

## SUMMARY

**V.V. Buhaenko, L.V. Nikanorova, S.G. Bondarenko.** Ionic melts properties on the basis of Boron and Zirconium complex fluorides.

*Due to the performed thermal phase analysis, thermogravimetry, X-ray diffraction, the interaction of  $KBF_4$  with complex zirconium fluoride has been investigated. A natural tendency of the compounds with maximum coordination zirconium number generation as a metal complex-former in the conditions of boronfluoride-zirconiumfluoride melts has been established. The domain of thermally stable melts at the temperature intervals of  $550\div 750^\circ C$  has been identified.*

**Key words:** potassium zirconiumfluoride,  $KBF_4$ , phase composition, meltability diagram, thermal stability, complex formatoin.

*Автори висловлюють вдячність доценту кафедри фізики СумДПУ ім. А.С.Макаренка Кушнякіну В.С. за допомогу у проведенні рентгенофазового аналізу.*

УДК 541.135.3

**Ю.В. Погоренко, Ж.С. Олійник, З.М. Проценко**

## ЕЛЕКТРОВІДНОВЛЕННЯ ЦИРКОНІЮ ІЗ ФЛУОРИДНОГО РОЗПЛАВУ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

*Встановлено оптимальні умови електрохімічного відновлення порошкоподібного цирконію із флуоридного розплаву на основі  $NaF-ZrF_4$  на різних підкладах. Досліджено фазовий та елементний склад отриманого продукту електролізу та його хімічні властивості.*

**Ключові слова:** електроліз, сольовий розплав, цирконій, рентгенофазовий аналіз, мас-спектрометричний аналіз.

**Вступ.** Цирконій у чистому вигляді та у вигляді сплавів та сполук знайшов широке застосування у різних галузях промисловості завдяки високим фізико-хімічним властивостям (корозійній та хімічній стійкості в агресивних середовищах), а також в атомній енергетиці. Цирконій має важливу для атомної енергетики властивість – малий перетин теплових нейтронів, тому його застосовують для виготовлення тепловиділяючих елементів (Твелів) ядерних реакторів. Теплоносієм у рідинно-сольових реакторах є розплав флуоридних солей літію, натрію, цирконію з добавками флуориду урану чи плутонію [1-2].

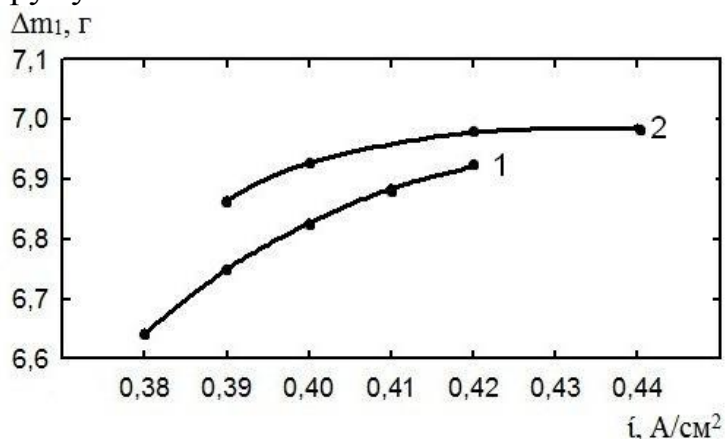
Цирконій як конструкційний матеріал є важливою складовою не тільки тепловиділяючих елементів, а й інших внутрішньокорпусних пристроїв як сучасних, так і майбутніх реакторних установок [3]. Тому тема дослідження, присвячена електровідновленню Zr із флуоридних розплавів, є досить актуальною.

**Метою дослідження** було встановлення впливу параметрів процесу електролізу (складу електроліту, температури, густини струму тощо) на

фазовий та елементний склад порошкоподібного осаду, а також дослідження впливу термовідпалювання на фазовий склад продукту.

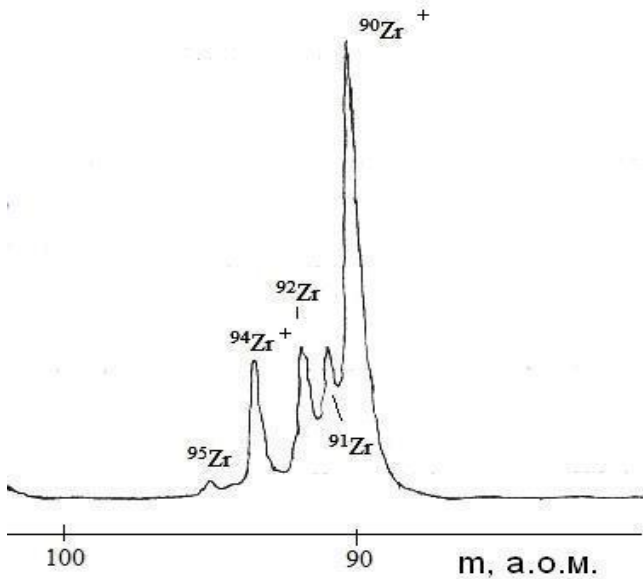
**Матеріали і методи дослідження.** Деякі особливості електровідновлення Zr із флуоридних розплавів наведені в роботах [4-6]. Для проведення електролізу нами були обрані дві евтектичні суміші на основі NaF-ZrF<sub>4</sub>: NaF (50,5 мол.%) - ZrF<sub>4</sub> (49,5 мол.%), 500 °C та NaF (59,5 мол.%) - ZrF<sub>4</sub> (40,5 мол.%), 512 °C. Анодом слугував графіт, у якості катода застосовували пластинки з міді, титану, латуні марки Л68 та нержавіючої сталі марки 12Х18Н10Т. Електроліз проводили протягом 2-4 годин у гальваностатичному режимі в атмосфері аргону. Температуру задавали в межах 570-770 °C, густину катодного струму 0,2 - 0,5 А/см<sup>2</sup>.

Для встановлення оптимального режиму електролізу з метою одержання порошкоподібного Zr було досліджено залежності приросту маси Zr від густини струму та часу електролізу. На рис. 1 представлені залежності приросту маси катода із сталі від густини струму для двох температур. Ці залежності мають параболічний вигляд, що вказує на дифузійний контроль процесу електровідновлення цирконію, подібні залежності отримані також для підкладок із латуні, міді та титану, але вони мають різний інтервал густин струму.



**Рис. 1.** Залежності приросту маси катода (сталь) від густини струму:  
1 – 580°C, 2 – 700°C

Очищений від сольових домішок методом декантації в гарячій воді порошкоподібний осад аналізувався за допомогою рентгенофазового та мас-спектрометричного аналізів. Після розшифровки рентгенограм і обробки отриманих даних було встановлено, що основні лінії на рентгенограмах відповідають фазі цирконію, у порошках, отриманих на підкладках зі сталі, спостерігається невеликий вміст домішок ZrO<sub>2</sub>. На рис. 2 представлений фрагмент мас-спектру від порошкоподібного осаду, отриманого на підкладці із міді, який вказує на наявність п'яти ізоотопів Zr, крім того розподіл ізоотопів близький до природної розповсюженості ізоотопів для масивного Zr (табл. 1).



**Рис. 2.** Фрагмент мас-спектру від порошку, одержаного на мідній підкладці при  $T=660^{\circ}\text{C}$

Таблиця

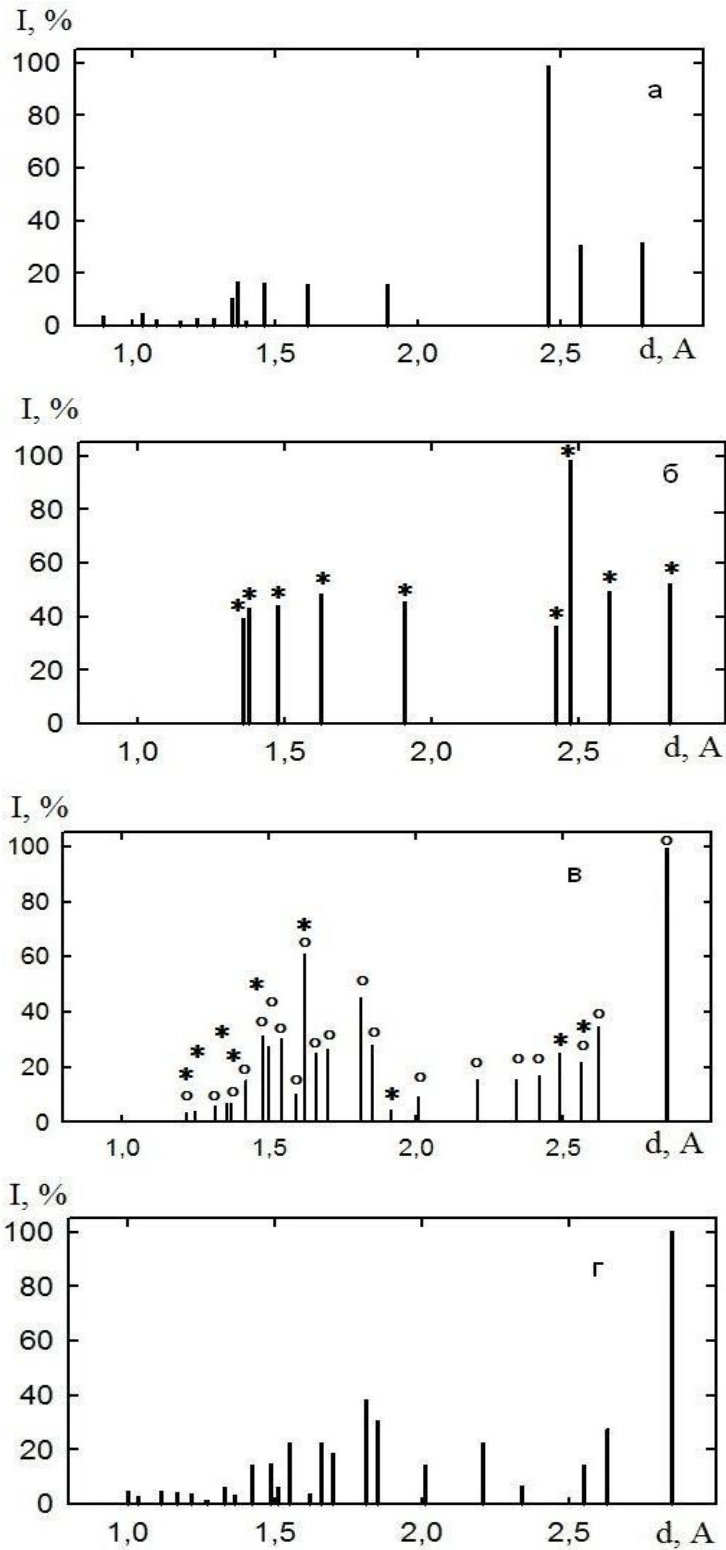
**Ізотопний склад цирконію**

| Zr, експер. дані |         | Zr, прир. розп. |         |
|------------------|---------|-----------------|---------|
| A                | a.o.m.% | A               | a.o.m.% |
| 90               | 46,09   | 90              | 5,46    |
| 91               | 1648    | 91              | 11,23   |
| 92               | 15,08   | 92              | 17,11   |
| 94               | 20,39   | 94              | 17,40   |
| 96               | 1,96    | 96              | 2,80    |

На мас-спектрі також фіксуються лінії, які відповідають  $\text{N}^+$  (14),  $\text{O}^+$  (16),  $\text{H}_2^+$  (2),  $\text{Ar}^+$  (40). Домішок інших металів, крім Zr, не виявлено.

Для встановлення впливу термовідпалювання на фазовий склад порошкоподібного продукту електролізу проводили термовідпалювання зразків при температурі  $670\text{--}770^{\circ}\text{C}$  в атмосфері аргону та в суміші аргону з повітрям. Було встановлено, що термовідпалювання в атмосфері аргону не впливає на якісний склад порошкоподібного осаду. Фазовий склад відпалених зразків у суміші аргону з повітрям помітно відрізняється, адже спостерігається велика кількість домішок диоксиду цирконію. Для порівняння фазового складу на рис. 3 представлені штрихрентгенограми порошкоподібних осадів до (рис. 3.б) та після відпалення (рис. 3.в), а також штрихрентгенограми для цирконію і  $\text{ZrO}_2$  за табличними даними.

Також було досліджено хімічні властивості отриманого порошкоподібного цирконію у порівнянні з промисловим (йодидним) цирконієм, а саме його взаємодію з кислотами ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HNO}_3$ ) та лугом ( $\text{NaOH}$ ). Встановлено, що з розведеною та концентрованою  $\text{HF}$  взаємодіє порошкоподібний і йодидний цирконій з інтенсивним виділенням газу. З  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц.) при кімнатних умовах не взаємодіє ні порошкоподібний, ні йодидний цирконій, при нагріванні спостерігається незначна взаємодія порошкоподібного цирконію



**Рис. 3.** Штрихрентгенограми порошкоподібного осаду на катоді з латуні (б, в), до (б) і після відпалу (в), табличні дані для Zr (а) і ZrO<sub>2</sub> (г).

\* - фаза цирконію; ° - фаза ZrO<sub>2</sub>

(часткове розчинення осаду і зміна кольору). З HCl порошкоподібний цирконій частково взаємодіє з утворенням осаду білого кольору, а йодидний – ні. При сплавленні порошкоподібного і йодидного цирконію з NaOH утворюється осад білого кольору. Таким чином, порошкоподібний електрохімічно отриманий цирконій має подібні властивості з масивним йодидним цирконієм, але є дещо більш активним, чого і слід було очікувати.

**Результати та їх обговорення.** Таким чином, встановлено оптимальні умови електролізу (густина струму, температура) для одержання порошкоподібного цирконію. Оптимальною є температура, при якій в найменшій мірі протікають вторинні та побічні процеси, що знижують вихід за струмом, при збереженні постійних інших фізико-хімічних властивостей електроліту. Ця температура для кожної сольової суміші і матеріалу тигля, електродів – своя, в нашому випадку можна рекомендувати температуру порядку 580-650°C. Оптимальна густина струму в незначній ступені залежить від матеріалу підкладки і складає приблизно (0,2 - 0,5) А/см<sup>2</sup>.

Фазовий склад порошкоподібного продукту електролізу відповідає фазі Zr (на міді, латуні, титані) і Zr з домішками ZrO<sub>2</sub> на сталі. Ці дані були підтверджені і мас-спектрометричним аналізом.

Процес термовідпалювання при T=670-770<sup>0</sup>C в атмосфері аргону не вплинув на якісний склад порошкоподібного Zr, а при відпалі в суміші аргону з повітрям спостерігається в зразку значний вміст домішок ZrO<sub>2</sub>.

Оскільки процес електровідновлення цирконію ще не повністю досліджений, то отримані результати мають певний теоретичний і практичний інтерес і можуть бути використані для вдосконалення методики отримання порошкоподібного цирконію методом електрохімічного відновлення із флуоридних розплавів.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Енергетична стратегія України на період до 2030 року [Текст] / Кабінет Міністрів України. – 2006 р.
2. Шевцов А.І. Ядерна енергетика України: стан та напрями розвитку [Текст] / А.І. Шевцов, А.З. Дорошкевич // Стратегічні пріоритети, 2008, «1 (6). – С. 153-160.
3. Безумов В.Н. Исследование и разработка электролитической технологии получения циркония с низким (<0,01%) содержанием гафния [Текст] / В.Н. Безумов, А.И. Дунаев, Г.Н. Титов // ВАНТ. - 1999, №2.- С.14-19.
4. Пилипенко Н.Н. Получение циркония ядерной чистоты [Текст] / Н.Н. Пилипенко // ВАНТ.- 2008.- № 2. – С. 66-72.
5. Проценко З.М. Електровідновлення цирконію із флуоридних розплавів [Текст] / З.М. Проценко // Збірник доповідей IV Всеукраїнської науково-практичної конференції: Інноваційний потенціал української науки XXI ст. – Запоріжжя, 2009. – С. 14 – 19.
6. Погоренко Ю., Олійник Ж. Деякі особливості технології електрохімічного одержання порошкоподібного цирконію [Текст] / Ю. Погоренко, Ж. Олійник // Матеріали регіональної наукової конференції молодих дослідників з хімії. До міжнародного року Хімії-2011. – Суми: Вид-во СумДПУ.- 2011. – С. 57-61.

## РЕЗЮМЕ

**Ю. В. Погоренко, Ж. С. Олейник, З.Н. Проценко.** Электровосстановление циркония из фторидного расплава.

*Установлены оптимальные условия электрохимического восстановления порошкообразного циркония из фторидного расплава на основе  $\text{NaF-ZrF}_4$  на различных подложках. Исследованы фазовый и элементный состав полученного продукта электролиза и его химические свойства.*

**Ключевые слова:** электролиз, солевой расплав, цирконий, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрический анализ.

## SUMMARY

**Yu. Pohorenko, Zh.S. Olijnyk, Z.M. Protsenko.** Electroreduction zirconium from fluoride melt.

*The optimum conditions for electrochemical reduction of zirconium powder fluoride melt based on  $\text{NaF-ZrF}_4$  on different substrates. The phase and elemental composition of the resulting products of electrolysis and its chemical properties.*

**Keywords:** electrolysis, melting salt, zirconium, X-ray diffraction analysis, mass spectrometric analysis.

УДК 546.82(544.653.23)

**В.А.Галагуз, Г.Я.Касьяненко**

## ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КОРОЗІЯ ТИТАНУ У ФЛУОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

*У статті висвітлені особливості високотемпературної корозії титану у флуоридних розплавах. Висунуто гіпотезу про основні чинники корозії та її механізм.*

**Ключові слова:** рідинно-сольовий реактор, титан, корозія, флуоридний розплав.

На сьогодні атомна енергетика стала основою світових джерел енергії. Україна не є виключенням, оскільки біля 50% електроенергії, яка споживається в країні, вироблено атомними електростанціями. Зважаючи на те, що проектний термін експлуатації ядерних реакторів закінчується, вже сьогодні потрібно звернути увагу на необхідність будівництва нових для забезпечення країни електроенергією у майбутньому [1].

Існуючі та проєктовані ядерні реактори можна віднести до одного з чотирьох класів: реактори I покоління, які поступово виводяться з експлуатації; реактори II покоління – основа реакторного парку переважної більшості країн світу, в тому числі й України; реактори III покоління – деякі представники цього класу реакторів вже почали працювати на промисловій основі. Реактори IV покоління на сьогодні розробляються, їх промислове використання очікується у 2030-2040 рр. [2, 3]. Дослідження та розробка реакторів IV