

УДК 541.1

В. В. Бугасенко, В. В. Леоненко, В. М. Чуприна

ВЗАЄМОДІЯ СОЛЕЙ У ПОТРІЙНІЙ ВЗАЄМНІЙ СИСТЕМІ $K^+, Na^+ \parallel AlF_3^-, ZrF_5^-$

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

Методами термічного фазового та рентгенофазового аналізу досліджена взаємодія солей у потрійній взаємній системі $K^+, Na^+ \parallel AlF_3^-, ZrF_5^-$, встановлено напрямки йонного обміну, особливості утворення твердих розчинів. Побудована діаграма плавкості цієї потрійної системи. Знайдено склад низькоплавних сольових сумішей.

Ключові слова: діаграма плавкості, фазовий аналіз, йонний обмін, тетрафлуороалюмінат калію (натрію), пентафлуороцирконат калію (натрію).

Вступ. Значну увагу науковців привертає удосконалення методів та пошук оптимальних умов отримання алюмо-цирконієвих сплавів. Додавання навіть незначної кількості (десяті частки відсотка) цирконію до алюмінію значно посилює міцність та термостійкість виробів. Існуючі методики отримання алюмо-цирконієвих лігатур мають низку недоліків. Застосування електролітичного та алюмотермічного методів гальмується нез'ясованістю хімічних і фізико-хімічних процесів, що відбуваються при високих температурах у сольових і оксидно-сольових розплавах на основі флуоридів алюмінію та цирконію. [1, 2]

Метою даного дослідження є з'ясування характеру взаємодії флуорцирконатів і флуоралюмінатів калію і натрію у потрійній взаємній системі та пошук низькоплавних сольових сумішей, що були б технологічними при середніх (450 – 600° С) температурах як йонні розчинники.

Результати та їх обговорення. Низькоплавкі сольові розплави можна отримати на основі комплексних сполук алюмінію і цирконію з низкими температурами плавлення при умові дефіциту лігандів, що перешкоджає утворенню тугоплавких гепта- і гекса- флуорцирконатів і флуоралюмінатів. Тобто загальмувати утворення комплексних сполук з максимальним значенням координаційного числа і високими енергіями кристалічних решіток. Очевидно, в таких умовах властивості алюмінію і цирконію як комплексоутворювачів зрівноважуються (AlF_4^-, ZrF_5^-), що є передумовою отримання стабільного низькотемпературного розплаву [9].

Експериментальним дослідженням плавкості та фазового складу цих об'єктів ускладнене особливостями поведінки вихідних сполук при високих температурах. Це схильність тетрафлуориду цирконію і трифлуориду алюмінію до сублімації при атмосферному тиску та висока спорідненість цирконію до

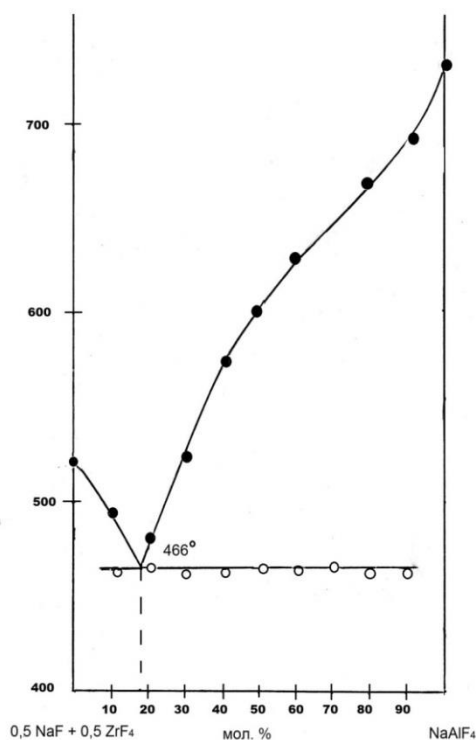


Рис. 1. Діаграма плавкості системи $\text{NaAlF}_4 - (0,5 \text{ NaF} - 0,5 \text{ ZrF}_4)$

окисенню, що веде до утворення тугоплавких оксифлуоридів цирконію та діоксиду цирконію.

Звісно, вихідні речовини KAlF_4 , NaAlF_4 , KZrF_5 , NaZrF_5 є складними і інформацію про їх властивості можна отримати з бінарних систем $\text{KF} - \text{AlF}_3$, $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, $\text{KF} - \text{ZrF}_4$, $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$, які досліджені раніше і опубліковані [3-8]. Особливістю цих бінарних систем за участю флуоридів алюмінію і цирконію є утворення кількох комплексних сполук при різному співвідношенні $\text{AlF}_3 - \text{MeF}$ і $\text{ZrF}_4 - \text{MeF}$ (де $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Na}^+$).

В системі $\text{NaF} - \text{AlF}_3$, крім NaAlF_4 , має місце утворення тугоплавких сполук Na_3AlF_6 і $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$.

В системі $\text{KF} - \text{AlF}_3$, крім NaAlF_4 , утворюється тугоплавка сполука K_3AlF_6 [2].

В системі $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$, крім NaZrF_5 за даними [6] утворюється тугоплавкі сполуки Na_3ZrF_7 , Na_2ZrF_6 та сполуки, що існують у твердій фазі $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, $\text{Na}_5\text{Zr}_2\text{F}_{13}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$, $\text{Na}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$. В системі $\text{KF} - \text{ZrF}_4$, крім KZrF_5 , є тугоплавкі сполуки K_3ZrF_7 , K_2ZrF_6 та сполуки, що існують у твердому стані – $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$, $\text{K}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$ [7].

Система $\text{NaAlF}_4 - (0,5 \text{ NaF} - 0,5 \text{ ZrF}_4)$ є окремим бінарним розрізом багатокомпонентної системи за участю флуоридів алюмінію і цирконію. Склад і температура початку кристалізації (плавлення) вихідної суміші $\text{NaF} * \text{ZrF}_4$ мало відрізняється від сполуки з стехіометричними співвідношеннями $7\text{NaF} * 6\text{ZrF}_4$, яка утворюється в системі $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$ за даними [10] на відміну від складу сполуки KZrF_5 у системі $\text{KF} - \text{ZrF}_4$. Діаграма плавкості розрізу $(0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4) - \text{NaAlF}_4$ має дві гілки лінії ліквідус, які перетинаються з лінією солідус з температурою 460°C при 18 мол. % NaAlF_4 і 82 мол. % суміші $(0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4)$ і відноситься до діаграм евтектичного типу (рис. 1).

Система $\text{NaAlF}_4 - \text{KAlF}_4$ частково вивітлена у роботі [1] при дослідженні потрійної системи $\text{KF} - \text{NaF} - \text{AlF}_3$. Діаграма плавкості бінарної системи $\text{NaAlF}_4 - \text{KAlF}_4$ побудована за даними візуально-політермічного аналізу.

Лінії ліквідус не має мінімуму, що характерно для систем з утворенням неперервного ряду твердих розчинів. Але в твердому стані за даними рентгенофазового аналізу утворюється сполука $\text{K}_2\text{NaAl}_3\text{F}_{12}$ [4].

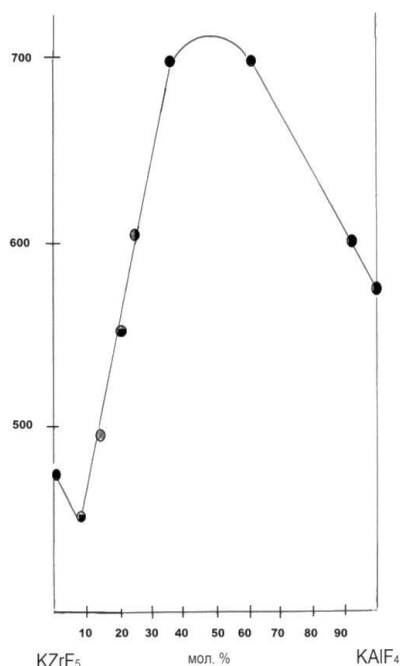


Рис. 2. Діаграма плавкості системи $\text{KZrF}_5 - \text{KAlF}_4$

них сумішей цього розрізу порційної системи є $\text{Na}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$, $\text{Na}_2\text{K}_3\text{Zr}_5\text{F}_{25}$, KZrF_5 , $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, NaKZrF_6 . Частина кристалічних фаз не ідентифікована як сполука.

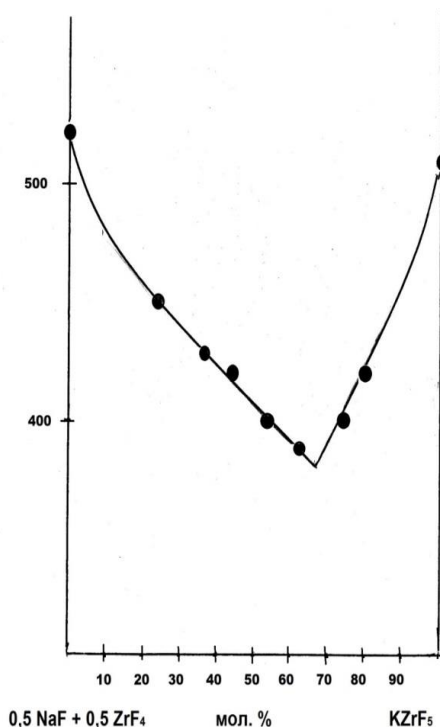


Рис. 3. Діаграма плавкості системи $0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4 - \text{KZrF}_5$

Діаграма плавкості системи $\text{KZrF}_5 - \text{KAlF}_4$ (рис. 2) побудована нами за літературними даними [5], як окремий розріз потрійної системи $\text{KF} - \text{AlF}_3 - \text{ZrF}_4$.

Особливістю цієї діаграми є значне поширення тугоплавкої сполуки флуориду алюмінію. Максимум на діаграмі плавкості розрізу відповідає якраз кристалізації AlF_3 . Поле кристалізації AlF_3 витісняє поля кристалізації KAlF_4 і KZrF_5 .

Система $0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4 - \text{KZrF}_5$ є складовою частиною підсистемою потрійної взаємної системи K^+ , $\text{Na}^+//\text{AlF}_4^-$, ZrF_5^- (рис. 3) частково досліджена при вивченні потрійної системи $\text{KF} - \text{NaF} - \text{ZrF}_4$ [10]. За даними авторів цієї роботи серед твердих фаз, що кристалізуються з розплавле-

них сумішей цього розрізу порційної системи є $\text{Na}_3\text{Zr}_4\text{F}_{19}$, $\text{Na}_2\text{K}_3\text{Zr}_5\text{F}_{25}$, KZrF_5 , $\text{Na}_7\text{Zr}_6\text{F}_{31}$, NaKZrF_6 . Частина кристалічних фаз не ідентифікована як сполука.

Поле NaAlF_4 , в результаті реакції йонного обміну, а точніше твердих розчинів на основі NaAlF_4 і поля $7\text{NaF} \cdot 6\text{ZrF}_4$. Діагональ $\text{KAlF}_4 - (0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4)$ в даному перетині є нестабільною (рис. 4), тобто на ній відбувається йонний обмін з утворенням NaAlF_4 . При плануванні досліджень перетин $\text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4 - (0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4) - \text{KZrF}_5$ був обраний у зв'язку з пошуками найбільш низькоплавких сольових сумішей.

Згідно інформації, отриманої з попередніх досліджень підсистем четверної системи Al^{3+} , K^+ , Na^+ , $\text{Zr}^{4+} / \text{F}^-$ такі низькоплавкі сольові композиції можна отримати на основі тетрафлуороалюмінатів калію і натрію, самих низькоплавких комплексних сполук, які утворюються у бінарних підсистемах бінарної сольової системи.

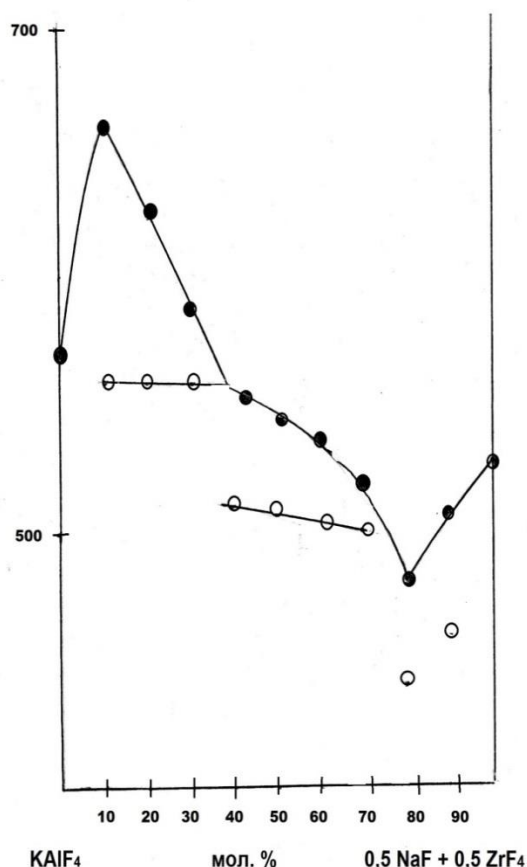


Рис. 4. Діаграма плавкості системи $\text{KAlF}_4 - 0,5 \text{NaF} + 0,5 \text{ZrF}_4$

ції тугоплавкого флуориду алюмінію. Гілки лінії ліквідус відповідають первинній кристалізації NaAlF_4 , AlF_3 , KZrF_5 . Остання гілка дуже мала, «затиснута» полем AlF_3 (рис. 6). Лінія солідус має нахил зниження температури кінця кристалізації, у напрямку до вершини KZrF_5 .

Система $\text{KAlF}_4 - (0,5 \text{NaF} + 0,5 \text{ZrF}_4)$ є діагональним розрізом квадрата складу перетину $\text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4 - (0,5 \text{NaF} + 0,5 \text{ZrF}_4) - \text{KZrF}_5$.

Враховуючи характер взаємодії компонентів у підсистемах четверної системи K, Na, Al, Zr / F особливо $\text{KF} - \text{ZrF}_4 - \text{AlF}_3$ слід думати, що цей розріз перетинає поля первинної кристалізації AlF_3 (як результат вторгнення).

Поверхня ліквідус цього перетину складається з трьох полів первинної кристалізації фаз, а саме пентафлуорцирконату калію (найменшими за площею), сполуки $7\text{NaF} \cdot \text{ZrF}_4$ та поля твердих розчинів $\text{NaAlF}_4 - \text{KAlF}_4$, в яке впроваджується поле кристалізації твердих розчинів на основі флуориду алюмінію. Чіткого розмежування полів кристалізації на основі AlF_3 і твердих розчинів $\text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4$ не прослідковується, що свідчить про утворення твердих розчинів перемінного складу з більшим числом компонентів.

Діаграма плавкості досліджуваного перетину побудована за даними термічного фазового аналізу чотирьох сторін квадрата складу і двох діагональних перерізів (рис. 5).

За нашими даними лінія ліквідус характерна для систем з утворенням твердих розчинів.

В потрібній системі $\text{KF} - \text{NaF} - \text{ZrF}_4$ [10] має місце утворення потрібної евтектики з температурою 380°C з такими співвідношеннями вихідних солей (мол. %): NaF (10), KF (48), ZrF_4 (42) рівноважні тверді фази – $\text{K}_3\text{Zr}_2\text{F}_{11}$, KZrF_5 , NaKZrF_6 .

Система $\text{NaAlF}_4 - \text{KZrF}_5$ є діагональним розрізом квадрата складу досліджуваного перетину четверної системи. Лінія ліквідус на діаграмі плавкості має ускладнений вид у зв'язку з вторганням поля кристаліза-

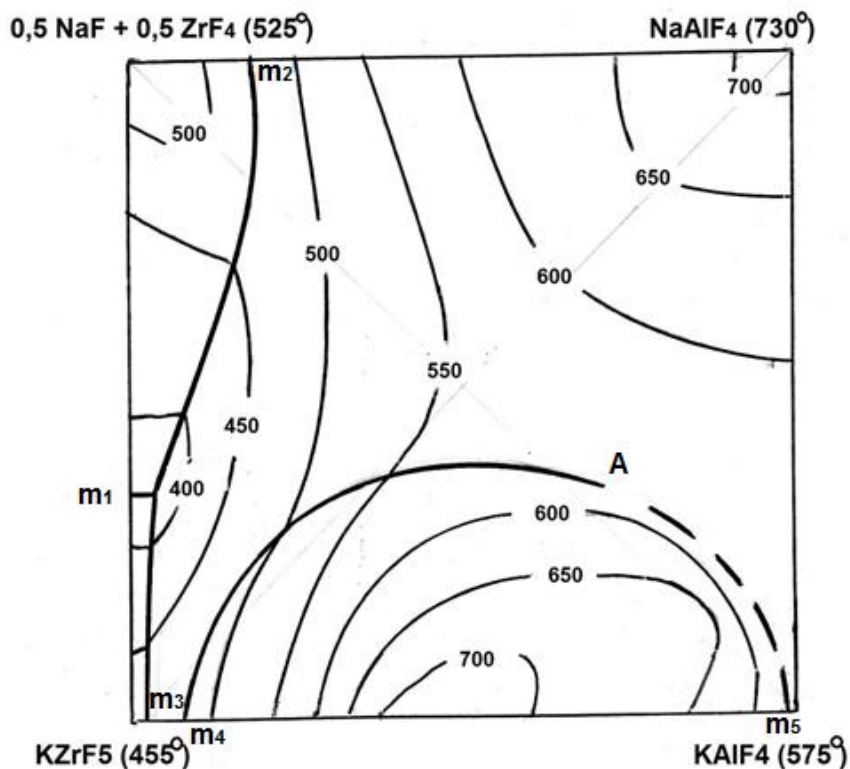


Рис. 5. Діаграма плавкості перетину $\text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4 - (0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4) - \text{KZrF}_5$ четверної системи

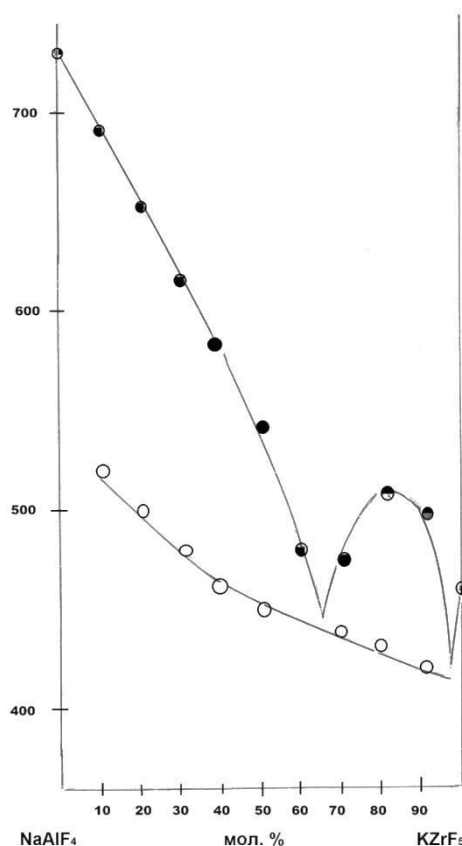


Рис. 6. Діаграма плавкості системи $\text{NaAlF}_4 - \text{KZrF}_5$

Висновок. Температурний мінімум, який є на сторонах квадрата складу сходяться у потрійній псевдо евтектичній точці з температурою плавлення 384°C , яка є перетином моноваріантної лінії четверної системи. Але судячи з температури плавлення знаходиться поблизу четвертої евтектики, якщо розглянути розташування фазових полів і евтектичних ліній у тетраедрі складу четверної системи $\text{KF} - \text{NaF} - \text{AlF}_3 - \text{ZrF}_4$.

З розташуванням ізотерм на діаграмі плавкості $\text{KZrF}_5 - \text{KAlF}_4 - \text{NaAlF}_4 - (0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4)$ слід зробити висновок, що низькоплавкі суміші знаходяться при підвищених концентраціях флуорцирконатів калію і натрію. На рис. 6 низькоплавка область складів розташована повздовж ліній $m_1 - m_2 - m_3$.

Особливістю діаграми плавкості цього перетину є велике поле кристалізації алюміній флуориду та можливо твердих розчинів на його основі. Це поле розміщується зі сторони $\text{KZrF}_5 - \text{KAlF}_4$ і обмежене лінією m_4 А m_5 . Ця високотемпературна фаза пригнічує кристалізацію тетрафлуоралюмінату та пентафлуороцирконату калію.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Danelik V. Phase diagram of the system $\text{KF} - \text{NaF} - \text{AlF}_3$ / V. Danelik, I. Gabeova, I. Therma // Analysis and Calorimetry. – 2004. Vol. 16. – P. 763.
2. Chen R. Phase diagram of the system $\text{KF} - \text{AlF}_3$ / R. Chen, G. Wu, Q. Zhang et al. // J. Amer. Cer. Soc. – 2000. – 83 (12). – P. 3196–3198.
3. Bruno M. Stability and structure of sodium tetrafluoroaluminate NaAlF_4 . // M. Brune, O. Herstade, I. L. Holm // Acta Chem. Scand. – 52. – P. 1399–1401.
4. Бугаєнко В.В. Взаємодія солей у потрійній взаємній системі $\text{K}^+, \text{Na}^+ // \text{AlF}_4^-, \text{Cl}^-$ / В. В. Бугаєнко, М. В. Бірюкова // Природничі науки. Збірник наукових праць. – Суми : Вид-во СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2014. – С. 107–113.
5. Thoma R.E. Phase Diagram of Nuclear Reactor Material., U. S. A. E. C., Report No. ONRL – 2548. Contract No. W – 7405 / Edited by R. E. Thoma. – Oak Ridge, Tennessee, 1959. – P. 1–205.
6. Barton C.I. Phase Equilibria in the systems $\text{NaF} - \text{ZrF}_4$, $\text{UF}_4 - \text{ZrF}_4$ and $\text{NaF} - \text{ZrF}_4 - \text{UF}_4$ / C. I. Barton, W. R. Grimes, H. Insley / I. Phys. Chem. – 1958. – Vol. 62. – P. 665–676.
7. Новоселова А.В. Исследования системы $\text{KF} - \text{ZrF}_4$ / А.В. Новоселова, Ю.А. Коренев, Ю.П. Симанов // ДАИ СССР. – 1961. – Т. 139, № 4. – С. 892–894.
8. Александровский С.В. Влияние технологических факторов на получения алюминиевых лигатур с цирконием и скандием / С. В. Александровский, Р. Эрданов // Металург. – 2007. – 2. – С. 70–73.
9. Махов С.В., Масивитин В.И. Попов Д.А. Способ получения лигатуры алюминий-цирконий // Варианты. Патенты РФ № 2012110199 от 19 марта 2012 года.
10. Шейко И.М. Диаграмма плавкости тройной системы $\text{NaF} - \text{KF} - \text{ZrF}_4$ / И. М. Шейко, Е. С. Технов, В. И. Мельников // Укр. хим. журн. – 1963. – 29. – С. 1250.
11. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Пшеничний Р.М. Спосіб видалення кисню з флуоридних розплавів. // Пат. 94829 Україна МПК C01G25/04, C01D3/20 C01H3/00. Опубл. 10.06.2011., Бюл. № 11.

РЕЗЮМЕ

В. В. Бугаєнко, В. В. Леоненко, В. М. Чуприна. Взаимодействие солей в тройной взаимной системе $\text{K}^+, \text{Na}^+ // \text{AlF}_3^-, \text{ZrF}_5^-$.

Методами термического фазового и рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие солей в тройной взаимной системе $\text{K}^+, \text{Na}^+ // \text{AlF}_3^-, \text{ZrF}_5^-$, установлено направление ионного обмена, особенности образования твердых растворов. Построена диаграмма плавкости этой тройной системы. Найден состав низкотемпературных солевых смесей.

Ключевые слова: диаграмма плавкости, фазовый анализ, ионный обмен, тетрафлуоралюминат калия (натрия), пентафлуороцирконат калия (натрия).

SUMMARY

V. V. Buhaenko, V. V. Leonenko, V. M. Chuprina. Interaction of salts in the triple reciprocal system $\text{K}^+, \text{Na}^+ // \text{AlF}_3^-, \text{ZrF}_5^-$.

By thermal and X-ray phase analysis studied the interaction of salt in the ternary mutual system of K^+ , Na^+ // AlF_3^- , ZrF_5^- , set the direction of the ion exchange, particularly the formation of solid solutions. The diagram of the melting of the ternary system. Found composition of low-melting salt mixtures.

Key words: diagram of melt, phase analysis, ionic exchange, tetrafluoroaluminat potassium (sodium), pentafluorotantalat potassium (sodium).

УДК 66.087.2:[661.882+661.862]

З. М. Проценко, О. В. Шурупа

ОДЕРЖАННЯ ГАЛЬВАНІЧНОГО ПОКРИТТЯ НА ОСНОВІ ЗАЛІЗА І НІКЕЛЮ З МІДНИМ ПРОШАРКОМ

Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка

В роботі висвітлені результати дослідження по одержанню багатошарових осадів (Fe, Cu та Ni) електрохімічним методом на сталі з подальшим дослідженням процесу їх дифузії під впливом термовідпалу

Ключові слова: гальванічні покриття, дифузія, електровідновлення, поверхнева дифузія, термовідпал.

Вступ. Багатошарові гальванічні металеві покриття зазвичай складаються із двох-трьох шарів різних металів товщиною кілька мікрометрів [1]. В останні роки зріс інтерес до покриттів з більш тонкими шарами, що чергуються [2]. Як відомо, у тонких шарах нерівноважні структури виявляють більшу стійкість до механічних і термічних впливів внаслідок значної дії поверхневої енергії на рухливість дислокацій. Тому шаруваті покриття мають більш високі механічні властивості, а також специфічні електричні й магнітні характеристики [1].

Покриття, які застосовуються в гальваніці дуже різноманітні, як за складом, так і фізико – хімічними властивостями. При виборі покриття слід враховувати його призначення і матеріал деталі, умови експлуатації виробу, який покривається, призначення та необхідні властивості покриття і т. д.

Багатошарові (2-3 шари) покриття на основі Fe, Ni і Cu на сталі мають значні переваги перед одношаровими внаслідок набуття ними комплексу специфічних фізико – хімічних і механічних властивостей (корозійно- і зносостійкості, декоративно – захисних властивостей, гарним щепленням з основою).

Метою роботи є дослідження процесів почергового електроосадження заліза, міді та нікелю на сталі з одержанням багатошарового покриття.

Матеріали та методи дослідження. В роботі представлені експериментальні результати з вибору як складу електролітів, так і параметрів процесу послідовного електровідновлення Феруму, Купруму і Ніколу.