

УДК 541.1-38-143: 532.613.4

## ПЕРЕХОД СМАЧИВАНИЯ НА ЖИДКОМ ВИСМУТЕ В РАСПЛАВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

В.П. Степанов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

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

Широкие перспективы использования двухфазных металло-солевых систем для получения лигатур, разделения компонентов сплавов, переработки отработавшего ядерного топлива требует всестороннего изучения устойчивости двухфазного равновесия в условиях переноса вещества через границу раздела. Известно, что при определенных условиях массоперенос сопровождается, в частности, возникновением диссипативных структур в виде, например, стабильных циркуляционных ячеек, влияющих на кинетику межфазного обмена. Причиной этого явления может быть локальное изменение межфазной энергии из-за неравномерного распределения потоков по площади контакта фаз. Для предупреждения или рационального использования явления межфазной конвекции необходимы исследования фундаментальных свойств межфазной границы между жидкими металлами и расплавленными солями. Немаловажную роль в устойчивости таких систем играет степень взаимного сродства фаз, определяемая величиной работы адгезии. Для высокотемпературных систем сведения о величине этого параметра и его зависимости от каких-либо факторов отсутствуют. Представленная работа посвящена исследованию адгезии между жидким висмутом и расплавами солей как функции температуры, электрического потенциала, состава солевой фазы.

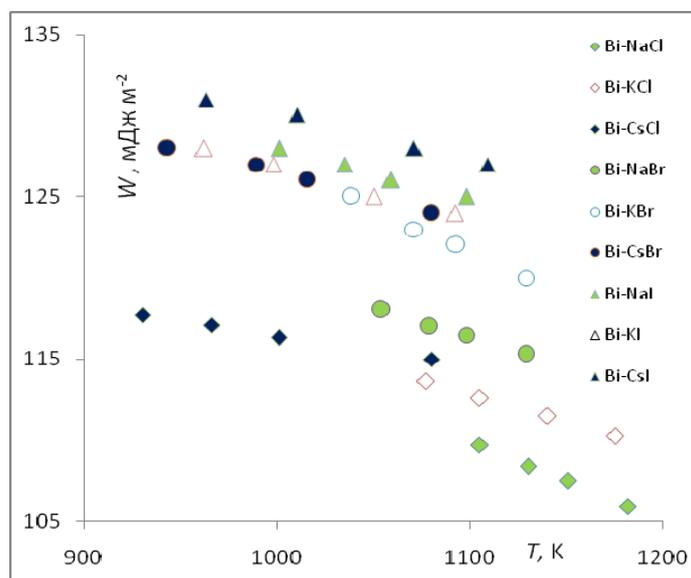
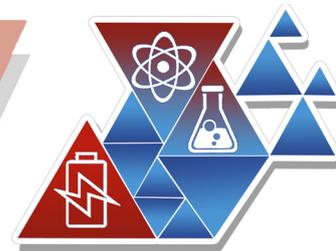
Работа адгезии фаз рассчитана по уравнению Дюпре:

$$W = \sigma_M + \sigma_S - \sigma,$$

с использованием экспериментальных величин поверхностного натяжения висмута  $\sigma_M$  [1], соли  $\sigma_S$  [2] и межфазного натяжения между ними  $\sigma$  [3].

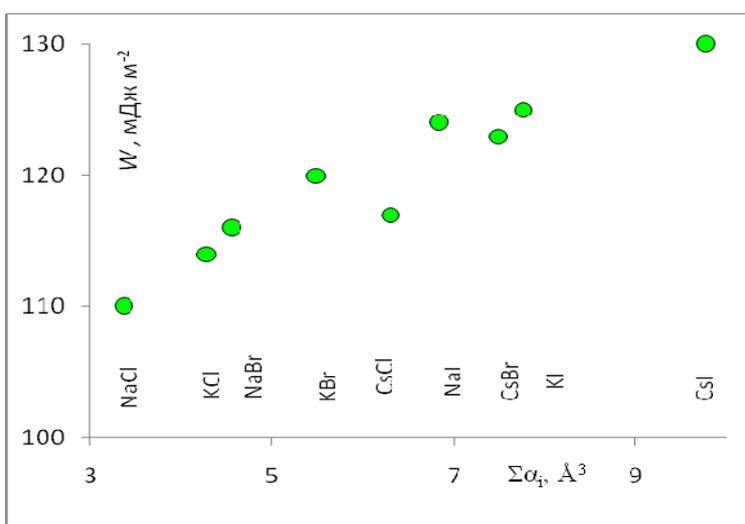
На рис. 1 представлены результаты расчетов в форме графиков зависимости работы адгезии,  $W$ , от температуры,  $T$ , для изученных двухфазных систем. Для них во всех случаях обнаружено снижение адгезионного взаимодействия фаз, когда температура увеличивается.

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  $\alpha_M$  и соли с поляризуемостью  $\alpha_S$  вблизи поверхности.

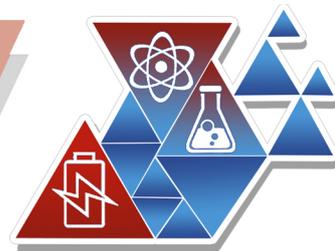


**Рисунок 1.** Работа адгезии между жидким висмутом и расплавами галогенидов натрия, калия и цезия при потенциале нулевого заряда как функция температуры.

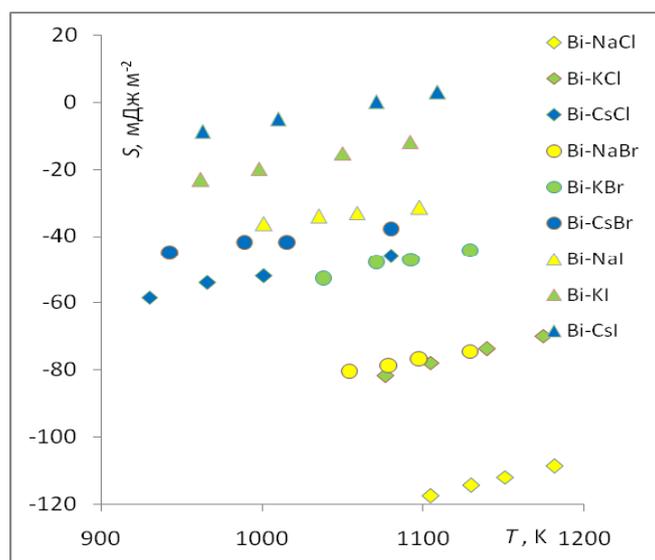
В первом приближении энергию этого притяжения можно принять пропорциональной произведению указанных поляризуемостей  $W = -k\alpha_M \alpha_S$ , где  $k$  есть коэффициент пропорциональности. Справедливость этого соотношения подтверждается графиками рис. 2, где величины работы адгезии отложены относительно суммы поляризуемостей катиона и аниона соли. Видно, что адгезия увеличивается с ростом поляризуемости как катиона, так и аниона солевой фазы.



**Рисунок 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 К.



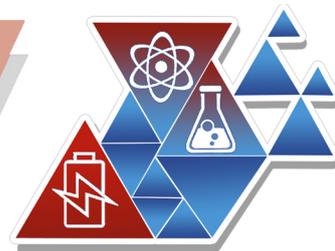
Для решения задачи о степени смачивания поверхности жидкого металла расплавом соли учтем, что равновесие системы описывается уравнением Юнга:  $0 = \sigma_{\text{M}} - \sigma - \sigma_{\text{S}} \cos\Theta$ , где  $\Theta$  есть угол смачивания. О полном смачивании говорят, когда  $\Theta=0$ , и тогда баланс величин поверхностной энергии определяется энергией растекания  $S = \sigma_{\text{M}} - \sigma - \sigma_{\text{S}}$ . Комбинация этого выражения с уравнением Дюпре дает  $S = W - 2\sigma_{\text{S}}$ . В условиях полного смачивания  $S \geq 0$  и тогда  $W \geq 2\sigma_{\text{S}}$ , 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).



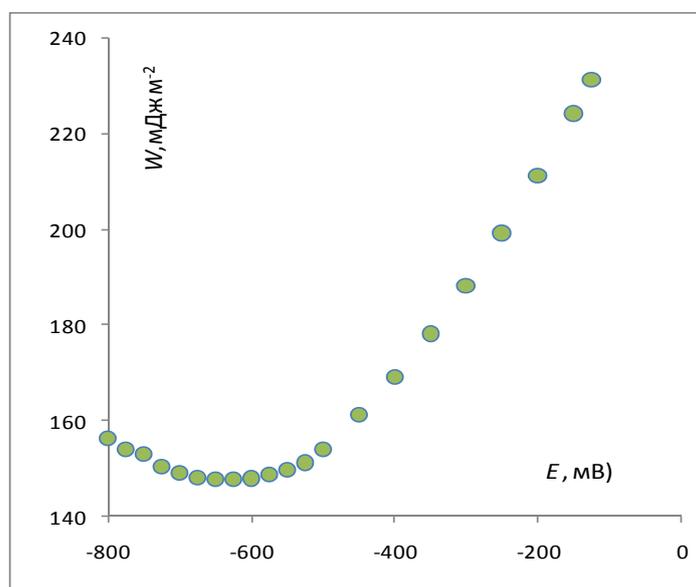
**Рисунок 3.** Температурная зависимость энергии растекания расплавленных солей по жидкому висмуту.

Только для границы Bi-CsI был зафиксирован переход от частичного к полному смачиванию при температуре 1070 К, 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.

Все приведенные выше рассуждения относятся к металлу при потенциале нулевого заряда (пнз). Смещение потенциала относительно пнз в ту или иную сторону, 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. Как видно, по мере удаления потенциала от пнз адгезия фаз увеличивается за счет, по-видимому, электростатического взаимодействия индуцированных потенциалом зарядов на металле  $z_{me}$  с катионами или анионами солевой фазы  $z_{se}$ . Как оказалось, при небольшой плотности заряда на металле работа адгезии не достигает тех значений, которые обеспечивают полное смачивание поверхности.



**Рисунок 4.** Зависимость работы адгезии в системе Bi-NaCl от электрического потенциала при 1105 К.

При поляризации свыше 0,85 В замечено изменение кривизны мениска и появление между солью и стенкой капилляра клина металла, высота которого увеличивается с ростом анодного потенциала. Эффект обратим относительно потенциала. Расчеты показали, что при потенциале 0,85 В работа адгезии достигает критического значения,  $W_c$ , становясь равной работе когезии солевой фазы. Таким образом, этот потенциал можно рассматривать в качестве критического потенциала фазового перехода смачивания,  $E_w$ , для данной системы при данной температуре. Зависимость между работой адгезии и потенциалом с хорошим приближением описывается степенным уравнением с показателем степени равным 1.1, который можно трактовать как критический показатель фазового перехода смачивания, ранее не обсуждавшийся в научной литературе.



### Список литературы

1. *Tanaka T., Nakamoto M., Oguni R. et al* // *Z. Metallkunde*. 2004. V. 95. P. 818–822.
2. *Smirnov M.V., Stepanov V.P.* // *Electrochim. Acta*. 1982. V. 27. P. 1551–1563.
3. *Степанов В.П.* Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УИФ Наука, 1993.