

УДК 669.28+669.22+537.5+546.291

## ВЛИЯНИЕ МОЛИБДЕНОВОГО ЭЛЕКТРОДА НА МЕЖЭЛЕКТРОДНЫЙ ПЕРЕНОС СЕРЕБРА ИЗ РАСПЛАВА В ГЕЛИИ

© 2020 г. А. В. Кайбичев<sup>а, \*</sup>, И. А. Кайбичев<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>б</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: Kaibichev@mail.ru

Поступила в редакцию 29.07.2019 г.

После доработки 15.08.2019 г.

Принята к публикации 21.08.2019 г.

Межэлектродный перенос серебра, атомная масса и количество атомов в ионах рассчитаны по опытным переносам, изменению напряженности электрического поля и доле ионов в электричестве. Определено изменение атомных масс и количества атомов Ag, Mo в ионах в период удаления с молибденового электрода. Установлено отличие межэлектродных и опытных переносов при отрицательной и положительной полярности расплава серебра. Обоснованы условия очистки серебра от примесей в электрическом поле постоянного тока.

*Ключевые слова:* расплав, испарение, электричество, полярность, атом, ион, электрон

**DOI:** 10.31857/S0235010620020061

### МЕТОД РАСЧЕТА

Межэлектродный перенос  $M$  (г) элементов в газах зависит от прошедшего электричества  $Q$  (Кл), доли  $X$  однозарядных ионов, атомной массы  $A$  элемента и количества  $m$  атомов (молекул) в ионе [1]

$$M = \frac{QXA m}{96500}. \quad (1)$$

Межэлектродный перенос  $M$  (г) элемента отличается от полученного в опыте  $M_0$ . При однонаправленности испарения  $n$  и межэлектродного переноса  $M^-$  из расплава отрицательной полярности опытный перенос  $M_0^-$  равен их сумме

$$M_0^- = M^- + n. \quad (2)$$

В случае положительной полярности расплава серебра направление испарения  $n$  и межэлектродного переноса  $M^+$  противоположны. Опытный перенос  $M_0^+$  был меньше  $M^+$

$$M_0^+ = M^+ - n. \quad (3)$$

Сумма (2), (3) известных опытных переносов  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  равна неизвестным межэлектродным переносам  $M^-$ ,  $M^+$

$$M_0^+ + M_0^- = M^+ + M^-. \quad (4)$$

Отношение  $M^-/M^+$  определяли из зависимости (1) при различных полярностях расплава

$$\frac{M^-}{M^+} = \frac{Q^- X^-}{Q^+ X^+} \quad (5)$$

по  $M^-/M^+$  и равенству (4) находили  $M^-$  и  $M^+$ .

Атомная масса  $A$   $m$  переносимых ионов определялась по полученным в опыте  $M_0^-$ ,  $M_0^+$ ,  $Q^-$ ,  $Q^+$  и рассчитанным значениям  $X^-$ ,  $X^+$  (1). Она при целом и близком к целому числу атомов свидетельствовала об удалении элемента с атомной массой  $A$ . Небольшие отклонения  $m$  от целого числа обусловлены погрешностями измерений.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В основе расчета было изменение веса  $M_0^+$ ,  $M_0^-$  расплава серебра и межэлектродного напряжения  $U_+$ ,  $U_-$  при различных полярностях и постоянном количестве 200 мА прошедшего электричества (рис. 1). Два периода выдержек серебра в 50 и 30 мин при 1485°C со сменой в каждой положительной полярности расплава на отрицательную показывают воспроизводимость изменения межэлектродных напряжений  $U_+$ ,  $U_-$ . Небольшие различия связаны с изменением состава поверхностного слоя молибденового электрода и расплава серебра.

Межэлектродное напряжение  $U_+$  в периоды переноса покрытия  $M_0^+$  с молибденового катода в расплав серебра возрастало до 400 В. При переносе из расплава серебра межэлектродное напряжение  $U_-$  повышалось до 200 В в первые 15 мин выдержки. Изменение вызвано очисткой расплава от примесей. В этом убеждает близкое значение  $U_-$  во второй период выдержки расплава при отрицательной полярности. Последующие небольшие понижения напряжения  $U_-$  возможно вызваны появлением в поверхностном слое расплава более легких атомов молибдена. Постоянство скорости удаления серебра  $M_0^-$  при незначительном изменении межэлектродного напряжения  $U_-$  свидетельствовало о стабильности межчастичных связей в расплаве.

Возвращение серебра в расплав  $M_0^+$  с молибденового катода проходило при сохранении количества проходящего электричества 200 мА за счет повышения межэлектродного напряжения  $U_+$ . Повышение напряжения свидетельствовало об усилении межчастичных связей серебряного покрытия с молибденовой подложкой по мере его удаления. В начале удаления серебра с молибденового катода в расплав и переноса серебра из расплава напряжения  $U_+$ ,  $U_-$  мало отличались. Это убеждает в слабом влиянии подложки на межатомные связи с покрытием. Оно использовано при расчете межэлектродных переносов  $M^-$ ,  $M^+$ , испарения  $n$  и атомных масс  $A$   $m$  переносимых ионов. Последующий рост межэлектродного напряжения  $U_+$  свидетельствовал об усилении связей подложки с покрытием. Они по измеренным напряжениям  $U_+$ ,  $U_-$  в моменты окончания удаления серебра  $M_0^+$  (20 и 65 мин) с молибденового электрода и из расплава  $M_0^-$  (50 и 80 мин) были в два раза больше, чем при удалении серебра из расплава (рис. 1).

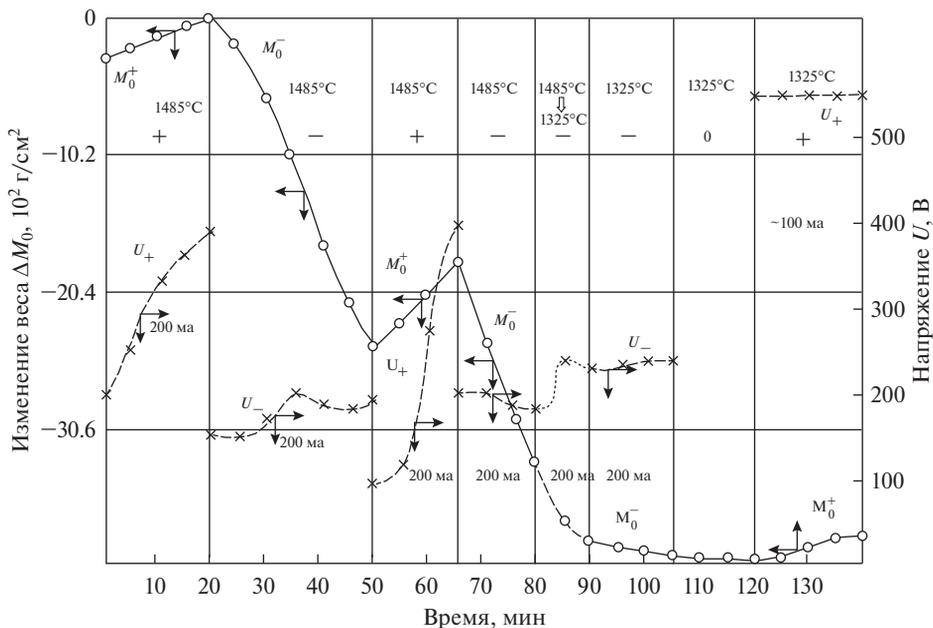


Рис. 1. Изменение веса  $M_0^+$ ,  $M_0^-$  жидкого серебра и межэлектродного напряжения  $U_+$ ,  $U_-$  при положительной и отрицательной полярности расплава и различных температурах в изотермических условиях в гелии.

## РАСЧЕТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Связи покрытия с подложкой изменяли соотношение межэлектродных переносов  $M^-$ ,  $M^+$  с опытными  $M_0^-$ ,  $M_0^+$  (4), (5). Их влияние на  $M^-$ ,  $M^+$ , атомные массы  $A$   $m$  ионов и испарение  $n$  рассчитаны при температуре 1485°C в соответствии с очередностью выдержек расплава при положительной и отрицательной полярности 1, 2, 3 и при 1325°C в период 4 (рис. 1, табл. 1). Доля  $X$  ионов серебра в электричестве зависела от скоростей  $W^+$  ионов и электронов  $W^-$  (табл. 1). Скорость  $W^+$  ионов серебра рассчитана по его приведенной подвижности 19.28  $\text{cm}^2/\text{V}$  [2]. Она определена по приведенным подвижностям близких по атомной массе ионов Rb и Cs [3]. Скорости  $W^-$  электронов найдены по отношению напряженности  $E$  электрического поля к концентрации  $N$  атомов гелия [4]. Доля  $X$  ионов в электричестве рассчитана по отношению скорости  $W^+$  ионов серебра к сумме их скорости и скорости  $W^-$  электронов в гелии. Переносы  $M_0^+$  серебра при положительной и  $M_0^-$  отрицательной полярности взяты из опыта (рис. 1).

Межэлектродные переносы  $M^+$ ,  $M^-$  отличались от опытных  $M_0^+$ ,  $M_0^-$  (табл. 1). В период первой выдержки межэлектродный перенос  $M^+$  (3.077) серебра в расплав больше опытного  $M_0^+$  (2.12), а его удаления  $M^-$  (4.043) меньше  $M_0^-$  (5.00) на испарение (0.957). Значения  $M$ ,  $M_0$ ,  $n$  в тексте приведены без учета указанной в таблице завышенности на два порядка. Рассчитанная масса  $A$   $m$  однозарядного иона 1658 атомных единиц соответствовала 15 атомам серебра (табл. 1). В период второй выдержки 55–60 мин при

**Таблица 1.** Влияние молибденового катода на межэлектродные переносы, атомную массу иона и испарение серебра в гелии

Очередность выдержек	Полярность расплава, выдержка, мин	Напряженность, $E$ , В/см	$E/N$ , таунсенд	Скорость, м/с		$X \cdot 10^2$ , % доля ионов в электричестве	Перенос массы, $г \cdot 10^2$			$At$ иона		
				электрона $W^-$	иона $W^+$		испарение, $n$	в ат. ед.	число атомов			
									опыт $M_0^+$ , $M_0^-$	расчет $M^+$ , $M^-$	Ag	Mo
При положительной (+), отрицательной (–) полярности расплава, температуре 1485°C за 5 мин проходило 60 Кл электричества												
1	+50–55	55	0.205	2167	68.37	3.059	2.12	3.077	0.957	1618	15	0
	–65–70	100	0.372	2962	124.03	4.018	5.00	4.043	0.957	1618		
2	+55–60	98.2	0.366	2935	121.74	3.983	2.12	3.578	1.458	1445	9	5
	–70–75	96.0	0.357	2900	119.03	3.942	5.00	3.542	1.458	1445		
3	+60–65	167	0.622	3836	207.40	5.127	2.12	4.052	1.932	1275	10	2
	–75–80	93	0.346	2853	115.40	3.883	5.00	3.068	1.932	1271		
При положительной (+) полярности расплава, температуре 1325°C за 15 мин проходило 90 Кл электричества и 180 Кл при отрицательной (–)												
4	+120–135	272	1.012	4488	306.80	6.399	114	1.22	0.08	204	1	1
	–90–105	118	0.439	3220	133.09	3.969	159	1.51	0.08	204		

положительной полярности и 70–75 мин при отрицательной рассчитанное испарение 1.458 возросло. Атомная масса 1445 иона соответствовала 9 атомам серебра и 5 атомам молибдена. В завершающий третий период выдержки массу иона 1271 атомных единиц представляли 10 атомов серебра и 2 атома молибдена. Рассчитанное испарение 1.93 оказалось в два раза больше первоначального. Это связано почти с двукратным повышением межэлектродного напряжения  $U_+$  при удалении серебра с молибденового электрода вызванного ростом связей покрытия с подложкой (табл. 1).

Испарение 0.957 определено в период слабого влияния молибденового катода на межэлектродный перенос серебра. Оно соответствовало нахождению расплава при температуре 1485°C. Повышенные испарения во втором и третьем периоде выдержек (табл. 1) отражали влияние связей покрытия с подложкой. Они росли по мере удаления серебра с молибденового катода. Испарения корректировали межэлектродные переносы  $M^+$ ,  $M^-$  в пределах опытных значений  $M_0^+$ ,  $M_0^-$ . В четвертый период выдержек испарение 0.08 при температуре расплава 1325°C оказалось меньше опытного (табл. 1). Масса иона 204 атомных единиц соответствовала атому серебра и атому молибдена.

Изменения состава переносимых ионов связаны с растворением молибдена в серебряном покрытии электрода. Согласно термодинамическим расчетам в сплавах Ag–Mo при 959°C происходит эвтектическое превращение  $J = (Mo) + (Ag)$ . Содержание молибдена в жидкой фазе 0.15 ат. %, а в твердом растворе (Mo)–0.33 и (Ag)–99.994 ат. % [6]. Ранее при температуре 1600°C указана растворимость молибдена

5.6 ат. % в серебре [7]. Это согласуется с присутствием атомов молибдена в удаляемых ионах с молибденового катода.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены особенности межэлектродных переносов серебра из расплава при молибденовом электроде. Установлено влияние полярности электрического поля на межэлектродные и опытные переносы. Межэлектродный перенос серебра из расплава был меньше опытного на испарение, а перенос в расплав был больше опытного. По межэлектродным переносам определены атомные массы и количество атомов в переносимых ионах. Атомная масса и число атомов в ионах уменьшались по мере очистки молибденового катода. В начале очистки ионы содержали 15 атомов серебра. Затем их количество в ионах уменьшалось и увеличилось число атомов молибдена. Увеличение атомов молибдена в ионах связано с растворением электрода в серебряном покрытии. Перенос с поверхности молибденового катода ионов с молибденом снижал чистоту расплава серебра. Его очистка от примесей возможна при отрицательной полярности и инертных электродах.

Работа выполнена по гос. заданию ИМЕТ УрО РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А. Очистка в газах металлических расплавов от поверхностно активных элементов при слабом межэлектродном токе // Физическая химия и технология в металлургии. Сб. трудов, посвященный 60-летию ИМЕТ УРО РАН, Екатеринбург. 2015. С. 141–147.
2. Мак-Даниэль И., Мэзон Э. Подвижность и диффузия ионов в газах. М.: Мир, 1976.
3. Кайбичев А.В., Кайбичев И.А., Игнатьева Е.В. Очистка металлов подгруппы титана в инертных газах при электрическом поле постоянного тока // Расплавы. 2011. № 6. С. 55–61.
4. Хаксли П., Кромптон Р. Диффузия и дрейф электронов в газах. М.: Мир, 1977.
5. Кайбичев А.В., Пастухов Э.А., Кайбичев И.А. Межэлектродный потенциал металлов в парогелиевой плазме // Металлы. 2003. № 4. С. 43–47.
6. Brewer L., Lamoreaux R.H. Atomic Energy Review, Special Issue N 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195–356.
7. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. ГНТИ по черной и цветной металлургии. М. 1962. Т. 1.

### INFLUENCE OF MOLYBDENUM ELECTRODE ON INTER-ELECTRODE TRANSFER OF SILVER FROM MELT IN HELIUM

A. V. Kaibichev<sup>1</sup>, I. A. Kaibichev<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Metallurgy UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

<sup>2</sup>*Ural Institute of the State Fire Service of the Ministry of Emergency Situations of Russia, Yekaterinburg, Russia*

The interelectrode transport of silver, the atomic mass and the number of atoms in ions are calculated from experimental transfers, changes in the electric field strength and the fraction of ions in electricity. The change in atomic masses and the number of Ag, Mo atoms in ions in the period of removal from the molybdenum electrode was determined. The difference between the interelectrode and experimental transfers was established for the negative and positive polarity of the silver melt. The conditions for the purification of silver from impurities in a direct current electric field are substantiated.

*Keywords:* melt, evaporation, electricity, polarity, atom, ion, electron

## REFERENCES

1. Kaibichev A.V., Kaibichev I.A. Ochistka v gazakh metallicheskih rasplavov ot poverkhnostno aktivnykh elementov pri slabom mezhelektrodnom toke [Purification of metal melts in gases from surface-active elements with a weak interelectrode current] // Physical chemistry and technology in metallurgy: Sat. works dedicated. 60th anniversary of IMET UB RAS. Yekaterinburg: Institute of Metallurgy UB RAS. 2015. P. 141–147 (in Russian).
2. Mac-Daniel I., Mason E. Podvizhnost' i diffuziya ionov v gazakh [Mobility and diffusion of ions in gases]. M.: Mir. 1976. (in Russian).
3. Kaybichev A.V., Kaybichev I.A., Ignat'yeva Ye.V. Ochistka metallov podgruppy titana v inertnykh gazakh pri elektricheskom pole postoyannogo toka [Purification of metals of the titanium subgroup in inert gases with an electric field of direct current] // Rasplavy. № 6. С. 55–61. (in Russian)
4. Huxley P., Crompton R. Diffuziya i dreyf elektronov v gazakh [Diffusion and electron drift in gases]. M.: Mir. 1977. (in Russian).
5. Kaybichev A.V., Pastukhov E.A., Kaybichev I.A. Mezhelektroodnyy potentsial metallov v parogeliyevoy plazme [Interelectrode potential of metals in a vapor-helium plasma] // Metally. 2003. № 4. P. 43–47. (in Russian).
6. Brewer L., Lamoreaux R.H. Atomic Energy Review, Special Issue № 7. Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys. Vienna: International Atomic Energy Agency. 1980. P. 195–356.
7. Khansen M., Anderko K. Struktura dvoynykh splavov. GNTI po chernoy i tsvetnoy metallurgii [The structure of double alloys. GNTI for ferrous and non-ferrous metallurgy]. M. 1962. V. 1.