На правах рукописи

Архипов Степан Павлович

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УРАНА, ХРОМА, ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ В РАСПЛАВЕ LiF-BeF_2

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025 г.

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН).

Научный руководитель:	**Зайков Юрий Павлович** член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Официальные оппоненты:	**Ананьев Алексей Владиленович** доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник Акционерного общества «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов им. академика А.А. Бочвара»
	Лизин Андрей Анатольевич, кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Акционерного общества «Государственный научный центр научно-исследовательский институт атомных реакторов»
Ведущая организация:	Акционерное общество «Научно-исследовательский и конструкторский институт энерготехники имени Н.А. Доллежаля».

Защита состоится 04 февраля 2026 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.045.01 на базе ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке Уральского отделения Российской академии наук и на сайте ИВТЭ УрО РАН, https://ihte.ru/?page_id=23976.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, с датой подписания, просим высылать по адресу:
620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН,
ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.
E-mail: N.P.Kulik@ihte.ru

Автореферат разослан _____г.

Ученый секретарь диссертационного совета, Н.П. Кулик
кандидат химических наук Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Жидкосолевые реакторы (ЖСР) – это атомные реакторы четвертого поколения, использующие топливо, растворенное в расплавленной солевой смеси. Их создание может оказать решающее влияние на развитие ядерной энергетики, например, способствовать разработке новой технологии утилизации минорных актинидов в реакторах-сжигателях.

Перспективными средами для трансмутации минорных актинидов в ЖСР являются расплавленные смеси фторидов лития и бериллия, в частности 0,66LiF–0,34BeF_2 в качестве соли-теплоносителя, и 0,73LiF-0,27BeF_2 в роли топливной солевой композиции. В последнее время интенсивно ведутся исследования, направленные на разработку методов контроля коррозионных процессов, протекающих в этих расплавах с участием таких металлов как Ni, Fe и Cr, входящих в состав основных конструкционных материалов ЖСР. По результатам многочисленных исследований эффективным способом контроля процессов коррозии во фторбериллатных расплавах является поддержание определенного значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) среды. Известны работы, в которых для достижения этих целей в состав топливной соли 0,73LiF-0,27BeF_2 вводили буферную добавку фторида урана, при этом варьирование отношения валентных форм урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3, приводило к изменениям ОВП исследуемой системы в широком диапазоне потенциалов.

На практике реализовать данный подход к контролю коррозионных процессов, протекающих в ЖСР, возможно только в том случае, если известен точный диапазон ОВП как топливной соли 0,73LiF-0,27BeF_2, так и соли-теплоносителя 0,66LiF-0,34BeF_2, в котором конструкционные материалы ЖСР будут устойчивы к воздействию фторбериллатного расплава. Для решения подобных задач необходимо установить экспериментальный ряд напряжений в первую очередь, включающий в свой состав такие металлы как: Li, Be, U (буферная добавка для контроля ОВП), Cr, Fe, Ni (основные компоненты конструкционных сплавов ЖСР).

По этой причине исследования, направленные на установление закономерностей электрохимического поведения U, Cr, Fe, Ni в расплавах 0,66LiF–0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2, актуальны и необходимы для продвижения разработок в области жидко-солевых ядерных реакторов.

Цели и задачи работы

Цель работы заключается в выявлении закономерностей электрохимического поведения никеля, железа, хрома и урана в расплавах LiF-BeF_2, перспективных для использования в качестве топливной соли и теплоносителя в жидкосолевых ядерных реакторах.

Для достижения поставленной цели решены следующие **задачи**:

1. Произведён выбор электрода сравнения для проведения потенциометрических измерений во фторбериллатных системах

2. Установлены температурные и концентрационные зависимости равновесных потенциалов основных компонентов конструкционного материала (Ni, Fe, Cr) в расплаве 0,66LiF–0,34BeF_2.

3. Определены температурные зависимости условных стандартных потенциалов Ni^{2+}/Ni, Fe^{2+}/Fe, Cr^{2+}/Cr в среде 0,66LiF-0,34BeF_2.

4. Выполнен термодинамический анализ образования дифторидов никеля, железа и хрома в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия.

5. Исследованы процессы электрохимического восстановления металлов в системах 0,66LiF–0,34BeF_2 с добавками фторидов никеля, железа и хрома.

6. Изучено электрохимическое поведение урана в расплаве фторидов лития и бериллия (0,73LiF-0,27BeF_2), рассматриваемого в качестве буферной добавки для контроля ОВП топливной соли ЖСР.

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Получены следующие результаты:

1. Продемонстрирована стабильная работа никелевого капсулированного и бериллиевого динамического электродов сравнения в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2 с добавками фторидов никеля, свинца, железа хрома и урана.

2. Впервые получены экспериментальные концентрационные и температурные зависимости равновесных потенциалов никеля, железа, хрома и урана в расплаве LiF-BeF_2 в интервале температур от 650 до 750 ºС и рассчитаны условные стандартные потенциалы систем Ni(II)/Ni, Fe(II)/Fe, Cr(II)/Cr, U(III)/U.

3. На основании экспериментальных данных рассчитаны изменения изобарно-изотермических потенциалов образования фторидов Ni, Fe, Cr, U в расплаве LiF-BeF_2.

4. Методом стационарных поляризационных кривых установлен механизм катодного процесса восстановления ионов никеля, железа и хрома в среде расплавленных фторидов лития и бериллия.

5. Установлено влияние примесей фторидов никеля, железа, хрома и урана на окислительно-восстановительные свойства фторбериллатных расплавов.

Практическая значимость работы

1. Полученные термодинамические данные могут быть использованы для прогнозирования процессов коррозии конструкционного материала ЖСР в расплавленных фторбериллатных средах.

2. Методы определения ОВП расплавов 0,66LiF-0,34BeF_2(0,73LiF-0,27BeF_2) при помощи динамического бериллового электрода сравнения могут быть использованы при создании высокоточных электрохимических устройств предназначенных для определения ОВП в топливной соли ЖСР.

3. Разработанные оригинальные методики синтеза и аттестации солевых систем 0,66LiF-0,34BeF_2(0,73LiF-0,27BeF_2), могут быть взяты за основы при создании промышленных способов получения данных расплавов.

Методология и методы исследования

Для получения достоверных и воспроизводимых данных об электрохимическом поведении урана, хрома, железа и никеля в расплаве LiF-BeF_2, крайне важно, получить исходные чистые соли с минимальной концентрацией катионных и кислородсодержащих примесей, поэтому значительная часть диссертационной работы посвящена разработке методик синтеза, очистки и аттестации фторбериллатных расплавов. При решении поставленных в работе экспериментальных задач использовали электрохимические методы: измерение ЭДС гальванического элемента, метод отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, хронопотенциометрия и квадратно-волновая хроновольтамерометрия. Для определения состава исследуемых расплавов использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза и очистки фторбериллатных систем.

2. Значения равновесных потенциалов Ni, Fe, Cr, U в зависимости от температуры и состава электролита.

3. Величины основных термодинамических параметров, связанные с образованием фторидов Ni, Fe, Cr, U в расплаве LiF-BeF_2, рассчитанные по условным стандартным потенциалам.

4. Механизм электродных процессов восстановления ионов никеля, железа, хрома и урана в расплаве LiF-BeF_2 с добавками фторидов соответствующих металлов.

5. Ряд потенциалов, составленный на основе анализа экспериментального исследования окислительно-восстановительных свойств систем $LiF\text{-}BeF_2$ с добавками фторидов U, Cr, Fe, и Ni.

Личный вклад автора заключается в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов. Автор создал установку для синтеза и очистки фторбериллатных систем, экспериментальную установку для потенциометрических и поляризационных измерений. Определение целей и постановка задач работы проведена автором совместно с научным руководителем член-корреспондентом РАН, д.х.н. Ю.П. Зайковым.

Достоверность полученных результатов основана на системе исследований с применением новых приборов и методик измерений, современных методов анализа фазового и химического состава используемых веществ. В постановке экспериментов особое внимание уделено газовой атмосфере (перчаточные боксы с атмосферой высокочистого инертного газа) и качеству подготовки солевых систем.

Апробация работы

Результаты работы доложены и обсуждены на Первом Всероссийском семинаре по электрохимии в распределенной и атомной энергетике (Нальчик, 2022), XIX Российской конференции «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (Екатеринбург, 2023), Втором Всероссийском семинаре по электрохимии в распределенной и атомной энергетике (Нальчик, 2023), XXII менделеевском съезде по общей и прикладной химии, посвящённом 190-летию Д.И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук, (7-12.10.2024, Федеральная территория «Сириус»), Арктическом семинаре по электрохимии редких металлов, (2-4 декабря 2024, г. Апатиты).

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 17 научных публикациях, в том числе 6-и статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, 5-и тезисах докладов российских и международных конференциях и 6-х патентах.

Структура и объем работы

Диссертационная работа состоит из введения; основной части, включающей четыре главы, посвященных методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов, списка литературы и приложений. Материал работы изложен на 153 страницах, включает 54 рисунка, 25 таблиц и список литературы из 133 наименований.

Во **введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цели и задачи диссертационной работы.

В первой главе описаны методики синтеза и очистки расплава 0,66LiF-0,34BeF_2, методы контроля катионных и кислородсодержащих примесей во фторбериллатных расплавах.

Для аттестации и определения эффективности очистки используемых в работе солевых систем были использованы методы ИСП-МС и восстановительного плавления.

Расплавы 0,66LiF-0,34BeF_2 были синтезированы двумя методами: первый метод заключается во фторировании BeO фторидом аммония и протекает в соответствии с реакцией:

$$2LiF + BeO + 2NH_4F = Li_2BeF_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow. \quad (1)$$

В качестве исходных компонентов применяли LiF («Х.Ч» CAS-7789-24-4), BeO («Ч» ТУ-6-09-01-413-77) и NH_4F («Ч.Д.А». ГОСТ 4518-75). Навески индивидуальных солей и оксида бериллия брали в соответствии со стехиометрией реакции (1) и смешивали в стеклоуглеродном тигле. Синтез осуществляли в закрытой кварцевой реторте под постоянным током аргона. Пары газообразных продуктов реакции (1) улавливали при помощи гидрозатвора, заполненного раствором щелочи (едкий натр.). Для избежания взаимодействия материала реторты с парами фторидных солей ее боковую поверхность экранировали тканью из плотного стеклоуглеродного волокна.

Второй метод синтеза тетрафторбериллата лития заключается во фторировании металлического бериллия в расплаве LiF-PbF_2 и может быть описан следующим химическим уравнением:

$$2LiF + PbF_2 + Be = Li_2BeF_4 + Pb\downarrow. \quad (2)$$

В этом случае в качестве исходных компонентов использовали: LiF («Х.Ч» CAS-7789-24-4), PbF_2 («ОСЧ» ТУ–6-09-01-716-87) и металлический бериллий (Б-1А). Синтез проводили в герметичном перчаточном боксе под инертной атмосферой аргона при температуре 730 °С.

Оба метода позволяют получить плав 0,66LiF-0,34BeF_2 соответствующий мольному соотношению соли-теплоносителя ЖСР. При этом в образце расплава, приготовленном с использованием оксида бериллия, были зафиксированы значительно более высокие концентрации примесей S, P и Al, чем в расплаве, полученным вторым методом. Их удаления производили при помощи выдержки в объёме электролита металлического бериллия. В результате в готовых образцах расплава концентрации таких примесных элементов как сера, фосфор и алюминий были снижены до значений, не превышающих

0,0006 масс.%. Однако визуальный осмотр расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 показал, что выдержка в нем металлического бериллия привела к образованию пленки на поверхности электролита и взвеси в объёме расплава, состоящей из труднорастворимых частиц, образование которой так же было замечено при приготовлении тетрафторбериллата лития вторым методом синтеза.

Очистка расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 от механических примесей осуществляли методом фильтрации. На первой стадии которой при помощи фильтра, выполненного из графита марки АРВ производили удаление металлический примесей. На второй стадии при помощи фильтров, выполненных из жаропрочной нержавеющей стали, осуществляли удаление мелкодисперсной графитовой пыли. Отфильтрованный расплав представлял собой бесцветную, прозрачную жидкость без каких-либо заметных в объёме электролита твердых частиц. Методом рентгенофазового анализа, было установлено, что по мимо фазы тетрафторбериллата лития, в осадке полученного после фильтрации расплава, присутствует четко выраженная фаза оксида бериллия. Это связанно с его образованием в процессе очистки солевой композиции от примесей серы в соответствии реакцией:

$$BeSO_4^{\square} + 3Be = 4\ BeO + S\uparrow \quad \Delta G^0_{923} = -1057{,}299\ \text{кДж/моль}. \qquad (3)$$

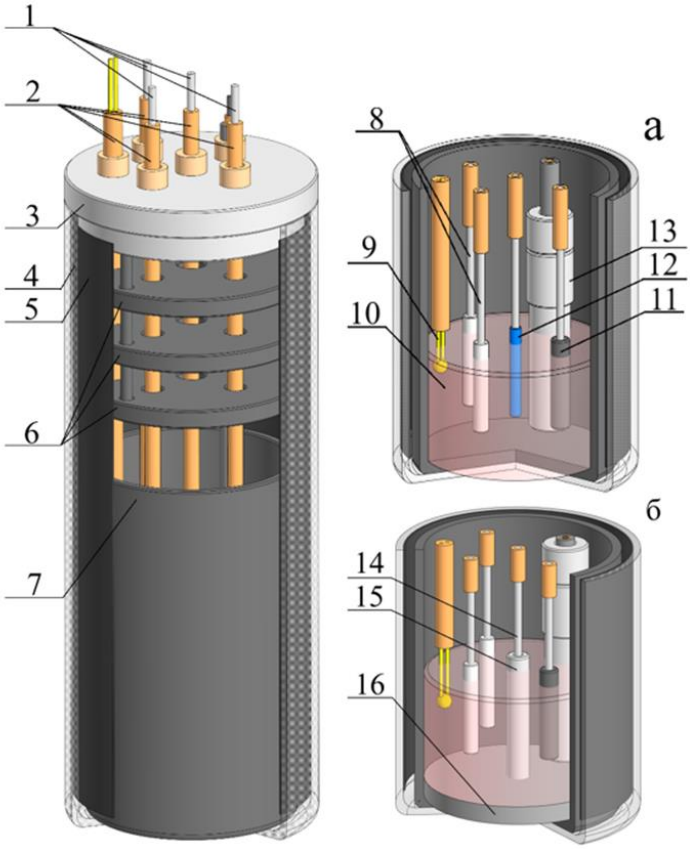
Для удаления кислородсодержащих примесей проводили потенциостатический электролиз расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 с использованием стеклоуглеродного рабочего электрода. Остаточная концентрация кислорода в готовом образце расплава составила 0,0009 масс.%. Химический состав солевой композиции 0,66LiF-0,34BeF_2, прошедшей все этапы приготовления представлен в таблице 1

Таблица 1 - Химический состав образцов соли 0,66LiF-0,34BeF_2 полученных в результате синтеза

Элемент	Концентрация масс.%	Элемент	Концентрация масс.%
Li	13,83	Pb	0,0003
Be	9,25	S	0,0003
Mo	0,0001	P	0,0005
Ni	0,0001	Al	0,0009
Fe	0,0001	Na	0,0018
Cr	0,0001	K	0,0006

Вторая глава включает в себя описание методики измерения равновесных электродных потенциалов Cr, Fe, Pb и Ni во фторбериллантных расплавах с использованием бериллиевого динамического и никелевого капсулированного электродов сравнения. Описаны объекты исследования, представлены схемы электрохимических ячеек.

Измерение равновесных потенциалов Ni, Pb, Fe, Cr в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 производили относительно бериллиевого динамического электрода сравнения и уточняли полученные значения при помощи никелевого капсулированного электрода сравнения с диафрагмой, выполненной из самосвязанного нитрида бора. Схема ячейки для проведения электрохимических исследований приведена на рисунке 4.



1 – Токоподводы (Mo); 2 – Алундовая соломка; 3 – Крышка (фторопласт); 4 – Кварцевая реторта; 5 – Стеклоуглеродная ткань; 6 – Теплоотражающие экраны (графит); 7 – Тигель (графит) 8 – Торцевые молибденовые электроды с изоляторами из нитрида бора; 9 – Платина- платинородиевая термопара; 10 - расплав; 11 – Противоэлектрод (графит); 12 – Металлический электрод (Ni, Fe, Cr); 13 – Диафрагма никелевого электрода сравнения (NB); 14 – токоподвод к свинцовому электроду; 15 – Изолятор (NB); 16 – Свинец.

Рисунок 4 – Схема ячейки для электрохимических измерений; а – состав электродной сборки для измерения потенциалов Ni, Fe, Cr; б – состав электродной сборки для измерений потенциала свинца.

Результаты измерений приведены на рисунке 5 в виде изотерм равновесных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома для температур 650, 700 и 750 °С, в пересчете на потенциал пары $F_2/2F^-$, в соответствии гальваническим элементом:

$$Me(тв) \mid (X) \cdot (MeF_2) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\ 0{,}34BeF_2) \mid F_2\ (газ), \qquad (4)$$

где X – мольнодолевая концентрация Ni, Pb, Fe и Cr в расплаве.

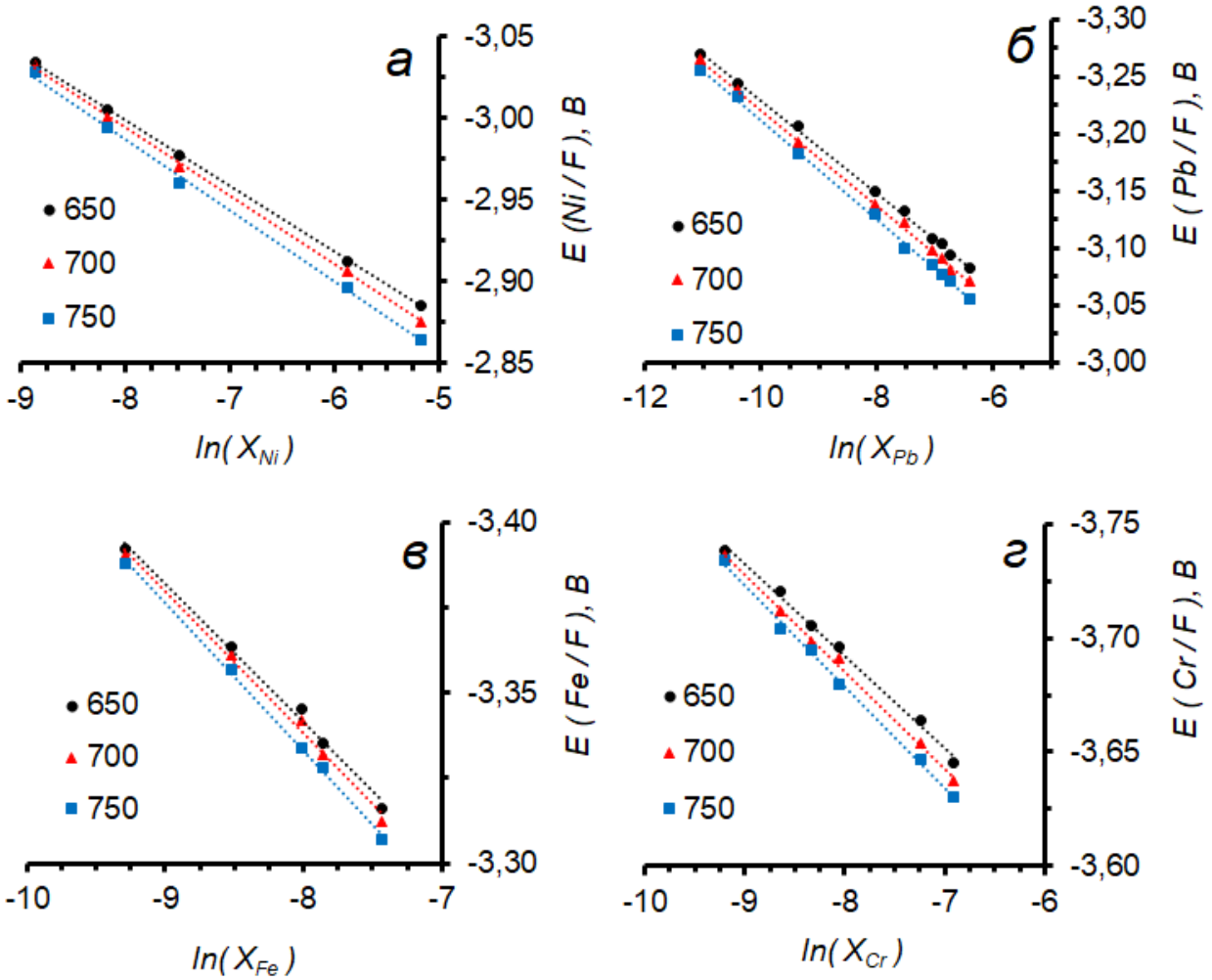


Рисунок 5 – Изотермы равновесных потенциалов никеля(*а*), никеля(а), свинце(б), железа(в) и хрома(г) в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2, (PbF_2, FeF_2, CrF_2) в температурном диапазоне 650-750 °С

По прямолинейному ходу изотрем (Рисунок 5) можно заключить, что в данном диапазоне температур и концентраций, коэффициенты активности ионов никеля, свинца, железа и хрома остаются постоянными. Расчет средней степени окисления по угловым коэффициентам изотерм показал, что ионы никеля, свинца, железа и хрома находятся в расплаве преимущественно в двухвалентном состоянии.

Результаты расчетов условных стандартных потенциалов Ni, Pb, Fe, Cr представлены в виде политерм на рисунке 6

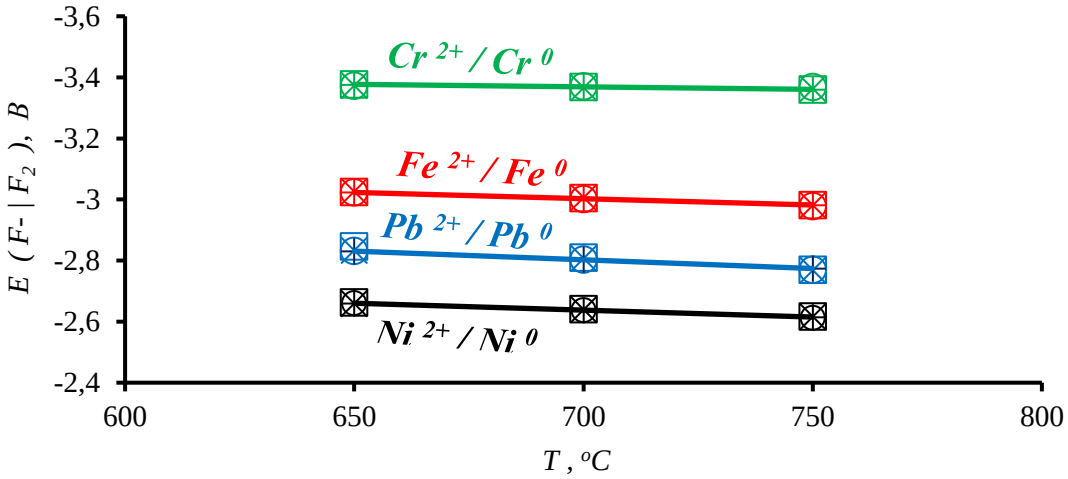


Рисунок 6 – Политермы условных стандартных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

ЭДС гальванического элемента (4) соответствует реакции образования в данном расплаве дифторидов никеля, свинца, железа и хрома из простых веществ:

$$Ni_{(тв.)} + F_{2(г)} = NiF_{2(ж,\ расп)};\qquad (7)$$

$$Pb_{(ж.)} + F_{2(г)} = PbF_{2(ж,\ расп)};\qquad (8)$$

$$Fe_{(тв.)} + F_{2(г)} = FeF_{2(ж,\ расп)};\qquad (9)$$

$$Cr_{(тв.)} + F_{2(г)} = CrF_{2(ж,\ расп)}.\qquad (10)$$

Отсюда изменение энергии Гиббса при образовании дифторидов никеля, свинца, железа и хрома по реакциям (7–10) равно:

$$\Delta G^*_{NiF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 596{,}98 + 0{,}086\cdot T,\quad R^2 = 0{,}99;\qquad (11)$$

$$\Delta G^*_{PbF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 650{,}09 + 0{,}112\cdot T,\quad R^2 = 0{,}99;\qquad (12)$$

$$\Delta G^*_{FeF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 669{,}32 + 0{,}083\cdot T,\quad R^2 = 0{,}99;\qquad (13)$$

$$\Delta G^*_{CrF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 738{,}48 + 0{,}095\cdot T,\quad R^2 = 0{,}99,\qquad (14)$$

где $\Delta G^*_{(ж,расп)}$ –изменение энергии Гиббса реакции образования в данном расплаве дифторидов никеля, свинца, железа и хрома из простых веществ, кДж/моль;

n – число электронов;

F – число Фарадея, 96 485 Кл моль $^{-1}$.

Первый член уравнений (11–14) является энтальпией реакции образования дифторидов никеля, свинца, железа и хрома из элементов в виде разбавленного раствора, а сомножитель перед температурой во втором члене уравнений (11–14) – стандартной энтропией реакции (ΔS^*). Результаты расчётов изменения энергии Гиббса при смешении жидких фторидов никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II) с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия приведены в таблице 2.

Энтальпия смешения фторидов никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II) отлична от нуля и имеет небольшое отрицательное значение, следовательно, жидкие фториды никеля, свинца, железа и хрома растворяются в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия с выделением тепла.

Таблица 2 – Термодинамические величины реакции образования фторида никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II)в расплаве (0,66LiF–0,34BeF_2)

Me	T, °C	$\Delta G^*_{(ж,расп)}$, кДж/моль	$\Delta H_{(ж,расп)}$, кДж/моль	$\Delta S^*_{(ж,расп)}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G^*_{(см)}$, кДж/моль	$\Delta H_{(см)}$, кДж/моль	$\Delta S^*_{(см)}$, Дж/(моль·К)
Ni	650	-517,2±0,18	-598,9	-86	-39,6	-21,1	-20
	700	-513,2±0,18	-598,9	-86	-40,9	-21,1	-20
	750	-508,6±0,18	-598,9	-86	-41,7	-21,1	-20
Pb	650	-546,2±0,15	-650,1	-112	-16,3	-17,7	-1
	700	-540,9±0,15	-650,1	-112	-16,6	-17,7	-1
	750	-534,9±0,15	-650,1	-112	-16,2	-17,7	-1
Fe	650	-583.5±0,18	-660.3	-76	-14,2	-15,4	-1,2
	700	-579.5±0,18	-660,3	-76	-14,4	-15,4	-1,2
	750	-575.1±0,18	-660,3	-76	-14,1	-15,4	-1,2
Cr	650	-651,3±0,16	-738,5	-95	-3,1	-13,7	-11,5
	700	-646,4±0,16	-738,5	-95	-2,4	-13,7	-11,5
	750	-641,9±0,16	-738,5	-95	-2,1	-13,7	-11,5

Условная стандартная величина изменения энергии Гиббса при смешении жидких NiF_2, PbF_2, FeF_2 и CrF_2 с расплавленной смесью (0,66LiF-0,34BeF_2) имеет отрицательное значение, а энтропийное слагаемое уменьшает вклад в отклонение от закона Рауля. Образование разбавленных растворов дифторидов никеля, свинца, железа и хрома с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия соответствует правилу образования разбавленных растворов и сопровождается небольшими отклонениями солевых систем от закона Рауля.

В третьей главе исследовано электрохимическое поведение урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 в области температур 650-750 °C и концентраций ионов урана в расплаве 0,095 -1,062 мас.%.

Исследование кинетики катодного процесса восстановления ионов урана из расплава 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 осуществляли методами квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии и методом фиксации стационарных гальваностатических поляризационных кривых. Согласно результатам исследований, электровосстановление ионов урана (III) протекает по трехэлектронной электродной реакции и сопровождается образованием металлического урана на твердой подложке в соответствии с уравнением:

$$U^{3+}+3e^{-} \rightarrow U^{0}. \quad (15)$$

Значение коэффициентов диффузии ионов трехвалентного урана, определенных тремя различными методами, оказались близки друг к другу и численно равны, $см^2/с$: $2,8 \times 10^{-5}$; $2,7 \times 10^{-5}$; $2,7 \times 10^{-5}$.

Измерения равновесных потенциалов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 было выполнено относительно бериллиевого динамического и никелевого капсулировано электродов сравнения.

Результаты измерений приведены в виде графических зависимостей равновесных потенциалов урана от логарифма его мольнодолевой концентраций в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 для диапазона температур 650–750 ^{o}C (рисунок 7) в пересчете на потенциал пары $F_2/2F^{-}$, в соответствии гальваническим элементом:

$$U(тв) \mid (X) \cdot (UF_3) - (1\text{-}X) \cdot (0,73LiF\ 0,27BeF_2) \mid F_2\ (газ), \quad (5)$$

где X – мольнодолевая концентрация урана в расплаве.

Экспериментальные значения равновесных потенциалов урана линейно меняются с увеличением логарифма мольнодолевой концентрации урана во всем исследуемом интервале и приводит к сдвигу его равновесного потенциала в область более положительных значений. Из наклона и прямолинейного хода изотерм следует, что степень окисления ионов урана во всем изученном диапазоне концентраций постоянна.

По прямолинейному ходу изотрем (рисунок 6) можно заключить, что в данном диапазоне температур и концентраций коэффициент активности ионов урана остаётся постоянным. Следовательно, расчет условных стандартных потенциалов урана можно провести с использованием мольнодолевых концентрации ионов этих металлов в расплаве.

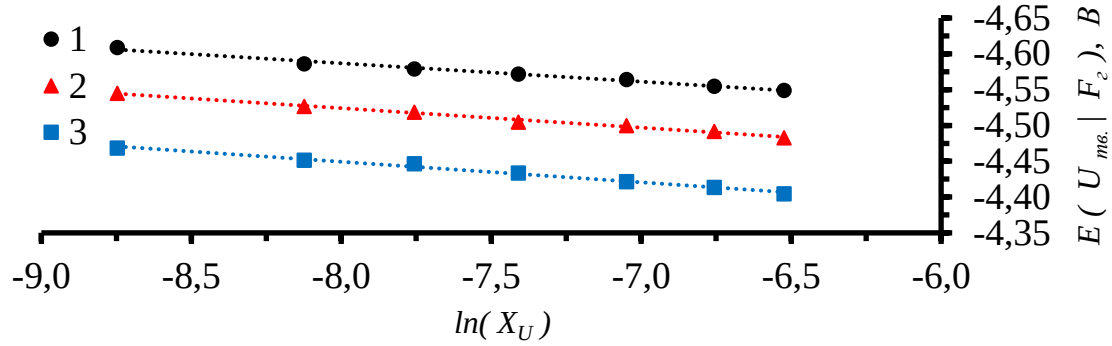


Рисунок 7 – Концентрационная зависимость равновесных потенциалов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2, при температуре: 1–650 ºС; 2–700 ºС; 3–750 ºС

На рисунке 8 приведены политермы равновесного потенциала урана (кривые 1–8) и температурная зависимость условного стандартного потенциала урана (кривая 9)

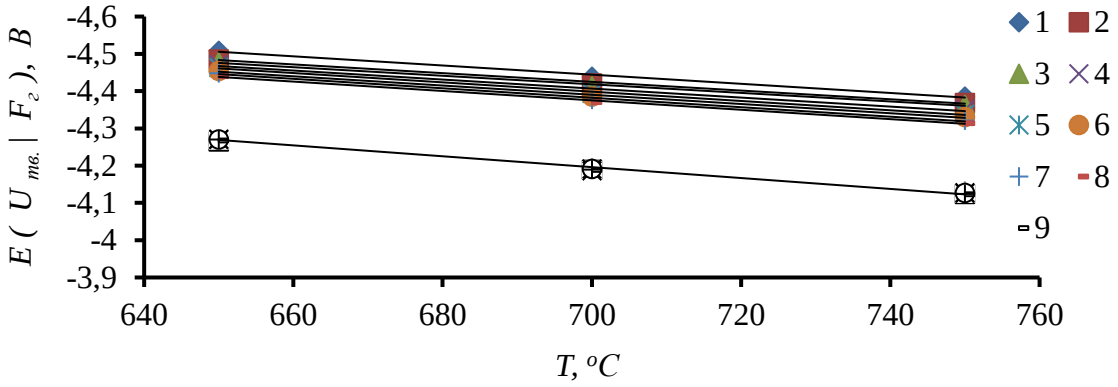


Рисунок 8 – Температурная зависимость равновесных потенциалов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2. Концентрации урана в расплаве, мас.%: 1 – 0,092; 2 – 0,177; 3 – 0,255; 4 – 0,361; 5 – 0,517; 6 – 0,6915; 7 – 0,871; 8 – 1,062; 9 – условный стандартный потенциал урана (III)

ЭДС гальванического элемента (5) соответствует реакции образования в данном расплаве трифторида урана из простых веществ:

$$U_{(тв.)} + 1.5F_{2(газ)} = UF_{3(ж,\ расп)} \qquad (6)$$

Отсюда парциальное изменение энергии Гиббса при образовании трифторида урана по реакции (21) равно:

$$\Delta G^*_{(ж,расп)} = -nFE^* = -1619{,}200 + 0{,}416 \cdot T, \quad R^2 = 0{,}99, \qquad (7)$$

где $\Delta G^*_{(ж,расп)}$ – парциальное изменение энергии Гиббса реакции образования трифторида урана в данном расплаве из простых веществ, кДж/моль.

Первый член уравнения (7) является энтальпией реакции образования трифторида урана из элементов в виде разбавленного раствора (ΔH^* = –1619,2 кДж/моль), а сомножитель перед температурой во втором члене уравнения (7) – стандартной энтропией реакции (ΔS^*=416 Дж/К·моль). Стандартная теплота образования твердого фторида урана (III) составляет –1500,0 кДж/моль. Отсюда можно определить теплоту растворения UF_3 в расплавленном электролите, которая равна –119,2 кДж/моль. В свою очередь теплота растворения фторида урана (III) складывается из теплоты плавления этой соли ($\Delta H_{пл.}$ = 36,8 кДж/моль) и теплоты смешения жидкого фторида урана (III) с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия. Вычисленная энтальпия смешения жидкого фторида урана (III) с расплавом 0,73LiF-0,27BeF_2 составляет $\Delta H_{смеш.}$ = –156,0 кДж/моль.

Энтальпия смешения фторида урана (III) отлична от нуля и имеет отрицательное значение, следовательно, жидкий трифторид урана растворяется в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия с выделением тепла.

В **четвертой главе** рассматривается влияние индивидуальных примесей, таких как NiF_2, FeF_2, CrF_2, UF_3/UF_4, на ОВП систем 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2

Исследования проводили двумя методами. Первый метод измерения окислительно-восстановительных потенциалов на индифферентном молибденовом электроде относительно динамического бериллиевого электрода в гальваническом элементе:

$$Be(тв.) \mid (X)(MeF_2) - (1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Mo\ (тв.), \qquad (8)$$

где X – мольнодолевая концентрация фторидов никеля, железа и хрома в расплаве.

Второй метод измерения равновесных потенциалов никеля в гальваническом элементе относительно динамического бериллиевого электрода сравнения:

$$Be(тв.) \mid (X)(MeF_2) - (1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Me\ (тв.), \qquad (9)$$

где X – мольнодолевая концентрация фторидов никеля, железа и хрома в расплаве.

Результаты измерений приведены на рисунке 9 в виде графических зависимостей равновесных потенциалов никеля, железа и хрома (рисунок 9а) и ОВП (рисунок 9б) от температуры электролита для нескольких концентраций фторидов соответствующих металлов в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2.

По результатам измерения равновесных потенциалов окислительно-восстановительных систем Ni(II)/Ni(0), Fe(II)/Fe(0), Cr(II)/Cr(0) в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 можно определить электрохимическое окно потенциалов пар Ni(II)/Ni(0), Fe(II)/Fe(0), Cr(II)/Cr(0) в данном расплаве. Например, при температуре расплава 650 ^oC потенциал меняется в диапазоне от -2,974 до -2,823 В с изменением концентрации дифторида никеля в расплаве от 0,025–1,012 мас.%, соответственно. Таким образом, можно заключить, что при условии наличия в расплаве ионов металла, находящихся в одной валентной форме,

прямое измерение ОВП в расплавах солей 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2 будет показывать уровень содержания ионов этого металла в электролите. Следовательно, измеряя ОВП среды можно оценить содержание фторидов металлических примесей в расплавленных смесях фторидов лития и бериллия.

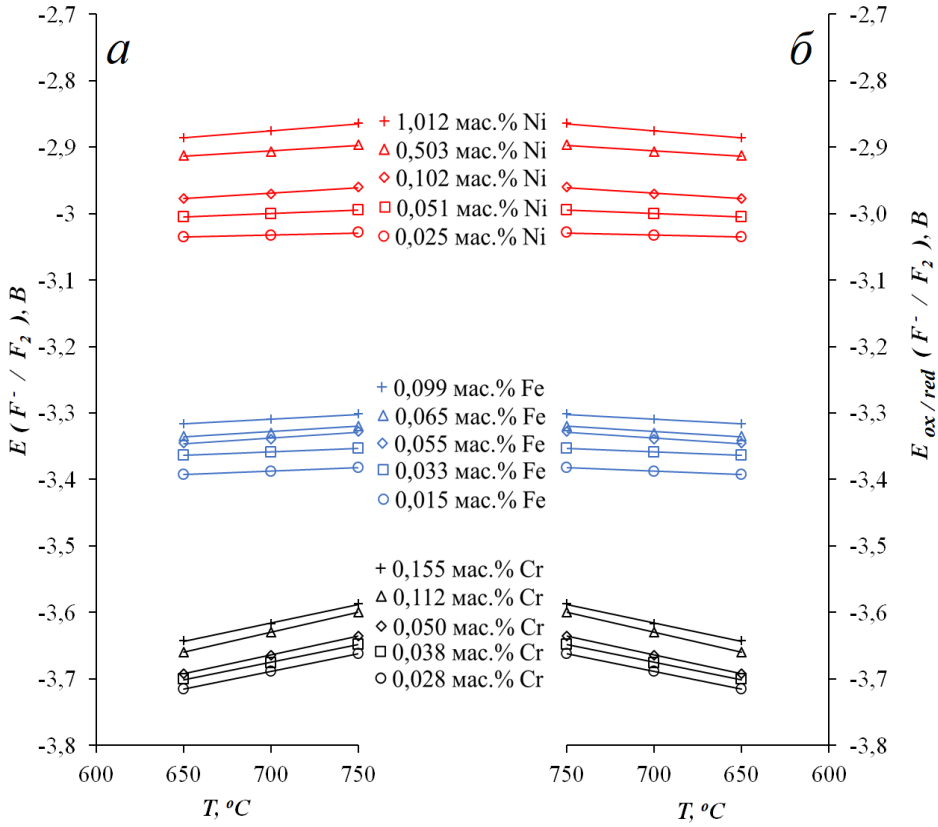


Рисунок 9 – Температурная зависимость: а) равновесные потенциалы никеля, железа и хрома расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2(FeF_2)(CrF_2) б) ОВП, зафиксированный на поверхности молибденового электрода в расплавах0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2(FeF_2)(CrF_2)

Исследование влияния соотношения валентных форм урана на ОВП системы 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 проводили в диапазоне отношений UF_4/UF_3 от 7,1-376,6.

На рисунке 10 приведены политермы ОВП системы UF_4/UF_3 (кривые 1-5) и значения условного формального потенциала (кривая 6)

По результатам измерения равновесных потенциалов окислительно-восстановительной пары UF_4/UF_3 в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 можно определить диапазон потенциалов пары U(IV) /U(III) в данном электролите. Например, при температуре расплава 650 °С потенциал меняется в диапазоне от –3,491 до –3,187 В с изменением отношения валентных форм урана от 7,1-376,6, соответственно. Таким образом, можно заключить, что измерение ОВП в расплавах солей 0,73LiF-0,27BeF_2 будет соответствовать определенному отношению UF_4/UF_3.

Следовательно, измеряя ОВП среды можно оценить, как будет изменяться отношение мольнодолевых концентраций трех и четырехвалентного урана в расплаве.

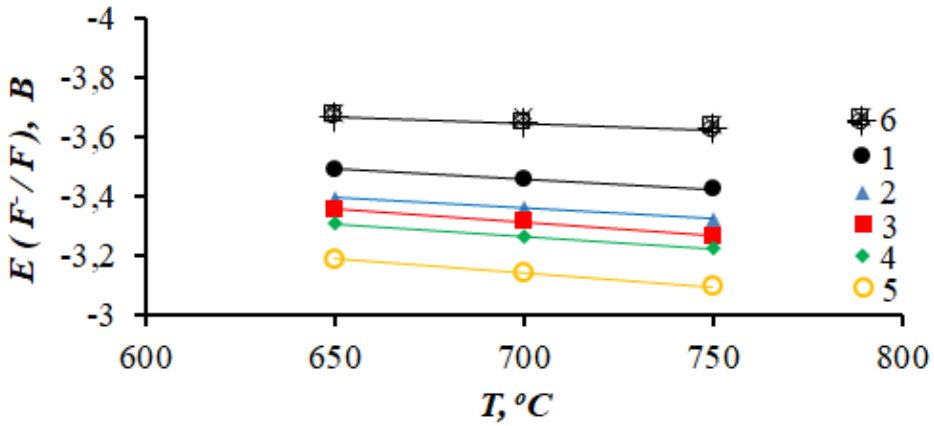


Рисунок 10 – Температурная зависимость ОВП в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 при отношениях UF_4/UF_3 : 1 – 7,1; 2 – 23,8; 3 – 45,6; 4 – 74,8; 5 – 376,6; 6 – условный формальный ОВП UF_4/UF_3

В заключительной части диссертационной работы составлен экспериментальный ряд напряжений металлов для фторбериллатных расплавов. Опираясь на полученные в предыдущих главах данные, касающиеся температурных и концентрационных зависимостей равновесных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома и ОВП пар Ni(II)/Ni(0), Fe(II)/Fe(0), Cr(II)/Cr(0), U(IV) /U(III) был проведен термодинамический анализ вероятности протекания коррозионных процессов конструкционных материалов ЖСР (Inconel, INOR-8, Hastelloy N и ХН62М) в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2.

Согласно данным термодинамического анализа установлено, что при использовании конструкционных материалов, включающих в свой состав хром, для снижения коррозионных процессов, оптимальным решением будет поддерживать ОВП соли-теплоносителя 0,66LiF-0,34BeF_2 в диапазоне потенциалов пары Cr(II)/Cr(0), а именно от –3,6 до –3,9 В по отношению к потенциалу фторного электрода или от 0,8 до 1,1 В по отношению равновесному потенциалу бериллия.

Оптимальный диапазон ОВП топливной соли ЖСР, включающую в свой состав буферную пару UF_4/UF_3, будет находиться ниже значений условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары U(IV) /U(III), а именно отрицательнее –3,7В по отношению к фторному электроду или положительнее 0,97В по отношению к равновесному потенциалу бериллия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методом ЭДС измерены равновесные потенциалы никеля, железа, хрома и урана в расплаве LiF-BeF_2 в интервале температур от 650–750 °С, рассчитаны условные стандартные потенциалы систем Ni^{2+}/Ni, Fe^{2+}/Fe, Cr^{2+}/Cr, U^{3+}/U.

2. Методом стационарных поляризационных кривых установлено валентное состояние ионов никеля, железа, хрома и урана в среде расплавленных фторидов лития и бериллия. Установлено, что восстановление ионов металлов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроположительного компонента из объема расплава к поверхности электрода.

3. Впервые на основании экспериментальных данных рассчитаны термодинамические характеристики образования фторидов NiF_2, FeF_2, CrF_2, UF_3 в расплаве LiF-BeF_2. Энтальпия смешения фторидов никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II) отлична от нуля и имеет небольшое отрицательное значение, следовательно, жидкие фториды никеля, свинца, железа и хрома растворяются в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия с выделением тепла. Условная стандартная величина изменения энергии Гиббса при смешении жидких NiF_2, PbF_2, FeF_2 и CrF_2 с расплавленной смесью (0,66LiF-0,34BeF_2) имеет отрицательное значение, а энтропийное слагаемое уменьшает вклад в отклонение от закона Рауля.

4. Экспериментально подтверждена возможность применения динамического бериллиевого электрода сравнения для проведения потенциометрических исследований в расплавах LiF-BeF_2.

5. На основании измерений ОВП систем 0,66LiF-0,34BeF_2, содержащих добавки NiF_2, FeF_2, CrF_2 в интервале температур от 650–750 °С установлено влияние катионов Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{2+} на окислительно-восстановительные свойства фторбериллатных систем.

6. Измерены ОВП расплава 0,73LiF-0,27BeF_2- UF_4/UF_3 при температуре 650–750 °С, относительно никелевого электрода сравнения в интервале соотношений UF_4/UF_3 от 7 до 377. Определена температурная зависимость условного формального потенциала системы UF_4/UF_3.

7. На основании экспериментальных и расчетных данных выполнен термодинамический анализ коррозионных процессов в зависимости от ОВП среды. Ряд напряжений металлов составлен в следующем порядке: Li(I), Be(II), U(III), Cr(II), Fe(II), Ni(II), W(IV), Mo(III). Определено оптимальное значение ОВП расплавов 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2, содержащем U^{3+}/U^{4+}, при использовании в качестве конструкционного

материала ЖСР сплавов, содержащих никель, железо и хром, например, Inconel, INOR-8 и Hastelloy N.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. **Arkhipov, S.P.** Interaction between Lead Difluoride and LiF-BeF_2 Melt / **S.P. Arkhipov,** Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, A.R. Mullabaev // Journal of the Electrochemical Society. – 2025. – V.172. – P. 072503.

2. **Arkhipov, S.P.** Electrochemical Behavior of Uranium Ions in Lithium and Beryllium Fluoride Melts / **S. P. Arkhipov**, Yu. P. Zaikov, P. A. Arkhipov // Russian Metallurgy (Metally). – 2025. – №. 2. – С. 293-299.

3. **Arkhipov, S.P.** Interaction between uranium trifluoride and the mixture of lithium and beryllium fluorides / **S.P. Arkhipov**, Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, A.R. Mullabaev // Journal of the Electrochemical Society. – 2024. – V. 171, №. 6. – P. 062504.

4. **Arkhipov, S.P.** Electrochemical behavior of chromium difluoride in molten lithium and beryllium fluoride mixtures / **S.P. Arkhipov**, Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, A.R. Mullabaev // Journal of the Electrochemical Society. – 2023. – V. 170, №. 10. – P. 102506**.**

5. Maslennikova, A.A. Thermodynamic substantiation and experimental studies of the carbothermic reduction of the FLiBe–BeO system / A.A. Maslennikova, O.Yu. Tkacheva, A.M. Potapov, **S.P. Arkhipov**, Yu.P. Zaikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – V. 2023, №. 2. – С. 257–263.

6. **Arkhipov, S.P.** Interaction between iron fluoride and molten FLiBe / **S.P. Arkhipov**, Yu.P. Zaikov, P.A. Arkhipov, A.R. Mullabaev // Processes. – 2022. – V. 10, №. 12. – P. 2742.

Другие статьи и материалы конференций:

1. **Архипов С.П.** Электродные потенциалы свинца в смеси фторидов лития и бериллия / **С.П. Архипов**, А.Р. Муллабаев, Ю.П. Зайков // В сборнике Арктический семинар по электрохимии редких металлов, посвященный 300-летию Российской академии наук. – Апатиты, Россия. – 2024. – С. 13-14.

2. **Архипов С.П.** Коэффициенты диффузии трехвалентного урана в смеси фторидов лития и бериллия / **С.П. Архипов**, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов П.А., А.Р. Муллабаев // В сборнике тезисов XXII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, посвящённый 190-летию Д.И. Менделеева и 300-летию основания Российской академии наук. – Федеральная территория «Сириус». – 2024. – Т. 6. – С. 88.

3. **Архипов С.П.** Равновесные потенциалы урана в смеси фторидов лития и бериллия / **С.П. Архипов**, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов П.А., А.Р. Муллабаев // XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» посвященная 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, 17-21 сентября 2023 г., г. Екатеринбург, с. 7-9.

4. **Архипов С.П.** Равновесные потенциалы хрома в смеси фторидов лития и бериллия / **С.П. Архипов**, Ю.П. Зайков, П.А. Архипов П.А., А.Р. Муллабаев // В сборнике: Электрохимия в распределенной и атомной энергетике. Сборник трудов второго Всероссийского семинара "Электрохимия в распределенной и атомной энергетике", посвященного 70-летию профессора Хасби Биляловича Кушхова. – Нальчик, Россия. – 2023. – С. 11-13.

5. **Архипов С.П.** Влияние содержания NiF_2 на окислительно-восстановительный потенциал фторидного расплава / **С.П. Архипов**, Ю.П. Зайков, П.А.

Архипов, А.В. Исаков // Сборник трудов Первого Всероссийского семинара «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике». – Нальчик, Россия. – 2022. – С. 192-196.

Патенты:

1. Пат. №2774309 Российская Федерация МПК G01N 17/02, G01N 27/06. Устройство измерения окислительно-восстановительного потенциала расплавленных смесей на основе системы LiF-BeF2 / Зайков Ю. П., Исаков А. В., Мушников П. Н., Чуйкин А. Ю., Артамонов А. С., Суздальцев А. В., **Архипов С. П.**, Хмельницкий Д. В., Шелан В. А. Заявка: 2021127433, 17.09.2021, Опубликовано: 17.06.2022 Бюл. № 17
2. Пат. №2778908 Российская Федерация МПК G21C 19/42. Способ получения топливной соли на основе LiF-BeF_2 для жидкосолевых ядерных реакторов / Зайков Ю. П., Исаков А. В., Катаев А. А., Вахромеева А. Е., **Архипов С. П.**, Халимуллина Ю. Р. Заявка: 2022101619, 24.01.2022, Опубликовано: 29.08.2022 Бюл. № 25
3. Пат. №2781870 Российская Федерация МПК G21C 19/42. Способ получения солевой композиции на основе LiF-BeF2 / Зайков Ю. П, Мушников П. Н., **Архипов С. П.**, Исаков А. В., Потапов А. М., Муллабаев А. Р., Холкина А. С., Архипов П. А. Заявка: 2022112746, 06.05.2022, Опубликовано: 19.10.2022 Бюл. № 29
4. Пат. №2782179 Российская Федерация МПК G01N 17/02, G01N 27/30. Устройство измерения окислительно-восстановительного потенциала расплавленных солей / Зайков Ю.П., **Архипов С. П.**, Мушников П. Н., Исаков А. В., Чуйкин А. Ю., Суздальцев А. В., Холкина А. С. Заявка: 2022102551, 02.02.2022, Опубликовано: 21.10.2022 Бюл. № 30
5. Пат. 2819786 Российская Федерация, МПК G01N 33/202. Способ определения концентрации кислородосодержащих примесей в расплаве LiF-BeF_2 и боксированная установка для его осуществления / Масленникова А.А., Мушников П.Н., Зайков Ю.П., Ткачева О.Ю., **Архипов С.П.**, Холкина А.С., Любимов А. С., Останин М. А., Перевозчиков С. М., Овечкин И. Г.; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU), Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение "Эксан". – № 2023112016; заявл. 11.05.2023; опубл. 24.05.2024, Бюл. № публи15.
6. Пат. № 2843814 Российская Федерация МПК G01N 27/30 (2006.01). Никелевый электрод сравнения для электрохимических исследований свойств расплавов на основе LiF-BeF_2./ Зайков Ю.П, Архипов П.А., **Архипов С.П.**, Исаков А.В., Мушников П.Н., Муллабаев А.Р. Опубликовано 05.03.2025.