

УДК 544.35

ТЕМПЕРАТУРА ЛИКВИДУСА И ПЛОТНОСТЬ РАСПЛАВОВ CsBr–KBr–MoBr₃

© 2023 г. А. В. Исаков^{а, *}, А. О. Худорожкова^а, А. П. Аписаров^а,
А. А. Чернышев^а, М. В. Лаптев^а, А. С. Шмыгалев^а

^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: isakov@ihite.uran.ru

Поступила в редакцию 17.12.2022 г.

После доработки 24.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Исследовано плавление расплавов 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %) методом синхронного термического анализа и кривых охлаждения. Зарегистрирована концентрационная зависимость температуры ликвидуса расплавов CsBr–KBr–MoBr₃. Установлено, что увеличение концентрации MoBr₃ от 0 до 16 мас. % приводит к повышению температуры ликвидуса от 841 до 951 К. Показано, что увеличение концентрации MoBr₃ с 2 до 16 мас. % приводит к росту относительной потери массы с 3 до 13 мас. %. Методом рентгенофазового анализа показано, что MoBr₃ кристаллизуется из расплава CsBr–KBr–MoBr₃ в виде отдельной фазы. Методом гидростатического взвешивания исследована плотность расплавов 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %). Установлено, что повышение концентрации MoBr₃ с 2 до 8 мас. % в расплавах CsBr–KBr–MoBr₃ приводит к увеличению плотности. Плотность расплавов 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %) снижается с увеличением температуры. Показано, что плотность расплавов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–8 мас. %) варьируется в пределах 2.69–3.20 г/см³ в температурном диапазоне 871–1071 К.

Ключевые слова: бромид цезия, бромид калия, бромид молибдена, температура ликвидуса, плотность, термический анализ, гидростатическое взвешивание

DOI: 10.31857/S0235010623030039, **EDN:** PRXWХО

ВВЕДЕНИЕ

Расплавы бромидов щелочных металлов являются перспективными средами для реализации электролитических процессов получения материалов. Эвтектические расплавы бромидов щелочных металлов дают возможность реализовать электролиз в диапазоне температур вплоть до 623 К. В последнее время важным направлением становится получение металлов электролизом бромидных расплавов [2, 3]. Бромидные расплавы на основе LiBr–KBr–CsBr–UBr₃ являются перспективными для электроосаждения урана. В работе [2] исследовано электровосстановление урана из расплавов LiBr–KBr–CsBr–UBr₃ при 623 К. Получены компактные осадки урана электролизом. Отмечено, что эвтектические смеси бромидов по порядку свойств, таких как давление паров, электропроводность не уступают хлоридным эвтектическим расплавам. Применение бромидных систем потенциально способно обеспечить новые условия электроосаждения за счет снижения температуры плавления.

Расплавы бромидов щелочных металлов открывают новые возможности для повышения эффективности процессов высокотемпературной гальванопластики. В работе [3] продемонстрировано, что в расплавах 57CsBr–43KBr–NbBr₃ (мол. %) могут быть достигнуты более высокие скорости электролитического осаждения по сравнению с

хлоридными расплавами за счет стабилизации ниобия в состоянии Nb^{2+} . Пр продемонстрированы скорости осаждения сплошного покрытия 130 мкм/ч при катодной плотности тока 0.1 А/см². Стабилизация степени окисления +2 для тугоплавких металлов позволяет существенно сократить время электролиза для получения толстостенных изделий.

Молибден широко используется в промышленности в качестве термостойкого материала из-за высокой температуры плавления и прочности [4, 5]. Методом высокотемпературной гальванопластики в хлоридных расплавах могут быть получены безшовные молибденовые изделия для выращивания монокристаллов тугоплавких соединений, процессов спекания и твердофазного синтеза [1]. Переход к использованию бромидных расплавов при условии стабилизации более низкой степени окисления позволит существенно сократить время процесса получения покрытий [4].

Перспективными расплавами являются CsBr–KBr–MoBr₃ содержащие соединения молибдена. Однако данные по плотности и температурам ликвидуса CsBr–KBr–MoBr₃ расплавов отсутствуют. Фазовая диаграмма CsBr–KBr представляет собой диаграмму эвтектического типа. Эвтектика 60CsBr–40KBr (мол. %) обладает температурой плавления около 841 К. В работе [6] обобщены данные по плотности расплавов CsBr–KBr полученные методом гидростатического взвешивания в диапазоне 983–1188 К.

Целью данной работы было определение температурных зависимостей плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ и температур ликвидуса. Эти данные необходимы для организации процессов синтеза и электролиза CsBr–KBr–MoBr₃.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для приготовления электролитов использовали индивидуальные соли CsBr, KBr квалификации “х. ч.” с чистотой 99.5 мас. % по основному веществу (“Вектон”). Расплавы 60CsBr–40KBr (мол. %) подготовлены сплавлением индивидуальных солей в атмосфере инертного газа. Солевую смесь предварительно сушили в стеклоуглеродном (СУ) тигле под разряжением с постепенным повышением температуры до 673 К в течение 2 ч. Затем ячейку заполняли аргоном, температуру повышали до 1023 К, а газообразный бром продували через расплав в течение 8 ч для удаления кислородсодержащих примесей. Подготовленный расплав CsBr–KBr охлаждали до комнатной температуры и хранили в сухом боксе. Перед бромированием слитки разбивали и растирали в порошок в боксе с инертной атмосферой.

В полученный расплав CsBr–KBr задавали MoBr₃ бромированием порошка металлического молибдена. На рис. 1 представлена схема установки для бромирования молибденового порошка.

Бромирование порошка молибдена производили в порошковой смеси 60CsBr–40KBr (мол. %) металлического молибдена. Шихту размещали в стеклоуглеродном тигле внутри кварцевой реторты. Затем устанавливали трубку для пропускания брома и герметизировали. Реторту через уплотнения соединяли с колбой с бромом посредством фторопластового канала (фторопласт 4), снабженной нагревателями. Колбу с бромом устанавливали во фторопластовый стакан, заполненный водой. Фторопластовый стакан размещали на греющей поверхности.

После этого реторту нагревали до 753 К. Затем температуру воды во фторопластовом стакане доводили до 353 К для того что бы нагреть бром. После чего включали нагреватели фторопластовой трубки для того, чтобы газообразный бром не конденсировался по ходу подачи в реторту. Далее газообразный бром начинал поступать в реторту. Таким образом бромирование происходило в то время как шихта из солей и

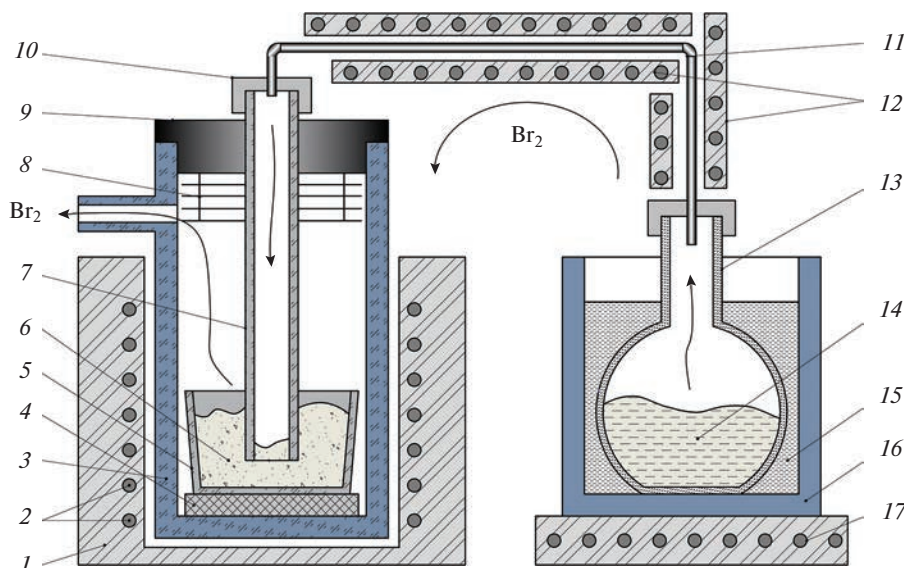


Рис. 1. Схема установки получения солей CsCl-KCl-MoBr_3 бромированием порошка Mo: 1 — печь сопротивления; 2 — нагреватели; 3 — кварцевая реторта; 4 — графитовый подпятник; 5 — стеклоуглеродный тигель; 6 — смесь CsCl-KCl-Mo ; 7 — стеклоуглеродная труба; 8 — графитовые экраны; 9 — пробка; 10 — резиновые уплотнения; 11 — трубка из фторопласта; 12 — греющая оплетка; 13 — кварцевая колба; 14 — бром; 15 — вода; 16 — фторопластовый стакан; 17 — греющая поверхность.

порошка молибдена находилась в твердом виде. В стеклоуглеродном тигле достигались условия для протекания реакции [7]:



После окончания процесса бромирования шихту переплавляли в атмосфере брома и получали слиток — концентрат CsBr-KBr-MoBr_3 . После этого слиток анализировали. Затем слиток дробили и производили сплавление расплава CsBr-KBr-MoBr_3 требуемого состава. После этого слиток направляли на исследование. Данные рентгенофазового анализа CsBr-KBr-MoBr_3 представлены на рис. 2. Выявлено, что слиток после приготовления состоял из 3 фаз: MoBr_3 , CsBr , KBr . Во всех опытах использовали расплав с 60 CsBr –40 KBr (мол. %) в качестве растворителя MoBr_3 .

Закономерности изменения плотности проводили методом гидростатического взвешивания. Метод заключается в регистрации изменения веса платинового груза сферической формы, погружаемого в расплав. Методика измерений и схема установки подробно описана в литературе [8].

Ячейка для измерения плотности представляла собой кварцевую реторту, закрытую пробкой из вакуумной резины, которая была соединена с пространством электронных весов “Mettler AT20”. Платиновый груз подвешивали на платиновую проволоку, длиной около 0.6 м и диаметром 0.5 мм, соединенную с электронными весами.

Погружение в расплав и извлечение из расплава платинового груза производили при помощи подъемника. Реторту устанавливали на специальном подвесе, снабженном микровинтами. Это позволяло перемещать контейнер с расплавом коаксиально с шагом 50 мкм. На этом же подъемнике была установлена печь. Все измерения проводили в атмосфере аргона 99.999% (“Уралкриогаз”). Платиновый сферический груз

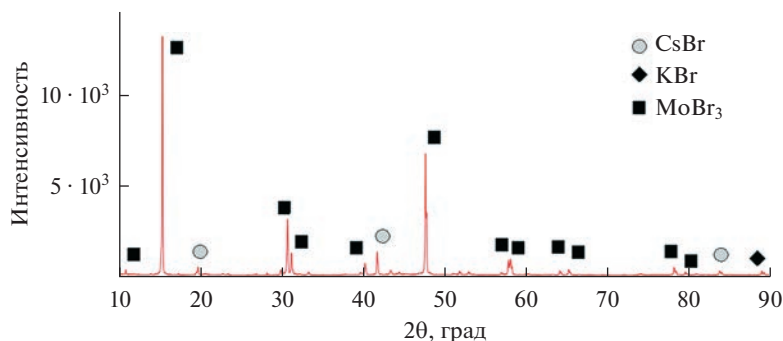


Рис. 2. Данные рентгенофазового анализа расплава 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (мол. %).

последовательно взвешивали в газовой атмосфере, а затем в исследуемой расплавленной соли. Разность масс груза в газовой атмосфере и в расплаве, отнесенная к объему груза, позволяет найти плотность расплава солей.

Температуры кристаллизации и других фазовых переходов определяли термического анализа на основе регистрации тепловых эффектов. Временные зависимости термо-ЭДС регистрировались с использованием мультиметра APPA 502 (APPA Technology Corp., Тайвань) как при нагреве, так и при охлаждении расплавов. Измерение температуры осуществлялось автоматически каждую секунду. Средние значения скорости охлаждения и нагрева составляли соответственно, 4.8 и 7.1 К/мин. Разница в значениях температуры в точках фазовых переходов, полученных в обоих температурных циклах, не превышала погрешности измерения (~5 К).

Синхронный термический анализ (СТА) производили на приборе Netzsch STA 449 F3 Jupiter. Синхронный термический анализ включал дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрию образца производимые одновременно. Скорость нагрева образцов составляла 10 К/мин. Исследование проводили в инертной атмосфере аргона 99.999% (“Уралкриогаз”).

Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом рентгеновском дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC (Rigaku, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполнено исследование расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ методом синхронного термического анализа. Исследование расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ (до 16 мас. %) выполняли в диапазоне температур 307–1073 К. На рис. 3 представлены типичные данные дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии расплава 60CsBr–40KBr (мол. %) с добавкой 2 мас. % MoBr₃.

В расплавах CsBr–KBr–MoBr₃ (до 16 мас. %) выявлен один эндотермический пик, соответствующий началу плавления расплавленных смесей. Показано, что увеличение концентрации MoBr₃ с 2 до 16 мас. % приводит к росту относительной потери массы с 3 до 13 мас. %. При этом потеря массы образцов начинается до температуры плавления смесей. Это согласуется с данными рентгенофазового анализа синтезированных образцов, где бромид молибдена(III) после переплава кристаллизуется в виде отдельной фазы, а не комплексной соли.

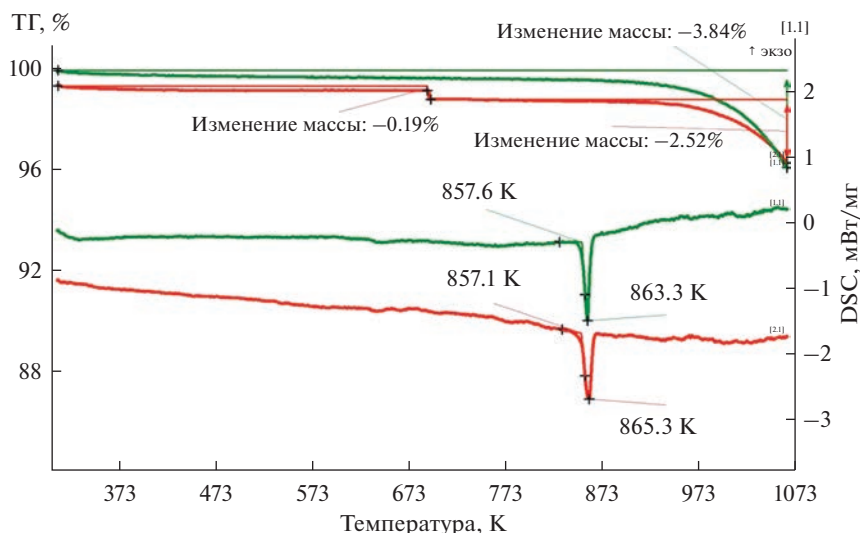


Рис. 3. Данные синхронного термического анализа расплава 60CsBr–40KBr (мол. %) с добавкой 2 мас. % MoBr₃.

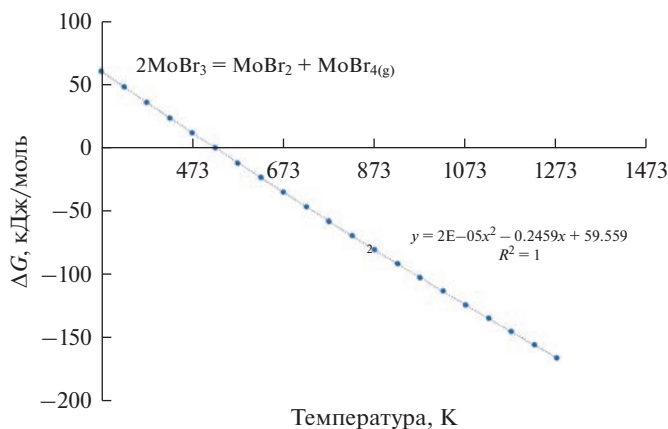
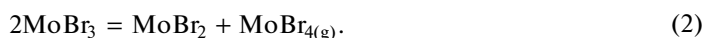


Рис. 4. Результаты расчета изобарно-изотермического потенциала реакции (2) разложения MoBr₃.

Потеря массы расплава предположительно связана с протеканием процесса разложения:



Вывод подкрепляют наличие продуктов реакции MoBr₄ (с температурой кипения 620 К [9]) в возгонах (конденсате в холодных частях измерительных систем) и результаты термодинамического анализа равновесия (2) (рис. 4).

Расчеты изобарно-изотермического потенциала реакции (2) (рис. 4) показывают, что ΔG взаимодействия становится отрицательным после 523 К. С ростом температуры значения ΔG монотонно убывают согласно полиному второй степени (рис. 4).

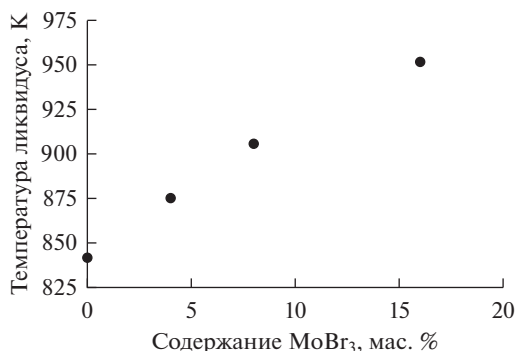


Рис. 5. Температура ликвидуса расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ в зависимости от содержания бромид молибдена.

Таким образом, химическая реакция (2) способствует стабилизации степени окисления +2 для молибдена в составе расплава. Это подтверждает предположение о том, в бромидных расплавах может быть реализована более высокая скорость осаждения за счет стабилизации более низкой степени окисления [3].

Выполнено исследование температур ликвидуса и плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃. На рис. 5 представлена зависимость температуры ликвидуса расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ от содержания MoBr₃.

Установлено, что добавки от 2 до 16 мас. % MoBr₃ к расплаву CsBr–KBr–MoBr₃ приводят к повышению температуры ликвидуса. Температура ликвидуса расплава 60CsBr–40KBr (мол. %) при добавлении MoBr₃ возрастает с 841 до 951 К (табл. 1).

Зарегистрированы температурные зависимости плотности расплавов CsBr–KBr–(2–8 мас. %)MoBr₃. Выполнено исследование влияния добавок MoBr₃ на плотность расплавов CsBr–KBr. Температурные зависимости плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ представлены на рис. 6.

Установлено, что добавки плотность MoBr₃ в расплав CsBr–KBr приводят к возрастанию плотности. Увеличение содержания MoBr₃ от 2 до 8 мас. % в расплаве CsBr–KBr–MoBr₃ также приводит к увеличению плотности. Показано, что плотность расплавов CsBr–KBr–(2–8 мас. %)MoBr₃ уменьшается с увеличением температуры.

Таблица 1. Температуры ликвидуса расплавов (CsBr–KBr)_{эвт}–(0–16 мас. %)MoBr₃

Расплав	Содержание MoBr ₃ , мас. %	Температура ликвидуса, К
CsBr–KBr	—	841
CsBr–KBr–MoBr ₃	2	871
	4	875
	8	905
	16	951

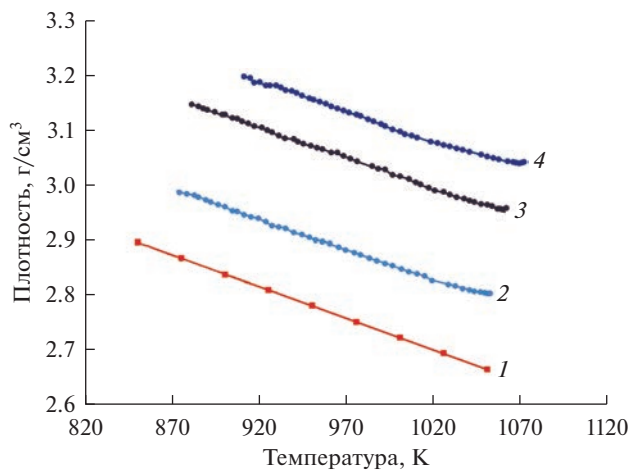


Рис. 6. Температурные зависимости плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃, MoBr₃: 1 – 0 [6]; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 8 мас. %.

Анализ зависимостей плотности расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ показал, что в представленном диапазоне температур зависимости могут быть аппроксимированы линейными уравнениями:

$$\rho = a - b \cdot T, \quad (3)$$

где ρ – плотность, г/см³; T – температура, К.

Коэффициенты a и b (уравнение (3)) для расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ представлены в табл. 2.

Увеличение плотности связано с появлением и увеличением содержания в составе расплавов CsBr–KBr–MoBr₃ бромида молибдена обладающего наибольшей плотностью среди компонентов смеси. Кроме того, ионы молибдена обладают большим ионным моментом, соответственно являются мощным комплексообразователем, что несомненно сказывается на структуре расплава и его свойствах.

Таблица 2. Коэффициенты температурных зависимостей плотности расплавов, измеренные температуры ликвидуса и CsBr–KBr–MoBr₃

Расплав	Содержание MoBr ₃ , мас. %	Коэффициенты уравнения $\rho = a - b \cdot T$		R^2	Диапазон применимости, К	T_{liq} , К
		a	$b \cdot 10^3$			
CsBr–KBr–MoBr ₃	2	3.9169	1.06	0.9980	871–1052	871
	4	4.1045	1.08	0.9987	875–1061	875
	8	4.1144	1.01	0.9917	905–1071	905

ВЫВОДЫ

Выполнено исследование температур ликвидуса и плотности расплавов системы CsBr–KBr–MoBr₃ для составов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–16 мас. %). Установлено, что температура ликвидуса расплава (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–16 мас. %) возрастает с увеличением содержания MoBr₃. Установлено, что температурные зависимости плотности расплавов могут быть аппроксимированы линейными уравнениями. Показано, что плотность расплавов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–16 мас. %) возрастает с уменьшением температуры и увеличением концентрации бромида молибдена. Плотность расплавов (60 мол. % CsBr–40 мол. % KBr)–MoBr₃ (0–8 мас. %) варьируется в пределах 2.69–3.20 г/см³ в температурном диапазоне 871–1071 К.

Исследования выполнены в рамках темы “Высокотемпературная гальванотехника и электролизация материалов в расплавах солей”, номер государственной регистрации 122020100288-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградов-Жабров О.Н., Межуев В.А., Потоскаев Г.Г., Калантырь В.И., Курсков В.С., Волков М.Ф., Панов Г.А. Способ получения изделий из молибдена электролизом расплавов. Патент РФ, RU 2124074. опубли. 27.12.1998, приор. 24.11.1997.
2. Tang H., Du, Y., Li, Y., Wang, M., Wang, H., Yang, Z., Li B., Gao R. Electrochemistry of UBr₃ and preparation of dendrite-free uranium in LiBr–KBr–CsBr eutectic melts // J. Nuclear Materials. 2018. **508**. P. 403–410.
3. Chernyshev A., Apisarov A., Shmygalev A., Pershin P., Kosov A., Grishenkova O., Isakov A., Zaikov Yu. Electrodeposition of niobium from the CsBr–KBr–NbBr₃ melt // J. Electrochemical Society. 2021. 168. 7. P. 072501.
4. Барабошкин А.Н. Электрорекристаллизация металлов из расплавленных солей. М. Наука. 1976.
5. Tabernig B., Reheis N. Joining of molybdenum and its application // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2010. **28**. № 6. P. 728–733.
6. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург, УрО РАН, 2008.
7. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т. 5. М.: Мир. 1985. С. 1509–1865.
8. Худорожкова А.О., Исаков А.В., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Плотность расплавов KF–KCl–KI // Расплавы. 2020. № 3. С. 291–301.
9. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermo-data Europe (SGTE), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 1999.

LIQUIDUS TEMPERATURE AND DENSITY OF CsBr–KBr–MoBr₃ MELTS

A. V. Isakov¹, A. O. Khudorozhkova¹, A. P. Apisarov¹,
A. A. Chernyshev¹, M. V. Laptev¹, A. S. Shmygalev¹

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

The melting of 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (mol %) melts was investigated by synchronous thermal analysis and analysis of cooling curves. The concentration dependence of the liquidus temperature of CsBr–KBr–MoBr₃ melts was recorded. It was found that increase of the MoBr₃ concentration from 0 to 16 wt % leads to increase in the liquidus temperature from 841 to 951 K. It was shown that increase of the MoBr₃ concentration from 2 to 16 wt % leads to increase in the relative mass loss of CsBr–KBr–MoBr₃ from 3 to 13 wt %. It was found, that MoBr₃ crystallizes from CsBr–KBr–MoBr₃ melt as a separate phase by X-ray phase analysis. Investigation of density of 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (mol %) melt was performed by hydrostatic weighing method. It was shown, that increase in the concentration of MoBr₃ from 2 to 8 wt % in CsBr–KBr–MoBr₃ melts result in to increase of density. The density of the 60CsBr–40KBr–MoBr₃ (mol %) melt decreases with temperature. It is shown that the

density of melts (60 mol % CsBr–40 mol % KBr)–MoBr₃ (0–8 wt %) varies within 2.69–3.20 g/cm³ in the temperature range 871–1071 K.

Keywords: cesium bromide, potassium bromide, molybdenum bromide, liquidus temperature, density, thermal analysis, hydrostatic weighing

REFERENCES

1. Vinogradov-Zhabrov O.N., Mezhuiev V.A., Potoskaev G.G., Kalantyr V.I., Kurskov V.S., Volkov M.F., Panov G.A. Sposob polucheniya izdeliy iz molibdena elektrolizom rasplavov [Method for obtaining products from molybdenum by electrolysis of melts] // Patent RF, RU 2 124 074. pub. 27.12.1998, priority 24.11.1997. [In Russian].
2. Tang H., Du, Y., Li, Y., Wang, M., Wang, H., Yang, Z., Li B., Gao R. Electrochemistry of UBr₃ and preparation of dendrite-free uranium in LiBr–KBr–CsBr eutectic melts // J. Nuclear Materials. 2018. **508**. P. 403–410.
3. Chernyshev A., Apisarov A., Shmygalev A., Pershin P., Kosov A., Grishenkova O., Isakov A., Zaikov Yu. Electrodeposition of niobium from the CsBr–KBr–NbBr₃ melt // J. Electrochemical Society. 2021. **168**. 7. P. 072501.
4. Baraboshkin A.N. Elektrokristallizatsiya metallov iz rasplavlennykh soley [Electrocrystallization of metals from molten salts]. M. Nauka. 1976. [In Russian].
5. Tabernig B., Reheis N. Joining of molybdenum and its application // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2010. **28**. № 6. P. 728–733.
6. Minchenko V.I., Stepanov V.P. Ionnyye rasplavy: uprugie i kaloricheskiye svoystva [Ionic melts: elastic and caloric properties]. Yekaterinburg, UrO RAN, 2008. [In Russian].
7. Brauer G. Rukovodstvo po neorganicheskomu sintezu [Guide to inorganic synthesis]: In 6 vol. Vol. 5. M.: Mir. 1985. P. 1509–1865. [In Russian].
8. Khudorozhkova A.O., Isakov A.V., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Plotnost' rasplavov KF–KCl–KI [Density of KF–KCl–KI melts] // Rasplavy. 2020. № 3. P. 291–301. [In Russian].
9. Landolt-Börnstein: Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Scientific Group Thermochemical Data Europe (SGTE), Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg. 1999.