

VII. ХІМІЯ ЙОННИХ РОЗПЛАВІВ

УДК 54-128:546:546.27+546.831

В. В. Бугасько, Л. В. Ніканорова, С.Г. Бондаренко

ВЛАСТИВОСТІ ЙОННИХ РОЗПЛАВІВ НА ОСНОВІ КОМПЛЕКСНИХ ФЛУОРИДІВ БОРУ ТА ЦИРКОНІЮ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

Методами термічного фазового аналізу, термогравіметрії, рентгенофазового аналізу досліджено взаємодію калій тетрафлуорборату з комплексними флуоридами Цирконію. Встановлено закономірну тенденцію до утворення сполук з максимальним координаційним числом Цирконію як метала-комплексоутворювача в умовах флуороборатних – флуороцирконатних розплавів. Знайдено область термічно стійких розплавів в інтервалі температур $550 \div 750^\circ\text{C}$.

Ключові слова: флуороцирконати калію, калій тетрафлуорборат, фазовий склад, діаграма плавкості, термічна стабільність, комплексоутворення.

Вступ. Сольові розплави за участю флуоридів Цирконію та Бору мають перспективу використання як електроліти для електрохімічного отримання боридів цирконію, застосування у кольоровій металургії як модифікуючих та рафінуючих флюсів, у процесах утилізації відпрацьованого ядерного палива та інших галузях [1].

Але практичне застосування гальмується недостатньою вивченістю фізико-хімічних властивостей цих розплавів та їх термічною нестабільністю.

У роботах [2, 3] наведені результати досліджень, що доводять факт термічної нестабільності розплавів за участю калій тетрафлуорборату та калій гексафлуорцирконату, особливо в присутності оксигеновмісних сполук.

З метою більш повного з'ясування характеру взаємодії комплексних флуоридів Цирконію з калій тетрафлуорборатом та пошуку термостійких сольових розплавів за участю флуоровмісних сполук Бору та Цирконію нами були досліджені системи $\text{KBF}_4 - \text{ZrF}_4$, $\text{KBF}_4 - \text{KZrF}_5$, $\text{KBF}_4 - \text{K}_2\text{ZrF}_6$ і $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$.

Матеріали та методи досліджень. При вивченні взаємодії цих солей були застосовані методи термогравіметрії, термічного фазового аналізу та рентгенофазовий аналіз.

Діаграми плавкості досліджували візуально-політермічним методом та методом запису кривих охолодження за допомогою цифрового мілівольтметра В7 – 23 та самописця ЛКД-3, а контроль температури у робочій частині печі здійснювали за допомогою платина – платино-родієвої термопари.

Солі плавляли у платинових тиглях. З метою зменшення втрати маси при роботі з термічно-нестійкими солями, сольові суміші попередньо переплавляли у атмосфері аргону у сталевому герметичному контейнері. Застосовували KF (ч.д.а.), K₂ZrF₆ (ч.д.а.), KBF₄ (ч.д.а.), ZrF₄ (ч.д.а.), KZrF₅ та K₃ZrF₇ отримували шляхом спікання у стехіометричних співвідношеннях в інертній атмосфері за реакціями:



Аналіз окремих зразків був проведений на дериватографі DERIVATOGRAPH Q1500 в атмосфері аргону.

Рентгенофазовий аналіз проводили методом порошків після поступового охолодження розплавлених сольових сумішей на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2,0, який оснащений високовольтним джерелом живлення, гоніометричним пристроєм з приставкою для обертання зразків та мідною рентгенівською трубкою ($\lambda=1,54$ нм).

Склад усіх сольових сумішей у тексті і рисунках виражений у мол. %.

Результати та їх обговорення. Система KBF₄ – ZrF₄ виявилася нестабільною при будь-яких співвідношеннях вихідних компонентів. За даними рентгенофазового аналізу (рис.1) основними продуктами взаємодії є KZrF₅ та K₂ZrF₆. Гравіметричний контроль втрати маси при витримці розплаву при температурі вище температури плавлення KBF₄ упродовж 30 хвилин кількісно підтверджує утворення цих комплексних сполук та вилучення з розплаву трифлуориду бору, за рівняннями (3, 4).



Система KBF₄ – KZrF₅ була досліджена за допомогою візуально-політермічного аналізу. Лінія ліквідус вивчена експериментально за допомогою одинадцяти зразків сольових сумішей, одночасно з контролем втрати маси зразків. Температури початку кристалізації сольових сумішей досліджуваної системи представлені у таблиці 1.

Сольові суміші не перегрівали вище 550°C. Час перебування зразка у печі складав 25-35 хвилин. За даними термічного фазового аналізу побудована діаграма плавкості квазібінарної нестабільної системи KBF₄ – KZrF₅, яка представлена на рис. 2. При вивченні даного розрізу потрійної системи KF – BF₃ – ZrF₄ було встановлено два мінімуми з температурою плавлення 458°C і 453°C зі складом 70% KBF₄ і 30% KBF₄ відповідно. Максимуми на лінії ліквідус відповідають утворенню тугоплавких сполук K₂ZrF₆ та K₃ZrF₇.

Слід відмітити, що саме присутність KZrF₅ у сольовому розплаві стимулює активне розкладання KBF₄ з виділенням газоподібного трифлуориду бору.

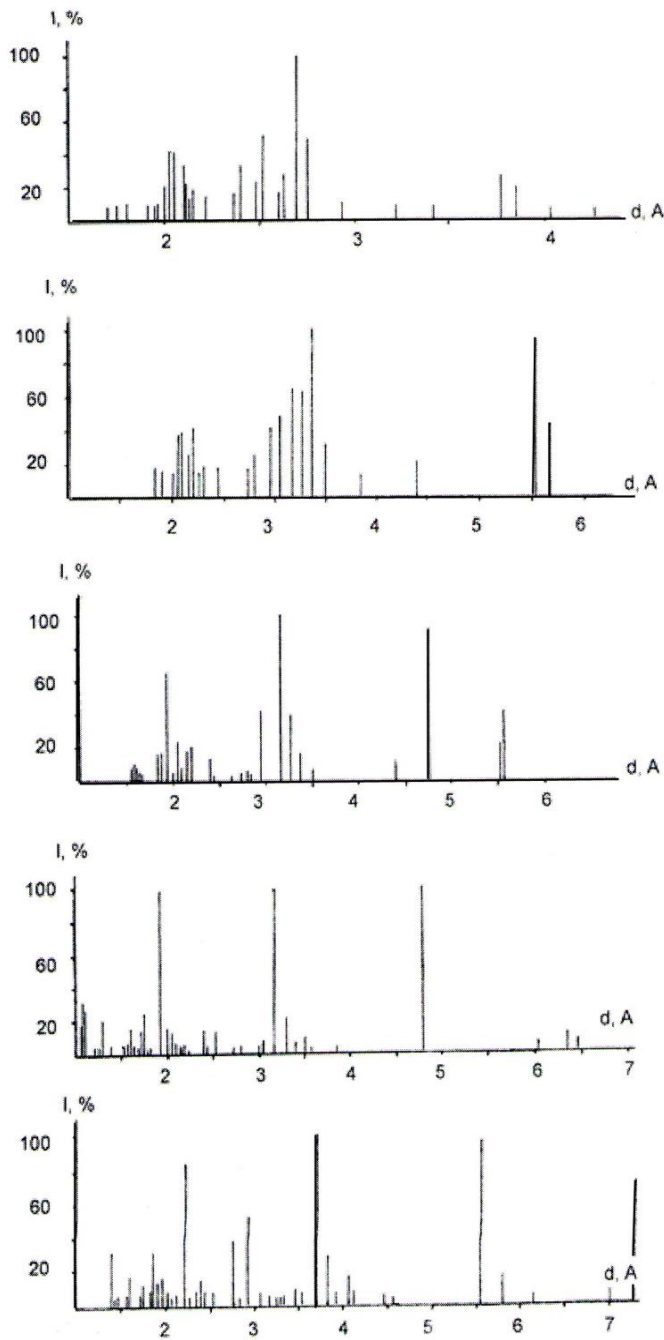


Рис. 1. Штрих-діаграма зразків системи $\text{KBF}_4 - \text{ZrF}_4$: а) – 90% $\text{KBF}_4 - 10\% \text{ZrF}_4$; б) – 80% $\text{KBF}_4 - 20\% \text{ZrF}_4$; в) – 70% $\text{KBF}_4 - 30\% \text{ZrF}_4$; д) – 60% $\text{KBF}_4 - 40\% \text{ZrF}_4$; е) – 50% $\text{KBF}_4 - 50\% \text{ZrF}_4$

Таблиця 1

Плавкість сольових сумішей системи $\text{KBF}_4 - \text{KZrF}_5$

Вміст KBF_4 мол. %	90	80	70	60	50	40	30	25	20	10	5
$T_{\text{поч.кр.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	522	487	458	487	458	490	453	510	553	520	468

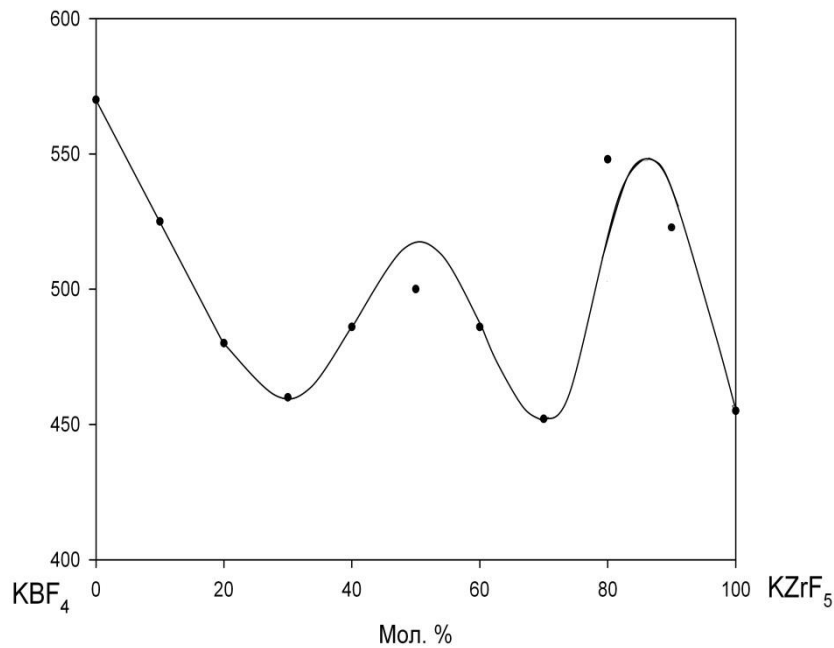


Рис.2. Діаграма плавкості бінарної системи KBF₄ – KZrF₅

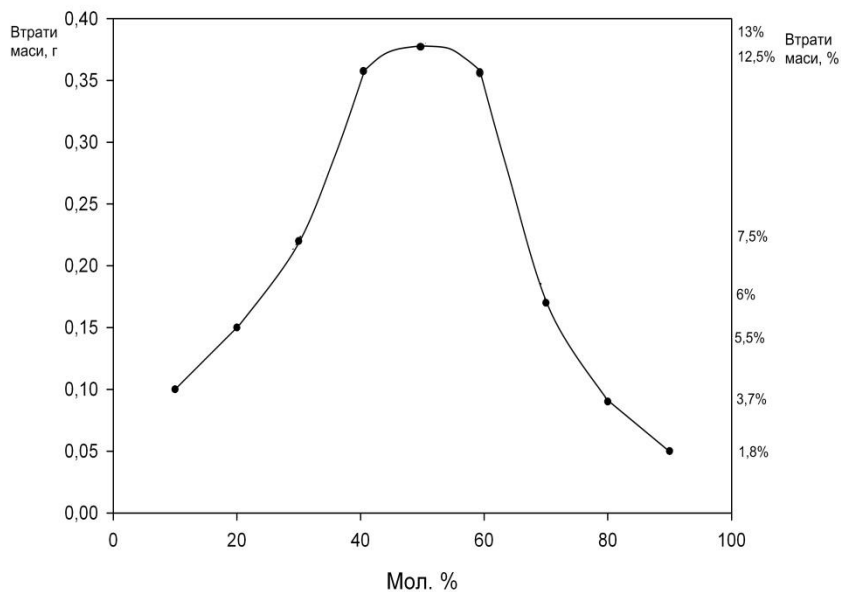


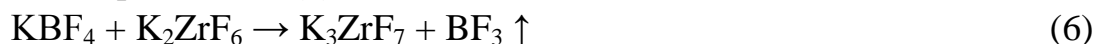
Рис. 3. Результати термографічних досліджень зразків псевдобінарної системи KBF₄ – KZrF₅.

Втрати маси, які були зафіксовані під час проведення експерименту зображені на графіку (рис. 3). Крива має складний характер, найбільші втрати маси відбувалися в сольових сумішах складу 40% KBF₄ – 60% KZrF₅, 50% KBF₄ – 50% KZrF₅, 60% KBF₄ – 40% KZrF₅. найбільшу втрату маси можна пояснити безпосередньою взаємодією вихідних речовин між собою, що відповідає рівнянню (5).



Утворення K_2ZrF_6 підтвержене рентгенофазовим аналізом результати якого наведені на рис. 4 та у таблиці 2.

Взаємодія солей в системі $KBF_4 - K_2ZrF_6$ досліджена в роботі [3], в якій доведено, що при достатньо високих температурах ($\geq 900^\circ C$) відбувається хімічна реакція за рівнянням (6).



Нами було встановлено, що процес утворення K_3ZrF_7 за реакцією (6) завершується при температурі $900 \div 1000^\circ C$.

З метою встановлення складу сумішей калій тетрафлуорборату і флуорцирконатів що мають термічну стійкість нами досліджена взаємодіє KBF_4 і K_3ZrF_7 . За даними термічного фазового аналізу в системі має місце утворення твердих розчинів. Теплових ефектів, що відповідали б евтектичній кристалізації не встановлено.

Таблиця 2

**Результати рентгенофазового аналізу зразків сольової системи
 $KBF_4 - KZrF_5$**

Склад зразків мол. % KBF_4	Перелік встановлених фаз у зразках сплавлених при $T=550 \div 600^\circ C$	Кількість певної фази визначеної за інтенсивностями дифракційних максимумів на рентгенограмі
10	K_2ZrF_6 $KZrF_5$	мало багато
20	K_2ZrF_6 K_3ZrF_7 $KZrF_5$	мало мало багато
30	K_2ZrF_6 $K_3Zr_2F_{11}$ $KZrF_5$	мало мало багато
40	$KZrF_5$ K_2ZrF_6 K_3ZrF_7	багато багато мало
50	K_2ZrF_6	багато інші фази відсутні
70	K_2ZrF_6 KBF_4	багато багато
80	K_2ZrF_6 KBF_4	багато багато
90	K_2ZrF_6 $KZrF_5$ KBF_4	мало мало багато

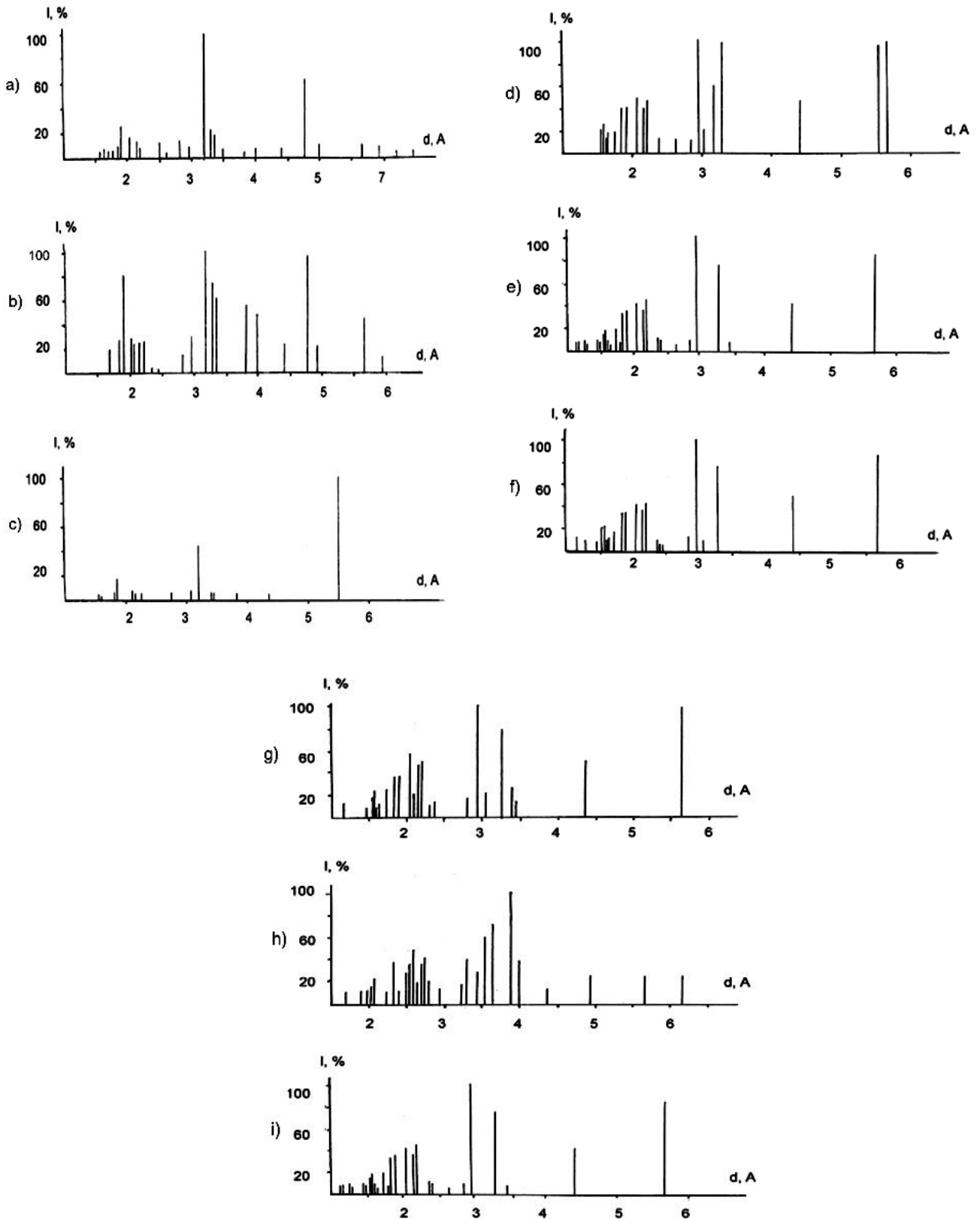


Рис.4. Штрих-рентгенограми зразків системи $\text{KBF}_4 - \text{KZrF}_5$: а) 10% $\text{KBF}_4 - 90\% \text{KZrF}_5$; б) 20% $\text{KBF}_4 - 80\% \text{KZrF}_5$; в) 30% $\text{KBF}_4 - 70\% \text{KZrF}_5$; г) 40% $\text{KBF}_4 - 60\% \text{KZrF}_5$; д) 50% $\text{KBF}_4 - 50\% \text{KZrF}_5$; е) 60% $\text{KBF}_4 - 40\% \text{KZrF}_5$; ж) 70% $\text{KBF}_4 - 30\% \text{KZrF}_5$; з) 80% $\text{KBF}_4 - 20\% \text{KZrF}_5$, и) 90% $\text{KBF}_4 - 10\% \text{KZrF}_5$

Рентгенофазовий аналіз зразків системи $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$, які наведено на рис.5, показав, що зміщення ліній у рентгенівському спектрі у порівнянні із спектром ліній для індивідуального калій гептафлуорцирконата.

Особливістю отриманих рентгенівських спектрів є їх схожість на спектр ліній для K_3ZrF_7 хоча склад сольових сумішей збагачений на (90% і 80% KBF_4).

Дериватографічна зйомка зразку (рис. 6) складу (0,5 $\text{KBF}_4 + 0,5 \text{K}_3\text{ZrF}_7$) показала, що суміші термічно стійкі до температури 750°C . Тому, слід зробити висновок, що причиною інтенсивної взаємодії калій тетрафлуорборату з цирконій тетрафлуоридом, калій пентафлуорцирконатом, калій гексафлуорцирконатом є ненасиченість координаційної сфери Цирконію як комплексоутворювача, що не суперечить особливостям електронної будови Цирконію та Бору.

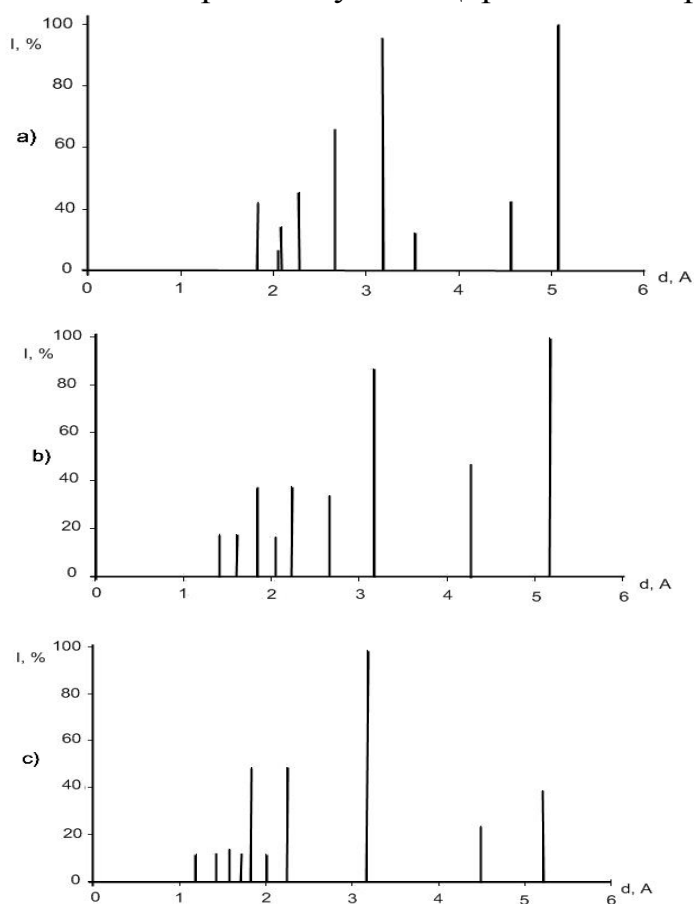


Рис.5. Штрих-рентгенограми зразків системи $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$: а) 90% $\text{KBF}_4 - 10\% \text{K}_3\text{ZrF}_7$, б) 80% $\text{KBF}_4 - 20\% \text{K}_3\text{ZrF}_7$, в) K_3ZrF_7

Дериватографічна зйомка зразку (рис. 6) складу (0,5 $\text{KBF}_4 + 0,5 \text{K}_3\text{ZrF}_7$) показала, що суміші термічно стійкі до температури 750°C . Тому, слід зробити висновок, що причиною інтенсивної взаємодії калій тетрафлуорборату з цирконій тетрафлуоридом, калій пентафлуорцирконатом, калій гексафлуорцирконатом є ненасиченість координаційної сфери Цирконію як комплексо-

утворювача, що не суперечить особливостям електронної будови Цирконію та Бору.

Таким чином, термічно стійкими при температурах 550÷750°C можна вважати суміші $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$, що відповідає на діаграмі плавкості системи $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$ області до 30 мол. % K_3ZrF_7 (рис. 7).

Становить практичний інтерес питання термічної стабільності розплавів на основі тетрафлуорборату та гексафлуорцирконату калію, які перспективні для використання в якості флюсів.

Враховуючи дані дериватографічного аналізу сольові суміші $\text{KBF}_4 - \text{K}_2\text{ZrF}_6$ є відносно термічно стійкими до температури 560°C (рис. 8).

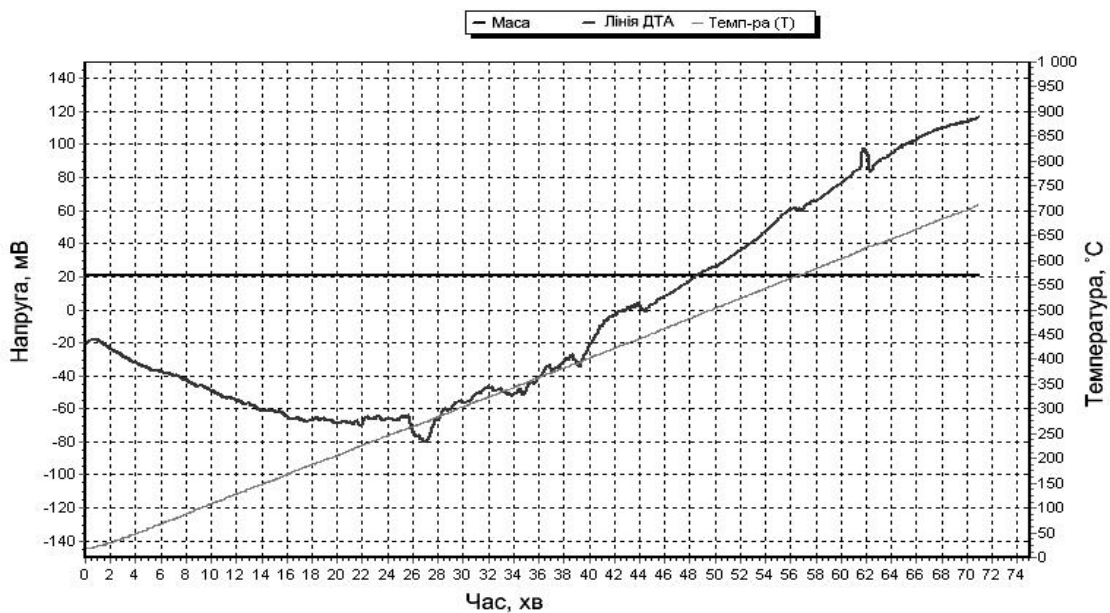


Рис. 6. Дериватограма зразку 0,5 KBF_4 + 0,5 K_3ZrF_7 .

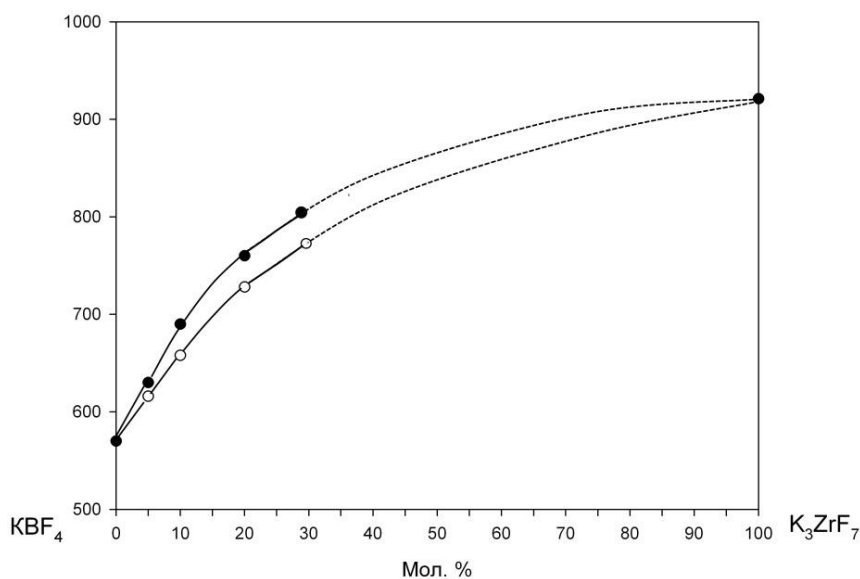


Рис. 7. Діаграма плавкості системи $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$.

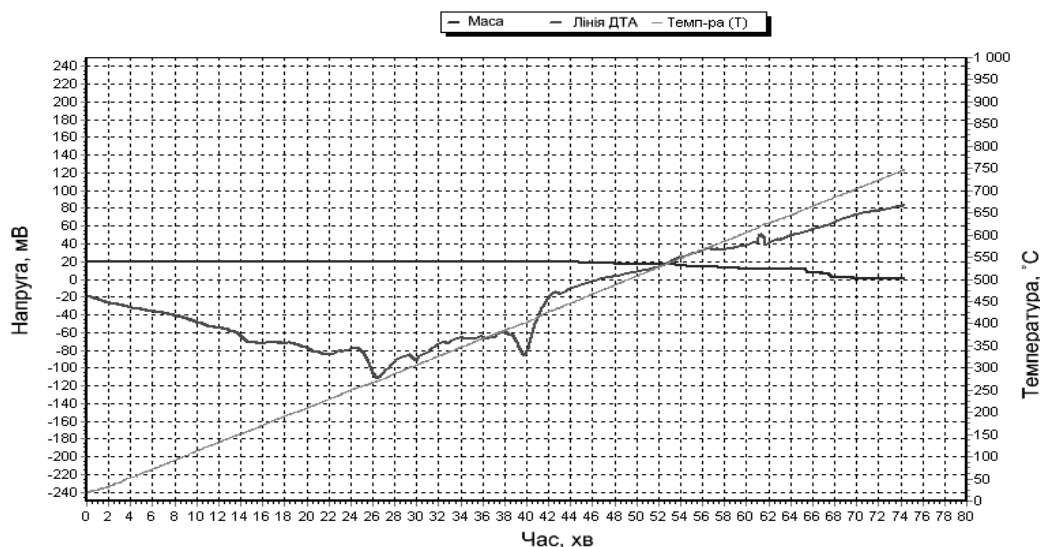


Рис. 8. Дериватограма зразку $0,5 \text{ KBF}_4 + 0,5 \text{ K}_2\text{ZrF}_6$.

Висновки.

1. Отримання низькоплавких флуоридних розплавів на основі сполук Бору і Цирконію термічно стабільних у інтервалі температур $500 \div 800^\circ\text{C}$ можливе при достатньо високому вмістові калій тетрафлуорборату.

2. При розгляді ряду систем: $\text{KBF}_4 - \text{ZrF}_4$, $\text{KBF}_4 - \text{KZrF}_5$, $\text{KBF}_4 - \text{K}_2\text{ZrF}_6$, $\text{KBF}_4 - \text{K}_3\text{ZrF}_7$ прослідковується чітка закономірність утворення більш стійких комплексних сполук Цирконію, спрямована на утворення сполук з вищим координаційним числом центрального іона.

3. Основною причиною утворення K_3ZrF_7 як кінцевого найбільш стабільного члена ряду комплексних флуоровмісних сполук Цирконію є не термічна нестійкість KBF_4 , а конкуренція Цирконію як комплексоутворювача за ліганди і зовнішньосферний катіон з Бором як комплексоутворювачем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Делимарский Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов [Текст] / Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. – Киев: Наукова думка, 1988. – 188с. 2. Полищук П.А. Плавкость систем, содержащих фторцирконат и фторборат калия [Текст] / Полищук П.А.// УХЖ. – 1964. – т.30. вип.5. 3. Полищук П.А. Поведение двуокиси Циркония в расплавленном фторборате калия [Текст] / Полищук П.А.// ЖНХ. – 1964. – т.9. вип.1.

РЕЗЮМЕ

В.В. Бугаенко, Л.В. Никанорова, С.Г. Бондаренко. Свойства ионных расплавов на основе комплексных фторидов Бора и Циркония.

Методами термического фазового анализа, термогравиметрии, рентгенофазового анализа исследовано взаимодействие калий тетрафторбората с комплексными фторидами Циркония. Установлено закономерную тенденцию образования соединений с максимальным координационным числом Циркония как металла-комплексообразователя в условиях фторборатно-фторцирконатных расплавов. Определена область термически стойких расплавов в интервале температур $550 \div 750^\circ\text{C}$.

Ключевые слова: фторцирконаты калия, калий тетрафторборат, фазовый состав, диаграмма плавкости, термическая стабильность, комплексообразование.

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 тепловіділяючих 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 тепловіділяючих 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