

## ВЗАЄМОДІЯ ЦИРКОНІЮ З СОЛЬОВИМИ РОЗПЛАВАМИ

Досліджено температурну залежність взаємодії компактного цирконію з низькоплавкими розплавами систем  $\text{NaCl—KCl}$ ,  $\text{CaO—CaCl}_2\text{—NaCl}$ ,  $\text{KBF}_4\text{—NaCl—KCl}$ ,  $\text{NaCl—KCl—K}_2\text{SiF}_6$ . Визначено розчинність  $\text{Na}_2\text{ZrF}_6$  та  $\text{ZrO}_2$  в евтектичному розплаві системи  $\text{CaO—CaCl}_2\text{—NaCl}$ .

*ВСТУП.* Дослідження взаємодії цирконію з йонними розплавами має важливе значення у зв'язку з широким використанням їх у різних галузях виробництва, в тому числі в атомній енергетиці. Крім того, дані про розчинність металічного цирконію важливі для розуміння загальних закономірностей поведінки полівалентних металів у розплавлених солях.

У промисловості цирконій отримують кальційтермічним та магнійтермічним методами. Але найбільш перспективним методом отримання чистого цирконію є електролітичний. Широкому впровадженню електролітичного одержання цирконію перешкоджають ускладнення при відмиванні твердого порошку цирконію від інших компонентів катодного осаду. Якщо це відбувається за допомогою водних розчинів або води, то мають місце втрати отриманого електролізом металу та забруднення його гідроеном і оксигеном [1].

Актуальною задачею є вивчення взаємодії цирконію з сольовими розплавами, дослідження корозійної стійкості цирконію у йонних розплавах, а також підбір умов та хімічних речовин, що здатні гальмувати корозійні процеси. Проблему очищення порошкоподібного цирконію, отриманого електролізом розплавів, від важкорозчинних солей та оксидів можна вирішити шляхом застосування йонних розплавів-розчинників.

У попередніх роботах кафедри хімії Сумського державного педагогічного університету ім. А.С.Макаренка були знайдені ефективні сольові флюси — розчинники оксидів металів, на основі комплексних сполук бору та силіцію [2—4].

Необхідною умовою використання сольових флюсів для розчинення важкорозчинних у воді оксидів і флуоридів є відсутність хімічної взаємодії цирконію з обраними розчинниками.

Цирконій — хімічно активний метал, і це обмежує вибір ефективних розчинників на базі сольових розплавів.

Для вивчення процесу корозії нами були обрані розплави таких систем:  $\text{NaCl—KCl}$ ,  $\text{KBF}_4\text{—NaCl—KCl}$  [3],  $\text{NaCl—KCl—K}_2\text{SiF}_6$  [4],  $\text{CaO—CaCl}_2\text{—NaCl}$  [5], що використовуються у кольоровій металургії як флюси.

Метою даної роботи є співставлення хімічної стійкості цирконію у порівняльних умовах в обраних сольових і оксидно-сольових розплавах.

*ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.* При вивченні взаємодії компактного цирконію з оксидно-сольовими розплавами були застосовані методи гравіметрії, термічного фазового аналізу та рентгенофазового аналізу.

З метою запобігання ускладнень, пов'язаних з дифузійними обмеженнями у гетерогенному процесі, було застосоване перемішування розплаву шляхом обертання зразка цирконію. Для дослідження корозії металу на нікелевому дроті підвищували зразок цирконію масою 7.229 г. Загальна поверхня зразка, яка занурена у розплав, складала  $\approx 6.16 \pm 0.2 \text{ см}^2$ . Сольову суміш плавляли у платиновому тиглі. Дослідження проводили у захищеній атмосфері. Для аналізу застосовували чисті речовини.

Рентгенофазовий аналіз виконували методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2.0, на  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. З метою отримання рівноважних фаз зразки затверділого йонного розплаву готували шляхом поступового охолодження.

Температурну залежність розчинності цирконію в йонних розплавах досліджували у кількох сумішах, що відрізняються якісним і кількісним складом (таблиця).

Вибір розплавів систем  $\text{KBF}_4\text{—NaCl—KCl}$  та  $\text{NaCl—KCl—K}_2\text{SiF}_6$  обумовлений їх ефек-

**Характеристика йонних розплавів для дослідження корозії цирконію**

Склад сольового розплаву, % мол.	$T_{пл}$ , °C
NaCl : KCl = 50:50	658
KBF <sub>4</sub> = 65.2, NaCl = 17.7, KCl = 17.1	435
NaCl = 37.3, K <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> = 40, KCl = 22.7	574
NaCl = 47, CaO = 5, CaCl <sub>2</sub> = 48	500

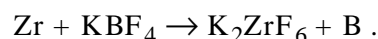
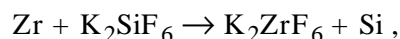
тивними властивостями як розчинників нерозчинних у воді флуоридів та оксидів металів.

У середовищі розплавленої солі зразок цирконію знаходився протягом 2 год. За даними електрохімічних досліджень [6] корозії цирконію у розплавах NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> і NaCl—KCl максимальна швидкість корозії спостерігалась у перші дві години. Було забезпечене обертання компактного цирконієвого зразку у розплаві зі швидкістю 33 об/хв. Ваговий контроль кількості металу, який перейшов у розплав, здійснювали шляхом періодичного зважування зразку. По закінченні визначеного терміну витримки у йонному розплаві зразок відмивали від закристалізованої солі і зважували.

На основі отриманих даних про втрату маси зразку цирконію у різних сольових розплавах побудовані температурні залежності розчинності цирконію (рис. 1).

Для визначення фазового складу продуктів корозії проведено рентгенофазовий аналіз. Ідентифікацію компонентів продуктів корозії металічного цирконію у сольових розплавах KBF<sub>4</sub>—NaCl—KCl та NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> проілюстровано на рис. 2. Встановлено, що переважаючою фазою у продуктах корозії є гексафлуорцирконати калію та натрію в обох наведених вище розплавах.

Результати рентгенофазового аналізу продуктів корозії та характер температурної залежності розчинення зразка компактного цирконію свідчать про хімічний механізм корозії. Не заглиблюючись у деталі хімічної взаємодії продуктів корозії з йонним розплавом, схематично взаємодію можна представити так:



За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що одним з компонентів продукту корозії цирконію у розплаві NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> є гексафлуорсилікат натрію, якого не було у ви-

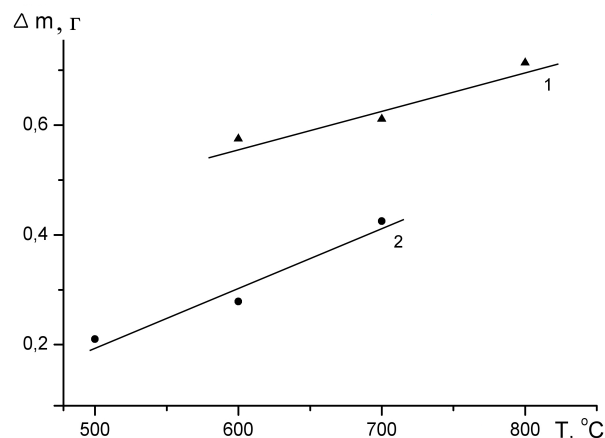


Рис. 1. Вплив температури на корозію зразка цирконію у сольових розплавах: NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (1) та KBF<sub>4</sub>—NaCl—KCl (2).

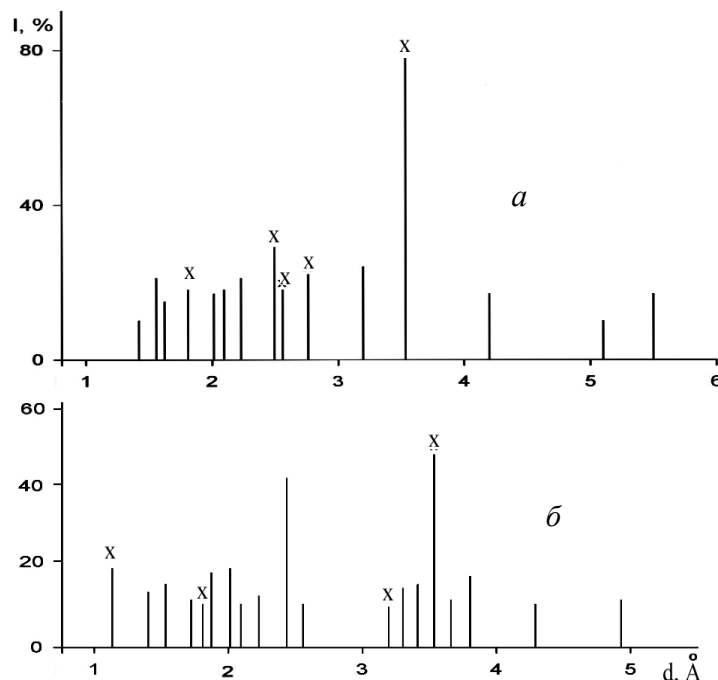


Рис. 2. Штрих-рентгенограми зразків продуктів корозії цирконію у сольових розплавах: NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> (а) та KBF<sub>4</sub>—NaCl—KCl (б) (переважаюча фаза гексафлуорцирконату позначена символом "x").

хідній суміші. Це є результатом йонного обміну, у зв'язку з наявністю NaCl у йонному розплаві.

Таким чином, факт хімічної взаємодії цирконію з розплавами, що містять комплексні флуорборати і флуорсилікати, заперечує використання їх для очищення порошку цирконію від домішок катодного осаду, навіть при порівняно невисоких температурах. Цей висновок стимулював пошук нових розчинів-розплавів для обробки катодного осаду. Нами була досліджена взаємодія цирконію з розплавами NaCl—KCl і CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl, перспективними для використання як розчинників сольових домішок у катодному осаді.

Дослідження корозії цирконію у йонному розплаві NaCl—KCl показали, що втрати маси зразка не відбуваються до 700 °С, а при досягненні 800 °С втрати маси склали 3,4·10<sup>-3</sup> г.

У сольовому розплаві CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl також проведено дослідження корозії компактного цирконію. Встановлено, що металічний цирконій майже не розчиняється в даному сольовому розплаві. Зміни маси не було зафіксовано при температурах 550—650 °С. При підвищенні температури до 750 °С зафіксовано незначну зміну маси зразка, що становила 1·10<sup>-4</sup> г.

Отже, евтектичний розплав оксидно-сольової системи CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl є найбільш інертним по відношенню до цирконію з чотирьох розчинників-розплавів, випробуваних у даній роботі, що відкриває можливість застосування даного йонного розчину для очищення цирконію від інших компонентів катодного осаду, які містяться в останньому при електролізі флуорвмісних електролітів за участю флуорцирконатів лужних металів.

Як правило, при електрохімічному отриманні порошкоподібного цирконію із флуоридних розплавів у катодному осаді, крім самого цирконію, присутні флуорцирконати, цирконій (IV) оксид, натрій флуорид, оксифлуориди цирконію. Тому представляє практичний інтерес вивчення розчинності основних компонентів катодного осаду, а саме натрій гексафлуорцирконату та цирконій (IV) оксиду у розплаві CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl. Методами термічного фазового аналізу досліджена розчинність цих речовин. Встановлено, що розчинність натрій гексафлуорцирконату вища у даному сольовому розплаві

порівняно з розчинністю цирконій (IV) оксиду. Температурна залежність розчинності Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> та ZrO<sub>2</sub> представлена на рис. 3.

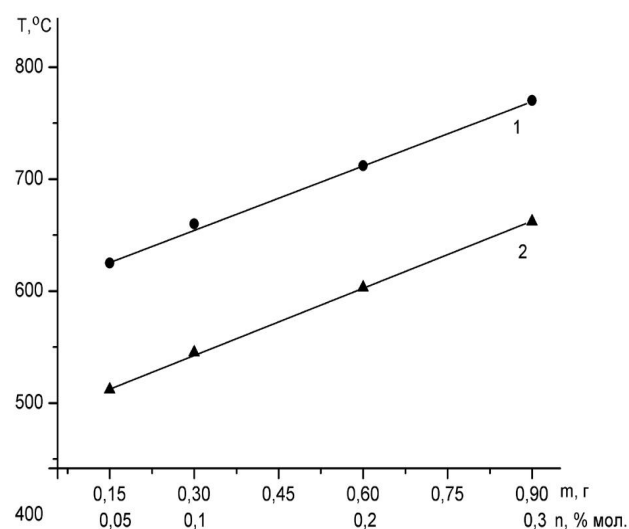


Рис. 3. Політерми розчинності ZrO<sub>2</sub> (1) та Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (2) у розплаві CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, вибір ефективних сольових флюсів для очищення порошку цирконію, отриманого електролізом з флуоридних та оксидно-флуоридних розплавів, суттєво обмежується хімічними властивостями цирконію. Саме високою хімічною активністю цирконію у розплавах, що містять сполуки елементів, які мають нижчі, ніж у цирконію [7], властивості відновника (потенціали розрядження бору та силіцію у йонних розплавах [8, 9]).

У розплавах NaCl—KCl і CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl хімічна стійкість цирконію вища, але дані йонні розплави значно поступаються сольовим сумішам за участю флуорборатів і флуорсилікатів лужних металів у здатності розчинити цирконій (IV) оксид, флуорцирконати та інші флуорвмісні компоненти катодного осаду. Практичне застосування їх можливе, але при дещо вищих температурах, при яких розчинність важко-розчинних домішок зростає.

**РЕЗЮМЕ.** Исследована температурная зависимость взаимодействия компактного циркония с низкотемпературными расплавами систем NaCl—KCl, CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl, KBF<sub>4</sub>—NaCl—KCl, NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>. Определена растворимость Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> и ZrO<sub>2</sub> в эвтектическом расплаве системы CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl.

SUMMARY. Temperature dependence of compact zirconium interaction with low melting temperature melts of the systems NaCl—KCl, CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl, KBF<sub>4</sub>—NaCl—KCl, NaCl—KCl—K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> has been investigated. Solubility of Na<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> and ZrO<sub>2</sub> in eutectic melt of the system CaO—CaCl<sub>2</sub>—NaCl has been defined.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Малишев В.В.* Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в іонних розплавах. -Київ: Університет "Україна", 2004.
2. *Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник І.М.* // Укр. хим. журн. -2000. -**66**, № 1. -С. 21—24.
3. *Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник І.М.* // Там

же. -1998. -**64**, № 7-8. -С. 10—15.

4. *Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник І.М.* // Вісн. Харків. ун-ту. -2000. -№ 495. -С. 24—29.
5. *Freidina E.V., Fray D.J.* // Thermochim. Acta. -2000. -№ 354. -С. 59—62.
6. *Полякова Л.П., Поляков Е.Т., Стогова Т.В.* // Расплавы. -1991. -№ 3. -С. 96—105.
7. *Бугаєнко В.В., Проценко З.М., Гудакова Г., Шумакова Н.І.* // Вісн. Сумського держ. пед. ун-ту. Сер. Фізика, математика, механіка. -2004. -№ 10. -С. 196—205.
8. *Проценко З.М.* Природничі науки. Зб. наук. праць. -Суми: Сумський держ. пед. ун-т, 2004. -С. 156—162.
9. *Проценко З.М.* Природничі науки. Зб. наук. праць. -Суми: Сумський держ. пед. ун-т, 2004. -С. 230—236.

Сумський державний педагогічний університет  
ім. А.С.Макаренка

Надійшла 11.06.2013