

На правах рукописи

КАРФИДОВ Эдуард Алексеевич

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В
РАСПЛАВЕ LiCl-KCl, СОДЕРЖАЩЕМ ТРИХЛОРИДЫ ЦЕРИЯ,
НЕОДИМА, ЛАНТАНА

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от
коррозии

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии электрохимических производств Химико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель

Никитина Евгения Валерьевна,
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Кушхов Хасби Билялович,
доктор химических наук, профессор,
заведующий кафедрой неорганической
и физической химии ФГБОУ ВО
«Кабардино-Балкарский
государственный университет им.
Х.М. Бербекова», г. Нальчик

Самойлова Ольга Владимировна,
кандидат химических наук, старший
научный сотрудник кафедры
«Материаловедение и физико-химия
материалов» ФГАОУ ВО Южно-
Уральский государственный
университет, г. Челябинск

Ведущая организация:

Институт металлургии Уральского
отделения Российской академии наук,
г. Екатеринбург

Защита состоится «08» ноября 2023 г. в 13⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направлять по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.
E-mail: N.P.Kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН, ссылка: https://ihte.ru/?page_id=19505

Автореферат разослан «__»

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук

Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Для реализации технологии переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) с использованием расплавленных солей необходимы конструкционные материалы, обладающие химической и механической устойчивостью в этих средах [1-2].

При переработке отработавшего ядерного топлива реакторов на быстрых нейтронах (ОЯТ РБН) на одном из этапов в качестве рабочей среды предполагается использование расплава LiCl-KCl (49:51, мас. %) в инертной газовой атмосфере. Практически все металлические материалы в данном солевом расплаве значительно подвержены коррозии, а изменять коррозионную активность среды могут прежде всего кислородные примеси (O_2 , O^{2-}), а также соединения, образуемые в результате процесса переработки, а именно хлориды урана (III, IV) и других f-элементов. Поэтому необходимы коррозионные исследования перспективных конструкционных материалов как в чистых галогенидных расплавах и инертной атмосфере, так и в расплавах с вероятными примесями и в окислительной атмосфере.

Таким образом, условия пирохимической переработки ОЯТ обусловили выбор для исследований расплава LiCl-KCl , содержащего оксид лития, хлориды редкоземельных металлов (РЗМ) и хлориды урана (+3, +4).

В солевых расплавах высокая температура и концентрация агрессивных веществ делают неприменимыми многие классические методы снижения коррозионных потерь, используемые в низкотемпературных средах. Наряду с увеличением скорости взаимодействия материала с соевым электролитом, в расплавах существенно изменяется механизм коррозии металлических материалов и характер коррозионных поражений [3]. Целесообразен поиск новых подходов к минимизации коррозионных потерь в расплавленных солях. Одним из таких способов может быть изменение коррозионной активности среды в совокупности с контролем ее окислительно-восстановительного потенциала.

Нержавеющие стали обладают рядом преимуществ перед другими возможными материалами для конструкционного оформления операций переработки ОЯТ, такими, как доступность, легкая механическая обработка и простота изготовления, высокая прочность [4]. К настоящему моменту имеется значительное количество публикаций по изучению коррозионного поведения сталей типа AISI 316, 12X18H10T, AISI 304 и т.д. в водных растворах, в том числе с предварительным воздействием радиационного излучения. Однако работы по изучению коррозии нержавеющей сталей в расплавленных галогенидах, посвященные переработке ОЯТ, не так многочисленны [5-8].

В данной работе в качестве объекта исследования выбрана нержавеющая сталь 12X18H10T, экономически и технологически востребованный материал. Оценено влияние состава солевой и газовой фазы на характер деградации стали посредством определения коррозионных характеристик в ходе выдержки в расплаве длительностью до 100 часов.

Диссертационная работа содержит результаты научно-практических разработок, выполненных в УрФУ и ИВТЭ УрО РАН в рамках бюджетных тем (122020100205-5, АААА-А19-119061990025-5), проекта РФФИ 20-33-90082 Аспиранты.

Цель работы: установление закономерностей взаимодействия стали 12Х18Н10Т с расплавом LiCl-KCl, содержащим хлориды церия, неодима, лантана, кислородные примеси, а также разработка принципиально новых способов защиты от коррозии в расплавленных солях.

Задачи исследования:

1. Выбор способов и разработка устройства для определения коррозионных характеристик в предварительно аттестованных расплавах на основе LiCl-KCl.

2. Определение количественных и качественных характеристик коррозионного взаимодействия стали 12Х18Н10Т с расплавами LiCl-KCl, содержащими хлориды лантана, церия и неодима, а также изучение влияния на это взаимодействие концентрации кислорода в молекулярной форме в газовой фазе и в ионной форме в солевой фазе.

3. Создание литиевого динамического электрода сравнения и оценка его применимости для мониторинга коррозии стали в расплавах на основе LiCl-KCl.

4. Исследование коррозионно-электрохимического поведения стали 12Х18Н10Т в расплаве хлоридов лития и калия, содержащем окислительно-восстановительную пару U^{4+}/U^{3+} ; оценка влияния О-В потенциала среды на коррозию стали 12Х18Н10Т в расплаве на основе LiCl-KCl.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Получены количественные характеристики и определены типы коррозии стали 12Х18Н10Т в расплавах LiCl-KCl, содержащих хлориды лантана, церия и неодима, кислородные примеси (O_2 и O^{2-}), а также хлориды урана (+4) и (+3) в различных соотношениях.

Выявлены факторы, определяющие особенности коррозии в исследуемых условиях и конкретизированы механизмы разрушения стали.

Обнаружено изменение механизма деградации исследуемой стали в результате формирования на поверхности слоя $LiCrO_2/LiFeO_2$.

Установлено ингибирующее влияние находящихся в солевом расплаве хлоридов РЗМ ($LaCl_3$, $CeCl_3$, $NdCl_3$), снижающих деградацию стали 12Х18Н10Т за счет формирования на поверхности стали пассивирующего слоя оксихлоридов редкоземельных металлов, в условиях окислительной газовой атмосферы.

Практическая значимость работы

Разработана оригинальная установка для изучения коррозии металлических материалов в расплавленных солях, которая обеспечивает учет всех факторов коррозионного процесса и значительно сокращает временные затраты на проведение экспериментальной материаловедческой работы.

Предложены новые способы защиты от коррозии в расплавленных солях, основанные на пассивация продуктами коррозии.

Определено влияние О-В потенциала солевой среды на скорость коррозии стали 12X18H10T с применением различных электродов сравнения, в том числе литиевого динамического электрода сравнения, перспективного для измерения окислительно-восстановительного потенциала в средах технологических операций пирохимической переработки ОЯТ.

Методология и методы исследования

Первоочередной задачей работы являлась реализация высокотемпературных коррозионных испытаний продолжительностью до 100 часов при температуре 550°C, результат которых - достоверные и воспроизводимые количественные характеристики коррозионного процесса стали 12X18H10T в аттестованных расплавах на основе LiCl-KCl. С этой целью сконструирована и запатентована установка для проведения коррозионных исследований в расплавленных солях.

Испытания в инертной атмосфере аргона проводили в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М (<8 ppm по кислороду и <0,1 ppm по влаге). Эксперименты в окислительной газовой атмосфере различного состава проводили с использованием коррозионного стенда, в котором соотношение Ag/O₂ фиксировалось скоростью газового потока отдельных газов с помощью регуляторов газового расхода РРГ-12. Все коррозионные эксперименты были выполнены в 3 сериях параллельных измерений.

Количественные и качественные характеристики взаимодействия стали с расплавом на основе хлоридов лития и калия были использованы для конкретизации механизмов коррозионного разрушения стали, с учетом перехода ее легирующих компонентов в расплав. Для получения данных характеристик в работе использован комплекс электрохимических и физико-химических методов анализа.

Электрохимические испытания для определения окислительно-восстановительного потенциала среды осуществляли с использованием потенциостата-гальваностата AUTOLAB 302N. Применяли методы потенциала разомкнутой цепи, циклической вольтамперометрии (ЦВА) и хронопотенциометрии.

Для определения избирательности перехода компонентов сплава в расплав проводили элементный анализ замороженных проб расплава и отмывочных растворов с использованием оптического эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OPTIMA 4300 DV.

Определение скорости коррозии осуществлялось посредством гравиметрических измерений на аналитических весах марки AND GR-202 с точностью $\pm 0,0001$ мг образцов стали 12X18H10T до и после высокотемпературной выдержки. После испытаний с поверхности образцов перед взвешиванием были удалены продукты коррозии в травильном растворе, содержащем 12 г/мл уротропина и 80 г/л HCl.

Изменения морфологии поверхности исследуемых образцов в результате испытаний фиксировали с помощью микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), выполненного на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, а также рентгенофазового анализа (РФА), осуществленного с

помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Rigaku D/MAX-2200VL/PC.

Концентрации ионов урана в различных степенях окисления (+3, +4) и соотношение UCl_4 и UCl_3 в синтезированных смесях определяли с помощью окислительно-восстановительного титрования [9].

Положения, выносимые на защиту:

Результаты определения количественных и качественных характеристик коррозии стали 12X18H10T в расплаве хлоридов лития и калия, содержащем хлориды церия, неодима, лантана, и (или) кислородные примеси различного генеза.

Модельные представления о механизмах электрохимической коррозии стали 12X18H10T в расплаве хлоридов лития и калия, содержащем кислородсодержащие соединения и (или) содержащем-хлориды f-элементов.

Способы снижения коррозионных потерь конструкционного материала путем изменения коррозионной активности среды переработки ОЯТ.

Личный вклад соискателя

Автор принимал участие в постановке задач исследования, разработке установки для изучения коррозионных процессов и конструкции динамического литиевого электрода сравнения в расплавленных галогенидах. Им был выполнен комплекс экспериментальных работ, обработаны и проанализированы полученные результаты взаимодействия стали 12X18H10T с расплавом хлоридов лития и калия, содержащим добавки веществ различной химической природы, совместно с научным руководителем сделаны выводы о механизмах протекающих коррозионных процессов и разработаны способы защиты металлических материалов от коррозии в расплавленных средах.

Достоверность полученных результатов обеспечена систематическими исследованиями с использованием серии повторных экспериментов, подтверждающих воспроизводимость результатов, использованием современных приборов и средств измерений, информативных методов электрохимического анализа, а также комплексным подходом к инструментальным методам физико-химического анализа. Исследования проводили в перчаточных боксах с высокочистой атмосферой аргона с использованием реагентов высокой степени чистоты.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы представлены на конференциях: Международной научно-технической конференции «Современные электрохимические материалы и оборудование» (г. Минск, 2019 и 2021 г.); Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии» (г. Минск, 2021 г.); XVIII Российской конференции (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 2020 г.); XXXII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А.А. Тагер (г. Екатеринбург, 2022 г.); на Первом и Втором Всероссийском семинаре «Электрохимия в распределенной и

атомной энергетике» (г. Нальчик, 2022 и 2023 г.); Международной конференций «MELTS» (г. Екатеринбург, 2021 г.).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 18 печатных работах, в том числе в 8 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 6 публикациях в материалах конференций и 1 учебном пособии, а также 3 патентах РФ на изобретения.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 100 страницах машинописного текста, включает 34 таблицы, 31 рисунок. Библиографический список содержит 100 ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи исследования, указана научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов исследования, приведены основные положения, выносимые на защиту, дана оценка достоверности полученных результатов, сведения об апробации научной работы, приведена информация о личном вкладе автора и структуре диссертационного исследования.

В первой главе приведена методика проведения высокотемпературных коррозионных испытаний, применяемая в данной работе. Описаны способы подготовки исходных образцов стали 12X18H10T и их аттестации посредством МРСА поверхности и шлифов поперечного сечения. Установлено соответствие компонентного состава исследуемой стали 12X18H10T марочному (таблица 1).

Таблица 1 – Состав стали 12X18H10T (мас. %) согласно ГОСТ 5632-2014 [10]

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Ti	Fe
<0,12	<0,8	<2,0	<0,04	<0,02	17,0-19,0	9,0-11,0	<0,8	Осн.

В первой главе описано получение исследуемых солевых электролитов, схема синтеза представлена на рисунке 1.

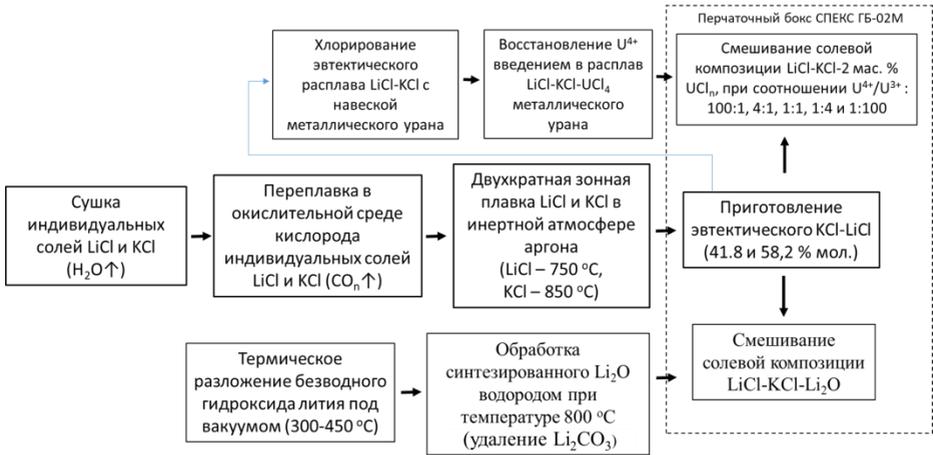


Рисунок 1 – Схема получения используемых солевых композиций на основе LiCl-KCl

Исследования по определению влияния хлоридов редкоземельных металлов на О-В потенциал среды и механизм протекающего коррозионного процесса были выполнены в солевом электролите KCl-LiCl (41,8 и 58,2 мол. %), содержащем от 0 до 2 мас. % хлоридов РЗМ (LaCl_3 , NdCl_3 и CeCl_3). Используемые соли LaCl_3 , NdCl_3 и CeCl_3 имели марку «ч.д.а.» и не требовали дополнительных операций по подготовке.

Синтезированные смесь KCl-LiCl и оксид лития аттестовали посредством элементного анализа на примесный состав, суммарное содержание примесей составило 0,0026 и 0,0084 мас. %, соответственно. Содержание кислорода в эвтектическом расплаве KCl-LiCl определяли посредством кислотно-основного титрования [11], оно составило 0,0022 мас. %.

В данной главе представлены результаты и обсуждение коррозионных испытаний, выполненных в системах: сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl | газовая среда Ar + m % O_2 (где m: от 0 до 20 об. %); сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li_2O | газовая среда Ar (где n: от 0 до 2 мас. %).

Система: 12X18H10T / расплав LiCl-KCl / газовая среда Ar + m % O_2

На рисунке 2 представлена зависимость скорости коррозии стали от содержания кислорода в системе LiCl-KCl | газовая смесь Ar + m % O_2 .

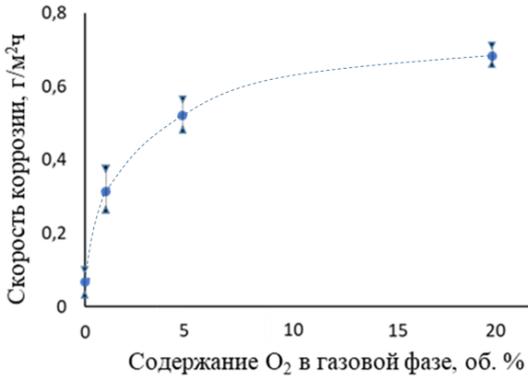


Рисунок 2 – Скорость коррозии стали 12X18H10T в зависимости от содержания кислорода в газовой фазе над расплавом

С увеличением концентрации кислорода в газовой атмосфере и, как следствие, в расплаве, скорость коррозии стали возрастает на порядок.

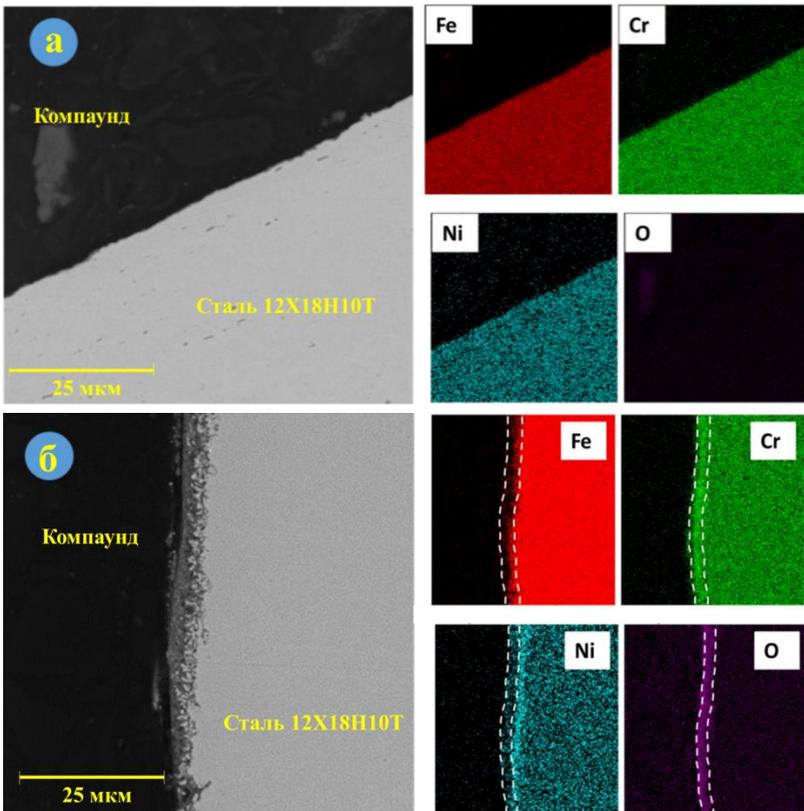
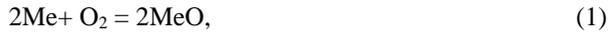


Рисунок 3 – Картинирование шлифа поперечного сечения образца 12X18H10T, выдержанного в расплаве LiCl-KCl в течение 100 часов. Газовая атмосфера над расплавом: а) Ar, б) Ar + 20 об. % O₂

Для определения характера изменения морфологии поверхности в результате коррозионной выдержки стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl | газовая смесь Ar + m % O₂ использовали МРСА (рисунок 3).

На образцах стали, выдержанных в расплаве LiCl-KCl в инертной атмосфере аргона (рисунок 3.а), обнаружены очаги локальной коррозии, неравномерно распределенные по образцу, глубина фронта коррозионной атаки достигает 3,1 мкм. Таким образом, в условиях инертной газовой среды происходит окисление компонентов стали молекулярным кислородом, присутствующим в качестве примеси в газовой и жидкосолеевой фазе, что можно описать следующими уравнениями (1,2):



где Me – преимущественно Cr, в меньшей степени - Fe.

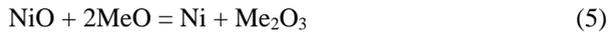


Для образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl в газовой среде Ar + m % O₂ (рисунок 3.б), характерна значительная коррозия сплошного типа. По данным МРСА на поверхности образцов отмечено увеличение концентрации кислорода и хрома, наблюдается образование слоя оксида хрома (+3). Кроме того, в приповерхностном объеме образцов зафиксировано повышение концентрации никеля.

Введение в состав газовой фазы молекулярного кислорода увеличивает концентрацию кислорода в расплаве, в связи с чем становится возможным реакция окисления никеля (3) и окисление продуктов коррозии хрома и железа (4), а также взаимодействие продуктов коррозии компонентов стали между собой (5):



где Me – Cr и Fe.



Система: 12X18H10T / расплав LiCl-KCl + n % Li₂O / газовая среда Ar

На рисунке 4 представлена зависимость скорости коррозии стали от содержания ионов O²⁻ в расплаве LiCl-KCl + n % Li₂O в условиях инертной газовой атмосферы.

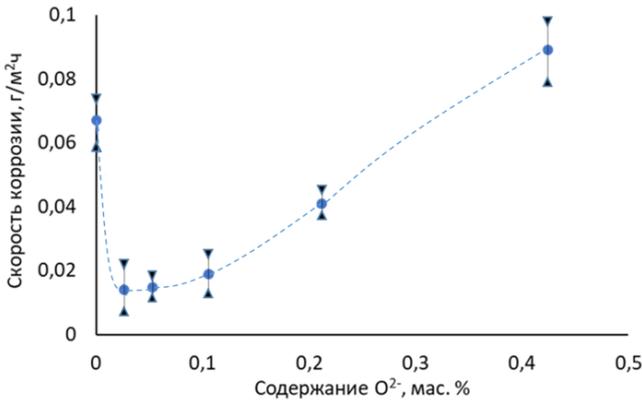


Рисунок 4 –
Скорость коррозии
стали 12X18H10T
в зависимости от
содержания
анионов кислорода
в расплаве LiCl-
KCl-Li₂O

Установлено, что существует интервал концентраций оксида лития в расплаве LiCl-KCl от 0,05 до 0,2 мас. % (от 0,026 до 0,107 мас. %, в пересчете на O^{2-}), при котором скорость коррозии стали 12X18H10T снижается в 5-6 раз. При концентрации оксида лития свыше 0,4 мас. % в расплаве LiCl-KCl скорость коррозии стали 12X18H10T сопоставима со скоростью коррозии образцов, выдержанных в эвтектическом расплаве без добавок.

На рисунке 5 и 6 представлены результаты МРСА и РФА образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний продолжительностью 100 часов в расплаве LiCl-KCl-2 мас. % Li₂O.

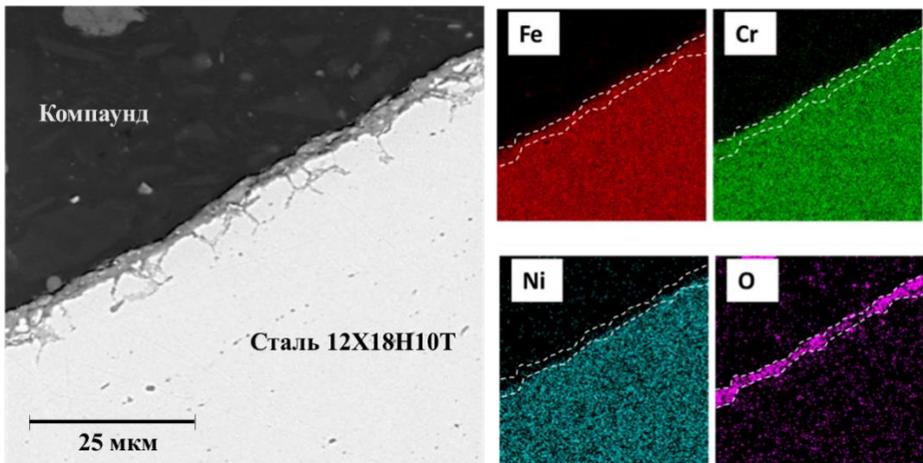


Рисунок 5 – Морфология образцов стали после коррозионной выдержки в расплаве LiCl-KCl-2 мас. % Li₂O

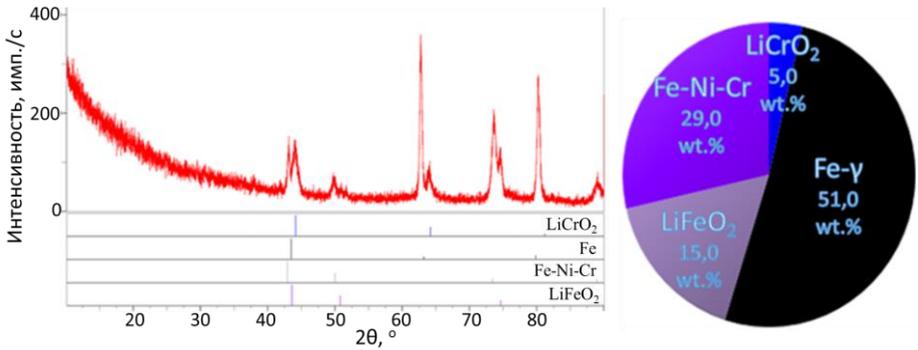


Рисунок 6 – Результаты РФА образцов стали после коррозионной выдержки в расплаве LiCl-KCl-2 мас. % Li₂O

При введении в расплав анионов кислорода на поверхности образцов формируется слой продуктов коррозии, состоящий из феррита и хромита лития. Также наблюдаются очаги питтинговой коррозии, что связано с окислением микрокомпонентов стали - Ti и Mn.

При введении в расплав анионов кислорода в виде оксида лития, становится возможным взаимодействие продуктов коррозии по уравнению (6):



где Me - Cr и Fe.

Таким образом, формируется сплошной слой сложных оксидов компонентов стали и лития шпинельного типа, что вызывает затруднение диффузии окислителя к металлической поверхности исследуемой стали и приводит к высокотемпературной кислородной пассивации экранирующего типа.

Во второй главе рассмотрено коррозионное поведение стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки хлоридов церия, неодима и лантана, учтено влияние кислородных примесей различного генеза.

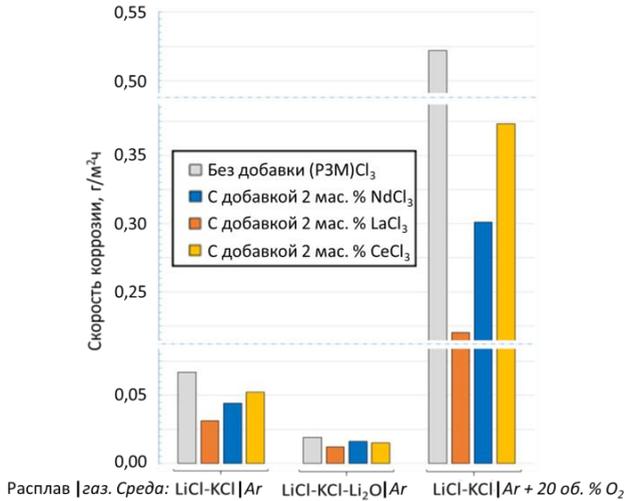
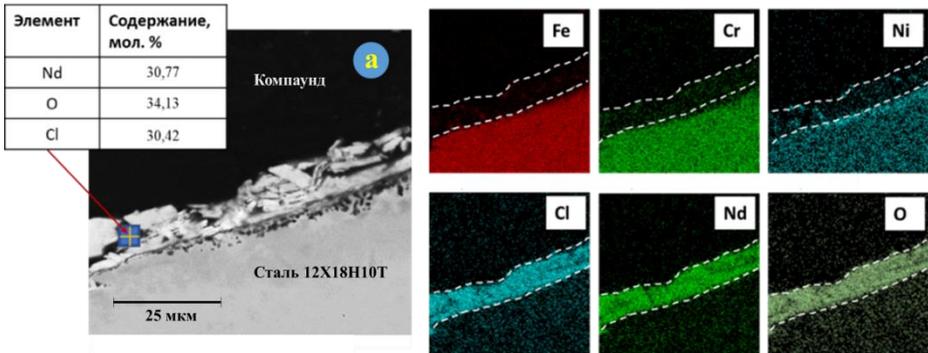


Рисунок 7 –
Скорость коррозии стали 12X18H10T, выдержанной в системе: расплав LiCl-KCl-2 мас. % (РЗМ)Cl₃ | газовая смесь Ar + m % O₂, в течение 24 часов

Введение в расплав хлоридов РЗМ снижает скорость коррозии стали 12X18H10T (рисунок 7), при этом эффект влияния добавки увеличивается в ряду: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃.

Снижение скорости коррозии исследуемого материала вызвано с формированием на поверхности образцов стали 12X18H10T слоев оксихлорида РЗМ, что подтверждается результатами МРСА шлифов поперечного сечения и РФА поверхности (рисунок 8.а и 8.б, соответственно).



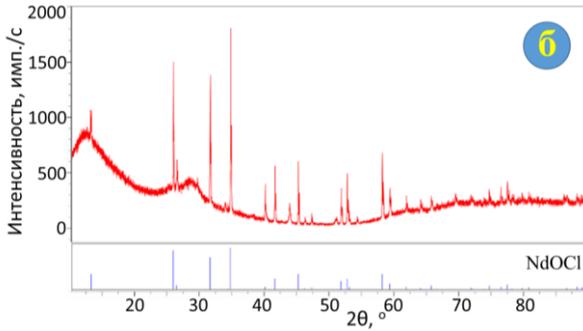


Рисунок 8 – Пример образования оксихлоридного слоя (расплав LiCl-KCl-2 мас. % NdCl₃) в окислительной газовой атмосфере в результате коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T течение 100 часов. а) МРСА, б) РФА

При введении в солевой электролит хлоридов РЗМ происходит их взаимодействие с продуктами коррозии компонентов стали, с формированием оксихлоридов РЗМ (7):



где Me – Cr и Fe; РЗМ – Nd, Ce и La.

Формирование оксихлоридных слоев в результате взаимодействия продуктов коррозии стали с хлоридами РЗМ подтверждается ранее выполненными исследованиями коррозионного поведения различных металлов, выдержанных в расплаве LiCl-KCl, содержащем хлориды РЗМ: индивидуальных металлов Ni и Mo, сплавов 20Ni-80Cr и 45Ni-55Ti, а также стали ЭП823. Было установлено, что формирование оксихлоридных слоев возможно только для многокомпонентных сплавов.

При добавлении в расплав хлорида РЗМ и оксида лития одновременно, влияние первого на характер деградации материала практически не сказывается, что связано с взаимодействием добавок между собой в объеме расплава (8):



где РЗМ – Nd, Ce и La.

Таким образом, при добавлении хлоридов РЗМ происходит «залечивание» коррозионных очагов слоем оксихлорида РЗМ и как следствие, снижение деградации материала. Различия в ингибирующей способности исследуемых хлоридов обусловлены их природой, показано, что формируемые слои при добавках хлорида лантана, неодима и церия имеют различную сплошность и толщину.

В третьей главе рассмотрено коррозионное поведение стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl, содержащем 2 мас. % смеси хлоридов урана (+3, +4), при доле UCl₃ 5, 20, 50, 80 и 95 %.

Скорости коррозии стали 12X18H10T, а также МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали при температуре 550°C в течение 100 часов представлены на рисунке 9 и 10, соответственно.

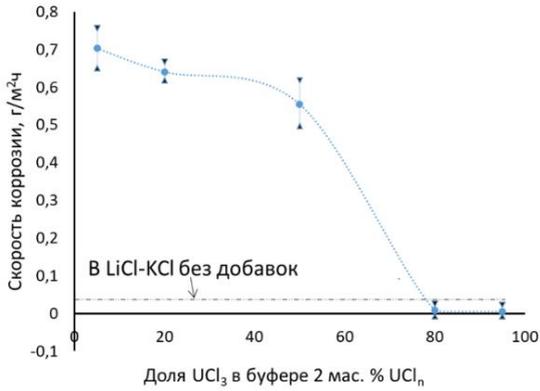


Рисунок 9 – Зависимость скорости коррозии образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl-2 мас. % UCl_n , от доли трехвалентного хлорида урана

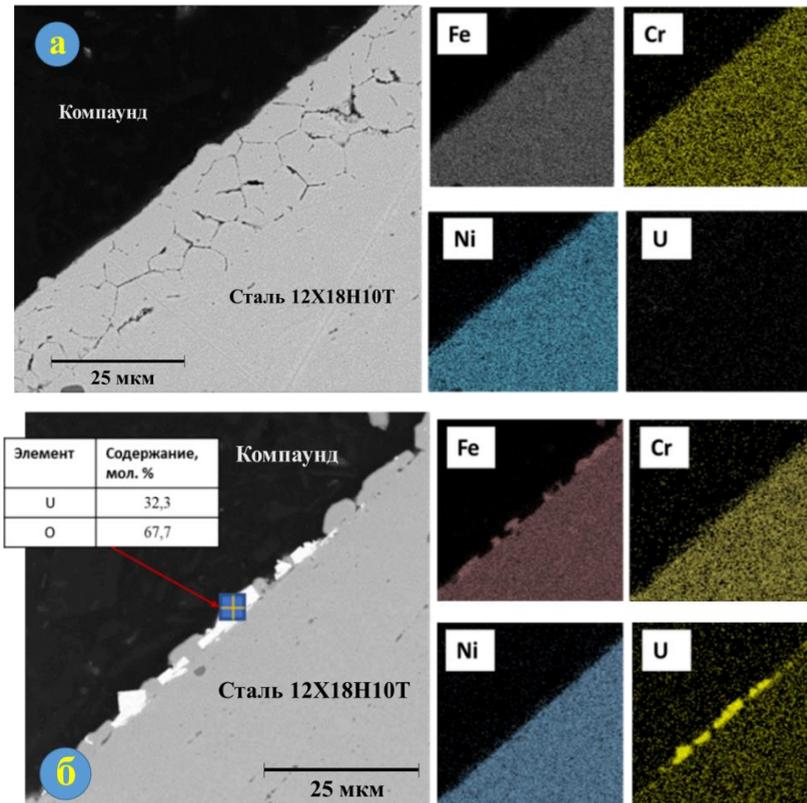


Рисунок 10 – Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T, выдержанных в солевой композиции LiCl-KCl – 2 мас. % UCl_n . Доля UCl_3 : а) 5 %, б) 95%

С увеличением доли трехвалентного хлорида урана в расплаве скорость коррозии стали значительно уменьшается, вплоть до показателей меньших, чем значения, полученные в эвтектическом солевом электролите LiCl-KCl без добавок в результате 100-часовой коррозионной выдержки (рисунок 9).

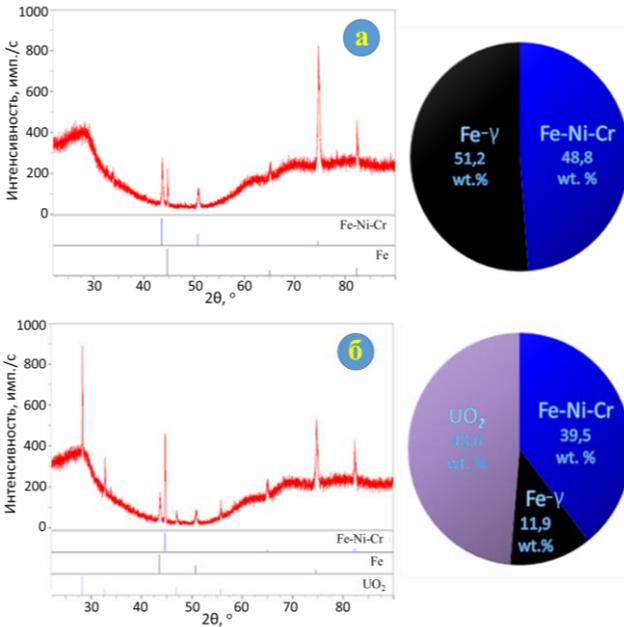


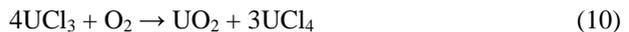
Рисунок 11 –
Результаты РФА
шлифов
поперечного
сечения образцов
стали 12Х18Н10Т,
выдержанных в
солевой композиции
LiCl-KCl – 2 мас. %
UCl_n.
Доля UCl₃:
а) 5 %, б) 95%

По результатам МРСА и РФА (рисунки 10 и 11) было установлено, что при содержании четырехвалентного урана в расплаве более 20 % от суммарной концентрации 2 мас. % UCl_n образцы стали подвержены значительной межкристаллитной коррозии, глубина проникновения до 30 мкм. Деградацию стали в данных условиях можно описать уравнением реакции (9):



где Me – Ti, Mn, Cr, Fe, Ni

При преимущественном содержании трехвалентного урана в расплаве (суммарная концентрация 2 мас. % UCl_n) межкристаллитной коррозии не наблюдается, а на поверхности образцов зафиксировано образование UO₂ (10):



В данных условиях хлорид трехвалентного урана преимущественно взаимодействует с кислородом, тем самым реакция окисления компонентов стали становится менее вероятной, что и обуславливает уменьшение деградационных процессов на поверхности стали 12Х18Н10Т и снижение скорости коррозии при содержании в смеси 2 мас. % UCl_n более 80% трехвалентного урана.

Кроме того, на поверхности образцов наблюдаются участки восстановленного железа (рисунок 10.б), процесс образования которого можно описать следующим уравнением (11):



Аналогичное снижение деградации материала в расплаве, содержащем UCl_3 , было отмечено для стали ЭП823 в ранее проводимых работах.

В четвертой главе представлены результаты электрохимических исследований в системе расплав на основе LiCl-KCl — металл. Потенциометрические измерения проводили относительно как литий-висмутового электрода (ЛВЭС), так и литиевого динамического электрода сравнения (ЛДЭС) (рисунок 12), откалиброванных по хлорному электроду сравнения.

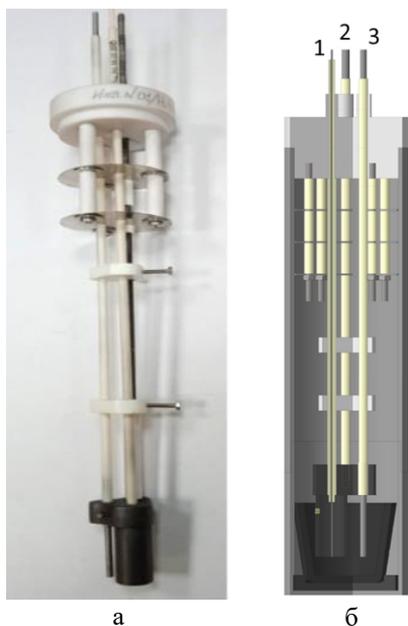


Рисунок 12 – Рабочая ячейка, используемая для проведения электрохимических измерений в расплаве LiCl-KCl с помощью литиевого динамического электрода сравнения:

- а) Внешний вид электродной сборки,
б) Устройство рабочей ячейки.

- 1 – Электрод сравнения ($\text{Mo}_{\text{подложка}}$),
2 – Вспомогательный электрод (Графит),
3 – Рабочий электрод (Mo)

Основным преимуществом ЛДЭС является простота конструкции, химическая и структурная устойчивость компонентов электродной сборки, что обеспечивает надежность работы измерительного устройства. Кроме того, данный электрод сравнения бездиафрагменный, что обуславливает перспективность его применения в других галогенидных расплавах.

В динамических электродах точка отсчета - потенциал восстановления наиболее электроположительного щелочного металла, присутствующего в солевом композиции. В эвтектическом расплаве LiCl-KCl наиболее электроположительным щелочным металлом является литий.

Измерения, проводимые относительно ЛДЭС, проводили в несколько этапов (рисунок 13):

1) Кратковременный гальваностатический импульс, в результате которого происходит формирование слоя металлического лития на материале подложки. От электрохимических параметров токового импульса (плотности тока и длительности импульса) зависит количество восстанавливаемого лития (толщина слоя) и, как следствие, время работы ЛДЭС. В качестве наиболее оптимальных электрохимических параметров, при которых время устойчивой работы ЛДЭС в эвтектическом расплаве LiCl-KCl составляет $59,5 \pm 1,2$ с (при температуре 550°C), были выбраны следующие значения: длительность импульса - 4 с и плотность тока $0,6 \text{ А/см}^2$;

2) При устойчивом функционировании ЛДЭС металлический литий, сформированный на материале подложки, находится в термодинамическом равновесии с катионами лития в расплаве LiCl-KCl, что описывается уравнением (12):

$$E\left(\frac{\text{Li}^+}{\text{Li}}\right) = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[\text{Li}^+]}{[\text{Li}]} \quad (12)$$

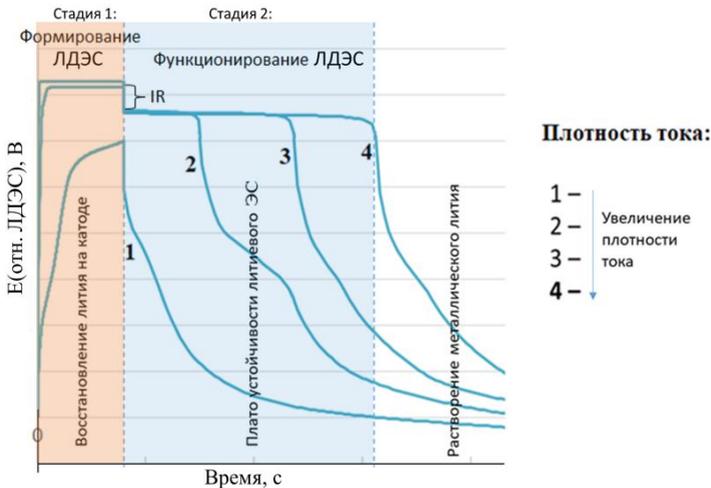


Рисунок 13 – Формирование и функционирование ЛДЭС

Перед изготовлением литиевого динамического электрода сравнения были измерены потенциалы разомкнутой цепи (потенциалы коррозии) для стали 12X18H10T, индивидуальных металлов, входящих в ее состав: Fe, Cr, Ni и Ti (марки «ТЧЖ», «Х99Н1», «НП1» и «ВТ1-ОО», соответственно), а также металлического Мо (марки «МЧ1») (таблица 2).

Таблица 2 – Потенциалы коррозии 12X18Н10Т, Мо, Fe, Cr, Ni и Ti в эвтектическом расплаве LiCl-KCl при температуре 550°C

Исследуемый материал	Потенциал коррозии, В	
	Отн. ЛДЭС	Отн. ЛВЭС (в пересчете на ЛДЭС)
12X18Н10Т	1,896 ±0,019	1,985 ±0,020
Молибден	2,225 ±0,022	2,269 ±0,023
Никель	2,151 ±0,022	2,160 ±0,022
Железо	1,923 ±0,019	2,007 ±0,020
Хром	1,785 ±0,018	1,833 ±0,018
Титан	1,478 ±0,015	1,469 ±0,015

В качестве рабочего (индикаторного) электрода выбран молибден - наиболее электроположительный исследуемый материал, что позволяет фиксировать окислительно-восстановительный потенциал в наибольшем диапазоне значений ($E(\text{Li}^+/\text{Li}) - E(\text{Mo}^{2+}/\text{Mo})$). Кроме того, молибден является коррозионноустойчивым индивидуальным металлом в хлоридных расплавах, что было установлено в ранее проводимых работах.

На рисунке 14 представлены результаты измерений при температуре 550°C в условиях инертной атмосферы аргона в расплаве LiCl-KCl, содержащем различные концентрации оксида лития.

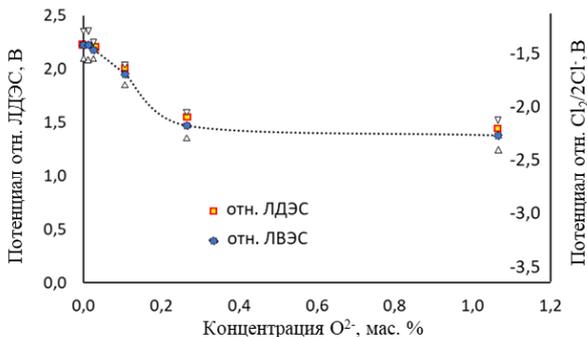


Рисунок 14 –
Зависимость О-В
потенциала среды от
концентрации Li₂O в
расплаве LiCl-KCl
(в пересчете на O²⁻)

С увеличением концентрации анионов кислорода в солевом электролите окислительно-восстановительный потенциал среды значительно уменьшается. Это может быть связано с взаимодействием растворенного оксида лития с примесями, содержащимися в расплаве, с последующим образованием нерастворимых соединений.

На рисунке 15 представлены результаты измерений, проводимых при температуре 550°C в расплаве LiCl-KCl в условиях окислительной газовой атмосферы над расплавом (до 20 об. % O₂).

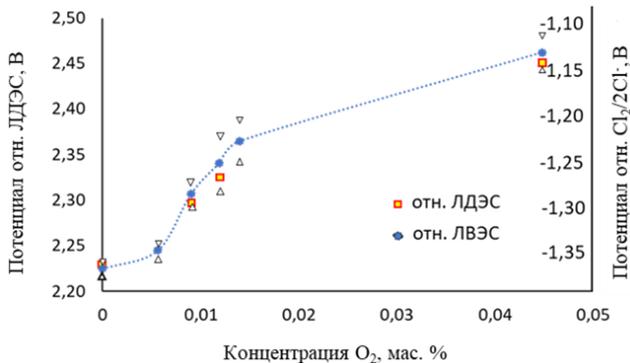


Рисунок 15 –
Зависимость О-В
потенциала среды
от содержания
молекулярного
кислорода в
расплаве LiCl-KCl

На основании электрохимических измерений можно утверждать, что при увеличении концентрации кислорода в расплаве О-В потенциал среды увеличивается, что связано с взаимодействием растворенного кислорода с электроотрицательными примесями, содержащимися в расплаве.

На рисунке 16 представлены результаты измерений, проводимых при температуре 550°C в условиях инертной газовой атмосферы аргона в расплаве LiCl-KCl-2 мас. % UCl_n, при различном соотношении U⁴⁺/U³⁺.

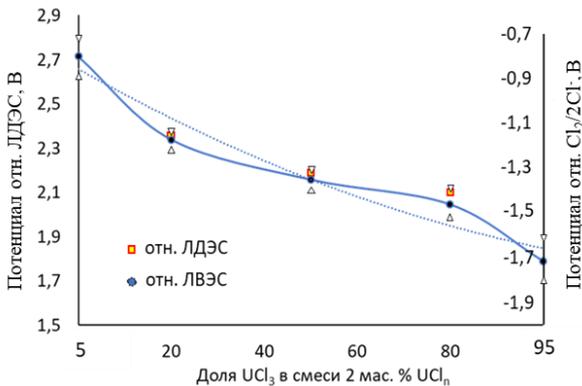


Рисунок 16 –
Зависимость О-В
потенциала среды от
доли UCl₃ в расплаве
LiCl-KCl-2 мас. % UCl_n

Установлено, что увеличение доли четырехвалентного урана в смеси LiCl-KCl-2 мас. % UCl_n значительно повышает О-В потенциал среды, что обуславливает рост коррозионной активности солевого электролита. При доле UCl₃ ≤ 50 %, О-В потенциал среды имеет меньшие значения, чем потенциал, измеренный в эвтектическом расплаве LiCl-KCl (2,225 В отн. ЛДЭС).

Таким образом, на окислительно-восстановительный потенциал солевого расплава влияет не только соотношение форм кислорода в его анионной и молекулярной форме, но и вводимая окислительно-восстановительная пара U⁴⁺/U³⁺. При этом с увеличением О-В потенциала среды скорость коррозии стали значительно возрастает.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены закономерности процессов взаимодействия конструкционного материала 12X18H10T и его компонентов с расплавом LiCl-KCl, который содержит хлориды РЗМ, и (или) кислород в различных формах, при температуре 550⁰С:

1) С ростом содержания молекулярного кислорода в газовой атмосфере (от 0 до 20 об. %) над расплавом и, как следствие, в солевом расплаве, увеличиваются скорость коррозии стали (от 0,067 до 0,68 г/м²ч) и окислительно-восстановительный потенциал среды (от 2,22 до 2,46 В отн. ЛДЭС).

Если газовая среда над расплавом содержит кислород, то имеет место сплошная коррозия стали с образованием оксида хрома (+3) в качестве основного продукта, в приповерхностном слое повышена концентрация никеля, образовавшегося, согласно термодинамическим расчетам, в результате вторичного восстановления.

При увеличении времени выдержки с 24 до 100 часов скорость коррозии снижается на 30-45%.

2) Определен интервал концентраций оксида лития в расплаве LiCl-KCl от 0,05 до 0,20 мас. %, при котором скорость коррозии стали 12X18H10T снижается в 5-6 раз (до 0,014 г/м²ч) по сравнению со скоростью коррозии (0,067 г/м²ч) образцов в эвтектическом расплаве без добавок Li₂O.

При введении анионов кислорода в расплав формируется сплошной слой шпинельного типа (смесь LiCrO₂ и LiFeO₂), затрудняющий диффузию окислителя к металлической поверхности исследуемой стали, т.е. реализуется высокотемпературная кислородная пассивация экранирующего типа.

3) Добавление в расплав LiCl-KCl хлоридов РЗМ снижает скорость коррозии стали 12X18H10T. Этот эффект увеличивается в ряду: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃.

Установлено, что происходит «залечивание» коррозионных очагов слоем образуемого оксихлорида РЗМ в результате взаимодействия продуктов коррозии и (РЗМ)Cl₃ и, как следствие, уменьшение деградационных процессов исследуемого материала. Наименьшее влияние хлоридов РЗМ на снижение скорости коррозии наблюдается в солевой композиции LiCl-KCl-Li₂O, поскольку происходит их взаимодействие с анионом кислорода непосредственно в объеме расплава.

4) С увеличением доли трехвалентного хлорида урана в солевом электролите LiCl-KCl-2 мас. % UCl_n количественные характеристики коррозионного процесса и величина окислительно-восстановительного потенциала значительно уменьшаются (от 2,71 до 1,79 В относительно ЛДЭС), вплоть до показателей меньших, чем аналогичные величины, полученные при проведении экспериментов в эвтектическом солевом электролите LiCl-KCl.

Преобладание хлорида четырехвалентного урана в составе 2 мас. % UCl_n обуславливает значительную межкристаллитную коррозию стали с глубиной проникновения до 30 мкм. UCl₄ выступает в роли дополнительного окислителя.

При преобладании хлорида трехвалентного урана (более 20 %) в составе буферной добавки (2 мас. % UCl_n) межкристаллитной коррозии не наблюдается,

а на поверхности стали отмечено образование UO_2 . Трихлорид урана преимущественно взаимодействует с кислородом, тем самым предотвращаются процессы окисления компонентов стали, что вызывает снижение деградации.

5) Доказана применимость литиевого динамического электрода сравнения в расплаве хлоридов лития и калия для фиксирования окислительно-восстановительного потенциала – как комплексного показателя агрессивности высокотемпературной солевой среды.

СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов / В.П. Кочергин. – Екатеринбург : Изд-во Урал. Ин-та, 1991. – 309 с.

2. Колотыркин, Я.М. Электрохимические аспекты коррозии металлов. Питтинговая коррозия металлов / Я.М. Колотыркин // Защита металлов. – 1975. – Т. 11, № 6. – С. 675-686.

3. Смирнов М.В., Озеряная И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии. – Коррозия и защита от коррозии. Т. 2: Итоги науки – М.: ВИНТИ. – 1973. – С. 171-209.

4. Sridharan, K. Corrosion in Molten Salts / K. Sridharan, T.R. Allen // Molten Salts Chemistry. – 2013. – P. 241-267. DOI:10.1016/B978-0-12-398538-5.00012-3.

5. Indacochea, J.E. Corrosion Performance of Ferrous and Refractory Metals in Molten Salts under Reducing Conditions / J.E. Indacochea, J.L. Smith, K.R. Litko, E.J. Karell // Journal of Materials Research. – 1999. – V. 14, № 5. – P. 1990-1995. DOI:10.1557/JMR.1999.0268.

6. Indacochea, J.E. High-temperature oxidation and corrosion of structural materials in molten chlorides / J.E. Indacochea, J.L. Smith, K.R. Litko, E.J. Karell, A.G. Raraz // Oxid. Met – 2001. – V. 55. – P. 1-16.

7. Ren, S. Corrosion behavior of carburized 316 stainless steel in molten chloride salts / S. Ren, Y. Chen, X.-X. Ye, L. Jiang, Sh. Yan, J. Liang, X. Yang, B. Leng, Zh. Li, Z. Chen, Zh. Dai // Solar Energy. – 2021. – V. 223. – P. 1-10. DOI: 10.1016/j.solener.2021.05.057

8. Abramov, A.V. Corrosion of austenitic stainless steels in chloride melts / A.V. Abramov, I.B. Polovov, V.A. Volkovich, O.I. Rebrin // Molten Salts Chemistry and Technology. – 2014. – P. 427-448. DOI: 10.1002/9781118448847.ch6e

9. Romanova, D.O. Determination of the Valent Forms of Uranium (III) and Uranium (IV) Present in the Chloride Melts of Alkaline Metals / D.O. Romanova, A.R. Mullabaev, V.A. Kovrov, et. al. // Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – V. 2023, № 2. – P. 248-256.

10. ГОСТ 5632-2014 Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. – М.: Стандартинформ, 2015. – 112 с.

11. Nikolaev, A.Y. Purification of Alkali-Metal Chlorides by Zone Recrystallization for Use in Pyrochemical Processing of Spent Nuclear Fuel / A.Y. Nikolaev, A.R. Mullabaev, A.V. Suzdaltsev et al. // At Energy. – 2022. – V. 131. – P. 195–201 <https://doi.org/10.1007/s10512-022-00865-512>.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах:

Научные статьи:

1) **Карфидов, Э.А.** Коррозионное поведение стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки хлоридов f-элементов / **Э.А. Карфидов**, Е.В. Никитина, К.Е. Селиверстов, П.Н. Мушников, К.Р. Каримов // *Расплавы*. – 2023. – № 4. – С. 1 – 8. DOI: 10.31857/S0235010623040035.

2) **Карфидов, Э.А.** Влияние состава газовой и солевой фазы на коррозию металлических материалов на основе никеля в расплавленных хлоридах щелочных металлов / **Э.А. Карфидов**, Е.В. Никитина // *Расплавы*. – 2022. – №5. – С. 537-550. DOI: 10.31857/S023501062205005X.

3) Kazakovtseva, N.A. Corrosion Electrochemical Behavior of Molybdenum in the LiCl–KCl Melt Containing Additives of Cerium and Neodymium Trichlorides / N.A. Kazakovtseva, M.V. Mazannikov, E.V. Nikitina, **E.A. Karfidov**, A.M. Potapov // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2020. – V. 2020(8). – P. 925-931. – DOI: 10.1134/S0036029520080066.

4) Nikitina, E.V. Corrosion of 16CR12MOWSVNBB (EP-823) Steel In The LiCl-KCl Melt Containing CeCl₃, NdCl₃ And UCl₃ / E.V.Nikitina, N.A. Kazakovtseva, **E.A. Karfidov** // *Journal Of Alloys And Compounds*. – 2019. – V. 811. – P. 152032. DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.152032.

5) **Karfidov, E.A.** Corrosion Electrochemical Behavior of Nickel in Molten Lithium and Potassium Chlorides Containing Additives of Substances of Various Chemical Origins / **E.A. Karfidov** and E.V. Nikitina // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2022(8). – P. 978–983. DOI: 10.1134/S0036029522080262.

6) **Карфидов, Э.А.** Взаимодействие сплава Хастеллой С-4 с эквимольным расплавом хлоридов лития и калия / **Э.А. Карфидов**, Е.В. Никитина, Н.А. Казаковцева [и др.] // *Расплавы*. – 2021. – №3. – С. 273-283. DOI: 10.31857/S0235010621030099.

7) **Karfidov, E.A.** Corrosion Electrochemical Behavior of Nickel in the LiCl–KCl Melt Containing Lanthanum Trichloride / **E.A. Karfidov** and E.V. Nikitina // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2019. – V. 2019(8). – P. 820-824. DOI:10.1134/S003602951908007X.

8) Nikitina E.V. Degradation of the Ceramics Based on MgO, Al₂O₃ or Si₃N₄ in the LiCl–KCl Melt with (Ce, Nd, U)Cl₃ Additives / E.V. Nikitina, **E.A. Karfidov**, N.A. Kazakovtseva // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2021. – V. 2021(2). – P. 224-228. DOI:10.1134/S0036029521020178.

Патентные документы:

1) Патент № 2758772 РФ. Установка для определения скорости коррозии материалов в расплавленных солях / М.В. Ерженков, Г.Б. Борисов, Ю.П. Зайков, Е.В. Никитина, А.Е. Дедюхин, **Э.А. Карфидов** // Заявл. 29.03.2021. – Оpubл. 01.11.2021.

2) Патент № 2783610 РФ. Способ пассивирования конструкционных материалов внешнего контура жидкосолевых реакторов, работающих с использованием расплавленных фторидных солей / **Э.А. Карфидов**, Ю.П. Зайков,

Е.В. Никитина, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова // Заявл. 24.05.2022. – Опубл. 15.11.2022.

3) Патент № 216389U1 РФ. Динамический электрод сравнения для измерения окислительно-восстановительного потенциала в расплаве соли LiF-NaF-KF / Е.В. Никитина, Ю.П. Зайков, **Э.А. Карфидов**, П.Н. Мушников, Г.Б. Борисов, А.В. Кузнецова, К.Е. Селиверстов, А.Е. Дедюхин // Заявл. 23.11.2022. – Опубл. 01.02.2022.

Тезисы докладов на конференциях:

1) Казаковцева, Н.А. Исследование высокотемпературной коррозии стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl с добавками NdCl₃ и CeCl₃ / Н.А. Казаковцева, **Э.А. Карфидов**, Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина, Н.Г. Молчанова // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2021». Минск. – 2021. – С. 495-496.

2) Никитина, Е.В. Термодинамические аспекты защиты от коррозии металлических материалов в расплавленных солях / Е.В. Никитина, **Э.А. Карфидов**, М.В. Мазанников, А.М. Потапов, Ю.П. Зайков // Материалы международной науч.-техн. конференции «Современные электрохимические материалы и оборудование». Минск. – 2021. – С. 296-297.

3) Никитина, Е.В. Коррозия стали ЭП823 в расплавах хлоридов щелочных металлов, содержащих добавки CeCl₃, NdCl₃ и PbCl₂ / Е.В. Никитина, Н.А. Казаковцева, **Э.А. Карфидов**, С.С. Хвостов // Материалы международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование». Минск. – 2019. – С. 159-162.

4) **Карфидов, Э.А.** Высокотемпературная пассивация стали 12Х18Н10Т в расплаве KCl-LiCl при добавлении O²⁻ / Э.А. Карфидов, Е.В. Никитина, А.Е. Дедюхин, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». Нальчик. – 2022. – С. 241-243.

5) Никитина, Е. В. Исследование коррозионного поведения никеля и его сплавов NiTi, NiCr в расплаве KCl-LiCl с добавлением 1 и 5% CeCl₃ и Li₂O / Е. В. Никитина, **Э. А. Карфидов**, К. Е. Селиверстов // Материалы международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии». Минск. – 2022. – С. 558.

6) **Карфидов, Э. А.** Коррозионное поведение никель-хромомолибденовых сплавов в расплаве KCl-LiCl, содержащем трихлориды имитаторов продуктов деления / **Э. А. Карфидов**, Е. В. Никитина // Материалы молодежной научной конференции с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург. – 2020. — С. 362.

Учебно-методическое пособие

Никитина, Е.В. Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях: Учебно-методическое пособие / Е.В. Никитина, О.Ю. Ткачева, **Э.А. Карфидов**, А.В. Руденко, А.Р. Муллабаев; под общ. Ред. Е.В. Никитиной // Министерство науки и высшего образования РФ, УрФУ. – Екатеринбург: Изд-во Урал. Ун-та, 2021. – 116 с.: ил. – Библиогр.: 81 – 30 экз. – ISBN 978-5-7996-3284-7.