

Установлены оптимальные условия электрохимического восстановления циркония и алюминия из фторидного расплава на основе $\text{NaF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ на разных индикаторных электродах. Исследованы параметры и механизм процесса электровосстановления металлов методом вольтамперометрии.

Ключевые слова: электролиз, солевой расплав, цирконий, алюминий, вольтамперометрия.

SUMMARY

D. O. Zyablenko, Z. M. Protsenko. Electroreduction zirconium and aluminum from fluoride melts.

The optimal conditions for the electrochemical reduction of zirconium and aluminum powder fluoride melt based on $\text{NaF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ on different indicator electrodes.. The parameters of the process and mechanism of electrochemical reduction of metals by voltammetry.

Keywords: electrolysis, molten salt, zirconium, aluminum, voltammetry.

УДК 542.8:(546.1+546.8)

Г. Я. Касьяненко, Р. О. Васильченко

ВЗАЄМОДІЯ КОМПОНЕНТІВ ПОТРІЙНОЇ СОЛЬОВОЇ СИСТЕМИ $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

У статті описано нове дослідження, до цього не вивчену потрійну сольову систему складу $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$, досліджену за допомогою внутрішніх політермічних розрізів, напрямки яких визначені з урахуванням характеру взаємодії солей у вихідних подвійних системах $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF}$, NaF-ZrF_4 , $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-ZrF}_4$.

Ключові слова: розплави, потрійна сольова система, діаграма плавкості, комплексні флуориди.

Вступ. Йонні розплави як електроліти мають багато цінних властивостей, зокрема високу електричну провідність, властивість до електролітичного розкладання, можливість електролітичного виділення з них активних металів, а також неметалів, порівняно низька густина, низька пружність пари, дають можливість працювати в дуже широкому температурному діапазоні і створювати високі концентрації. Окрім названих властивостей деякі йонні розплави мають і специфічні особливості, важливі для тих чи інших практичних цілей. Нами досліджена плавкість сольових сумішей раніше не вивченої потрійної системи $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$.

Мета. Дослідження високотемпературної взаємодії компонентів у потрійній сольовій системі $\text{K}_2\text{SiF}_6\text{-NaF-ZrF}_4$ та встановлення області існування низькоплавких сумішей, перспективних для електрохімічного одержання цирконій-кремнієвих сплавів.

Матеріали та методи досліджень. У своїй роботі ми використовували попередньо висушені солі K_2SiF_6 , NaF, ZrF_4 кваліфікації «ч.д.а.». Експериментальні дослідження плавкості сольових сумішей здійснені за допомогою візуально-політермічного методу аналізу із автоматичною реєстрацією кривих нагрівання та охолодження та із застосуванням інертної атмосфери (аргон) з метою уникнення утворення оксофлуоридів Цирконію. Продукти високо температурної взаємодії компонентів ідентифіковані методом рентгенофазового аналізу порошкоподібних зразків сплавів.

Результати та їх обговорення. Діаграма плавкості потрійної системи K_2SiF_6 –NaF– ZrF_4 досліджена за допомогою внутрішніх політермічних розрізів, напрямки яких визначені з урахуванням характеру взаємодії солей у вихідних подвійних системах K_2SiF_6 –NaF, NaF– ZrF_4 , K_2SiF_6 – ZrF_4 .

Система K_2SiF_6 –NaF є простою бінарною евтектичною системою. Бінарна евтектика містить 50 мол.% NaF і кристалізується при $728^\circ C$ [1].

Діаграма плавкості системи K_2SiF_6 – ZrF_4 досліджена раніше авторами роботи [2] методами термічного та рентгенофазового аналізів. Внаслідок хімічної взаємодії вихідних компонентів у цій системі встановлене утворення таких комплексних флуороцирконатів калію, як $KZrF_5$ та K_3ZrF_7 . Одночасно з цим автори [2] відзначають, що у названій системі за даними як термічного, так і рентгенофазового аналізу не утворюється гексафлуороцирконат калію K_2ZrF_6 . Високотемпературна взаємодія вихідних сполук у бінарній системі NaF– ZrF_4 має досить складний характер, про що свідчить аналіз її діаграми плавкості [3].

З урахуванням даних з плавкості компонентів у подвійних підсистемах нами у потрійній системі для експериментальних досліджень були визначені чотири політермічні розрізи:

- 1) $(0,46ZrF_4+0,54NaF) - K_2SiF_6$;
- 2) $(0,2ZrF_4+0,8NaF) - K_2SiF_6$;
- 3) $(0,565ZrF_4+0,435NaF) - K_2SiF_6$;
- 4) $(0,15K_2SiF_6+0,85NaF) - (0,15K_2SiF_6+0,85ZrF_4)$.

Напрямки цих розрізів обрані таким чином, щоб вони перетинали можливі моноваріантні лінії потрійної системи та проходили поблизу нон варіантних потрійних точок.

Плавкість сольових складів у політермічних розрізах системи K_2SiF_6 –NaF– ZrF_4 досліджена методом візуально-політермічного аналізу із автоматичним записом кривих охолодження за якими визначені температури кінця кристалізації сумішей. За отриманими експериментальними результатами побудовані діаграми плавкості політермічних розрізів (I–IV), які наведені на рисунку 1.

Мінімуми на діаграмах плавкості відповідають перетинам з лініями моноваріантних рівноваг у потрійній системі K_2SiF_6 –NaF– ZrF_4 . Дані з плавкос-

ті сольових складів політермічних розрізів дали змогу визначити напрямки як моноваріантних ліній, так і ізотерм на діаграмі плавкості потрійної системи.

Із аналізу діаграм плавкості підсистем можна достовірно прогнозувати можливість хімічної взаємодії між вихідними компонентами потрійної системи. Характеристика продуктів високотемпературної взаємодії Натрій флуориду з Цирконій тетрафлуоридом, що утворюються при різному співвідношенні компонентів, представлені на діаграмі плавкості цієї бінарної системи [4].

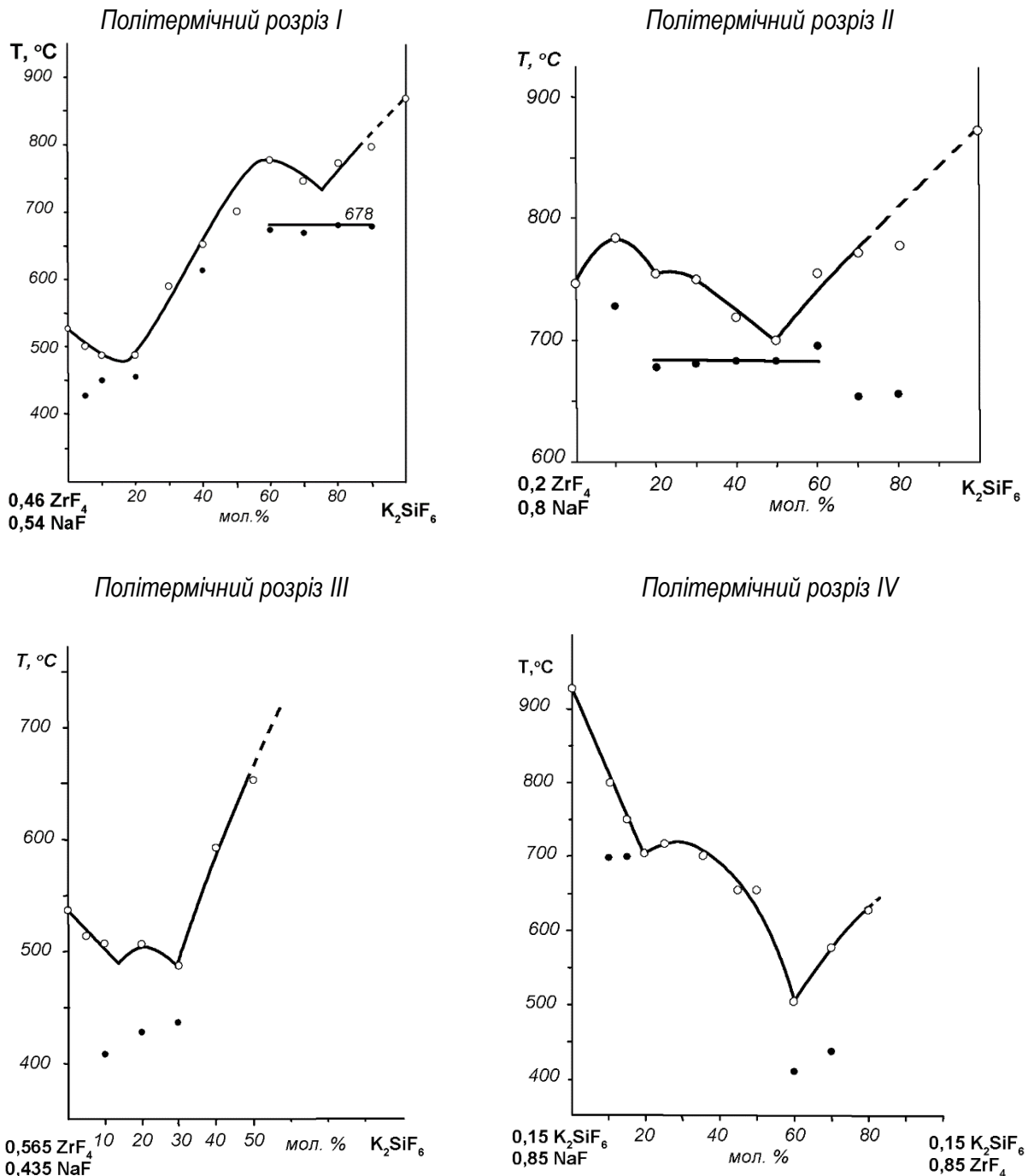
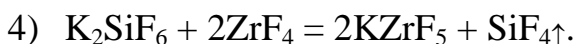
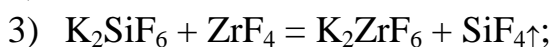
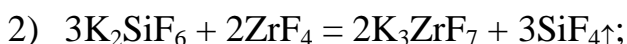
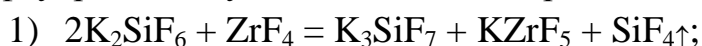


Рис. 1. Діаграми плавкості політермічних розрізів I–IV потрійної системи $\text{ZrF}_4 - \text{NaF} - \text{K}_2\text{SiF}_6$

Активна взаємодія між Цирконій тетрафлуоридом та Калій гексафлуоросилікатом зумовлена тим, що Цирконій, як d -елемент, утворює більш міцні комплекси із Флуором, ніж p -елемент Силіцій. Стабілізація таких комплексів Цирконію обумовлена явищем перерозподілу d -електронів у комплексі між $e_g (d_{\gamma})$ - та $t_{2g} (d_{\epsilon})$ -орбіталями енергетично розщепленого $4d$ -підрівня, що призводить до зниження енергії координаційної сполуки (енергія стабілізації кристалічним полем, ЕСКП).

Хімічну взаємодію Цирконій тетрафлуориду та Калій гексафлуоросилікату можна подати, зокрема, такими реакціями:



Необхідно зважити також на те, що власне Калій гексафлуоросилікат є нестійкою сполукою і при тривалому нагріванні зазнає перетворення:



Здійснити термодинамічні розрахунки високотемпературних рівноваг 1÷4 практично неможливо через відсутність достовірних значень термодинамічних функцій ${}_f\Delta H_T^0$, S_T^0 , $C_p(T)$ для флуоросилікатів Калію.

Експериментально встановлено, що плавлення сольових сумішей Цирконій тетрафлуориду та Калій гексафлуороцирконату супроводжується інтенсивним газовиділенням, яке починається при температурах дещо нижчих за температури плавлення сумішей. Це свідчить про наявність твердофазної взаємодії компонентів. Наприклад, при плавленні 5 г сольової суміші із вмістом 3,0144 г ZrF_4 та 1,9856 г K_2SiF_6 (мольне співвідношення компонентів 2 : 1) з наступною 15 хв. витримкою у рідкому стані втрата маси зразка склала 0,962 г. Таке значення втрати маси відповідає повному хімічному перетворенню за рівнянням (4), за яким $\Delta m_{\text{теор.}} = 0,939$ г. Перевищення експериментального значення Δm над теоретичним на 2,5% можна пояснити частковим випаровуванням розчину. Температура кристалізації отриманого продукту становить 438°C , що близько до даних роботи [2] – 440°C .

Аналогічна поведінка таких сумішей і при іншому співвідношенні компонентів, хоча при цьому продукти взаємодії вихідних солей різняться між собою. Зокрема, в зразку сплаву, отриманого при спіканні суміші $0,7K_2SiF_6 + 0,3ZrF_4$, за результатами рентгенофазового аналізу порошку основною фазою ідентифікований Калій гептафлуороцирконат K_3ZrF_7 , який утворюється за реакцією (2). Ідентифікацію фаз здійснювали за допомогою програмного комплексу **MATCH! (Phase Identification from Powder Diffraction, v. 1.9a)** із використанням бази рентгеноспектральних даних PDF-2.

Гептафлуороцирконат Калію як основний (за масою) компонент визначений і у зразку сплаву із політермічного розрізу III ($0,565\text{ZrF}_4+0,435\text{NaF}$) – K_2SiF_6 при вмісті 40 мол.% K_2SiF_6 . Ця точка на діаграмі плавкості потрійної системи знаходиться саме в полі кристалізації названої комплексної сполуки.

Із збільшенням вмісту Калій гексафлуоросилікату у потрійних сольових сумішах (наближенням до вершини трикутника складу потрійної системи, що відповідає K_2SiF_6) дещо змінюється склад продуктів хімічної взаємодії вихідних солей. Зокрема, у зразку сплаву розрізу I ($0,46\text{ZrF}_4+0,54\text{NaF}$) – K_2SiF_6 із вмістом (за шихтовкою) 70 мол.% K_2SiF_6 за даними рентгенофазового аналізу встановлено присутність як вихідних компонентів (NaF , ZrF_4), так і продуктів взаємодії Калій гексафлуоросилікату з Цирконій тетрафлуоридом за реакціями (1) та (2) – K_3SiF_7 , K_3ZrF_7 , KZrF_5 . Рентгенограма цього зразка наведена на рис. 2.

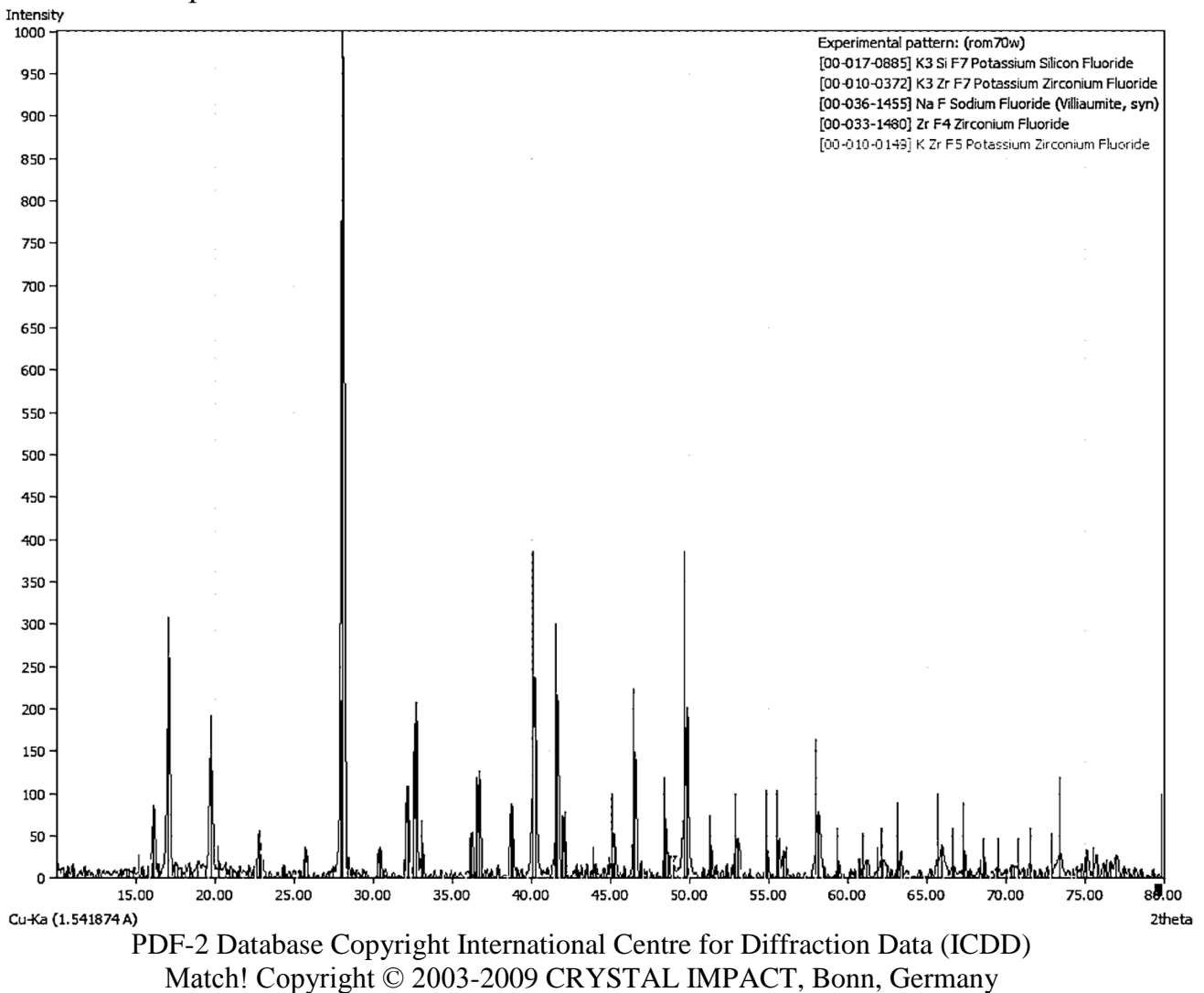


Рис. 2. Рентгенограма сплавленого зразка (розріз I, 70 мол.% K_2SiF_6).

**Характеристики нонваріантних точок потрійної системи
NaF–K₂SiF₆–ZrF₄**

Сим-вол	T _{кр.} , °C	Вміст, мол. %			Тверді фази	Характер точок
		ZrF ₄	NaF	K ₂ SiF ₆		
E ₁	678	9	46	45	K ₂ SiF ₆ , K ₃ ZrF ₇ , NaF	Евт.
E ₂	390	53	8	39	K ₃ ZrF ₇ , KZrF ₅ , Na ₃ Zr ₄ F ₁₉	Евт.
P ₁	720	18	58	24	NaF, K ₃ ZrF ₇ , Na ₃ ZrF ₇	Пер.
P ₂	665	33	37	30	K ₃ ZrF ₇ , Na ₃ ZrF ₇ , Na ₃ Zr ₂ F ₁₁	Пер.
P ₃	586	40	27	33	K ₃ ZrF ₇ , Na ₃ Zr ₂ F ₁₁ , Na ₇ Zr ₆ F ₃₁	Пер.
P ₄	514	46	18	36	K ₃ ZrF ₇ , Na ₇ Zr ₆ F ₃₁ , Na ₃ Zr ₄ F ₁₉	Пер.
P ₅	465	54	24	22	K ₃ ZrF ₇ , KZrF ₅ , Na ₃ Zr ₄ F ₁₉	Пер.

Рентгенофазовий аналіз порошкового зразка, отриманого сплавленням сольової суміші вихідного складу 15 мол.% K₂SiF₆, 51 мол.% ZrF₄ та 34 мол.% NaF (розріз IV, 60 мол.%(0,15K₂SiF₆+0,85ZrF₄)) вказав лише на часткову відповідність рентгенівського спектру таким фазам, як Na₇Zr₆F₃₁, NaZrF₅, ZrF₄, K₃ZrF₆, Na₅Zr₂F₁₃. Однак, значну частину ліній, у тому числі чотири – із найбільшою інтенсивністю на отриманому спектрі, ідентифікувати не вдалося. Очевидно, у збідненій гексафлуоросилікатом Калію області потрійної системи NaF–K₂SiF₆–ZrF₄ має місце утворення твердих розчинів на основі комплексних флуороцирконатів Калію та Натрію, що супроводжується перебудовою кристалічних ґраток. Окрім того, не можна виключити можливості утворення подвійних солей типу Na₃K₃Zr₂F₁₄, NaKZrF₆ [4], але це питання потребує додаткового вивчення.

З урахуванням діаграм плавкості подвійних систем, плавкості сольових сумішей у політермічних розрізах потрійної системи, можливих варіантів високотемпературної взаємодії вихідних солей, результатів рентгенофазового аналізу зразків сплавів, нами побудована діаграма плавкості потрійної сольової системи NaF–K₂SiF₆–ZrF₄, яка представлена на рис. 3. Поверхня ліквідусу потрійної системи NaF–K₂SiF₆–ZrF₄ представлена полями кристалізації як вихідних солей, так і сполук, що утворюються внаслідок їх взаємодії. У системі встановлена наявність п'яти перитектичних та двох евтектичних нонваріантних точок, характеристики яких наведені у таблиці.

Висновки. Як електроліти для електрохімічного одержання кремній-цирконієвих сплавів можуть бути ефективними відносно низькоплавкі та досить термічно стійкі склади дослідженої потрійної системи, які обмежені ізотермою 700 °C навколо потрійної евтектики E₁. Потрійні суміші із збагаченим вмістом ZrF₄ (> 20 мол.%) використовувати для таких цілей недоречно через суттєві втрати похідних Силіцію у газову фазу у вигляді SiF₄ за рахунок реакцій (1–5).

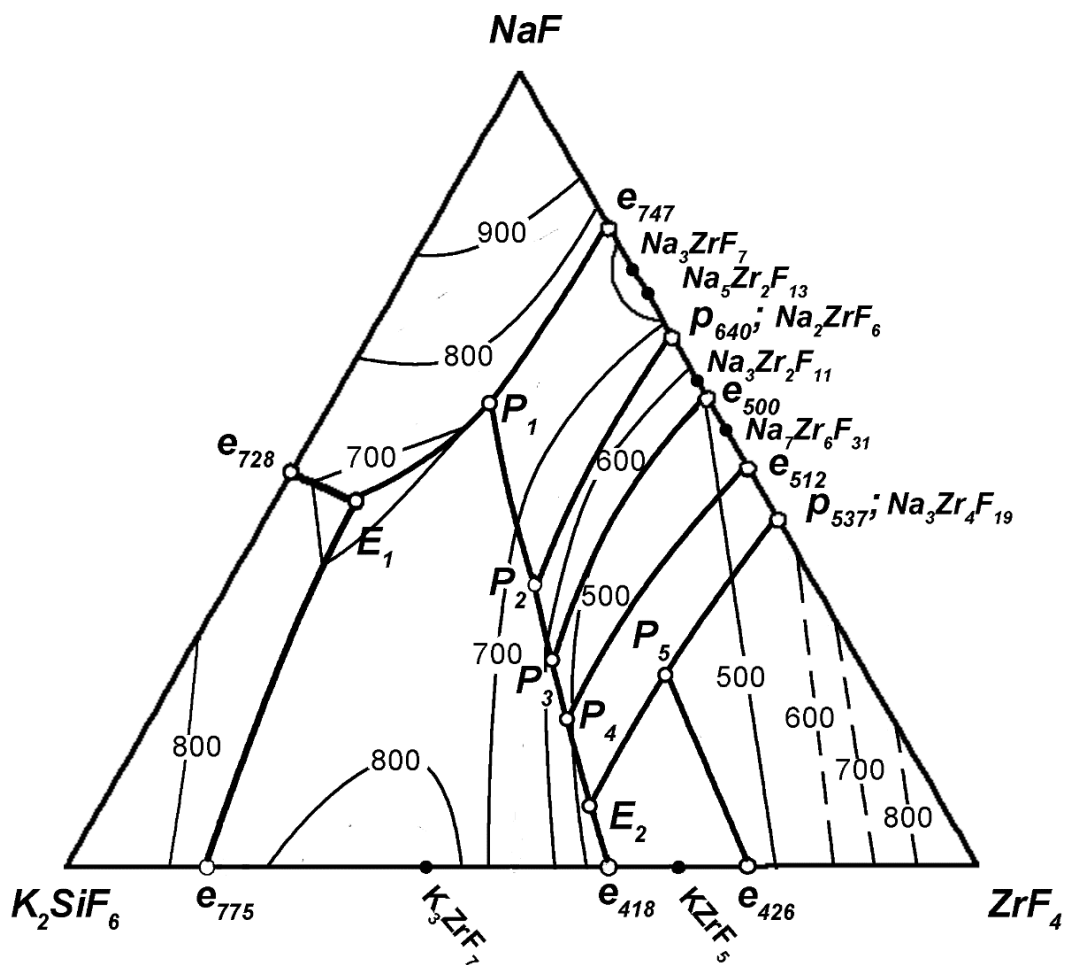


Рис. 3. Діаграма плавкості потрійної системи NaF–K₂SiF₆–ZrF₄

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Касьяненко Г.Я. Плавкость солевых смесей четверной взаимной системы $K^+, Na^+ || Cl, F, SiF_6^{2-}$ [Текст] / В.В. Бугаенко, Г.Я. Касьяненко. Укр. химич. журнал. – Т. 59, 1993. – №11. – С. 1147-1152.
2. К.И. Trifonov, V.N. Desyatnik, and I.I. Postnov, *Raspilavy*, 2 [5] 125-127 (1988).
3. Посыпайко В.И. Диаграммы плавкости солевых систем, ч. II [Текст] / Е.А. Алексева, В.И. Посыпайко. – М.: Металлургия, 1977. – 305с.
4. R.E. Thoma, C.J. Barton, H. Insley, H.A. Friedman, and W.R. Grimes, «Phase Diagrams of Nuclear Reactor Materials», U.S.A.E.C., Report No. ONRL-2548, Contract No. W-7405. Edited by R.E. Thoma, Oak Ridge National Laboratory; Oak Ridge Tennessee; pp. 1-205 (1959).

РЕЗЮМЕ

Г.Я. Касьяненко, Р.А. Васильченко. Взаимодействие компонентов тройной солевой системы K_2SiF_6 -NaF-ZrF₄

В статье описано новое исследование, до этого не изученную тройную солевую систему состава K_2SiF_6 -NaF-ZrF₄, исследованную с помощью внутренних политермических разрезов, направления которых определены с учетом характера взаимодействия солей в исходных двойных системах K_2SiF_6 -NaF, NaF-ZrF₄, K_2SiF_6 -ZrF₄.

Ключевые слова: расплавы, тройная солевая система, диаграмма плавкости, комплексные фториды.

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 оксидно-сольових розплавах. Встановлено основні причини корозії. Знайдено оптимальний розплав CaO – CaCl₂ – NaCl для очищення цирконію від домішок солей і оксидів катодного осаду. Досліджено розчинність Na₂ZrF₆ та ZrO₂ у розплаві CaO – CaCl₂ – NaCl.

Ключові слова: цирконій, корозія, оксидно-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.