

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ И МОДЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ БАРИЯ В ЖИДКИХ ГАЛЛИИ И СВИНЦЕ****В.И. Журавлев, Ю.Н. Жиркова, Б.А. Хоришко**

Владимир Иванович Журавлев, Юлия Николаевна Жиркова\*, Борис Алексеевич Хоришко

Кафедра технологии неорганических, электрохимических и керамических производств, Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, ул. Дружбы, 8, Новомосковск, Российская Федерация, 301655

E-mail: zhirkovynsk@rambler.ru\*, bhorishko@rambler.ru

*Галлий и свинец применяются как жидкие катоды для получения сплавов щелочноземельных металлов, в том числе с барием. Данные о коэффициентах диффузии бария ( $D_{Ba}$ ) в жидких металлах, полученные методом анодной хронопотенциометрии, очень ограничены. В настоящей работе экспериментальную оценку  $D_{Ba}$  в жидких галлии и свинце проводили комбинированным методом. Он основан на совместной обработке данных измерений катодных хронопотенциограмм в координатах  $E - \ln \sqrt{t}$  и уравнений изотерм потенциалов сплавов вида  $E - \ln X_{Ba}$ , полученных в одинаковых условиях. Измерения проводили в расплаве  $KCl - 26 \text{ мол } \% BaCl_2$ , при температурах от 953 до 1073 К. В основу расчета  $D_{Ba}$  положено уравнение Санда. Учтены особенности электродных процессов на жидких металлических катодах в барийсодержащих хлоридных расплавах. Установлены значения стабилизированных плотностей остаточного тока в зависимости от температуры. Показано, что в начале процесса выделения бария в сплавы проявляется влияние совместного осаждения калия, особенно на свинцовом катоде. Вклад выхода по току бария предложено оценивать по текущему показателю избирательности, который зависит от потенциала сплава. Показано, что совместный разряд калия и бария в сплавы приводит к повышению  $D_{Ba}$  на галлии и свинце от 5 до 12%. На основании полученных температурных зависимостей  $D_{Ba}$  рассчитаны энергии активации диффузии бария в галлии и свинце, соответственно 20,7 и 16,2 кДж/моль. Расчеты показывают, что на жидком таллии, висмуте, сурьме измерение катодных хронопотенциограмм для бария невозможно из-за значительного соосаждения калия. На основании данных о строении разбавленных сплавов и термодинамических характеристиках щелочноземельных металлов предложена методика расчета приведенных радиусов микрогруппировок – диффузантов в уравнении Стокса-Эйнштейна. Рассчитанные с использованием приведенных радиусов значения  $D_{Me}$  удовлетворительно согласуются с большинством экспериментальных данных. Эти факты подтверждают обоснованность модели коллективной диффузии бария и других щелочноземельных металлов в сплавах в составе микрогруппировок по трансляционному механизму.*

**Ключевые слова:** барий, галлий, свинец, коэффициент диффузии, уравнение Стокса-Эйнштейна, катодная хронопотенциометрия, микрогруппировки, избирательность, приведенный радиус

**EXPERIMENTAL AND MODEL EVALUATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS OF BARIUM IN LIQUID GALLIUM AND LEAD****V.I. Zhuravlev, Yu.N. Zirkova, B.A. Khorishko**

Vladimir I. Zhuravlev, Yuliya N. Zhirkova\*, Boris A. Khorishko

Department of Technologies of Inorganic, Ceramic, Electrochemical Production, Novomoskovsk Institute of D.I. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Druzhby, 8 st., Novomoskovsk, 301655, Russia  
E-mail: zhirkovynsk@rambler.ru\*, bhorishko@rambler.ru

*Gallium and lead are used as liquid cathodes to produce alloys of alkaline earth metals, including barium. Data on the diffusion coefficients of barium ( $D_{Ba}$ ) in liquid metals obtained by anodic chronopotentiometry are very limited. In this paper, an experimental evaluation of  $D_{Ba}$  in*

*liquid gallium and lead was carried out by a combined method. It is based on the joint processing of the measurement data of the cathode chronopotentiometry in the coordinates  $E-\ln\sqrt{\tau}$  and the equations of the isotherms of the potentials of the alloys of the  $E-\ln X_{Ba}$  obtained under the same conditions. Measurements were carried out in the melt  $KCl-26 \text{ mol } \% BaCl_2$ , at temperatures from 953 to 1073 K. The basis for the calculation of  $D_{Ba}$  is the Sanda equation. The features of electrode processes on liquid metal cathodes in barium-containing chloride melts are taken into account. The values of stabilized residual current densities depending on the temperature are established. It is shown that at the beginning of the process of barium separation into alloys, the effect of joint potassium deposition is manifested, especially on the lead cathode. The contribution of barium current output is proposed to be estimated by the current selectivity index, which depends on the potential of the alloy. It is shown that the joint discharge of potassium and barium into alloys leads to an overestimation of  $dva$  on gallium and lead from 5 to 12%. The activation energies of barium diffusion in gallium and lead, respectively 20.7 and 16.2 kJ/mol, were calculated on the basis of the obtained temperature dependences of  $D_{Ba}$ . Calculations show that on liquid thallium, bismuth, antimony measurement of cathode chronopotentiograms for barium is impossible, because of significant potassium co-deposition. Based on the data on the structure of dilute alloys and thermodynamic characteristics of alkaline earth metals, the method of calculation of reduced radii of microgroups-diffusers in the Stokes – Einstein equation is proposed. The  $D_{Me}$  values calculated using the reduced radii are in satisfactory agreement with the majority of experimental data. These facts confirm the validity of the model of collective diffusion of barium and other alkaline earth metals in alloys as part of microgroups by translational mechanism.*

**Key words:** barium, gallium, lead, diffusion coefficient, Stokes-Einstein equation, cathodic chronopotentiometry, microgroups, selectivity, reduced radius

**Для цитирования:**

Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Хоришко Б.А. Экспериментальная и модельная оценка коэффициентов диффузии бария в жидких галлии и свинце. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2020. Т. 63. Вып. 7. С. 20–25

**For citation:**

Zhuravlev V.I., Zirkova Yu.N., Khorishko B.A. Experimental and model evaluation of diffusion coefficients of barium in liquid gallium and lead. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [Russ. J. Chem. & Chem. Tech.]. 2020. V. 63. N 7. P. 20–25

## ВВЕДЕНИЕ

Благодаря ряду свойств использование галлия и свинца [1-3], в том числе в качестве жидких металлических катодов [4, 5] при электролизе расплавов  $KCl - X BaCl_2$ , является перспективным. Особенностью электролитического выделения щелочноземельных металлов (щ.з.м.,  $Me - Ca, Sr, Ba$ ) [4, 6] из смешанных хлоридных расплавов, являются их более высокие, чем у галогенидов щелочных металлов, напряжения разложения [7], а также сильные отрицательные отклонения от идеального поведения, следствием которых является относительное постоянство коэффициентов активности в области разбавленных сплавов [8]. Кроме того, восстановлению  $Ba^{2+}$  до металла всегда предшествует процесс перезаряда до субионов  $Ba^+$ . Избирательное выделение бария в сплавы с галлием (свинцом) обеспечивается большой деполаризацией сплавообразования в процессе электролиза [4, 7, 9, 10] и сопровождается двойной концентрационной поляризацией как со стороны сплава, так и расплавленного электролита [4, 7]. Кроме того, в кинетике электролиза ионных расплавов с жидко-

металлическими электродами определяющим фактором поляризации является диффузионный массоперенос щ.з.м. как в сплавах, так и в солевых расплавах, что детально обосновано в работах [4, 7]. Это определяет интерес к данным о коэффициентах диффузии бария в жидком галлии и свинце. Сведения о коэффициентах диффузии щ.з.м. ( $D_{Me}$ ) в сплавах, полученные методом анодной хронопотенциометрии, ограничены работами [4, 7]. Исследования термодинамических характеристик щ.з.м. в сплавах [9, 12, 13], в том числе выполненные методом э.д.с., послужили базой для применения комбинированного метода оценки их коэффициентов диффузии [9]. Такие данные, как правило, носят предварительный характер, и для их оценки используют значения  $D_{Me}^0$ , рассчитанные по уравнению Стокса-Эйнштейна. Относительно применимости таких расчетов нет единого мнения [7, 14]. Сложность работы связана с активностью щ.з.м. при высоких температурах, низкой избирательностью ряда металлов, что ограничивает применение экспериментальных методов [9]. Таким образом, обоснование модели расчета

$D_{Me}$  в жидких металлах является актуальной задачей. Подход к модельным расчетам  $D_{Me}$  в таких металлах представлен в [15]. В табл. 1 приведены значения некоторых экспериментальных ( $D_{Me}$ ) и рассчитанных с применением уравнения Стокса-Эйнштейна ( $D_{Me}^0$ ) величин коэффициентов диффузии, показывающие как их согласование, так и значительные, разнонаправленные отклонения.

Таблица 1

Рассчитанные по уравнению Стокса-Эйнштейна и экспериментальные значения коэффициентов диффузии щелочноземельных металлов в жидких цветных металлах

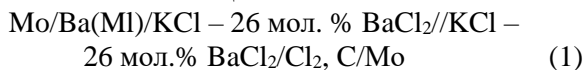
Table 1. Calculated on the equation of Stokes-Einstein and experimental data on the diffusion coefficients of alkali earth metals in liquid non-ferrous metals

Me-MI	T, K	$D \cdot 10^9, \text{m}^2/\text{c}$		Лит.	$D_{Me}^0/D_{Me}$
		$D_{Me}^0$	$D_{Me}$		
Ba-Zn	973	1,64	0,69	[14]	2,38
Sr-Zn	973	1,81	0,76	[14]	2,38
Sr-Al	1023	3,4	2,00	[9]	1,70
Ca-Pb	1023	2,9	2,80	[9]	1,04
Ca-Cd	973	2,9	2,70	[9]	1,07
Sr-Pb	900	2,0	1,85	[7]	1,08
Sr-Sn	900	3,0	3,58	[7]	0,84
Ba-Cd	973	2,6	4,30	[9]	0,60

Экспериментальные данные о коэффициентах диффузии бария в жидком галлии и свинце имеют практическое значение. Они также используются для оценки достоверности модельных расчетов коэффициентов диффузии щ.з.м. в различных жидких металлах.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Комбинированный метод оценки коэффициентов диффузии бария основан на использовании измерений потенциалов сплавов ( $E_{сн}$ ) Ва(Ga) и Ва(Pb) в расплаве KCl – 26 мол. % ВаCl<sub>2</sub> в интервале температур от 953 до 1073 К с применением гальванической цепи:



Результаты измерений  $E_{сн}$  в цепи (1) представлены в работе [6] в виде уравнений изотерм вида

$$E_{сн} = a - b \cdot \ln X_{\text{Ba}} \quad (2)$$

где  $a$  – константа,  $b$  – предлогарифмический множитель, равный  $RT/nF$ .

В цепи (1) измеряются кривые включения-отключения ( $E$ - $\tau$ ), по характеристикам которых рассчитываются остаточные плотности тока –  $i_{\text{ост.}}$ , как показано в работе [9]. После 7-8 съемок кривых  $E$ - $\tau$  величина  $i_{\text{ост.}}$  стабилизируется на уровне  $i_{\text{ост.с.}}$ . В настоящей работе накопительный электро-

лиз проводили в течении  $\tau_3 = 1$  мин, при плотности тока  $i_3 = 0,078 \text{ A}/\text{cm}^2$ , потенциалы регистрировали через 1 с. Подготовку солей, материалов, измерение тока, регулирование температуры проводили, как описано в [9]. При достижении  $i_{\text{ост.с.}}$  катодные хронопотенциограммы  $E$ - $\tau_3$  представляли в координатах  $E - \ln \sqrt{\tau_3}$ . Линеаризованные хронопотенциограммы описываются уравнениями прямых вида

$$E_{сн} = c - b \ln \sqrt{\tau} \quad (3)$$

где  $c$  – константа,  $b$  – предлогарифмический множитель, равный  $RT/nF$ .

Поверхностная концентрация бария в сплаве ( $C_{\text{Ba}}$ ) при условиях опытов описывается уравнением Санда

$$C_{\text{Ba}} = 2i \sqrt{\tau} \left( nF \sqrt{\pi D_{\text{Ba}}} \right)^{-1}, \quad (4)$$

где  $i$  – плотность катодного тока выделения металла (Ва).

В работах [9, 16] принимали, что  $i = (i_3 - i_{\text{ост.}})$ . Это отвечает выделению в сплав только щ.з.м. В [4, 5] установлено, что в начале процесса протекает совместное выделение бария и калия. Фактическую плотность тока выделения бария рассчитывали через величину выхода по току (ВТ), который предложено рассчитывать через показатель избирательности металлов к барию относительно калия,  $\theta'_{\text{MI, Ba/K}} = X_{\text{Ba}}/X_{\text{K}}$  [5], в их сплавах

$$\ln \theta'_{\text{MI, Ba/K}} = \frac{F}{RT} \left( 2E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}(\text{MI})}^{p*} - E_{\text{K}^+/\text{K}(\text{MI})}^{p*} - E_{сн} \right), \quad (5)$$

где  $2E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}(\text{MI})}^{p*}$ ,  $E_{\text{K}^+/\text{K}(\text{MI})}^{p*}$  – условные равновесные потенциалы сплавов Ва(MI) и К(MI) в расплаве KCl – 26 мол. % ВаCl<sub>2</sub> при заданной T, K.

Выражая потенциал разбавленного сплава в уравнении (3) через поверхностную активность бария ( $X_{\text{Ba}} \cdot \gamma_{\text{Ba}}$ ), получаем

$$E_{сн} = E_{\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}(\text{MI})}^{p*} - b \cdot \ln \left( \frac{2iA_{\text{MI}}}{nFd_{\text{MI}}\sqrt{\pi D}} \right) - b \cdot \ln \sqrt{\tau}, \quad (6)$$

где  $A_{\text{MI}}$ ,  $d_{\text{MI}}$  – атомная масса и плотность галлия (свинца) при T, K.

Первое слагаемое в (6) равно константе «а» в уравнении (2). Сумма двух первых алгебраических слагаемых равна экспериментальной константе «с» уравнения (3), при условии постоянства величины  $i$

$$i = (i_3 - i_{\text{омс.с.}}) \text{BT}_{\text{Ba}} \quad (7)$$

Совместным решением уравнений (2) и (4), через величину «с», в [9] получили выражение для расчета  $D_{\text{Ba}}$  в жидких металлах MI

$$D_{\text{Ba}} = \left[ \left( \frac{2iA_{\text{MI}}}{nFd_{\text{MI}}\sqrt{\pi}} \right) \cdot \exp \left( \frac{c-a}{b} \right) \right]^2 \quad (8)$$

Из выражений (7) и (8) видно, что рассчитанная величина  $D_{Ba}$  зависит от стабилизированного значения  $i_{ост.с.}$  и  $VT_{Ba}$ . Полученные значения  $D_{Ba}$  сравнивали с рассчитанными по уравнению Стокса-Эйнштейна

$$D_{Ba}^0 = RT(6\pi \cdot N_A \cdot \eta_{Ml} \cdot r_{Ba}), \quad (9)$$

где  $\eta_{Ml}$  – динамическая вязкость металла – диффузионной среды [7, 17];  $r_{Ba}$  – кристаллографический радиус бария, 0,221 нм [7].

Образование ассоциатов в бинарных металлических системах с сильным отрицательным отклонением от закона Рауля является одной из типичных закономерностей взаимодействия компонентов сплавов [18].

Основой для моделирования процессов диффузии бария и других щ.з.м. в жидких металлах принят трансляционный [15] механизм перемещения жесткой сферы диффузанта в непрерывной вязкой среде. Учитывая термодинамические характеристики и строение сплавов щ.з.м. [7, 10, 14], образование микрогруппировок вида  $BaMl_v$  [7, 16] в момент разряда  $Me^{2+}$ , рассмотрены диффузанта с приведенными радиусами, большими чем у атомов.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты расчетов  $i_{ост(1)}$  в исходном расплаве (1 измерение) и стабилизированных  $i_{ост.с.}$  – приведены в табл. 2.

**Таблица 2**

**Первые и стабилизированные значения остаточной плотности тока в расплаве KCl - 26 BaCl<sub>2</sub> мол. % для галлиевого и свинцового электродов при разных температурах**

**Table 2. The first and stabilized values of residual current density in melt of KCl – 26 mol. % BaCl<sub>2</sub> for gallium and lead electrodes at various temperatures**

Т, К	Галлий	Свинец
	$(i_{ост(1)} - i_{ост.ст}) \cdot 10^3, A/cm^2$	$(i_{ост(1)} - i_{ост.ст}) \cdot 10^3, A/cm^2$
953	25 – 4	22 – 6
973	35 – 5	26 – 6
1000	–	33 – 7
1023	37 – 6	–
1048	40 – 7	36 – 8
1073	40 – 7	40 – 8

После достижения стабилизированных значений  $i_{ост.с.}$  зависимости  $E-t$  за 60 с электролиза линеаризовали уравнениями изотерм вида (3).

При описании линейными уравнениями вида 3 изотерм, полученных в работах [9, 16] для сплавов Ba(Ga) и Ba(Pb), учитывались все результаты измерений потенциалов за время от 3 до 60 с.

Однако в начальный период электролиза зависимость потенциала от корня из времени не является строго линейной, а описывается линей-

ными уравнениями только в интервале времени электролиза от 15 до 60 с для сплавов Ba(Ga) и от 30 до 60 с для сплавов Ba(Pb). Отклонения от линейности при времени 1 с составляют до 2-4 мВ на галлии и 5-8 мВ на свинце. Это приводит к завышению  $D_{Ba}$  в галлии и свинце от 5 до 12%. Изотермы потенциалов сплавов Ba(Ga) и Ba(Pb), которые по данным [10] описываются константами «а» и «b» уравнений вида (2), а также константы «с» и «b» уравнений хронопотенциограмм вида (3), полученные экспериментально, приведены в табл. 3.

**Таблица 3**

**Параметры уравнений изотерм потенциалов и линеаризации катодных хронопотенциограмм для сплавов бария с галлием и свинцом**

**Table 3. Equations parameters of isotherms for alloys potentials and for linearization of cathode chronopotentiograms for barium alloys with gallium and lead**

Металл	Т, К	-а, В	b·10 <sup>-2</sup> , В	-с, В	b·10 <sup>-2</sup> , В
Ga	953	3,156	4,11	2,870	4,10
	973	3,147	4,20	2,853	4,20
	1023	3,108	4,44	2,800	4,30
	1048	3,090	4,51	2,772	4,50
	1073	3,078	4,67	2,748	4,60
Pb	953	2,888	4,09	2,632	4,12
	973	2,873	4,20	2,611	4,21
	1000	2,853	4,30	2,582	4,32
	1048	2,823	4,60	2,536	4,40
	1073	2,800	4,69	2,506	4,63

Используя уравнение (8) и данные табл. 2 и 3, рассчитали значения  $D_{Ba}$  в жидких галлии и свинце при заданных температурах. Необходимые для расчетов данные о плотности, вязкости свинца и галлия взяты из [7, 17].

Для сравнения рассчитали  $D_{Ba}^0$  и других щ.з.м. в жидких легкоплавких металлах по уравнении Стокса-Эйнштейна (9). На основании результатов термодинамических исследований щ.з.м. в сплавах [9, 10, 14, 19, 20], диаграмм состояния [21], с учетом данных [7], принята модель существования в сплавах устойчивых ассоциатов – микрогруппировок щ.з.м. (МГ). Размеры приведенных радиусов МГ ( $r_{MГ}^*$ ) с разными составами ( $\nu$ ) рассчитывали по выражениям, приведенным в [15, 16]. В сплавах Ba(Ga) принята МГ  $BaGa_4$  ( $\nu = 4$ ), в Ba(Pb) - МГ  $BaPb$  ( $\nu = 1$ ). Значения избыточных парциальных энтропий бария, -25 и -10 Дж/моль·К, подтверждают структуры  $BaGa_4$  и  $BaPb$  [10].

Результаты расчетов коэффициентов диффузии щ.з.м. в жидких металлах по выражениям (8) –  $D_{Me}$ , (9) -  $D_{Me}^0$ , и по (9) с использованием ( $r_{Me}^*$ ) -  $D_{Me}^{0*}$  приведены в табл. 4.

Таблица 4

Экспериментальные и расчетные значения коэффициентов диффузии бария в жидких металлах при 953–1073 К

Table 4. Experimental and calculated values of barium diffusion coefficients in liquid metals at 953–1073 K

Сплав Me(MI)	Т, К	ν	D · 10 <sup>9</sup> , м <sup>2</sup> /с			$\frac{D_{Me}^*}{D_{Me}}$
			D <sub>Me</sub>	D <sub>Me</sub> <sup>o</sup>	D <sub>Me</sub> <sup>o*</sup>	
Ba(Ga)	953	4	3,1	4,25	3,19	1,03
	973		3,4	4,4	3,30	0,97
	1023		3,8	4,9	3,67	0,96
	1048		4,0	5,2	3,90	0,98
	1073		4,2	4,45	4,09	0,97
Ba(Pb)	953	1(3)	1,9	2,30	1,95	1,03
	973	(5/3)	2,0	2,40	2,10	1,05
	1000	1	2,1	2,54	2,17	1,03
	1048		2,3	2,78	2,39	1,04
	1073		2,4	2,86	2,53	1,05
Ba(Zn)	973	13	0,69	1,6	0,7	0,92
Ca(Zn)	973	11	0,87	2,0	0,80	1,01
Sr(Pb)	900	1(3)	1,85	2,0	1,7	0,92
Ca(Pb)	973	1(3)	2,1	2,6	2,2	1,05
Ca(Al)	1083	2	2,9	3,2	3,2	1,10

Температурные зависимости коэффициентов диффузии бария в галлии и свинце при 953–1073 К (м<sup>2</sup>/с) описываются уравнениями

$$\ln D_{Ba(Ga)} = -16,96 - 2490/T \quad (10)$$

$$\ln D_{Ba(Pb)} = -18,01 - 1966/T \quad (11)$$

Энергия активации диффузии бария в галлии и свинце ( $E^{ак}$ ) оценена равной 20,7 и 16,2 кДж/моль соответственно. Для сравнения, в жидком цинке она составляет 36,4 кДж/моль [14], что свидетельствует о диффузии МГ BaZn<sub>13</sub>. Удовлетворительное согласование величин D<sub>Ba</sub> и D<sup>o\*</sup><sub>Ba</sub> свидетельствует о применимости модели диффузии Ba в составе МГ BaGa<sub>4</sub> и BaPb. Также удовлетворительно согласуются расчетные и экспериментальные данные по D для Ba, Sr, Ca в жидком цинке и других металлах. Соосаждение К с Ba в сплавы со

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гасанов А., Наумов А. Промышленное производство галлия и индия: современное состояние и прогнозы. *Электроника: Наука, технологии и бизнес*. 2018. № 4. С. 156–162. DOI: 10.22184/1992-4178.2018.175.4.156.162.
2. Новоженков В.А. Исследование физико-химических свойств жидких сплавов РЗМ с галлием. *Изв. Алтай. гос. ун-та*. 2003. Т. 29. № 3. С. 1021–1027.
3. Morachevskii A.G. Thermodynamic properties of dilute solutions of various elements in liquid lead. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 12. P. 1783–1803. DOI: 10.1134/S1070427214120015.
4. Журавлев В.И., Волкович А.В., Жиркова Ю.Н. Процессы на галлиевом катоде при гальваностатическом электролизе расплава хлоридов калия и бария. *Изв. ТулГУ: Естеств. науки*. 2014. Вып. 1. Ч. 2. С. 162–169.
5. Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Волкович А.В. Избирательность жидких катодов к щелочноземельным и щелочным металлам в хлоридных расплавах. Матер. XVI Рос. конф. (с междунар. участием) “Физич. хим. и электрохимия расплавл. и твердых электролитов”. Екатеринбург: Изд-во Уральск. ун-та. 2013. Т.1. С. 82–84.

свинцом, галлием влияет на точность измерений D<sub>Ba</sub>, так как VT<sub>Ba</sub>, особенно в первые 5–15 с измерений, заметно ниже 100%. Величину VT<sub>Ba</sub> при текущем потенциале сплава ( $E_{снт}$ ) во время электролиза можно оценить через показатели избирательности с помощью выражения

$$VT_{Ba} = 2\theta'/(2\theta' + 1) \quad (12)$$

При использовании уравнения (8) принято, что VT<sub>Ba</sub> = 1. Однако, в интервале τ от 15 до 60 с значения  $\theta'_{Ga,Ba/K}$  составляют от 14 до 20, а VT<sub>Ba</sub> от 97 до 98%, что приводит к завышению D<sub>Ba</sub> примерно на 5%. В жидком свинце завышение по D<sub>Ba</sub> более значительно – до 10–12%, что связано с большим соосаждением калия. Методика оценки D<sup>o\*</sup><sub>Ba</sub> через размер МГ актуальна для жидких Bi, Tl, Sb, для которых показатель избирательности X<sub>Ba</sub>/X<sub>K</sub> < 1.

## ВЫВОДЫ

В интервале температур 953–1073 К измерены катодные хронопотенциограммы на жидких галлиевых и свинцовых электродах в расплаве KCl – 26 мол.% BaCl<sub>2</sub>.

Оценены начальные и стабилизированные величины остаточных токов при получении разбавленных сплавов Ba(Ga) и Ba(Pb). По данным катодных хронопотенциограмм и измерений равновесных потенциалов сплавов бария с галлием и свинцом получены температурные зависимости D<sub>Ba</sub> в указанных жидких металлах, оценены энергии активации диффузии бария.

Показана применимость расчета коэффициентов диффузии с использованием приведенных радиусов микрогруппировок щ.з.м. в разбавленных сплавах.

Установлено влияние показателей избирательности жидких металлов к щ.з.м. на результаты измерений их коэффициентов диффузии.

## REFERENCES

1. Gasanov A., Naumov A. Industrial production of gallium and indium: current status and forecasts. *Electronika: Nauka, Tekhnol. Biznes*. 2018. N 4. P. 156–162 (in Russian). DOI: 10/22184/1992-4178.2018.175.4.156.162.
2. Novozhenov V.A. Study of the physicochemical properties of liquid alloys of rare-earth metals with gallium. *Izv. Altai Gos. Un-ta*. 2003. V. 29. N 3. P. 1021–1027 (in Russian).
3. Morachevskii A.G. Thermodynamic properties of dilute solutions of various elements in liquid lead. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 12. P. 1783–1803. DOI: 10.1134/S1070427214120015.
4. Zhuravlev V.I., Volkovich A.V., Zhirkova Yu.N. Processes on the gallium cathode in galvanostatic electrolysis of melt of potassium and barium chlorides. *Izv. TulGU. Estestv. Nauki*. 2014. V. 1. N 2. P. 162–169 (in Russian).
5. Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Volkovich A.V. Selectivity of liquid cathodes for alkaline earth and alkali metals in chloride melts. Proc. XVI Rus. conf. (with intern. participation) “Phys. chemistry and electrochemistry of molt. and solid electrolytes”. Yekaterinburg. Ural Univer. 2013. V. 1. P. 82–84 (in Russian).

6. **Журавлев В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С., Хоришко Б.А.** Поляризация жидких металлических катодов в хлоридных и оксидно-хлоридных стронцийсодержащих расплавах. *Изв. вузов: Химия и хим. технология.* 2005. Т. 48. Вып. 11. С. 48-51.
7. **Лебедев В.А.** Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. Челябинск: Metallurgiya. Челябинское отд. 1993. 232 с.
8. **Morachevskii A.G., Firsova E.G.** Analytical representation of the concentration dependences of the thermodynamic functions of liquid binary metallic systems with negative deviations from ideal behavior. *Russian Metallurgy (Metally).* 2017. V. 2017. N 2. P. 111-115. DOI: 10.1134/S0036029517020082.
9. **Журавлев В.И., Волкович А.В., Трофимов И.С.** Оценка коэффициентов диффузии щелочноземельных металлов в жидких сплавах по данным катодной хронопотенциометрии. *Изв. вузов: Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 105-109.
10. **Волкович А.В., Журавлев В.И., Трофимов И.С.** Термодинамические характеристики бария в жидких сплавах с галлием и свинцом. *Расплавы.* 2011. N 1. С. 30-36.
11. **Волкович А.В., Журавлев В.И., Николаев В.В., Сигаилов М.В.** Коэффициенты активности кальция в жидких сплавах с алюминием и свинцом. *Изв. вузов: Химия и хим. технология.* 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 5-8.
12. **Morachevskii A.G., Vaisgant Z.I., Bochagina E.V.** Thermodynamics of alloying in the systems lead-calcium, bismuth-calcium and lead-bismuth-calcium systems. *Russ. J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 3. P. 391-396.
13. **Morachevskii A.G., Bochagina E.V.** Thermodynamic analysis of alloys in the calcium-antimony system. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. N 3. P. 362-366. DOI: 10.1023/A:1016118032200.
14. **Волкович А.В.** Коэффициенты диффузии щелочноземельных металлов в жидких сплавах с цинком. *Изв. РАН: Металлы.* 1993. № 2. С. 63-66.
15. **Коновалов И.М., Волкович А.В., Журавлев В.И.** Модельная оценка коэффициентов диффузии кальция, стронция, бария в легкоплавких цветных металлах. *Усп. в химии и хим. технологии.* 2016. Т. 30. № 3. С. 53-55.
16. **Волкович А.В., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Коновалов И.М.** Коэффициенты диффузии бария в жидком свинце и галлии. Сб. докл. Первая междунар. конф. по интеллектоёмким технол. в энергетике (физич. химия и электрохимия расплавл. и твердых электролитов). Екатеринбург: Издат. дом «Ажур». 2017. С. 151-155.
17. **Ченцов В.П., Шевченко В.Г., Мозговой А.Г., Покрасин М.А.** Плотность и поверхностное натяжение тяжелых жидкометаллических теплоносителей. Галлий и индий. *Перспективные материалы.* 2011. № 3. С. 46-52.
18. **Бердников В.И., Гудим Ю.А.** Идентификация ассоциатов бинарных металлических растворов в аналитической форме. *Изв. вузов. Черная металлургия.* 2017. Т. 60. № 2. С. 151-156. DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-151-156.
19. **Wang J.F., Yuan W.X., Zhao X., Qian Z.F., Cai Z.F.** Thermodynamic description of Ca-Ga system. *CALPHAD.* 2007. V. 31. N 1. P. 120-124. DOI: 10.1016/j.calphad.2006.09.004.
20. **Islam F., Medraj M.** Thermodynamic modeling the Mg-Al-Ca system. *Canad. Metallurg. Quarterly.* 2005. V. 44. N 4. P. 523-536. DOI: 10.1179/cmqr.2005.44.4.523.
21. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под общей ред. Н.П. Лякишева. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение. 2001. 872 с.
6. **Zhuravlev V.I., Volkovich A.V., Trofimov I.S., Khorishko B.A.** Polarization of liquid metal cathodes in chloride and oxide-chloride strontium-containing melts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2005. V. 48. N 11. P. 48-51 (in Russian).
7. **Lebedev V.A.** Selectivity of liquid metal electrodes in molten halides. Chelyabinsk: Metallurgiya. Chelyabinsk branch. 1993. 232 p. (in Russian).
8. **Morachevskii A.G., Firsova E.G.** Analytical representation of the concentration dependences of the thermodynamic functions of liquid binary metallic systems with negative deviations from ideal behavior. *Russian Metallurgy (Metally).* 2017. V. 2017. N 2. P. 111-115. DOI: 10.1134/S0036029517020082.
9. **Zhuravlev V.I., Volkovich A.V., Trofimov I.S.** Estimates of the diffusion coefficients of alkali metals in liquid alloys according to the cathode chronopotentiometry. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 6. P. 105-109 (in Russian).
10. **Volkovich A.V., Zhuravlev V.I., Trofimov I.S.** Thermodynamic characteristics of barium in liquid alloys with gallium and lead. *Rasplavy.* 2011. N 1. P. 30-36 (in Russian).
11. **Zhuravlev V.I., Volkovich A.V., Nikolaev V.V., Sigailov M.V.** Coefficients of calcium activity in liquid alloys with aluminum and lead. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2009. V. 52. N 6. P. 5-8 (in Russian).
12. **Morachevskii A.G., Vaisgant Z.I., Bochagina E.V.** Thermodynamics of alloying in the systems lead-calcium, bismuth-calcium and lead-bismuth-calcium systems. *Russ. J. Appl. Chem.* 2000. V. 73. N 3. P. 391-396.
13. **Morachevskii A.G., Bochagina E.V.** Thermodynamic analysis of alloys in the calcium-antimony system. *Russ. J. Appl. Chem.* 2002. V. 75. N 3. P. 362-366. DOI: 10.1023/A:1016118032200.
14. **Volkovich A.V.** Diffusion coefficients of alkaline earth metals in liquid alloys with zinc. *Izv. RAN. Metallurg.* 1993. N 2. P. 63-66 (in Russian).
15. **Kononov I.V., Volkovich A.V., Zhuravlev V.I.** The model evaluation of the diffusion coefficients of calcium, strontium, barium in fusible non-ferrous metals. *Usp. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 30. N 3. P. 53-55 (in Russian).
16. **Volkovich A.V., Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Kononov I.M.** Diffusion coefficients of barium in liquid lead and gallium. The first intern. conf. on intellect-intensive technol. in power engineering (phys. chem. and electrochemistry of molten and solid state electrolytes): Coll. of rep. Ekaterinburg: Izd. "Azhar". 2017. P. 151-155 (in Russian).
17. **Chentsov V.P., Shevchenko V.G., Mozgovoi A.G., Pokrasin M.A.** Density and surface tension of heavy liquid metal heat carriers. Gallium and indium. *Perspek. Mater.* 2011. N 3. P. 46-52 (in Russian).
18. **Berdnikov V.I., Gudim Y.A.** Identification of associates of binary metal solutions in analytical form. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Chernaya Metallurgiya.* 2017. V. 60. N 2. P. 151-156 (in Russian). DOI: 10.17073/0368-0797-2017-2-151-156.
19. **Wang J.F., Yuan W.X., Zhao X., Qian Z.F., Cai Z.F.** Thermodynamic description of Ca-Ga system. *CALPHAD.* 2007. V. 31. N 1. P. 120-124. DOI: 10.1016/j.calphad.2006.09.004.
20. **Islam F., Medraj M.** Thermodynamic modeling the Mg-Al-Ca system. *Canad. Metallurg. Quarterly.* 2005. V. 44. N 4. P. 523-536. DOI: 10.1179/cmqr.2005.44.4.523.
21. State diagrams of binary metal systems. Handbook. Ed. by N.P. Lyakishev. V. 3. Book. 1. M.: Mashinostroyeniye. 2001. 872 p. (in Russian).

Поступила в редакцию (Received) 07.06.2019

Принята к опубликованию (Accepted) 27.04.2020