

Исследование взаимодействия металлического и четыреххлористого циркония в расплавах хлоридов щелочных металлов

АЛЕКСАНДРОВСКИЙ С. В., НАУМЧИК А. Н., САНДЛЕР Р. А., ДУБОВИКОВ О. А., РЯБОВ Э. Н. УДК 669.296+546.83

При получении циркония металлургическим восстановлением $ZrCl_4$ существенную роль играют вторичные процессы взаимодействия образовавшегося металла с хлоридами циркония, которые протекают в расплавах хлоридов щелочных металлов. Процессы получения чистых хлоридов циркония изучены достаточно подробно [1, 2]. Однако экспериментальные данные, характеризующие взаимодействие металлического циркония с $ZrCl_4$ в расплавленных хлоридах щелочных металлов, недостаточны даже для оценки существа этого процесса.

В условиях интенсивного перемешивания изучено взаимодействие металлического и четыреххлористого циркония и определена устойчивость образующихся низших хлоридов циркония в расплавленных хлоридах натрия и калия. Исходные материалы (йодидный цирконий в виде пластинок, сплавы четыреххлористого циркония с хлоридами натрия и калия) загружали в кварцевые ампулы, которые запаивали под вакуумом. Подготовленную ампулу помещали в шахтную электропечь, нагревали до необходимой температуры и интенсивно встряхивали, после чего быстро извлекали из печи и закачивали.

На основании предварительных исследований по выявлению роли отдельных факторов на разрушение компактного металлического циркония выбраны параметры, характеризующие исследуемый процесс: убыль веса образца (y_1) и выход термически стабильных низших хлоридов циркония (y_2).

Для определения совокупного влияния факторов проведены опыты с использованием статистического метода планирования. Выбор факторов, их уровней и интервалов варьирования также осуществляли в результате предварительных опытов: отношение $ZrCl_4/Zr(x_1)$ для нижнего и верхнего уровней приняты в соответствии со стехиометрией реакций $ZrCl_4 + Zr = 2ZrCl_2$

и $3ZrCl_4 + Zr = 4ZrCl_3$; солевая среда (x_2) — хлористые натрия или калия; температура опытов (x_3) — 750 и 850 °C; содержание хлоридов щелочных металлов (x_4) — 67 и 75 масс.%. Матрица планирования представляет собой дробную реплику 2^{4-1} .

Получены следующие адекватные уравнения регрессии:

$$y_1 = 60,0 + 12,1x_1 + 2,4x_2 + 14,0x_3 + 4,4x_4, \quad (1)$$

$$y_2 = 32,0 - 6,4x_1 - 7,6x_2 - 14,8x_3 + 2,4x_4. \quad (2)$$

Доверительный интервал для уравнения (1) равен $\pm 4,9$, для уравнения (2) — $\pm 6,8$.

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что в условиях интенсивного перемешивания металлический цирконий взаимодействует с $ZrCl_4$ с образованием низших хлоридов циркония, при некоторых условиях характеризующихся определенной устойчивостью в расплаве. Повышение температуры, увеличение отношения $ZrCl_4/Zr$, а также использование расплавов на основе хлористого калия приводит к интенсификации процесса разрушения компактного металлического циркония. Образованию стабильных низших хлоридов циркония способствуют снижение температуры, использование расплавов на основе хлористого натрия, а также избыточное количество металлической фазы. Содержание циркония низших валентностей может достигать 8%.

(№ 770/7785. Поступила в Редакцию 19/III 1974 г. Полный текст 0,6 а.л., 1 рис., 8 библиогр. ссылок.)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Троянов С. И. и др. «Атомная энергия», 1968, т. 24, вып. 1, с. 52.
2. Шелест Л. Н., Глубокова Т. Н. «Научные труды Гипредмета». 1972, т. XLIV, с. 24.