

КОРОЗИЯ ЦИРКОНІЮ В ГАЛОГЕНІДНИХ РОЗПЛАВАХ

А. О. ОМЕЛЬЧУК¹, О. О. АНДРІЙКО²

¹ Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України, Київ;

² Національний технічний університет України "Київський політехнічний інститут"

Запропоновано метод оцінки стійкості продуктів корозії цирконію в розплавах різного складу. В основу цього методу покладено аналіз залежності рівноважного потенціалу цирконієвого електрода від вихідної концентрації його сполук із ступенем окиснення 4+. Виявлено, що у всіх досліджених системах в рівновазі з цирконієм знаходяться його сполуки із ступенем окиснення 2+, причому їхня стійкість залежить від складу розплаву та зменшується у такій послідовності: (NaBr–KBr) > KBr ≥ KCl > > (LiCl–KCl). Встановлено, що, крім сполук цирконію із ступенем окиснення 2+, в досліджених системах присутні його сполуки з іншими ступенями окиснення, стійкість яких у бромідних розплавах зменшується так: Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) > Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). У хлоридних розплавах спостерігали іншу послідовність: Zr(II) (KCl) > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl). В розплаві LiCl–KCl серед продуктів корозії присутній літій. Розраховано термодинамічні характеристики (ΔH і ΔS) рівноваг продуктів корозії цирконію з дослідженими розплавами.

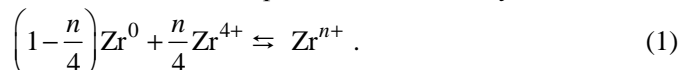
Ключові слова: цирконій, галогенідні розплави, продукти корозії.

Цирконій – один із металів, без якого неможливий подальший розвиток сучасної науки та техніки, зокрема атомної енергетики. Він є в основі оболонки тепловидільних елементів ядерних реакторів, розплавлені сольові суміші на основі тетрафториду цирконію запропоновано використовувати як носії ядерного палива та теплоносії в реакторах нового покоління [1]. Висока корозійна тривкість цирконію робить його незамінним компонентом для виготовлення стійких до дії біологічного середовища біосумісних сплавів, які використовують у медицині для створення різноманітних імплантатів, ендопротезів, медичного інструменту тощо. Сплав цирконію з ніобієм має надпровідні властивості. У вигляді конструкційних матеріалів цирконієві сплави використовують для виготовлення кислототривких хімічних реакторів і насосів, побутового посуду. Україна займає третє місце після Австралії та ПАР за запасами цирконію у вигляді цирконієвих (ZrSiO₄) руд. На жаль, власне виробництво цирконію в Україні відсутнє.

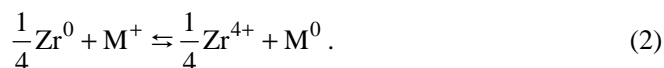
Єдиними відомими на сьогодні методами отримання цирконію є відновлення його галогенідних сполук металами (кальцієм, магнієм, натрієм) або електричним струмом з розплавлених електролітів [2]. Здатність цирконію взаємодіяти з галогенідними розплавами зменшує вихід за струмом, сприяє забрудненню сторонніми металами, зумовлює нестабільність режиму електролізу та руйнування конструкційних матеріалів. У зв'язку з цим інформація про взаємодію цирконію з галогенідними розплавами вкрай необхідна для вибору умов електролітичного отримання цього металу та сплавів на його основі, утилізації відпрацьованого ядерного палива [3], забезпечення необхідного Red/Ox потенціалу розплавлених сольових композицій, рекомендованих як носії ядерного палива в реакторах нового покоління [1]. Така інформація важлива також для розуміння загальних закономірностей поведінки полівалентних металів у розплавлених солях.

Нижче наведено методику оцінки корозії цирконію в галогенідних розплавах та ступенів окиснення його сполук, які при цьому утворюються. В основу покладено аналіз результатів потенціометричних вимірювань.

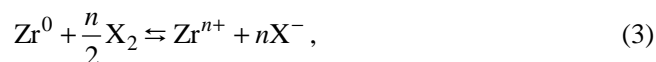
Потенціометрична оцінка взаємодії метал–розплав. За контакту полівалентного металу з галогенідним розплавом, який містить його катіони у найвищому ступені окиснення N , можуть послідовно утворюватись сполуки нижчих ступенів: $(N-1)$, $(N-2)$ і т.д. Можливу кількість таких сполук визначатимуть їхньою термодинамічною стійкістю [4]. Для оцінки їх властивостей достатньо $N-1$ незалежних рівнянь. Для систем, які містять цирконій та його сполуки, вони такі:



Константи рівноваг K_n цих реакцій (або енергії Гіббса) і будуть мірою термодинамічної стійкості сполук нижчих ступенів окиснення відносно заданих стандартних станів. За них прийнято ступені окиснення цирконію Zr^0 та Zr^{4+} . Для повнішого опису аналізованих систем необхідно врахувати рівноваги за участю катіонів розплаву-розчинника. Прийmemo, що таким розплавом є галогенід лужного металу. Тоді маємо



Оцінку відносної стійкості сполук цирконію нижчих ступенів окиснення можна виконати для іншого стандартного стану системи, наприклад, галогеніду лужного металу в розплаві-розчиннику. Тоді досліджувану систему можна охарактеризувати такими рівновагами:



Замість констант відповідних рівноваг зручніше використовувати однозначно з ними зв'язані стандартні потенціали окисно-відновних реакцій



відносно напівреакції



В цьому випадку потенціал цирконієвого електрода за реакцією (5) можна подати системою чотирьох рівнянь

$$\Phi_{\text{Zr}^{n+}/\text{Zr}^0} = \Phi_n^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Zr}^{n+}} , \quad (8)$$

а потенціал лужного металу, що входить до складу розплаву-розчинника, рівнянням

$$\Phi_{\text{M}^{n+}/\text{M}^0} = \Phi_{\text{M}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{M}^0} . \quad (9)$$

З цих рівнянь можна визначити активність відповідних сполук у розплаві:

$$a_{\text{Zr}^{n+}} = \beta_{\text{Zr}^{n+}} \exp(n\Psi_{\text{Zr}^{n+}}) , \quad (10)$$

$$a_{\text{M}^0} = \beta_{\text{M}^+}^{-1} \exp(-\Psi_{\text{M}^+}) , \quad (11)$$

де $\Psi_i = \frac{\Phi_i F}{RT}$, $\Psi_i^0 = \frac{\Phi_i^0 F}{RT}$, а $\beta_i = \exp(-n\Psi_i^0)$ – коефіцієнт відносної стійкості відповідної сполуки в рівноважній системі.

Наведені системи рівнянь можна використовувати для оцінки відносної стійкості сполук з різними ступенями окиснення, що знаходяться в рівновазі з цирконієм.

Якщо прийняти, що концентрація відповідної сполуки в першому наближенні відповідає її активності ($a_i \approx c_i$) та позначити $\exp(n\Psi_i) = P^n$, то отримаємо

$$c_i = \beta_i P^n. \quad (12)$$

Коли відома залежність рівноважного електродного потенціалу деякого металу М від загальної концентрації його сполук у розплаві, її можна подати поліномом

$$C_i = \sum_1^N c_i = \sum_1^N \beta_i P^n, \quad (13)$$

що дає можливість розрахувати і константи рівноваг (1), і стандартні потенціали реакцій (5). Рівняння (13) є базовим для оцінки рівноваг у системі метал–сольовий розплав за результатами потенціометричних вимірювань [4].

Слід зазначити, що найчастіше відома не сумарна рівноважна концентрація сполук металу різних ступенів окиснення, а їх вихідна концентрація найвищого ступеня окиснення (до контакту з металом). Тут справедливим буде рівняння

$$NC_N = \left(\sum nC_i\right) - C_{M^0}, \quad (14)$$

яке безпосередньо витікає з умови електронейтральності системи. Тоді рівняння для аналізу експериментальних результатів набуває виду

$$NC_N = \left(\sum n\beta_i P^n\right) - \beta_{M^+}^{-1} P_{M^0}^{-1}. \quad (15)$$

Отримані залежності використали для оцінки взаємодії цирконію з розплавленими галогенідами лужних металів.

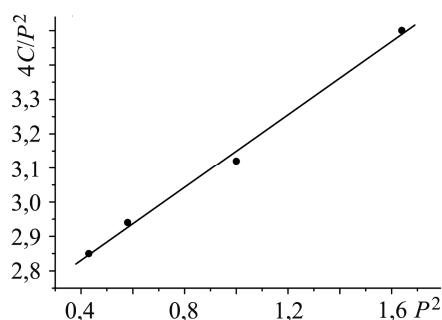
Результати та їх обговорення. Рівноваги в системах цирконій–бромід лужного металу. Проаналізували експериментальні результати для рівноважних потенціалів цирконієвого електрода в розплавах KBr та еквімолярній суміші KBr–NaBr відносно бромного електрода порівняння [5]. Аналіз показав, що в системі цирконій–бромід калію у рівновазі знаходяться сполуки цирконію із ступенями окиснення 4+ та 2+. Експериментальні результати задовільно апроксимуються залежністю

$$4C/P^2 = a + bP^2, \quad (16)$$

що відповідає рівновазі $Zr^0 + Zr^{4+} \rightleftharpoons 2Zr^{2+}$ (рис. 1).

Рис. 1. Залежність рівноважного потенціалу цирконієвого електрода від вихідної концентрації $ZrBr_4$ у розплаві KBr в координатах рівняння (16). $T = 1023$ К.

Fig. 1. Dependence of zirconium electrode equilibrium potential on the initial concentration of $ZrBr_4$ in a KBr melt in the coordinates of equation (16). $T = 1023$ K.



Обчислені за рівнянням (16) константи a та b за різних температур дають змогу розрахувати константу цієї рівноваги та визначити її термодинамічні характеристики. На рис. 2а показана залежність константи рівноваги $Zr^0 + Zr^{4+} \rightleftharpoons 2Zr^{2+}$ від температури. Термодинамічні характеристики цієї рівноваги (при 700...900°C) такі: $\Delta H = 7,205 \pm 0,125$ кДж; $\Delta S = -4,20 \pm 0,03$ Дж/К.

У розплаві NaBr–KBr залежність рівноважного потенціалу цирконієвого електрода від концентрації інша. В межах похибки вимірювань в апроксимацій-

ній залежності (16) $4C/P^2 = \text{const}$. Це свідчить, що в цій системі в рівновазі з цирконієм знаходяться, головню, сполуки цирконію із ступенем окиснення 2+.

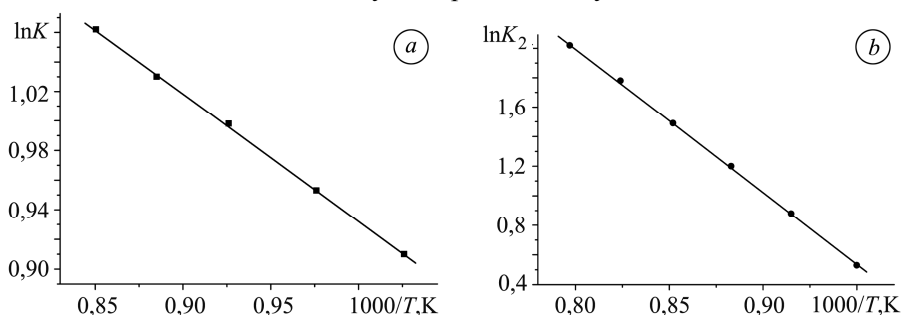


Рис. 2. Залежність констант рівноваги $Zr^0 + Zr^{4+} \rightleftharpoons 2Zr^{2+}$ (a) та $Zr^0 + 2Zr^{3+} \rightleftharpoons 3Zr^{2+}$ (b) від температури.

Fig. 2. Dependence of the $Zr^0 + Zr^{4+} \rightleftharpoons 2Zr^{2+}$ (a) and $Zr^0 + 2Zr^{3+} \rightleftharpoons 3Zr^{2+}$ (b) equilibrium constants on temperature.

Рівноваги в системах цирконій–хлорид лужного металу. Для розрахунків використали результати для рівноважних потенціалів цирконієвого електрода в розплавах KCl (780...990°C) та в евтектичній суміші LiCl–KCl (500...550°C) [6].

Аналіз цих розрахунків показав, що в даній системі в рівновазі з металом знаходяться сполуки цирконію зі ступенями окиснення Zr^{3+} та Zr^{2+} . Рівняння, що описує залежність рівноважного потенціалу цирконієвого електрода від концентрації $ZrCl_4$, набуває виду

$$4C/P^2 = a + bP. \quad (17)$$

Із отриманої залежності (рис. 3a) обчислили константу рівноваги $Zr^0 + 2Zr^{3+} \rightleftharpoons 3Zr^{2+}$, залежність якої від температури показана на рис. 2b.

Термодинамічні характеристики рівноваги $Zr^0 + 2Zr^{3+} \rightleftharpoons 3Zr^{2+}$ при $T = 780...990^\circ C$ такі: $\Delta H = 82,04 \text{ kJ}$; $\Delta S = 82,3 \text{ J/K}$.

За нижчих температур та присутності хлориду літію в рівновазі з цирконієм знаходяться переважно дихлорид цирконію та літій. Залежність потенціалу цирконієвого електрода від його концентрації задовільно апроксимується рівнянням

$$CP = -a + bP^3, \quad (18)$$

що відповідає рівновазі $Zr^0 + 2Li^+ \rightleftharpoons Zr^{2+} + 2Li^0$ (рис. 3b). Її термодинамічні характеристики такі: $\Delta H = 30,69 \pm 0,28 \text{ kJ}$; $\Delta S = -40,55 \pm 0,35 \text{ J/K}$.

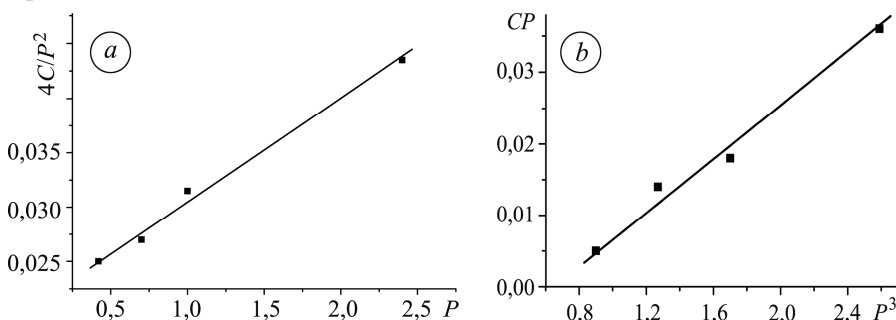


Рис. 3. Залежність рівноважного потенціалу цирконієвого електрода від вихідної концентрації $ZrCl_4$ у розплаві KCl в координатах рівняння (17) за $T = 1133 \text{ K}$ (a) та у розплаві LiCl–KCl в координатах рівняння (18) за $T = 793 \text{ K}$ (b).

Fig. 3. Dependence of zirconium electrode equilibrium potential on the initial concentration of $ZrCl_4$ in a KCl melt in the coordinates of equation (17) at $T = 1133 \text{ K}$ (a) and in a LiCl–KCl melt in the coordinates of equation (18) at $T = 793 \text{ K}$ (b).

Порівняльна характеристика взаємодії цирконію з хлоридами та бромідами лужних металів. Аналіз отриманих результатів показав, що і у хлоридних, і у бромідних розплавах серед продуктів корозії цирконію в значній кількості присутні сполуки зі ступенем окиснення 2+.

Крім них, у системі Zr|KCl, згідно з розрахунками, у рівновазі з цирконієм є сполуки зі ступенем окиснення 3+, а в системі Zr|LiCl, KCl – вільний літій. За допомогою рівнянь (10), (12) розраховані стандартні потенціали напівреакцій (5) для хлоридних і бромідних систем відносно хлорного (Cl₂|Cl⁻) та бромного (Br₂|Br⁻) електродів відповідно. Результати розрахунків подано на рис. 4.

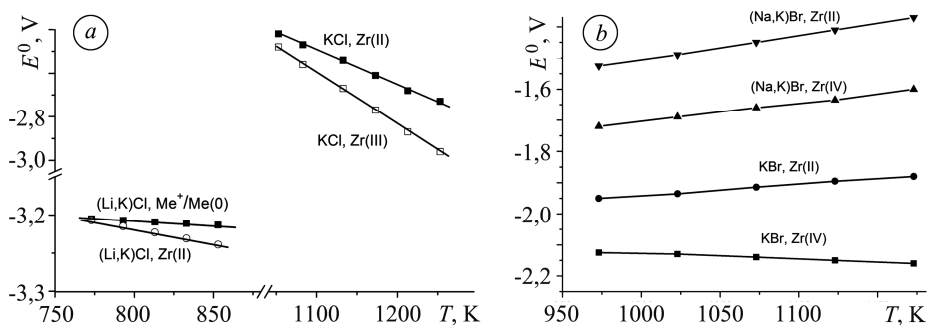


Рис. 4. Стандартні потенціали Zr(II)|Zr(0) та Zr(III)|Zr(0) електродів у хлоридних (а) і Zr(II)|Zr(0) та Zr(IV)|Zr(0) у бромідних (б) розплавах відносно хлорного (а) та бромного (б) електродів порівняння.

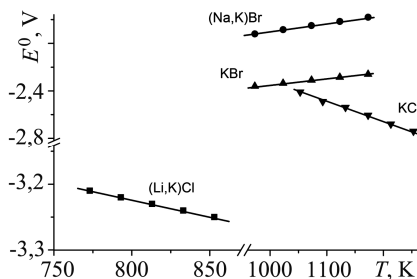
Fig. 4. Standard potentials of Zr(II)|Zr(0) and Zr(III)|Zr(0) electrodes in chloride (a) and Zr(II)|Zr(0) and Zr(IV)|Zr(0) in bromide (b) melts with respect to chlorine (a) and bromine (b) reference electrodes.

Як бачимо, термодинамічна стійкість сполук цирконію різних ступенів окиснення в бромідних розплавах зменшується так: Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) > Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). У хлоридних розплавах стійкість сполук цирконію нижчих ступенів окиснення знижується у такому порядку: Zr(II) (KCl) > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl).

Оскільки сполуки цирконію зі ступенем окиснення 2+ присутні у всіх досліджених системах, доцільно порівняти їхню стійкість у розплавах хлоридів та бромідів. Для цього стандартні потенціали цирконієвого електрода потрібно звести до однієї шкали, наприклад, відносно хлорного електрода порівняння. Це можна зробити, використавши результати [6], згідно з якими потенціали хлорного та бромного електродів при 700°C відносно натрієвого електрода порівняння становлять відповідно +3,39 та +2,98 V.

Рис. 5. Залежність потенціалу цирконієвого Zr(II)|Zr(0) електрода від температури відносно хлорного електрода порівняння у різних розплавах.

Fig. 5. Dependence of zirconium Zr(II)|Zr(0) electrode potential on temperature in different melts with respect to chlorine reference electrode.



На рис. 5 подані залежності потенціалу Zr²⁺|Zr⁰ для всіх досліджених систем відносно хлорного електрода порівняння. Як бачимо, найстійкіші сполуки цирконію зі ступенем окиснення 2+ є в розплаві NaBr–KBr, а менш стійкі – у розплаві

LiCl–KCl. Зі збільшенням температури стійкість сполук цирконію зі ступенем окиснення 2+ у хлоридних розплавах зменшується, а в бромідних зростає.

ВИСНОВКИ

Аналіз залежностей рівноважного електродного потенціалу цирконієвого електрода від вихідної концентрації його сполук із ступенем окиснення 4+ дає можливість оцінити склад та стійкість продуктів корозії цирконію за контактної взаємодії з розплавами різного складу. У всіх досліджених системах в рівновазі з цирконієм ідентифікуються головні його сполуки зі ступенем окиснення 2+. У розплаві LiCl–KCl серед продуктів корозії цирконію виявлено літій, а у системі Zr|KCl – сполуки цирконію зі ступенем окиснення 3+. Найбільшу стійкість сполуки цирконію зі ступенем окиснення 2+ мають у бромідних розплавах, причому, що вища температура, тим вона більша. У хлоридних розплавах з підвищенням температури стійкість таких сполук зменшується.

РЕЗЮМЕ. Предложен метод оценки устойчивости продуктов коррозии циркония в расплавах разного состава. В основу этого метода положен анализ зависимости равновесного потенциала циркониевого электрода от исходной концентрации его соединений со степенью окисления 4+. Обнаружено, что во всех исследованных системах в равновесии с цирконием находятся его соединения со степенью окисления 2+, причем их устойчивость зависит от состава расплава и уменьшается в такой последовательности: (NaBr–KBr) > > KBr ≥ KCl > (LiCl–KCl). Установлено, что, кроме соединений циркония со степенью окисления 2+, в исследованных системах присутствуют его соединения с другими степенями окисления, устойчивость которых в бромидных расплавах уменьшается так: Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) > Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). В хлоридных расплавах наблюдали иную последовательность: Zr(II) (KCl) > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl). В расплаве LiCl–KCl в продуктах коррозии присутствует литий. Рассчитаны термодинамические характеристики (ΔH и ΔS) равновесий продуктов коррозии циркония с исследованными расплавами.

SUMMARY. A method for the assessment of the stability of the zirconium corrosion products in halide melts of different composition is proposed. The proposed method is based on the analysis of the dependence of zirconium electrode equilibrium potential on the initial concentration of its compounds in the oxidation state 4+. It is found that zirconium compounds in oxidation state of 2+ are in equilibrium with zirconium in all investigated systems, in this case their stability depends on the composition of the melt and decreases in the following order: (NaBr–KBr) > KCl ≥ KBr > (LiCl–KCl). There are zirconium compounds in other oxidation states besides zirconium compounds in oxidation state 2+ in the investigated systems. The stability of these compounds decreases in the following order: Zr(II) (NaBr–KBr) > Zr(IV) (NaBr–KBr) > Zr(II) (KBr) > Zr(IV) (KBr). In chloride melts there is another sequence: Zr(II) (KCl) > > Zr(IV) (KCl) > Zr(II) (LiCl–KCl). Lithium is present in corrosion products in the LiCl–KCl melt. The thermodynamic characteristics (ΔH and ΔS) of the equilibrium of corrosion products with zirconium in the investigated melts are calculated.

1. *Technology Roadmap Update for Generation IV Nuclear Energy* // Issued by the OECD Nuclear Energy Agency for the Generation IV Int. Forum. – January 2014. – 66 p.
2. *Пилипенко Н. Н.* Получение циркония ядерной чистоты // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 66–72.
3. *Inoue T. and Sakamura Y.* Pyrochemistry in Nuclear Industry // Molten salts: from fundamentals to applications. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. – P. 1–12.
4. *Andriiko A. A., Andriyko Yu. O., and Nauer G. E.* Many-electron electrochemical processes. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2013. – 168 p.
5. *Ивановский Л. Е., Новиков Р. И.* Электрохимическое поведение циркония в расплавах бромидов щелочных металлов // Физ. химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Свердловск, 5–7 июня 1973. – С. 89–92.
6. *Смирнов М. В.* Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах. – М.: Наука, 1973. – 248 с.

Одержано 21.06.2016