

КРИТИЧЕСКАЯ ТОЧКА СМАЧИВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЖИДКИЙ СВИНЕЦ – РАСПЛАВЛЕННЫЙ ГАЛОГЕНИД ЩЕЛОЧНОГО МЕТАЛЛА

© 2025 г. В. П. Степанов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

e-mail: v.stepanov@ihte.ru

Поступила в редакцию 02.02.2024 г.

После доработки 15.08.2024 г.

Принята к публикации 19.08.2024 г.

Экспериментальные данные о поверхностном натяжении жидкого свинца и расплавленных галогенидов натрия, калия и цезия на границе с газовой фазой наряду с величинами межфазного натяжения между ними легли в основу анализа фазового перехода смачивания поверхности в двухфазных высокотемпературных системах. Установлена зависимость работы адгезии солевого расплава к металлу от температуры и природы контактирующих фаз. Найдены условия перехода от частичного смачивания поверхности металла солевым расплавом к пленочному режиму.

Ключевые слова: переход смачивания, адгезия, жидкий свинец, расплав галогенида щелочного металла

DOI: 10.31857/S0044453725020181, EDN: DCXJBW

Среди многообразия межфазных явлений заметное место занимает проблема смачивания поверхностей различных материалов жидкостью. Применительно к рассматриваемым в настоящей статье системам жидкий металл – солевой расплав, термодинамическое равновесие на линии контакта конденсированных фаз с паровой фазой описывается уравнением Юнга $\sigma_M - \sigma - \sigma_S \cos\Theta = 0$. Здесь σ_M , σ_S и σ представляют собой энергии образования границы металла и соли с собственным паром и в контакте между собой, соответственно, а Θ есть угол смачивания. Встает вопрос, какую форму принимает капля соли на поверхности жидкого свинца. Сама форма уравнения Юнга требует, чтобы величина угла Θ была больше нулевого значения. Это предполагает, что капля должна принять форму линзы. С теоретической точки зрения представляет интерес выяснить, всегда ли выполняется это положение и что будет, если величина угла примет нулевое значение (полное смачивание). Ряд особенностей перехода от частичного смачивания к полному приведен в обзорах и оригинальных статьях [1–6] на примере ограниченно смешивающихся органических жидкостей, находящихся в контакте с инертной твердой стенкой.

Суть явления состоит в том, что при определенной температуре происходит формирование слоя более тяжелой жидкости между более легкой фазой и паром. Экспериментально установлено [3, 5], что изменение угла смачивания от температуры, T , вблизи температуры перехода смачивания, T_w , подчиняется универсальному уравнению $1 - \cos$

$\Theta \approx [(T_w - T)/T_w]^\mu$. Экспериментальная критическая экспонента перехода, μ , найдена равной 1 ± 0.2 и хорошо согласуется с величиной, предсказанной теоретически Каном [7].

Сопоставление уравнения Юнга при нулевом значении угла смачивания $\sigma_M - \sigma = \sigma_S$ с известным выражением Дюпре для работы адгезии $W = \sigma_M + \sigma_S - \sigma$ приводит к выводу, что работа адгезии становится равной удвоенной величине поверхностного натяжения соли, называемой работой когезии $W = 2\sigma_S$. Разность работ адгезии и когезии, называемая показателем растекания S [4], свидетельствует о том, насколько близка изучаемая система к переходу от частичного к полному смачиванию, когда угол смачивания принимает нулевое значение. 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. Для установления режима смачивания, как видно, нужно иметь в распоряжении экспериментальные величины поверхностного натяжения металла и соли, а также межфазного натяжения между ними.

В работе [8] эта проблема рассмотрена применительно к двухфазной жидкой системе висмут – галогенид щелочного металла. Было показано, что в подавляющем большинстве случаев для незаряженного металла $\cos\Theta > 1$, причем угол смачивания приближается к нулевому значению при росте температуры и увеличении размера катиона или аниона солевой фазы. Лишь в системе Bi/CsI обнаружена температура (1075 К), при которой угол

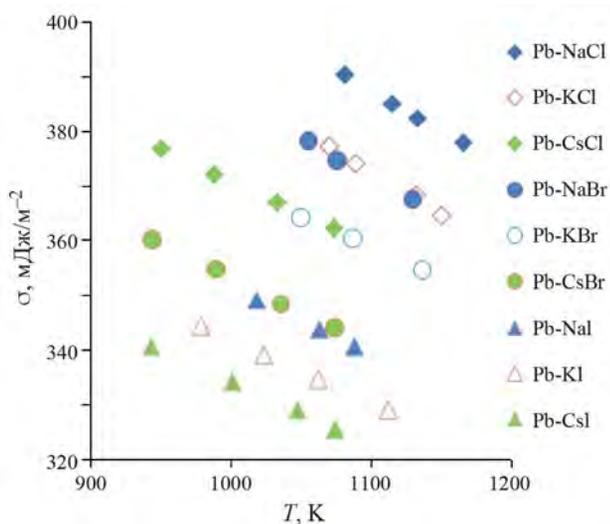


Рис. 1. Межфазное натяжение свинца в галогенидных расплавах как функция температуры.

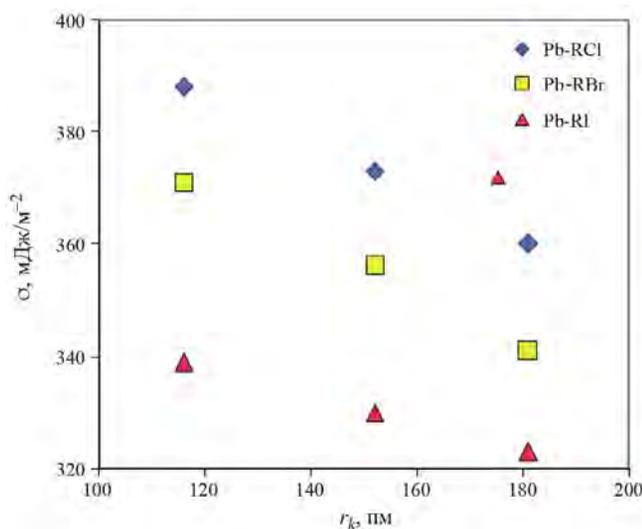


Рис. 2. Зависимость межфазного натяжения на границе свинца с соевым расплавом при 1100 К от размера катиона (слева направо: Na⁺, K⁺, Cs⁺).

смачивания стал нулевым. Эта температура принята в качестве точки фазового перехода от частичного смачивания к полному, когда солевая фаза в форме пленки стремится занять всю площадь контакта фаз.

Представляет интерес выяснить, существует ли подобный переход на других металлах, имеется ли закономерность в изменении температуры перехода смачивания от состава фаз. В качестве объекта исследования выбраны системы Pb/RX, где RX есть расплавленный хлорид, бромид или иодид натрия, калия или цезия. В практическом отношении эти

системы интересны как среды для протекания ряда важных технологических процессов. К ним относятся, в частности, получение свинца электролизом галогенидных и оксидногалогенидных расплавов [9], получение и переработка свинцовых сплавов в ионных расплавах [10], выделение продуктов распада из отработанного ядерного топлива [11–13].

Как оказалось, перенос веществ через межфазную границу при протекании перечисленных процессов оказывает значительное возмущающее действие на устойчивость системы. Установлено, в частности, что при электровыделении свинца на жидком свинцовом электроде возникает интенсивное циркуляционное движение приэлектродного слоя и деформация поверхности раздела [14]. Отмеченная межфазная конвекция является откликом системы на локальное изменение межфазной энергии, в частности, из-за неравномерного распределения потоков по площади контакта фаз. Представляет интерес выяснить, какие факторы способствуют ослаблению механической устойчивости изучаемых двухфазных систем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Межфазная энергия жидкого свинца с расплавленными галогенидами щелочных металлов, σ , определена экспериментально по разности давлений, ΔP , над границами раздела с разным радиусом кривизны, r и R , связанных уравнением $\Delta P = 2\sigma(1/r - 1/R)$. Эксперименты проведены в U-образной кварцевой ячейке, одним из колен которой был капилляр. Процедура опытов подробно описана в работе [15]. Колена ячейки заполнялись свинцом (чистота 99.999) и чистыми солями. Фабричные соли подвергались предварительной очистке путем выдержки под уменьшенным давлением при постепенном повышении температуры от комнатной до точки плавления. Полученный плав соли дополнительно чистили зонной переплавкой в атмосфере чистого аргона. Опыты проведены в атмосфере инертного газа.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Первичные результаты измерений для незагрязненной границы раздела приведены на рис. 1 в виде температурных зависимостей межфазного натяжения. Известно, что условием существования двухфазной системы является положительное значение энергии образования межфазного слоя. Как видно, энергия межфазной границы составляет 2–3 сотни мДж/м², что свидетельствует о механической устойчивости двухфазной системы. Для одинаковой температуры межфазное натяжение уменьшается с ростом размера как катиона, так и аниона солевой фазы (рис. 2). Величины

межфазного натяжения на $10\text{--}70\text{ мДж м}^{-2}$ меньше значений поверхностного натяжения свинца при соответствующей температуре [16], что обусловлено, по-видимому, адгезионным взаимодействием фаз в плоскости контакта. При этом разница между величинами тем значительно больше, чем больше размер иона соли.

На рис. 3 величины работы адгезии, рассчитанные с учетом экспериментальных значений поверхностного натяжения жидкого свинца [16] и расплавленных солей [17], представлены в зависимости от температуры, T . Во всех случаях обнаружено снижение адгезионного взаимодействия фаз, когда температура увеличивается, скорее всего, из-за интенсификации теплового движения частиц. В работе [8] показано, что для незаряженного металла в среде ионного расплава адгезия фаз может быть описана в рамках ван-дер-ваальсовского взаимодействия наведенных диполей, возникающих в результате взаимной поляризации частиц металла с поляризуемостью α_M и соли с поляризуемостью α_S вблизи поверхности раздела $W = -k\alpha_M\alpha_S$, где k есть коэффициент пропорциональности. Установлено, что работа адгезии расплавленных галогенидов щелочных металлов к жидкому висмуту увеличивается по мере роста поляризуемости соли. Такая же тенденция просматривается и для исследуемого свинца в среде галогенидов натрия, калия и цезия. В этом убеждают графики рис. 4, где величины работы адгезии при 1100 К отложены относительно поляризуемости солей, представленной в виде суммы поляризуемостей катиона и аниона $\alpha_S = \alpha_+ + \alpha_-$ [18]. Действительно, адгезии фаз наименьшая в расплаве хлорида натрия и максимальна в иодиде цезия. Необходимо отметить также, что адгезия каждой из солей к жидкому свинцу по величине больше, чем к висмуту. Так, например, для хлорида калия она увеличивается от 113 мДж м^{-2} для висмута до 124 мДж м^{-2} для свинца. В этом же направлении увеличивается и поляризуемость металла (соответственно, 28.0 и 29.1 \AA^3 [19]).

Итак, мы имеем все необходимые данные для выяснения режима смачивания поверхности жидкого свинца расплавленными галогенидами щелочного металла. На рис. 5 приведены графики температурной зависимости показателя растекания, S , солей по жидкому свинцу.

Как видно, для большинства обсуждаемых систем адгезионное взаимодействие фаз существенно меньше величины работы когезии солевой фазы. Это свидетельствует о том, что в исследованном температурном интервале имеет место частичное смачивание свинца расплавленными хлоридами и бромидом натрия, калия и цезия, а также и иодидом натрия. Ближе остальных из перечисленных двухфазных систем к переходу смачивания располагается пара Pb|CsBr, дальше всех — пара Pb|NaCl, что коррелирует с уменьшением поляризуемости

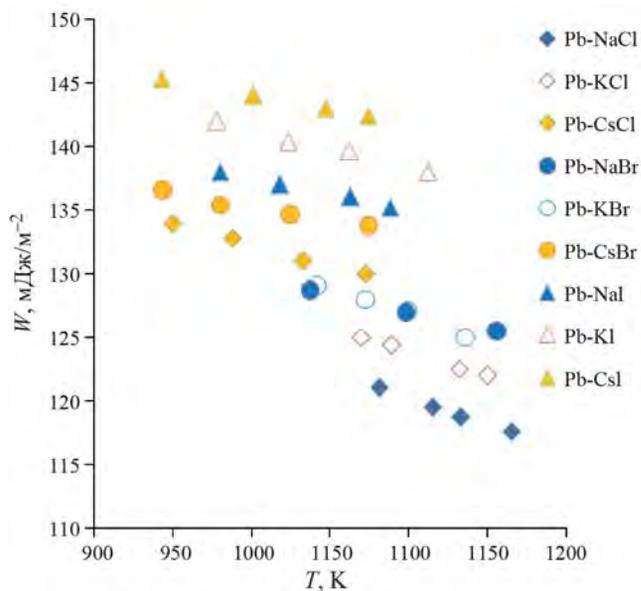


Рис. 3. Работа адгезии расплавов галогенидов щелочных металлов к жидкому свинцу как функция температуры.

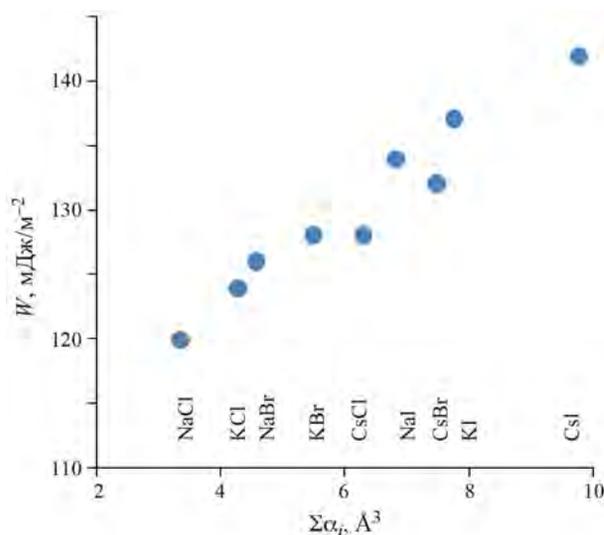


Рис. 4. Работа адгезии между жидким свинцом и расплавами галогенидов натрия, калия и цезия в зависимости от суммы поляризуемостей ионов солевой фазы при 1100 К.

солей в этом направлении. Для систем, включающих свинец и иодиды калия и цезия, найдены температуры перехода к полному смачиванию поверхности металла ионным расплавом, T_w . Значения температур фазового перехода смачивания, T_w , приведены в таблице 1. Здесь же показаны величины T_w для изученной ранее пары Bi|CsI [8], а также полученные экстраполяцией на ось абсцисс

Таблица 1. Значения температур фазового перехода смачивания (в кельвинах) для двухфазных систем жидкий металл – солевой расплав

Соединение	$\Sigma\alpha_i$	Pb	Bi
CsBr	7.5	1210	–
KI	7.76	1160	1240
CsI	9.77	1047	1075

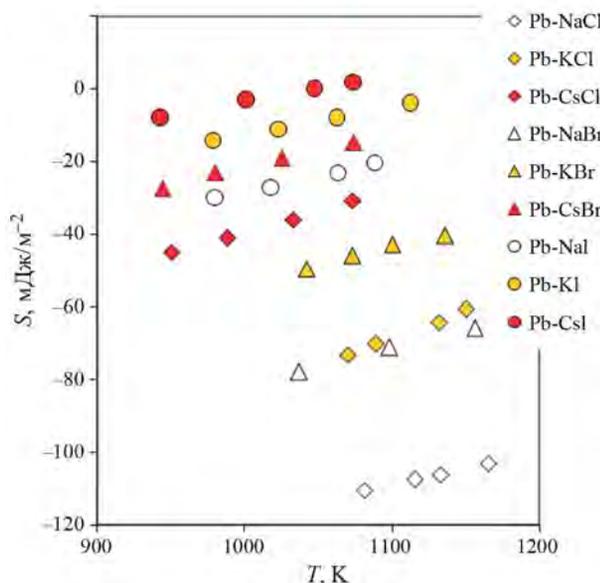


Рис. 5. Показатель растекания солевого расплава по поверхности жидкого свинца как функция температуры

температурных зависимостей показателя растекания расплава CsBr по жидкому свинцу (рис. 5) и иодида калия по поверхности висмута [8].

Как видно, температура фазового перехода от частичного смачивания поверхности жидкого металла к полному смачиванию существенно выше для солей, имеющих наименьшую поляризуемость ионов солевой фазы. Однозначно также можно говорить о том, что при прочих равных условиях системы с жидким свинцом более склонны к пленочному режиму смачивания. Уместно при этом заметить, что в ряду напряжений окислительно-восстановительный потенциал системы Pb/Pb²⁺ располагается более чем на 500 мВ отрицательнее, чем окислительно-восстановительный потенциал системы Bi/ Bi³⁺ [20]. Так что при выборе системы, устойчивой по отношению к фазовому переходу смачивания, следует учитывать и электрохимическую активность металла.

Визуально установлено, что при достижении температуры перехода смачивания имеет место

увеличение радиуса кривизны мениска металла в капилляре. Эффект обратим относительно температуры. В последующих работах предполагается более подробно изучить это явление.

На основании выполненных исследований показано:

- межфазное натяжение в системе жидкий свинец-расплав галогенида натрия, калия или цезия уменьшается с ростом температуры и размера ионов солевой фазы;

- работа адгезии фаз тем больше, чем значительнее поляризуемость соли;

- величины показателя растекания свидетельствуют, что в изученном температурном интервале для большинства систем характерно частичное смачивание поверхности металла солевым расплавом;

- в системах, содержащих бромид цезия, а также иодид калия и цезия, обнаружена температура перехода к пленочному режиму смачивания;

- температура фазового перехода смачивания оказалась тем больше, чем меньше поляризуемость соли и электрохимическая активность металла.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Heady R.B., Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1973. V. 58. P. 896.
2. *Moldover M.R., Cahn J.W.* // Science. 1980. V. 207. P. 1073.
3. *Schmidt J.W., Moldover M.R.* // J. Chem. Phys. 1983. V. 79. P. 370.
4. *De Gennes P.G.* // Rev. Mod. Phys. 1985. V. 57. P. 827.
5. *Bonn D.* // Current Opinion in Colloid Interface Sci. 2001. V. 6. P. 22.
6. *Bonn D., Eggers J., Indekeu J., Meunier J.* // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 739.
7. *Cahn J.W.* // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. P. 3667.
8. *Степанов В.П.* // Журн. физ. химии. 2023. Т. 97. С. 1660.
9. *Pershin P., Khalimullina Yu., Arkhipov P., Zaikov Yu.* // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. D824–D830.
10. *Arkhipov P.A., Zaikov Yu.P., Khalimullina Yu.R. et al.* // J. Mol. Liquids. 2022. V. 361. P. 119619.
11. *Лебедев В.А.* Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Metallurgy, 1993.
12. *Lewin R.G., Harrison M.T.* Reprocessing and recycling of spent nuclear fuel. Cambridge: Woodhead Publishing Series in Energy. 2015.
13. *Mirza M., Abdulaziz R., Maskell W.C. et al.* // Energy Environ. Sci. 2023. V. 16. P. 952.
14. *Исаева Л.А., Поляков П.В., Михалев Ю.Г., Рогозин Ю.Н.* // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 957.

15. Степанов В.П. Межфазные явления в ионных солевых расплавах. Екатеринбург: УИФ “Наука”, 1993.
16. Tanaka T., Nakamoto M., Oguni R. et al. // Z. Metallkunde. 2004. V. 95. P. 818.
17. Smirnov M.V., Stepanov V.P. // Electrochim. Acta. 1982. V. 27. P. 1551.
18. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. Л.-М.: ГХИ. 1962. Т. 1.
19. Chaudhary S., Ranjan P., Chakraborty T. // J. Chem. Res. 2020. V. 44. P. 227.
20. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия, 1978.

CRITICAL WETTING POINT IN THE LIQUID LEAD-MOLTEN ALKALI METAL HALOGENIDE SYSTEM

V. P. Stepanov

Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

e-mail: v.stepanov@ihte.ru

Abstract. Experimental data on the surface tension of liquid lead and molten sodium, potassium, and cesium halogenides at the interface with the gaseous phase along with the values of interfacial tension between them formed the basis for analyzing the phase transition of surface wetting in two-phase high-temperature systems. The dependence of the work of adhesion of the molten salt to the metal on temperature and nature of contacting phases is established. Conditions of transition from partial wetting of the metal surface by molten salt to the film mode are found.

Keywords: wetting transition, adhesion, liquid lead, molten alkali metal halogenide