

SUMMARY

G. Ja. Kasyanenko, R. A. Vasilchenko. Interaction of components of triple salt system K_2SiF_6 -NaF-ZrF₄

The paper describes a new study had not learned of the triple salt system K_2SiF_6 -NaF-ZrF₄, investigated by internal politermal cuts, directions are determined by the nature of the interaction of salts in the original binary systems K_2SiF_6 -NaF, NaF-ZrF₄, K_2SiF_6 -ZrF₄.

Key words: melting salts, triple salt system, melting points diagram, fluoride's complex.

УДК 541.123:546

Л. В. Ніканорова, В. В. Бугаєнко

ВЗАЄМОДІЯ ЦИРКОНІЮ З ЙОННИМИ РОЗПЛАВАМИ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

У статті висвітлені особливості високотемпературної корозії цирконію в окисдно-сольових розплавах. Встановлено основні причини корозії. Знайдено оптимальний розплав $CaO - CaCl_2 - NaCl$ для очищення цирконію від домішок солей і оксидів катодного осаду. Досліджено розчинність Na_2ZrF_6 та ZrO_2 у розплаві $CaO - CaCl_2 - NaCl$.

Ключові слова: цирконій, корозія, окисдно-сольовий розплав, натрій гексафлуорцирконат, цирконій (IV) оксид.

Вступ. Дослідження взаємодії металічного 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 в розплавлених солях.

У промисловості металічний цирконій отримують кальційтермічним та магнійтермічним методами. Але найбільш перспективним методом отримання чистого цирконію є електролітичний метод. Широкому впровадженню електролітичного отримання цирконію перешкоджають ускладнення при відмиванні твердого порошку цирконію від інших компонентів катодного осаду. При відмиванні водними розчинами або водою мають місце втрати отриманого електролізом металу та забруднення його Гідрогеном і Оксигеном [6].

Актуальною задачею на сьогодні 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. Існує проблема очищення порошкоподібного цирконію, отриманого електролізом розплавів, від важкорозчинних солей та оксидів, що містяться в катодному осаді.

Попередніми роботами кафедри хімії були знайдені ефективні сольові флюси – розчинники оксидів металів, на основі комплексних сполук Бору та Силіцію [2].

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 такі розплави: $\text{NaCl} - \text{KCl}$, K^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-$, BF_4^- , K^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-$, SiF_6^{2-} , $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$, що використовуються у кольоровій металургії як флюси.

Матеріали та методи досліджень. При вивченні взаємодії компактного цирконію з оксидно-сольовими розплавами були застосовані методи гравіметрії, термічного фазового аналізу та рентгенофазовий аналіз.

З метою запобігання ускладнень пов'язаних з обмеженням дифузії було застосоване перемішування розплаву за рахунок обертання зразку цирконію. Для дослідження корозії цирконію було зібрано установку. На нікелевому дроті підвішений зразок цирконію масою 7,229г, загальна поверхня зразка, яка занурена у розплав складала $\approx 6,16 \pm 0,2 \text{ см}^2$. Сольову суміш поміщали у платиновий тигель. Дослідження проводили у незахищеній атмосфері. Речовини застосовували чисті для аналізу.

Рентгенофазовий аналіз проводили методом порошків на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0, який оснащений високовольтним джерелом живлення, гоніометричним пристроєм з приставкою для обертання зразків та мідною рентгенівською трубкою ($\lambda=1,54 \text{ нм}$). З метою отримання рівноважних фаз зразки затверділого йонного розплаву готували шляхом поступового охолодження.

Результати та їх обговорення. Корозія металу в йонних розплавах може мати хімічну або електрохімічну природу. Доцільно припустити, що хімічну корозію викликає сам розплав – агресивне середовище.

Температурну залежність розчинності цирконію в йонних розплавах досліджували у кількох сумішах, що відрізняються якісним і кількісним складом (таблиця 1).

У середовищі розплавленої солі зразок цирконію знаходився протягом 2 годин. Було забезпечене обертання компактного цирконієвого зразку у розплаві зі швидкістю 33 оберти на хвилину.

Ваговий контроль кількості металу, який перейшов у розплав здійснювали шляхом періодичного зважування зразку. По закінченню визначеного терміну зразок виймали, відмивали від закристалізованої солі і зважували.

Таблиця 1
Характеристика йонних
розплавів для дослідження
корозії цирконію

Склад сольового розплаву, мол. %	$T_{\text{плавлення}}, ^\circ\text{C}$
NaCl – KCl 50:50	658
$\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$ $\text{KBF}_4 = 65,2, \text{NaCl} = 17,7, \text{KCl} = 17,1$	435
$\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SiF}_6^{2-}$ [1] $\text{NaCl} = 37,3, \text{K}_2\text{SiF}_6 = 40, \text{KCl} = 22,7$	574
$\text{CaO}-\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ [5] $\text{NaCl} = 47, \text{CaO} = 5, \text{CaCl}_2 = 48$	500

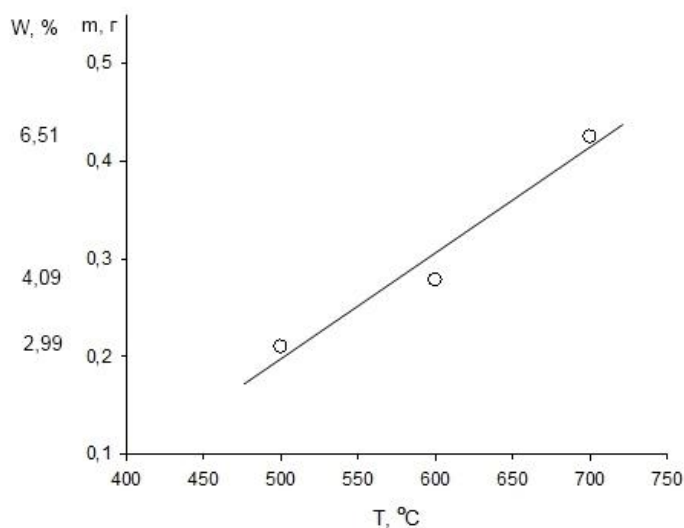


Рис. 1. Вплив температури на корозію зразку цирконію у сольовому розплаві $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$

На основі отриманих даних про втрату маси зразка цирконію у різних сольових розплавах побудовані графіки (рис.1, рис.2).

Для встановлення фазового складу продуктів корозії проведено рентгенофазовий аналіз. Результати ідентифікації компонентів продуктів корозії металічного цирконію у сольовому розплаві $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$ наведені у таблиці 2.

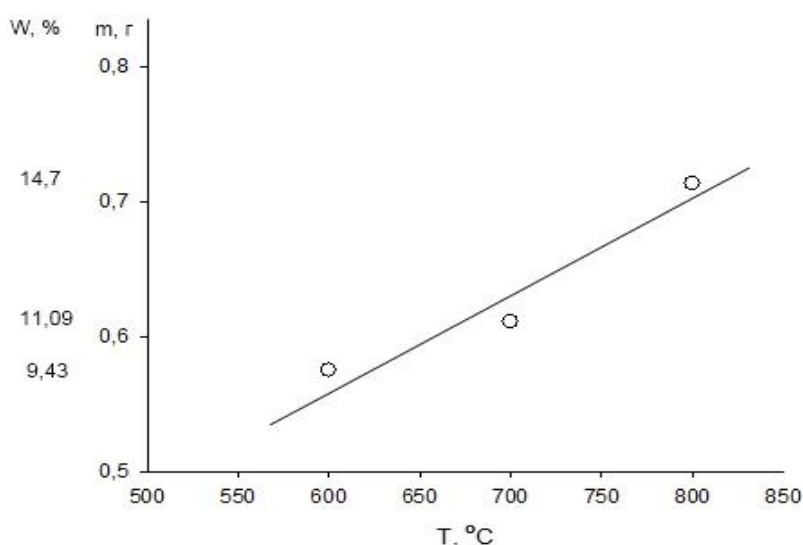


Рис. 2. Вплив температури на корозію зразку цирконію у сольовому розплаві $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SiF}_6^{2-}$

Основною фазою в продуктах корозії у розплаві $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{BF}_4^-$ є гексафлуорциркони кацію та натрію.

Також було проведено рентгенофазовий аналіз продукту корозії цирконію у сольовому розплаві $\text{K}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{SiF}_6^{2-}$, результати наведені в таблиці 3.

За результатами рентгенофазового аналізу встановлено, що переважаючою фазою у продуктах корозії є гексафлуор-циркони.

Таблиця 2

Результати рентгенофазового аналізу зразку продукту корозії цирконію у сольовому розплаві $K^+, Na^+ \parallel Cl^-, BF_4^-$

Експериментальні дані						Дані[3]	
№ п/п	2 θ	θ	$d, \text{\AA}$	I, %	Фаза	$d, \text{\AA}$	I, %
1.	20	10	4,9290	12	K_2ZrF_6	4,9285	10
2.	23	11,5	4,2899	11	$NaZrF_5$	4,2896	11
3.	26	13	3,8031	18	-	3,6621	13
4.	27	13,5	3,6622	12	Na_2ZrF_6	3,6617	12
5.	28	14	3,5346	49	$Na_5Zr_2F_{13}$	3,5346	51
6.	29	14,5	3,4141	16	ZrF_4	3,4138	10
7.	30	15	3,3029	15	$ZrCl_4$	3,3041	17
8.	31	15,5	3,1974	11	$ZrCl_4$	3,1972	13
9.	39	19,5	2,5569	11	$ZrCl_4$	2,5567	10
10.	41	20,5	2,4357	43	$KZrF_5$	2,4356	42
11.	45	22,5	2,2274	13	$KZrF_5$	2,2241	13
12.	48	24	2,0943	11	Na_2ZrF_6	2,0943	11
13.	50	25	2,0149	20	K_2ZrF_6	2,0149	25
14.	54	27	1,8734	19	$NaZrF_5$	1,8733	19
15.	56	28	1,8109	11	K_2ZrF_6	1,8100	6
16.	59	29,5	1,7249	12	-		
17.	67	33,5	1,5347	16	-		
18.	74	37	1,4042	14	$KZrF_5$	1,4041	11
19.	95	47,5	1,1357	20	-		

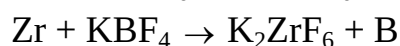
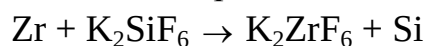
Таблиця 3

Результати рентгенофазового аналізу зразку продукту корозії цирконію у сольовому розплаві $K^+, Na^+ \parallel Cl^-, SiF_6^{2-}$

Експериментальні дані						Дані [3]	
№ п/п	2 θ	θ	$d, \text{\AA}$	I, %	Фаза	$d, \text{\AA}$	I, %
1.	28	14	3,5346	78	$KNaZrF_6$	3,5344	71
2.	31	15,5	3,1974	24	Na_2SiF_6	3,1973	26
3.	36	18	2,7640	22	Na_2SiF_6	2,7641	22
4.	39	19,5	2,5569	18	K_2ZrF_6	2,5668	18
5.	40	20	2,4948	29	$KNaSiF_6$	2,4951	27
6.	45	22,5	2,2274	21	$KNaSiF_6$	2,2273	11
7.	48	24	2,0943	18	$KNaSiF_6$	2,0947	19
8.	50	25	2,0144	17	K_2ZrF_6	2,0144	10
9.	56	28	1,8109	18	K_2ZrF_6	1,8109	18
10.	63	31,5	1,6233	15	K_2ZrF_6	1,6233	14
11.	66	33	1,5558	21	Na_2SiF_6	1,5557	23
12.	73	36,5	1,4213	10	K_2ZrF_6	1,4211	10

Дослідження взаємодії цирконію з сольовими розплавами, що містять комплексні сполуки Бору та Силіцію, і є ефективними розчинниками оксидів металів, показало наявність хімічної корозії. Підтвердженням такого висновку є характер температурної залежності розчинення зразку компактного цирконію, результати рентгенофазового аналізу продуктів корозії.

Схематично реакції можна представити так:



За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що одним з компонентів продукту корозії цирконію у розплаві K^+ , $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-$, SiF_6^{2-} є гексафлуорсилікат натрію, що 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 у катодному осаді. Цей висновок стимулював пошук нових розчинів-розплавів для обробки катодного осаду. Нами була досліджена взаємодія цирконію з розплавами $\text{NaCl} - \text{KCl}$ і $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$, перспективними для використання як розчинників сольових (важкорозчинних у воді флуоридів) домішок у катодному осаді.

У йонному розплаві $\text{NaCl} - \text{KCl}$ дослідження корозії цирконію показали, що втрати маси зразку не відбувається до 700°C , а при досягненні 800°C втрати маси складали $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ г}$.

У сольовому розплаві $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ проведено дослідження корозії компактного цирконію. Встановлено, що металічний цирконій не розчиняється в даному сольовому розплаві. Зміни маси не було зафіксовано при температурах $550^\circ\text{C} - 650^\circ\text{C}$. При підвищенні температури до 750°C було зафіксовано зміну маси зразку, що становила $1 \cdot 10^{-4} \text{ г}$.

Отже, оксидно-сольовий розплав $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ можна рекомендувати як розплав, який не викликає корозії, для очищення цирконію.

Як правило, при електрохімічному отриманні порошкоподібного цирконію із флуоридних розплавів в катодному осаді крім самого цирконію присутні флуорциркони, цирконій (IV) оксид, натрій флуорид, оксифлуориди цирконію. Тому були проведені дослідження розчинності натрій гексафлуорцирконату та цирконій (IV) оксиду у оксидно-сольовому розплаві $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$. Встановлено, що розчинність натрій гексафлуорцирконату вища у даному сольовому розплаві порівняно з розчинністю цирконій (IV) оксиду. Температурна залежність розчинності Na_2ZrF_6 та ZrO_2 представлена на рис. 4.

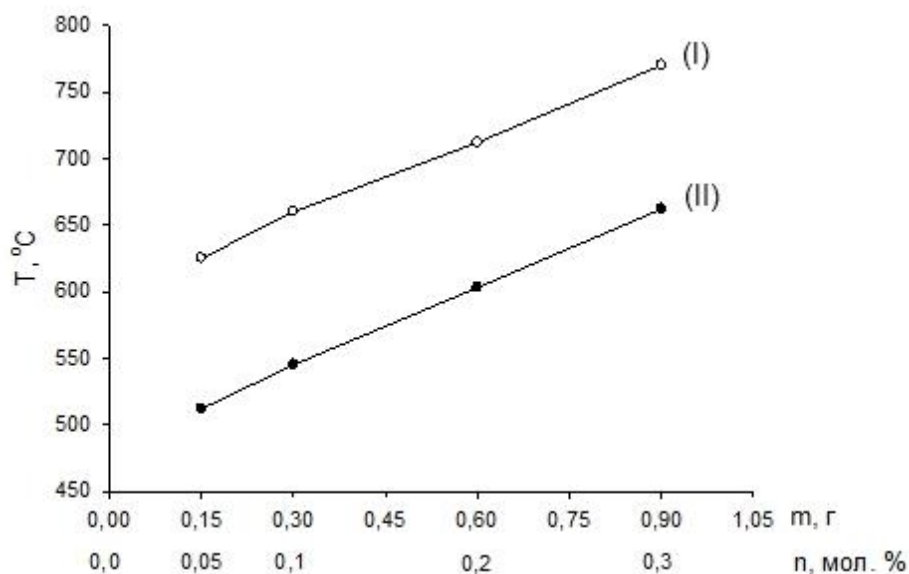


Рис.4. Політерми розчинності ZrO_2 (I) та Na_2ZrF_6 (II) у розплаві $CaO - CaCl_2 - NaCl$

Висновки. Таким чином, вибір ефективних сольових флюсів для очищення порошку цирконію отриманого електролізом з флуоридних та оксидно-флуоридних розплавів суттєво обмежується хімічними властивостями Цирконію. А саме високою хімічною активністю цирконію у розплавах, що містять сполуки елементів, які мають нижчі ніж у Цирконію властивості відновника (потенціали розрядження у йонних розплавах [4]).

У розплавах $NaCl - KCl$ і $CaO - CaCl_2 - NaCl$ цирконій хімічно стійкий, але дані йонні розплави значно поступаються флуорборатним і флуорсилікатним у здатності розчиняти цирконій (IV) оксид, флуорцирконати та інші флуорвмісні компоненти катодного осаду. Практичне застосування їх можливе, але при дещо вищих температурах, при яких розчинність важкорозчинних домішок зростає.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бугаєнко В.В. Взаємодія солей у четверній взаємній системі $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, SiF_6^{2-}$ / В.В. Бугаєнко, Г.Я. Касьяненко, І.М. Чередник // Вісн. Харк. ун-ту. – 2000. – №495. – с.24-29.
2. Бугаєнко В.В. Діаграми плавкості чотирьох сольових систем $NaCl - NaBF_4 - KBF_4 - Na_2SiF_6$ та $NaCl - KCl - KBF_4 - Na_2SiF_6$ / В.В. Бугаєнко, Г.Я. Касьяненко, І.М. Чередник // УХЖ. – 2000. – 66. - №1. – с. 21-24.
3. Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. Приложения [Текст] / С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. – М.: Металлургия, 1970. – 107 с.
4. Делимарский Ю.К. Электрохимия ионных расплавов [Текст] / Ю.К. Делимарский. – М.: Металлургия, 1978. – 248с.
5. Freidina E.B. Study of the ternary system $CaCl_2 - NaCl - CaO$ by DSC / E. B. Freidina, D.J. Fray // Thermochemica Acta 354 (2000) 59-62.
6. Малишев, В.В. Високотемпературна електрохімія та електроосадження металів IV-VIA груп і їх сполук в йонних розплавах [Текст] / В.В. Малишев. – К.: Університет «Україна», 2004. – 326 с.

РЕЗЮМЕ

Л. В. Никанорова, В.В. Бугаенко. Взаимодействие циркония с ионными расплавами.

В статье освещены особенности высокотемпературной коррозии циркония в оксидно-солевых расплавах. Установлены основные причины коррозии. Найдено оптимальный расплав $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ для очистки циркония от примесей солей и оксидов катодного осадка. Исследовано растворимость Na_2ZrF_6 и ZrO_2 в расплаве $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

Ключевые слова: цирконий, коррозия, оксидно-солевой расплав, гексафторцирконат натрия, цирконий (IV) оксид.

SUMMARY

L.V. Nikanorova, V.V. Buhaenko. The interaction of zirconium with ionic melts.

The article deals with features of high-temperature corrosion of zirconium in oxide-salt melts. Installed the basic causes of corrosion. Founded the optimal melt $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$ for cleaning zirconium from impurities salts and oxides cathode deposit. Investigated solubility of Na_2ZrF_6 and ZrO_2 in melt $\text{CaO} - \text{CaCl}_2 - \text{NaCl}$.

Key words: zirconium, corrosion, oxide-salt melts, sodium fluorozirconate, zirconium oxide

УДК 66.087.2:[661.882+661.862]

О. Ю. Рик, З. М. Проценко

ФОРМУВАННЯ НАНО-ШАРІВ ТА НАНОМЕМБРАН НА ТИТАНІ ТА АЛЮМІНІЇ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

Висвітлені особливості анодних процесів при електролізі титану і алюмінію у розчинах електролітів. Встановлено умови та механізм утворення анодних шарів при оксидуванні.

Ключові слова: електроліз, анодування, нано-покриття, титан, алюміній.

Вступ. В останні роки дослідження субмікронних, нано- та кластерних матеріалів отримало швидкий розвиток завдяки існуючому та потенційному застосуванню у багатьох технологічних областях, таких як електроніка, каталіз, магнітне збереження даних, структурні компоненти і т.д. [1].

Субмікронні, нано-кристалічні та керамічні матеріали в даний час широко застосовуються, як конструкційні елементи і функціональні шари у сучасних мікро-електронних пристроях, деталях авіакосмічної техніки, як тверді, зносостійкі покриття обробної промисловості. При зменшенні розмірів структурних елементів до нано-діапазону матеріали демонструють відмінні і нові фізико-механічні властивості, які відрізняються від масивних матеріалів. Нано-матеріали і нано-структури широко використовуються в комп'ютерній