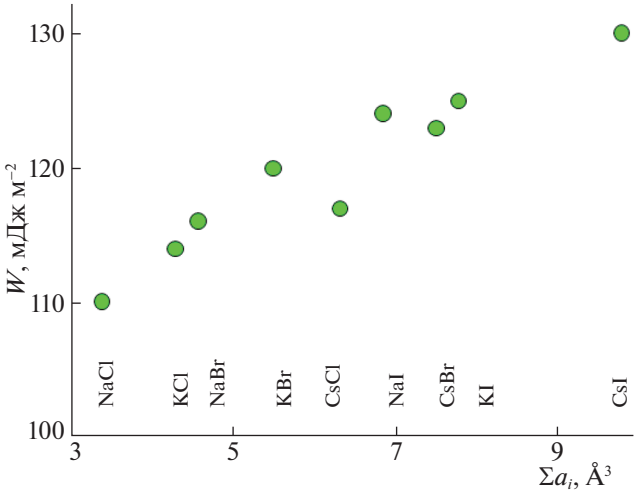


Рис. 2. Работа адгезии между жидким висмутом и расплавами галогенидов натрия, калия и цезия при потенциале нулевого заряда в зависимости от суммы поляризуемостей ионов солевой фазы при 1100 K.

Параметры компонентов систем металл–солевой расплав также оказывают существенное влияние на поведение межфазной границы. В этом убеждают графики рис. 2, где величины работы адгезии фаз при 1100 K отложены относительно размера катиона солевой фазы. Как видно, работа адгезии тем больше, чем значительнее размер как катиона, так и аниона. Необходимо подчеркнуть, что обозначенные на рис. 2 величины работы адгезии относятся к металлу при потенциале нулевого заряда, когда на его поверхности нет Гиббсовых избытков ионов металла и электронов. Это обстоятельство дает основание считать, что взаимодействие фаз осуществляется преимущественно за счет ван-дер-ваальсовского притяжения наведенных диполей, возникающих в результате взаимной поляризации частиц металла с поляризуемостью α_M и соли с поляризуемостью α_S вблизи поверхности. В первом приближении энергию этого притяжения можно принять пропорциональной произведению указанных поляризуемостей и тогда $W = -k\alpha_M\alpha_S$, где k – коэффициент пропорциональности. Справедливость этого соотношения подтверждается графиками рис. 2, где величины работы адгезии отложены относительно суммы поляризуемостей катиона и аниона соли. Видно, что адгезия увеличивается с ростом поляризуемости как катиона, так и аниона солевой фазы.

С теоретической точки зрения, представляет интерес проблема смачивания некоей поверхности жидкостью [22]. Применительно к исследуемым в работе объектам, речь идет о форме капли соли на поверхности жидкого металла. Равновесие такой системы описывается уравнением Юнга: $0 = \sigma_M - \sigma - \sigma_S\cos\Theta$, где Θ есть угол смачивания, величина которого в условиях частичного смачивания больше нулевого значения. О полном смачивании говорят, когда $\Theta = 0$, и тогда баланс величин поверхностной энергии определяется коэффициентом растекания $S = \sigma_M - \sigma - \sigma_S$. Комбинация этого выражения с уравнением Дюпре дает $S = W - 2\sigma_S$. В условиях полного смачивания $S \geq 0$ и тогда $W \geq 2\sigma_S$, т.е. работа адгезии должна быть больше или равна работе когезии жидкой соли.

На самом деле оказалось, что для подавляющего большинства исследованных систем работа адгезии меньше, чем работа когезии, что указывает на неполное смачивание поверхности жидкого висмута исследуемыми расплавленными солями (рис. 3). Только для границы Bi–CsI был зафиксирован переход температуры от частичного к полному смачиванию (1085 K), физический смысл которого заключается в превращении линзовидной капли соли в пленку. Виртуальная экстраполяция температурных зависимостей коэффициента растекания на температурную ось для других изученных систем покажет более высокие значения температур перехода, увеличивающиеся, скорее всего, при переходе к солям с наименьшим размером иона. Ранее температура фазового перехода смачивания зафиксирована в опытах с растворами метанола с циклогексаном [23].

Все приведенные выше рассуждения относятся к металлу при потенциале нулевого заряда (пнз), когда на его поверхности отсутствуют избыточные заряды какого либо знака. Смещение потенциала относительно пнз в ту или иную сто-

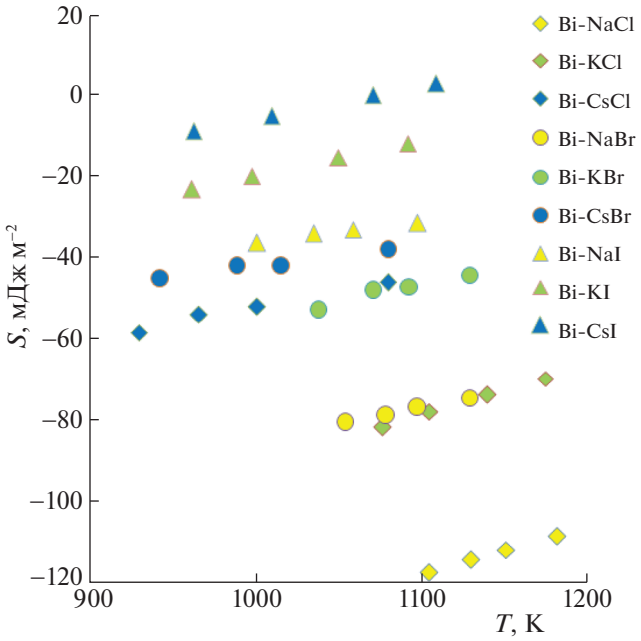


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента растекания расплавленных солей по жидкому висмуту.

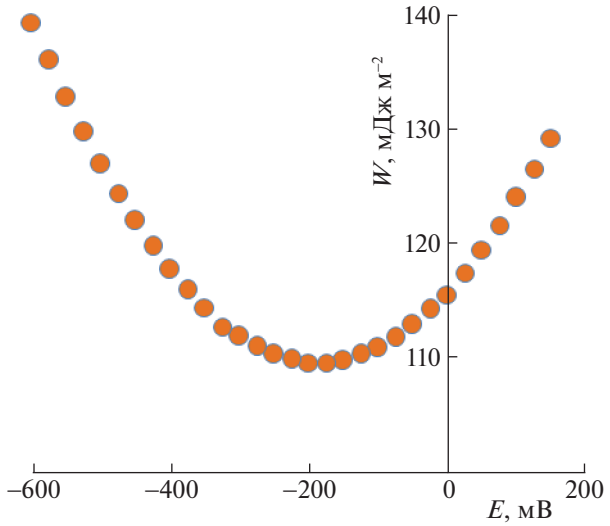


Рис. 4. Зависимость адгезии расплава хлорида натрия к жидкому висмуту от электрического потенциала (свинцовый электрод сравнения) при 1105 K.

рону, как показывают эксперименты, оказывает заметное влияние на энергию поверхности. В качестве примера на рис. 4 приведена зависимость работы адгезии от электрического потенциала (относительно свинцового электрода сравнения) для жидкого висмута в расплаве хлорида натрия. Подобные зависимости найдены также для всех других исследованных систем.

Приращение работы адгезии к величине, найденной при потенциале нулевого заряда, ΔW, в первом приближении можно принять пропорциональным энергии электростатического взаимодействия зарядов противоположного знака в зоне контакта фаз, П. Кулоновская часть взаимодействия частиц на поверхности электрода может быть представлена уравнением $\Pi = q^2/(Da)$, где q – плотность заряда на единицу площади каждой обкладки двойного электрического слоя, D – диэлектрическая проницаемость, a – расстояние между обкладками двойного слоя. При потенциалах, более положительных, чем пнз, носителями заряда на металлической и солевой частях двойного электрического слоя в исследуемых системах являются индуцированные потенциалом катионы Bi^{n+} на металле и однозарядные анионы солевой фазы. Энергия кулоновского взаимодействия этой пары равна $\pi = ne^2/(Da)$, где e – заряд электрона. Количество таких пар на единицу поверхности определяется гиббсовым избытком ионов висмута Γ^n_{Bi}, следовательно, $\Pi = ne^2\Gamma^{n+}_{Bi}/(Da)$. В диапазоне анодных потенциалов $\Gamma^{n+}_{Bi} > 0$ и увеличивается по мере того, как потенциал удаляется от пнз, в результате чего энергия кулоновского взаимодействия в двойном слое увеличивается, что приводит к монотонному увеличению адгезии электрода. В диапазоне катодных потенциалов носителями заряда в межфазной зоне являются электроны, индуцированные потенциалом на металле, и катионы солевой фазы. Сдвиг потенциала в направлении отрицательных значений относительно пнз сопровождается увеличением избытка электронов, Гe, что также способствует увеличению взаимного сродства контактирующих фаз. Предложенная схема, как оказалось, правильно передает зависимость адгезии фаз от экспериментально полученных значений потенциала.

Работа адгезии в указанном диапазоне потенциалов, как следует из рис. 4, значительно меньше работы когезии солевой фазы при 1105 K (227 мДж м$^{-2}$), что указывает на неполное смачивание поверхности висмута расплавленным хлоридом натрия. Такой факт справедлив для подавляющего большинства изученных двухфазных систем, содержащих висмут вблизи пнз. Необходимы специальные исследования, чтобы выяснить, сохраняется ли такое состояние системы при расширении диапазона потенциалов.

Таким образом, результаты исследования межфазной границы жидких висмута с расплавами галогенидов натрия, калия и цезия выявили следующие закономерности:

– Работа адгезии фаз при потенциале нулевого заряда металла практически линейно уменьшается с ростом температуры, что может быть связано

с интенсификацией теплового движения частиц на фоне низкой взаимной растворимости компонентов.

– Адгезия растет с увеличением поляризуемости иона солевой фазы.

– Для большинства изученных систем имеет место частичная смачиваемость поверхности металла, когда работа адгезии меньше работы когезии солевой фазы.

– Для жидкого висмута в иодиде цезия при 1085 K обнаружен переход от частичной к полной смачиваемости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Баймаков Ю.В., Ветюков М.М.* Электролиз расплавленных солей. М.: Металлургия, 1966.
2. *Suzdaltsev A.V., Pershin P.S., Filatov A.A. et al.* // J. Electrochem. Soc. 2020. V. 167. P. 102503
3. *Brodova I.G., Petrova A.N., Shirinkina I.G. et al.* // J. Alloys Comp. 2020. V. 859. P. 158387.
4. *Brodova I., Yolshina L., Razorenov S. et al.* // Metals. 2022. V. 12. P.1054.
5. *Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф., Ватолин Н.А.* Переработка вторичного свинцового сырья в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УрО РАН. 2002.
6. *Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Khalimullina Yu.R. et al.* // J. Mol. Liquids. 2022. V. 361. P. 119619.
7. *Лебедев В.А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Металлургия. 1993.
8. *Lewin R.G., Harrison M.T.* Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy. 2015.
9. *Smolenski V., Novoselova A.* // J. Electrochem. Soc. 2021. V. 168. P. 062505.
10. *Поляков П.В., Исаева Л.А., Михалев Ю.Г.* // Электрохимия. 1980. Т. 16. С. 1132.
11. *Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Рогозин Ю.Н.* // Там же. 1984. Т. 20. С. 957.
12. *Tanaka T., Nakamoto M., Oguni R. et al.* // Z. Metallkunde. 2004. V. 95. P. 818.
13. *Smirnov M.V., Stepanov V.P.* // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 1551.
14. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. С. 631.
15. *Смирнов М.В., Степанов В.П.* // Там же. 1976. Т. 227. С. 403.
16. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф., Минченко В.И.* // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 994.
17. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф.* // Там же. 1976. Т. 12. С. 600.
18. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Шаров А.Ф.* // Там же. 1976. Т. 12. С. 1728.
19. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Коркин А.Я.* // Там же. 1979. Т. 15. С. 125.
20. *Смирнов М.В., Степанов В.П., Коркин А.Я.* // Там же. 1979. Т. 15. С. 691.
21. *Moelwyn-Hughes E.A.* Physical Chemistry. London: Pergamon Press. 1961.
22. *De Gennes P.G.* // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827.
23. *Moldover M.R., Cahn J.W.* // Science. 1980. V. 207. P. 35.