

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Химико-технологический институт
Кафедра технологии электрохимических производств**

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Евгения Валерьевна Никитина

Екатеринбург – 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-Li₂O	10
1.1 Коррозия металлических материалов в условиях переработки ОЯТ	10
1.2 Методика определения коррозионных характеристик	13
1.3 Приготовление солевых электролитов	21
1.3.1 Эвтектический расплав LiCl-KCl	21
1.3.2 Оксидно-солевая композиция LiCl-KCl-nLi ₂ O	24
1.3.3 Солевая композиция LiCl-KCl-2 мас.% UCl _n	25
1.4 Установка для проведения коррозионных испытаний в окислительной газовой атмосфере	26
1.5 Определение коррозионных характеристик стали в системе расплав LiCl-KCl + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	28
1.5.1 Выдержка образцов в течение 24 часов	28
1.5.2 Выдержка образцов в течение 100 часов	31
1.6 Термодинамическое моделирование коррозии стали 12Х18Н10Т в системе расплав LiCl-KCl + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	37
1.7 Конкретизация представлений о механизме коррозии в системе сталь расплав LiCl-KCl + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	41
1.8 Выводы по главе 1	42
ГЛАВА 2. КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃	43
2.1 Определение коррозионных характеристик стали в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl ₃ + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	43
2.1.1 Выдержка образцов в течение 24 часов	43
2.1.2 Выдержка образцов в течение 100 часов	47
2.2 Термодинамическое моделирование коррозии стали 12Х18Н10Т в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl ₃ + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	51
2.3 Конкретизация представлений о механизме коррозии в системе сталь расплав LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl ₃ + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	53
2.4 Выводы по главе 2	54
ГЛАВА 3. КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-UCl₄/UCl₃	55
3.1 Определение коррозионных характеристик стали в расплаве LiCl-KCl-UCl _n	55

3.2 Термодинамическое моделирование коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl- UCl _n	61
3.3 Конкретизация представлений о механизме коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl- KCl-UCl _n	63
3.4 Выводы по главе 3	64
ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ «МЕТАЛЛ-РАСПЛАВ»	65
4.1 Изготовление и аттестация литий-висмутового электрода сравнения	67
4.2 Изготовление и верификация литиевого динамического электрода сравнения	70
4.3 Выбор материала индикаторного электрода для ЛДЭС	76
4.4 О-В потенциал в системе расплав LiCl-KCl + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	78
4.4.1 Влияние концентрации оксида лития в солевом электролите на О-В потенциал среды	78
4.4.2 Влияние содержания кислорода в газовой атмосфере над расплавом на О-В потенциал среды	79
4.5 О-В потенциал в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl ₃ + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	80
4.6 О-В потенциал в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% UCl _n газовая атмосфера аргона	82
4.7 Мониторинг О-В потенциала среды в ходе коррозионных испытаний.....	85
4.7.1 Система сталь 12X18H10T LiCl-KCl + n % Li ₂ O газовая смесь Ar + m % O ₂	85
4.7.2 Система сталь 12X18H10T LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl ₃ газовая атмосфера аргона...87	87
4.8 Выводы по главе 4	88
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	89
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	91
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	92

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработки 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 [1-4].

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.

Состав среды для пирохимической переработки ОЯТ обусловил выбор добавок в расплав LiCl-KCl: оксид лития, хлориды редкоземельных металлов (РЗМ) и хлориды урана (+4), (+3).

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 солевым электролитом, в расплавах существенно изменяется механизм коррозии металлических материалов и характер коррозионных поражений [5]. 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 [6]. К настоящему моменту имеется значительное количество публикаций по изучению коррозионного поведения сталей типа AISI 316, 12X18H10T, AISI 304 и т.д. в различных водных растворах, в том числе с предварительным воздействием радиационного излучения. Однако работы по изучению коррозии нержавеющих 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 привлекательный 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 12X18H10T с расплавом LiCl-KCl, содержащим хлориды церия, неодима, лантана, кислородные примеси, а также разработка принципиально новых способов защиты от коррозии в расплавленных солях.

Основные 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 12X18H10T с расплавами LiCl-KCl, содержащими хлориды лантана, церия и неодима (имитаторы хлоридов актиноидов), 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 12X18H10T в расплаве хлоридов лития и калия, содержащем окислительно-восстановительную пару U^{4+}/U^{3+} ; оценка влияния О-В потенциала среды на коррозию стали 12X18H10T в расплаве на основе LiCl-KCl.

Научная новизна и теоретическая значимость:

Получены количественные характеристики и определены типы коррозии стали 12X18H10T 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 $\text{LiCrO}_2/\text{LiFeO}_2$.

Установлено ингибирующее влияние находящихся в солевом расплаве хлоридов РЗМ (LaCl_3 , CeCl_3 , NdCl_3), снижающих деградацию стали 12X18H10T за счет формирования на поверхности стали пассивирующего слоя оксихлоридов редкоземельных металлов в условиях окислительной газовой атмосферы.

Практическая значимость:

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 пассивации 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 на коррозионном стенде, в котором соотношении Ar/O_2 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 (+4) и (+3) и соотношение UCl_4 и UCl_3 в синтезированных смесях определяли с помощью окислительно-восстановительного титрования.

Положения, выносимые на защиту:

Результаты определения количественных и качественных характеристик коррозии стали 12X18H10T в расплаве хлоридов лития и калия, содержащем хлориды f-элементов 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 автора

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 12Х18Н10Т 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

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. В экспериментах с окислительной газовой атмосферой аргон был доочищен с помощью «ловушек» с цеолитным и титановым наполнителем.

Апробация работы

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.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

В первой главе приведены результаты определения коррозионных характеристик в системе $12X18H10T$ | расплав $LiCl-KCl + n \% Li_2O$ | газовая смесь $Ar + m \% O_2$. Устанавливалось влияние на коррозионное поведение стали $12X18H10T$ кислорода, как в его молекулярной (окисленной) форме, так и в анионной (восстановленной, в виде оксид-иона).

Во второй главе приведены результаты определения коррозионных характеристик в системе $12X18H10T$ | расплав $LiCl-KCl-2 \text{ мас.}\% (P3M)Cl_3 + n \% Li_2O$ | газовая смесь $Ar + m \% O_2$. Установлено влияние на коррозионное поведение стали $12X18H10T$ как собственно хлоридов редкоземельных металлов – лантана и лантаноидов, имитаторов минорных актинидов, так и в сочетании с молекулярным кислородом.

В третьей главе приведены результаты определения коррозионных характеристик в солевой композиции $LiCl-KCl-2 \text{ мас.}\% UCl_n$. Установлено воздействие на коррозионно-электрохимическое поведение стали $12X18H10T$ вводимой в солевой расплав окислительно-восстановительной пары U^{4+}/U^{3+} .

В четвертой главе представлены результаты электрохимической диагностики возможных процессов, протекающих в системе «металл (компонент стали $12X18H10T$) -расплав $LiCl-KCl$ ». Измерены потенциалы коррозии стали $12X18H10T$, ее компонентов – индивидуальных металлов Fe, Cr, Ni и Ti, а также возможного материала токоподводов – молибдена. Сопоставлены варианты использования для определения потенциала коррозии и окислительно-восстановительного потенциала среды различных электродов сравнения, в том числе разработанного соискателем литиевого динамического электрода сравнения.

В заключении сформулированы основные результаты диссертационной работы.

ГЛАВА 1. КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-Li₂O

1.1 Коррозия металлических материалов в условиях переработки ОЯТ

Солевые расплавы - перспективные технологические среды из-за возможности их использования при переработке отработанного ядерного топлива (ОЯТ) с малым временем выдержки. Расплавленные соли практически не подвергаются радиолизу и при их использовании выдержка ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года [1]. Пирометаллургические и высокотемпературные электрохимические технологии обладают такими преимуществами, как простота технологических схем; компактность установок; минимизация и компактность радиоактивных отходов; пожаро- и взрывобезопасность [1,2] перед используемыми водными технологиями, предполагающими длительную выдержку ОЯТ до начала переработки, существенное количество жидких отходов и др.

Разрушение металлического материала под действием химически агрессивных сред – коррозия – серьезная проблема для любого технологического процесса. Специфические факторы – высокая рабочая температура, высокая коррозионная активность среды, движение среды, ее неоднородный состав, высокая вероятность гидролиза при контакте с воздухом, возможность образования шламовых продуктов, оказывающих абразивное действие – все это значительно снижает срок эксплуатации металлических и керамических материалов [5]. Актуально изучение не только химической (в термодинамическом и кинетическом аспектах коррозии металлических материалов), но и структурной устойчивости металлических материалов, используемых на различных этапах переработки ОЯТ. Многие конструкционные сплавы проявляют повышенную склонность к таким формам коррозии, как коррозионное растрескивание, межкристаллитная, язвенная и питтинговая коррозия, что практически не исследовано в расплавленных солевых электролитах. Структурные формы коррозии чувствительны к величине электродного потенциала корродирующего металла, что настоятельно требует использования электрохимических методов исследования процессов взаимодействия металлических материалов с солевыми расплавами, как для исследования процессов коррозии, так и для совершенствования методов защиты в расплавленных солях.

На коррозионные процессы в расплавах значительное влияние оказывают примеси, содержащиеся в исходном солевом сырье или образующиеся в процессе плавления и функционирования расплава (продукты высокотемпературного гидролиза и др.), а также искусственно вводимые добавки веществ различной химической природы [6,7]. Поэтому

чрезвычайно востребовано проведение коррозионных исследований в солевых и газовых композициях установленной чистоты.

Продукты взаимодействия исследуемых конструкционных материалов с солевым расплавом частично растворяются в электролите, а частично формируют слои различного состава на поверхности металла, что играет значительную роль в коррозионном поведении металлов в расплавленных хлоридных солях. Поверхность металлического материала непосредственно подвергается окислению и разрушению, а состав поверхностного слоя корродирующего металла не остается во времени постоянным и в условиях стационарности процесса коррозии значительно отличается от исходного состояния, что обуславливает необходимость проведения коррозионных испытаний при различном времени выдержки [1].

Многочисленные исследования (рисунок 1.1) по коррозии металлических материалов в расплавленных солях содержат ограниченное количество коррозионных характеристик для анализа, не стандартизованы как по качеству используемых солевых композиций, так и по процедурным аспектам коррозионных измерений, поскольку стандарты проведения экспериментов в расплавах отсутствуют [8-21].

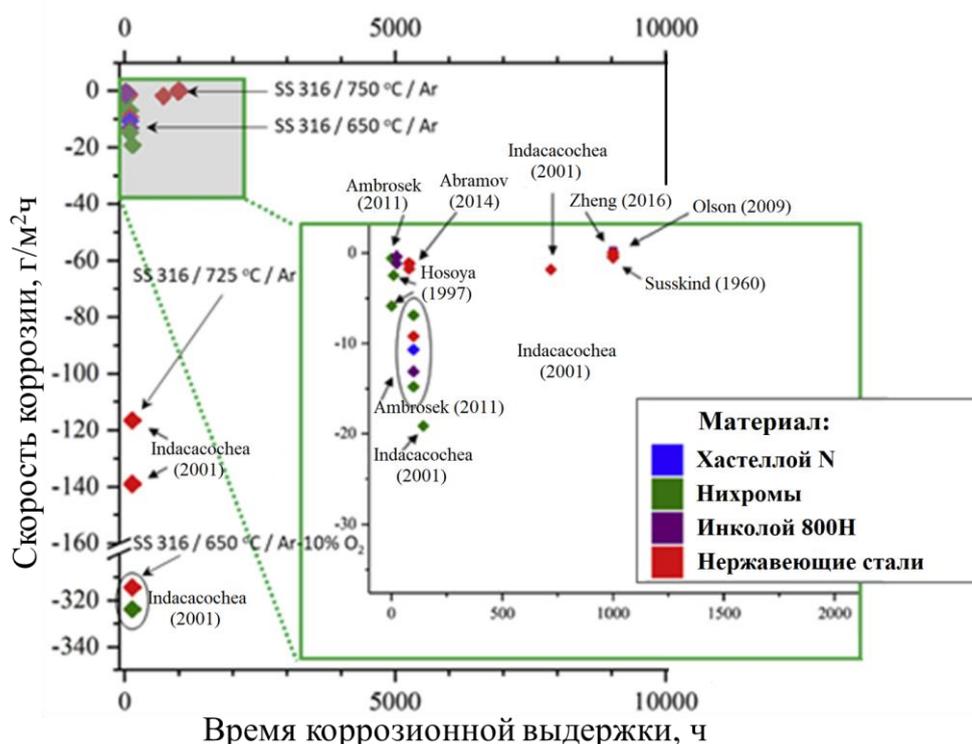


Рисунок 1.1 – Скорость коррозии никель-основных сплавов и нержавеющей сталей, выдержанных в хлоридных расплавах в температурном диапазоне 600-750°C, по данным литературного анализа

Природа процесса, механизм коррозии, характер возникающих коррозионных поражений, термодинамические и кинетические аспекты происходящего взаимодействия металлического материала с расплавленным соевым электролитом процесса по-разному оцениваются различными исследователями, до сих пор не предложено приемлемого общепринятого механизма протекания коррозионных процессов при высоких температурах в расплавленных солях. При этом важны эксплуатационные характеристики – конструкционные материалы должны обладать прочностью, также должны легко обрабатываться и подвергаться сварке для получения изделий достаточно сложной конфигурации, быть устойчивыми в широком температурном диапазоне и при радиационном воздействии [5, 22-24].

В качестве кандидатных конструкционных материалов как правило рассматриваются хорошо зарекомендовавшие себя в низкотемпературных электролитах нержавеющие стали и никель-основные сплавы. Поскольку разрушение поверхности сплавов и сталей в галогенидных расплавах происходит преимущественно в результате «вытравливания» вторичных фаз по границам зерен основной фазы [8, 24-29], то сплавы на основе никеля и молибдена, состоящие из электроположительных и электроотрицательных компонентов, не имеют конкурентных преимуществ перед сплавами на основе железа, которые легче подвергаются механической обработке для конструкционного оформления высокотемпературных устройств [30-40].

В большинстве разрабатываемых пирохимических процессов для переработки ОЯТ, в которых в качестве рабочей среды предполагается использование жидкосолевых электролитов, подразумевается наличие в расплаве продуктов деления и минорных актиноидов, таких элементов как уран, нептуний, плутоний и др. В связи с необходимостью изучения влияния их присутствия в расплаве на деградацию конструкционного материала и с невозможностью проведения лабораторного испытания с соединениями подобных элементов, возникает необходимость в использовании более доступных и безопасных веществ - имитаторов минорных актинидов и продуктов деления ОЯТ. По литературным данным подобными имитаторами могут являться соединения редкоземельных металлов, а именно хлориды церия и неодима, как имитаторы хлоридов плутония и америция, соответственно [41-46].

Существует ряд работ [42, 45, 47, 48] по исследованию коррозии конструкционных материалов с добавками РЗМ в водной среде, в которых показано, что ионы РЗМ при определенных условиях могут являться ингибиторами питтинговой коррозии. Однако, работы по определению влияния хлоридов РЗМ на деградацию различных материалов в высокотемпературных средах отсутствуют.

В литературе имеется ряд работ по изучению стойкости конструкционного материала, в том числе аустенитных и мартенситных сталей, с введением в хлоридный расплав UCl_3 и UCl_4

[28, 46, 50]. Исследований по определению коррозионного влияния хлоридов урана в различных валентных соотношениях (UCl_4/ UCl_3), содержащихся в хлоридном расплаве, не зафиксировано.

1.2 Методика определения коррозионных характеристик

В лабораторных коррозионных испытаниях кандидатных материалов для расплавленных солевых электролитов можно выделить два основных вида экспериментальных исследований:

1) «Ампульное» определение коррозионных характеристик – моделирование условий работы высокотемпературных электрохимических устройств для переработки ОЯТ и реакторов стационарного типа без конвекционного перемещения среды;

2) Определение коррозионных характеристик с циркуляцией солевой среды - моделирование условий разрушения материалов при перемещении жидко-солевой фазы.

Определение коррозионных характеристик в петле являются более технически-сложными с точки зрения проведения исследования и анализа полученных результатов. Однако, подобного рода исследования необходимы для некоторых пирохимических технологий, например, для ЖСР, реальные условия работы которых подразумевают непрерывное движение солевого электролита [49-51].

«Ампульное» определение коррозионных характеристик, используемое при выполнении данной работы, применимо для определения стойкости конструкционного материала большинства пирохимических технологий, использующих реакторы стационарного типа, в том числе и для технологии переработки ОЯТ.

Методика проведения высокотемпературных коррозионных испытаний, применяемая в данной работе, по своей структуре соответствует современной международной практике выполнения подобного рода исследований в расплавленных солевых электролитах [1, 14, 28, 39] (рисунок 1.2).



Рисунок 1.2 – Основные методические этапы проведения высокотемпературных коррозионных испытаний

На первых стадиях проведения высокотемпературных коррозионных исследований осуществляли подготовку и аттестацию исходных образцов исследуемого материала, а также солевого электролита (пункт 1.2).

В данной работе в качестве исследуемого материала использована нержавеющая сталь 12X18Н10Т. Ее состав согласно ГОСТ 5632-2014 [52] представлен в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав стали 12X18Н10Т согласно её марочным данным, мас. %.

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.

Для аттестации на соответствие исследуемых образцов заявленному составу стали 12X18Н10Т, проводили микрорентгеноспектральный анализ как с поверхности образцов, так и со шлифов поперечного сечения (рисунок 1.3), результаты представлены в таблице 1.2.

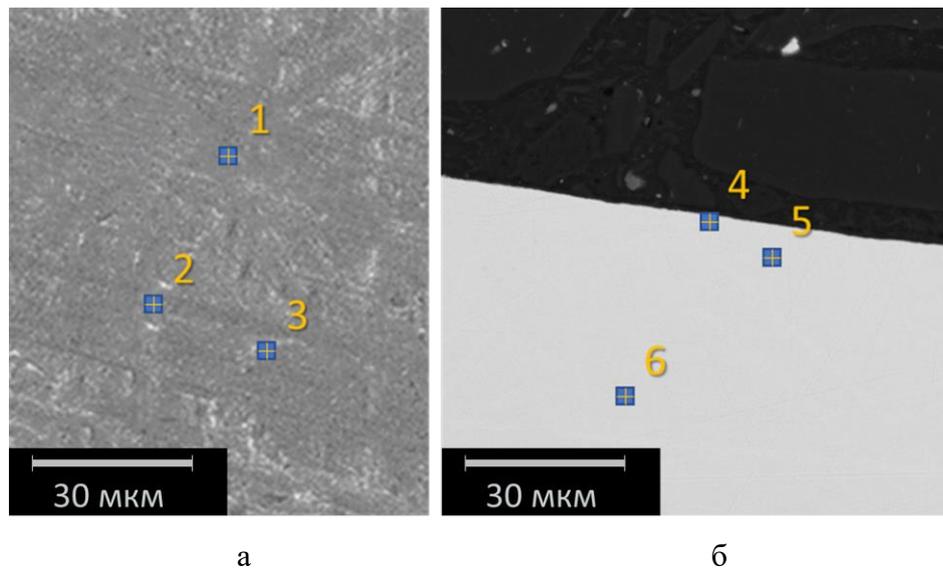


Рисунок 1.3 – МРСА анализ исходных образцов стали 12Х18Н10Т:
а – поверхность образца стали, б – шлиф поперечного сечения образца стали

Таблица 1.2 – Результаты МРСА анализа исходного образца стали 12Х18Н10Т в отдельных точках

Элемент	Содержание, мас.%					
	Поверхность			Шлиф		
	1	2	3	4	5	6
Fe	72,09	72,02	71,95	72,13	72,22	72,14
Cr	17,05	17,05	17,15	17,48	17,05	17,10
Ni	9,22	9,31	9,43	9,26	9,51	9,55
Mn	0,44	0,53	0,50	0,49	0,61	0,50
Ti	0,51	0,64	0,51	0,46	0,62	0,51
Si	0,15	-	0,22	0,05	-	0,11
O	0,42	0,37	0,24	-	-	-
C	0,12	0,08	-	0,12	-	0,08

На исходных образцах отсутствует концентрационное перераспределение компонентов и не выявлено неоднородности в результате подготовки образцов. Таким образом компонентный состав исследуемой стали 12Х18Н10Т соответствует марочному (таблица 1.1).

Подготовка исходных образцов стали 12Х18Н10Т включает в себя несколько этапов:

1) Изготовление образцов из листа проката с помощью отрезного станка Struers Secotom-20.

2) Шлифование и полировка абразивной бумагой различной зернистости (марочное значение от Р160, Р400, Р800 до Р2000, согласно ГОСТ 52381-2005[53]).

3) Измерение площади поверхности образцов, контактирующих с соевым электролитом, определяется посредством измерения габаритных размеров исходных образцов цифровым штангенциркулем.

4) Обезжиривание и промывка – для удаления органических и неорганических соединений с поверхности образцов. Обезжиривание проводилось в спиртово-ацетоновом растворе, промывка – в дистиллированной воде.

5) Удаление следов влаги в термошкафу.

б) Измерение массы образцов до испытаний с помощью весов с точностью до 5-ого знака после запятой AND GR-202.

Для большей достоверности получаемых результатов, коррозионную выдержку проводили в параллели по три образца. Определение коррозионных характеристик осуществлялось в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М, в котором непрерывно поддерживалась инертная атмосфера аргона с влажностью не более 0,1 ppm и содержанием кислорода не более 8 ppm.

Для проведения коррозионных экспериментальных исследований различной длительности в инертной газовой среде высокочистого аргона, непрерывно поддерживающейся в перчаточном боксе, использовали запатентованную экспериментальную установку (Патент № 2758772 [54], рисунок 1.4). В данной установке реализуется возможность пробоотбора электролита в течение проведения коррозионной выдержки без нарушения герметичности и состава атмосферы над расплавом, а также поддержание требуемой температуры в рабочей зоне нагрева с образцами с погрешностью $\leq 1^\circ\text{C}$, за счет присутствия в непосредственной близости к тиглю платино-платинородиевой термопары. Регулирование температуры осуществлялось посредством терморегулятора Варта ТП 703.

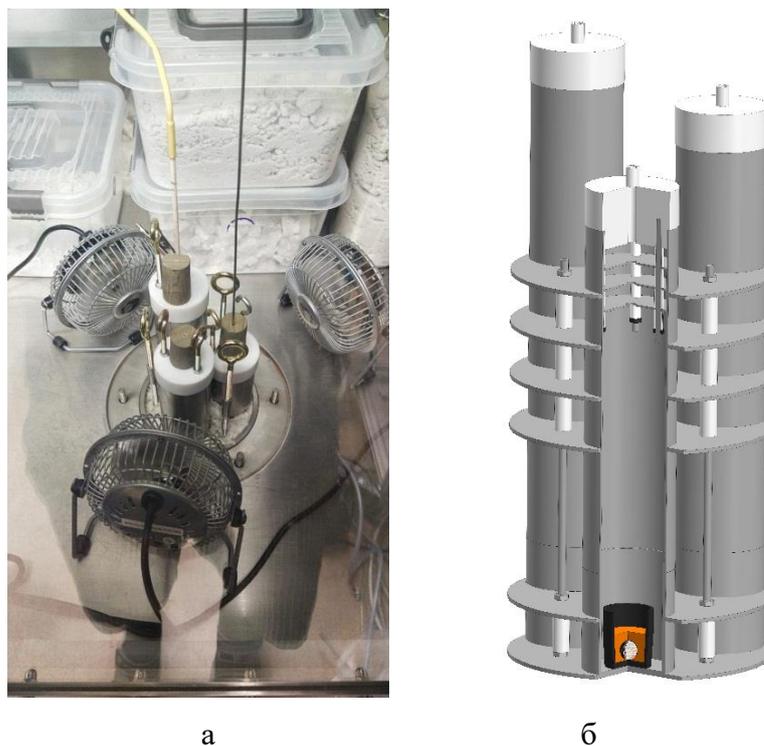


Рисунок 1.4 – Конструкция используемой в перчаточном боксе сборной установки для изучения высокотемпературной коррозии:

а – внешний вид рабочей ячейки, б – конструкция рабочей ячейки

Предложенная установка, содержащая изолированные друг от друга металлические трубы, обеспечивает физическое разделение рабочих зон отдельных экспериментов, что необходимо в условиях работы с расплавами галогенидов щелочных металлов, применяемыми в пирохимической и пирометаллургической переработке отработанного ядерного топлива. Конструкция устройства позволяет проводить одновременно три параллельных, то есть независимых друг от друга, эксперимента.

В качестве материала контейнера, в котором непосредственно размещался солевой электролит использовали стеклоглеродный тигель. Использование стеклоглерода обусловлено его инертностью по отношению к галогенидным расплавам, в отличие от керамических тиглей, что частично растворяются в электролите и тем самым влияют на достоверность получаемых результатов, что было установлено в ранее проводимых работах [55].

Определение коррозионных характеристик в окислительной газовой среде, представляющей собой смесь аргона и кислорода, проводили на коррозионном стенде, описанном в пункте 1.3.

Коррозионные испытания проводили при температуре 550°C при времени выдержки 24 и 100 часов.

После испытаний образцы извлекали из отвердевшего расплава, отмывали от остатка солей в дистиллированной воде в термостате Tagler при температуре 70°C в течение 120 минут. Изменение морфологии поверхности исследуемых образцов в результате коррозионной выдержки фиксировали с помощью МРСА шлифов поперечного сечения. Фазовый состав образцов стали после коррозионных испытаний определяли с помощью РФА.

Перед выполнением гравиметрического анализа образцы стали 12X18H10T дополнительно отмывали от продуктов коррозии с помощью раствора на водной основе, содержащего 12 г/л уротропина и 80 г/л соляной кислоты. В данном растворе уротропин выступает в качестве пассивирующего компонента, защищающего металлическую поверхность образцов от дополнительной деградации, в то время как соляная кислота растворяет образовавшиеся продукты коррозии (Me_nO_y). Затем образцы промывали в спиртово-ацетоновой смеси и повторно взвешивали для выполнения гравиметрического анализа и расчета количественных коррозионных характеристик (уравнение 1.1):

$$v_r = \frac{\Delta m_r}{t \cdot S} \quad (1.1)$$

где v_r – скорость коррозии, рассчитанная по данным гравиметрического анализа, г/м²ч;

Δm_r – разница между начальной и конечной массой образца, грамм;

t – время коррозионной выдержки, час;

S – площадь поверхности исследуемого материала, м².

Отвердевшие пробы расплава после проведения коррозионных испытаний были исследованы с помощью элементного анализа для определения избирательности (селективности) выхода компонентов стали 12X18H10T в ходе коррозионной выдержки в солевой электролит (уравнение 1.2):

$$\omega_k = \frac{C_k}{\Sigma C \cdot m_{LiCl-KCl} \cdot 100} \quad (1.2)$$

где ω_k – доля перешедшего компонента стали в расплав (селективность), мас.%;

C_k – концентрация растворенного компонента стали в солевом электролите, мас.%;

ΣC – суммарная концентрация растворенных компонентов стали, мас.%;

$m_{LiCl-KCl}$ – масса солевого электролита, используемого для высокотемпературного коррозионного испытания, грамм.

Для расчета скорости коррозии по данным элементного анализа отвердевших проб расплава использовалось уравнение 1.3:

$$v_3 = \frac{m_n - \Sigma C \cdot m_{LiCl-KCl}}{t \cdot S \cdot 100} \quad (1.3)$$

где v_3 – скорость коррозии, рассчитанная по данным элементного анализа, г/м²ч;

m_n – начальная масса образцов, грамм;

ΣC – суммарная концентрация растворенных компонентов стали, мас.%;

$m_{LiCl-KCl}$ – масса солевого электролита, используемого для высокотемпературного коррозионного испытания, грамм;

t – время коррозионной выдержки, час;

S – площадь поверхности исследуемого материала, м².

Определение коррозионных характеристик выполнялось:

– в 24-часовых коррозионных исследованиях, выполняемых для предварительной оценки характера коррозии и количественных показателей коррозионного разрушения материала в зависимости от условий проведения испытаний;

– в 100-часовых коррозионных исследованиях, выполняемых для получения показателей коррозионного разрушения материала и конкретизации механизма коррозии в зависимости от условий проведения испытаний.

При определении коррозионных характеристик в качестве внешних факторов коррозии (температура, состав газовой и солевой фазы) коррозионного эксперимента задавались те, что оказали наиболее значительное влияние на характер деградации материала в ходе кратковременной выдержки.

Необходимость серии исследований с увеличением времени выдержки образцов в коррозионной среде и в корректировке условий проведения испытаний обусловлена тем, что в результате кратковременной коррозионной выдержки невозможно в полной мере оценить характер деградации материала в условиях, приближенных к эксплуатационным в реальных средах для переработки ОЯТ и других пирохимических технологий. Основные факторы, из-за которых могут отличаться как количественные показатели скорости коррозии, так и характер развития коррозионных поражений при различном времени выдержки:

1) насыщение в первоначальный момент времени приповерхностного слоя исследуемого материала электроотрицательным компонентом, коррозия которого приводит к постепенному обеднению внешнего слоя материала этим компонентом;

2) постепенное насыщение расплава продуктами коррозии;

3) взаимодействие материала образца с кислородными примесями, содержащимися в солевом расплаве и образование на поверхности оксидов;

4) неровности первоначальной поверхности образцов, возникающие в результате механической обработки, что приводит к формированию множества гальванических микроэлементов различного типа, действие которых проявляется преимущественно в первоначальный момент времени взаимодействия материала с расплавленным соевым электролитом.

В ряде случаев, при выполнении 100-часовых коррозионных экспериментов фиксировался О-В потенциал относительно ЛДЭС. Конструкция электродной ячейки, позволяющей осуществлять подобного рода эксперименты, представлена на рисунке 1.5.

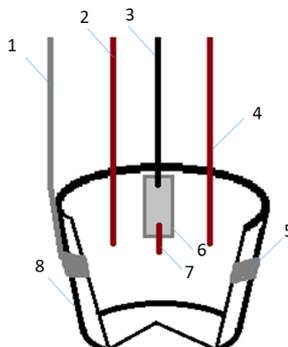


Рисунок 1.5 – Принципиальная схема электродной ячейки, применяемой для проведения 100-часовых испытаний с коррозионным мониторингом:

1 – никелевый токоподвод для анодной корзины, 2 – молибденовый рабочий электрод, 3 – молибденовый стержень, 4 – электрод сравнения (Мо подложка), 5 – никелевая манжета, обеспечивающая электрический контакт (тигля с токоподводом), 6 – керамика из нитрида бора, 7 – исследуемый образец стали 12X18H10T, 8 – стеклоуглеродный тигель

Для измерения О-В потенциала в ходе проведения коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в расплаве использована трехэлектродная электрохимическая ячейка, в качестве анода которой использован стеклоуглеродный тигель (8), электрический токоподвод к которому обеспечивался никелевой манжетой (5) и никелевым токоподводом (1). В качестве индикаторного и рабочего электрода использовали молибденовую проволоку толщиной 1 мм (2, 4).

Исследуемый образец (7), представляющий из себя стержень из нержавеющей стали 12X18H10T, помещали в токонепроводящую керамику из нитрида бора (6). Капсулирование исследуемого образца позволило зафиксировать площадь поверхности образца, контактирующей с расплавом и, как следствие, исключить увеличение площади контакта за счет нарастания соли. Крепление полученного торцевого электрода и молибденового токоподвода (3) в керамике из нитрида бора выполнено посредством резьбового соединения.

Перемещение образца из холодной зоны ячейки и погружение его в солевой электролит осуществляли непосредственно при установлении рабочей температуры в 550°C. По истечении времени экспозиции образцы извлекались из расплава.

Электрохимические измерения О-В потенциала расплава хлоридов лития и калия, взаимодействующего с образцами стали 12Х18Н10Т, осуществляли с интервалом в 2 часа на всем протяжении эксперимента.

1.3 Приготовление солевых электролитов

Исследования по определению влияния примесной-кислородной фазы на О-В-потенциал среды и характер протекающей коррозии были выполнены в солевом электролите LiCl-KCl (41,8 и 58,2 мол.%), содержащем от 0 до 1 мас.% Li₂O.

Влияние различных концентраций кислорода на коррозионную активность солевой композиции LiCl-KCl изучалось с помощью формирования определенного соотношения O₂/Ar в газовой фазе над расплавом расходомерами РРГ-12.

Исследования по определению влияния хлоридов редкоземельных металлов на О-В потенциал среды и механизм протекающей коррозии были выполнены в солевом электролите на основе эвтектического расплава LiCl-KCl (41,8 и 58,2 мол.%), содержащем от 0 до 2 мас.% хлоридов РЗМ (LaCl₃, NdCl₃ и CeCl₃). Используемые соли, запечатанные в кварцевых ампулах, LaCl₃, NdCl₃ и CeCl₃ имели марку «ч.д.а.» и не требовали дополнительных операций по подготовке.

Исследования по определению влияния окислительно-восстановительной пары на О-В потенциал среды и характер протекающей коррозии были выполнены в солевом электролите на основе эвтектического расплава LiCl-KCl (41,8 и 58,2 % мол.), содержащем от 0 до 2 мас.% UCl_n. при соотношении U⁴⁺/U³⁺ 10:1, 4:1, 1:1, 1:4 и 1:10.

1.3.1 Эвтектический расплав LiCl-KCl

Эвтектический расплав LiCl-KCl (58,2 и 41,8 % мол., соответственно), имеющий температуру плавления 352°C, был приготовлен из индивидуальных солей LiCl и KCl марок «х.ч.».

После сушки при температуре 300°C в течении 6 часов, индивидуальные соли были подвергнуты двукратной зонной плавке в токе аргона (температура зоны нагрева: 750°C для LiCl и 850 °C для KCl) для удаления примесей (рисунок 1.6).



Рисунок 1.6 - Внешний вид установки для проведения зонной плавки индивидуальных солей хлорида калия и лития

При использовании зонной плавки (метода направленной перекристаллизации) формируется узкая область расплава кристалла, медленно перемещающаяся вдоль твердого образца, в результате чего происходит перераспределение примесей.

В Институте высокотемпературной электрохимии УрО РАН метод зонной очистки солей [56] начали широко применять с начала восьмидесятых годов прошлого века после опубликования статьи Шишкина В.Ю. и Митяева В.С. [57]. В рамках научного направления «Прорыв» развитие этих работ привело к созданию установки зонной очистки большой производительности для наработки хлоридов щелочных металлов [58].

Полученные солевые слитки индивидуальных солей были перенесены в перчаточный бокс СПЕКС ГБ-02М, где осуществляли отделение очищенной части от хвостовой.

После чего навески данных солей необходимой массы, взвешенные на аналитических весах DA-224С, размещенных непосредственно в перчаточном боксе, смешивали в пропорции 58,2 LiCl-41,8 KCl мол. %.

Все технологические процессы после переноса в закрытой ячейке индивидуальных солей из зонной плавки, в том числе размол, измерение массы навесок, необходимых для приготовления эвтектического расплава LiCl-KCl, смешивание и загрузка ячеек для дальнейшего проведения испытаний, происходили в перчаточном боксе, в котором непрерывно поддерживалась атмосфера высокочистого аргона. Необходимость выполнения данных операций в инертной атмосфере обусловлена крайне высокой гигроскопичностью хлорида лития.

Для составления материального баланса коррозионного процесса существует необходимость в определении изначального содержания примесей в компонентах солевой смеси,

поскольку хром, железо и никель (входящие в состав исследуемой стали) являются одними из основных примесных элементов в любых галогенидных солях.

Для определения примесного состава был проведен элементный анализ (в количестве 3 параллелей) синтезированного эвтектического расплава LiCl-KCl, результаты которого представлены в таблице 1.3.

Таблица 1.3 – Примесный состав синтезированной эвтектической смеси LiCl-KCl

Элемент	Содержание, мас.%
Ti	0,0003
Cr	0,0002
Fe	0,0003
Ni	<0,0001
Mn	0,0001
Ca	0,0014
Co	<0,0001
Cu	0,0001
V	<0,0001
Zr	<0,0001
Mg	0,0002
O	0,0022

По результатам химического анализа эвтектического солевого электролита LiCl-KCl следует, что данный расплав обладает высокой чистотой, что позволяет использовать его как основу для синтеза солевых композиций LiCl-KCl-nLi₂O и LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n. Подобным незначительным количеством примесей, содержащихся в исходном эвтектическом расплаве, можно пренебречь при выполнении коррозионных исследований стали 12X18H10T и ее компонентов, а также при проведении электрохимической диагностики.

Кроме того, проводили контроль кислорода в LiCl-KCl методами кислотно-основного титрования [59] и карботермического восстановления. Последний выполнен с использованием модифицированной стендовой боксированной установки Метавак-К [60]. По результатам анализа содержание кислорода в эвтектическом расплаве LiCl-KCl составило 22 ppm.

1.3.2 Оксидно-солевая композиция LiCl-KCl-nLi₂O

Солевой электролит системы LiCl-KCl-Li₂O изготавливали на основе полученного ранее эвтектического расплава хлоридов лития и калия (пункт 1.2.1).

Оксид лития получали термическим разложением безводного гидроксида лития под вакуумом. Моногидрат гидроксида лития марки «х.ч.» (ТУ 6-09-3763-85) обезвоживали под вакуумом при температуре 300°C.

Безводный LiOH помещали в тигель из оксида магния, тигель устанавливали в герметичную кварцевую пробирку и проводили удаление остаточных следов влаги при температуре 450°C под вакуумом до прекращения выделения газообразных продуктов.

После прекращения газообразования температуру увеличивали до 800°C и обрабатывали синтезированный Li₂O водородом до полной термической диссоциации примесного карбоната лития.

Синтезированный оксид лития представлял собой белый порошок с массовой долей оксида лития 99,0% и содержанием Li₂CO₃ не более 0,5 мас.%. Подробная методология приготовления оксида лития данным способом представлена в работе Муллабаева А.Р. [61].

В таблице 1.4 представлены результаты элементного анализа (анализ выполнен в количестве 3х параллелей) для синтезированного оксида лития.

Таблица 1.4 – Примесный состав синтезированного Li₂O.

Элемент	Содержание примесей, мас.%
Ti	0,0007
Cr	0,0001
Fe	0,0004
Ni	0,0003
Mn	<0,0001
Ca	0,0030
Co	<0,0001
Cu	0,0004
V	<0,0001
Zr	<0,0001
Mg	0,0014

По результатам элементного анализа в исходном оксиде лития наблюдается повышенная концентрация примесей (Ca, Mg) сравнительно с синтезированной смесью KCl-LiCl, что обусловлено технологией получения данного вещества и чистотой исходных реагентов.

1.3.3 Солевая композиция LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n

Солевой электролит LiCl-KCl-UCl_n изготавливали на основе полученного ранее эвтектического расплава хлоридов лития и калия (пункт 1.2.1).

Для приготовления расплава LiCl-KCl-2 мас.% UCl₄ использовали металлический уран. Синтез расплавов LiCl-KCl-2 мас.% UCl₄ осуществлялся при температуре 700°C методом хлорирования (1.4):



В эвтектическую смесь хлоридов лития и калия помещали расчётное количество металлического урана. После чего проводили восстановление урана путем пропускания газообразного хлора через расплав в течение 24 часов. В качестве контейнера использовали стеклоуглеродный тигель.

После завершения данного процесса полученный расплав охлаждался и разделяли на две части механическим путем. Хлоридный расплав, содержащий четырехвалентный уран, использовали для приготовления солевой композиции LiCl-KCl-2 мас.% UCl₃, процесс можно описать следующим уравнением реакции (1.5):



Полнота протекания процесса контролировали с помощью последующего химического анализа (метод окислительно-восстановительного титрования [64]) как валентных форм урана (+3) и (+4), так и общей концентрации его соединений в солевой композиции, результаты анализа приведены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – Результаты анализа полученных солевых композиций LiCl-KCl-2 мас.% UCl₃ и LiCl-KCl-2 мас.% UCl₄

Расплав	Содержание U, % мас.	Содержание UCl _n , % мас.	
	Хим. анализ	UCl ₃	UCl ₄
LiCl-KCl-2 мас.% UCl ₃	1,390	94,98	5,02
LiCl-KCl-2 мас.% UCl ₄	1,255	5,24	94,76

Для приготовления солевой композиции $\text{LiCl-KCl-2 мас.}\% \text{UCl}_n$ с соотношением $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 10:1, 4:1, 1:1, 1:4 и 1:10 полученные солевые композиции с трехвалентным и четырехвалентным хлоридом урана смешивали в необходимых пропорциях.

Было отмечено изменение цвета получаемой солевой композиции при увеличении доли U^{3+} в расплаве LiCl-KCl-UCl_n от темно-зеленого до фиолетового цвета.

Полученные солевые композиции LiCl-KCl-UCl_n с различным соотношением $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ использовали для выполнения дальнейших электрохимических измерений и определения коррозионных характеристик стали 12X18H10T.

1.4 Установка для проведения коррозионных испытаний в окислительной газовой атмосфере

Исследование влияния содержания молекулярного O_2 в газовой фазе на коррозионное поведение стали 12X18H10T и О-В потенциал среды было выполнено на установке, представленной на рисунке 1.7.

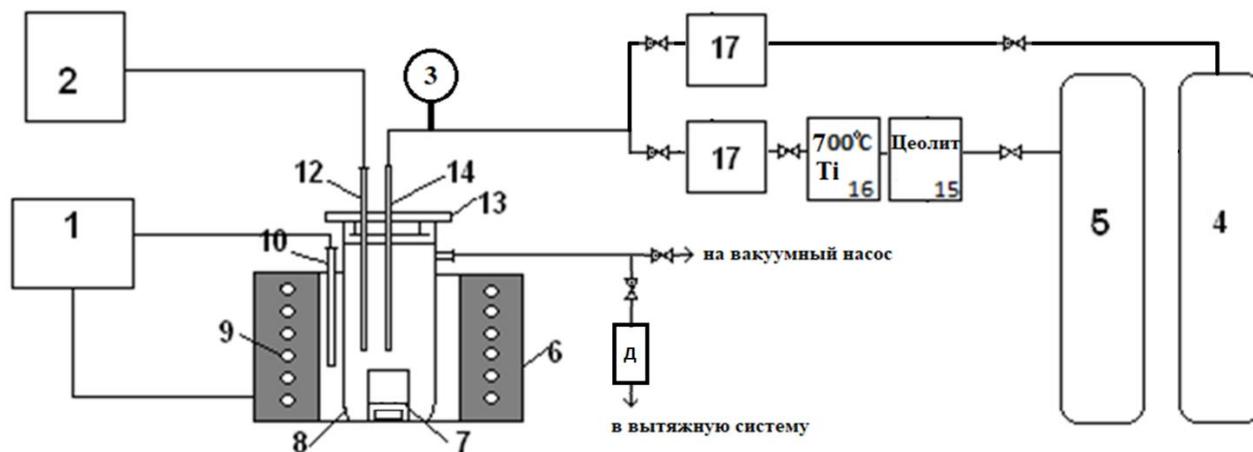


Рисунок 1.7 – Схема установки для проведения высокотемпературных коррозионных исследований в контролируемой газовой атмосфере:

1 – терморегулятор Варта; 2 – прибор, комбинированный Щ 300-1; 3 – манометр; 4 – баллон с кислородом; 5 – баллон с аргоном; 6 – печь сопротивления; 7 – стеклоуглеродный тигель с исследуемым хлоридным расплавом; 8 – кварцевая пробирка; 9 – силовый нагреватель; 10, 12 – термопары; 13 – фторопластовая пробка с экранами; 14 – кварцевая трубка подачи газа в систему; 15 – цеолитная ловушка; 16 – печь очистки аргона на титановой губке, 17 – регуляторы расхода газа РРГ-12.

Данная установка позволяет поддерживать требуемое парциальное давление кислорода с помощью непрерывной подачи смеси Ar-O₂, с содержанием кислорода 1, 5, 10 и 20 об.%. При увеличении доли кислорода в газовой фазе, соответственно, увеличивается количество молекулярного кислорода, поглощаемого жидко-солевой фазой, что предварительно можно рассчитать согласно закону Генри [62, 63].

Определение концентрации растворившегося кислорода осуществлялось посредством проведения высокотемпературного испарения с использованием аппарата МЕТАВАК в совокупности с кислотно-основным титрованием.

Окислительная среда над расплавом формировалась в течение 6 часов после достижения расплава рабочей температуры в 550°C. Отбор проб осуществлялся с помощью никелевых черпаков. Анализ осуществлялся в параллели по 3 образца.

Таблица 1.6 – Содержание кислорода в пробе расплава

Концентрация кислорода в газовой фазе, об.%	Теоретическое содержание кислорода в расплаве, мас.%	Концентрация кислорода согласно результатам анализа, мас.%	
		Метавак	Титрование
-	-	0,029	0,022
1	0,0090	-	-
5	0,0140	0,048	0,021
10	0,0305	-	-
20	0,0448	0,085	0,025

Специфика метода высокотемпературного испарения позволяет определить общее содержание кислорода в пробе расплава, вне зависимости от его степени окисления (0 и -2). В свою очередь, метод окислительно-восстановительного титрования позволяет зафиксировать только кислород в виде оксид-иона (степень окисления -2), содержащийся в расплаве.

1.5 Определение коррозионных характеристик стали в системе расплав $\text{LiCl-KCl} + n \% \text{Li}_2\text{O}$ | газовая смесь $\text{Ar} + m \% \text{O}_2$

1.5.1 Выдержка образцов в течение 24 часов

Концентрацию анионов кислорода в расплаве задавали с помощью введения в расплав навесок оксида лития. Коррозионные исследования проводили при температуре 550 °С в течение 24х часов в инертной атмосфере аргона, непрерывно поддерживающейся в перчаточном боксе.

Скорости коррозии, полученные в результате 24х часовой коррозионной выдержки образцов стали 12X18Н10Т в расплаве LiCl-KCl с содержанием от 0 до 0,8 мас.% оксида лития, представлены в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Скорость коррозии стали 12X18Н10Т в солевой композиции $\text{LiCl-KCl-Li}_2\text{O}$

Концентрация Li_2O , % мас.	Скорость коррозии, г/м ² ч
0	0,067 ±0,017
0,05	0,014 ±0,004
0,1	0,015 ±0,004
0,2	0,019 ±0,005
0,4	0,041 ±0,010
0,8	0,089 ±0,022

Исходя из полученных количественных характеристик коррозионного процесса (таблица 1.7) можно отметить, что существует определенный концентрационный интервал для оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0,05 до 0,20 мас.% Li_2O , при котором скорость коррозии стали 12X18Н10Т снижается в 5-6 раз. При концентрации оксида лития свыше 0,2 мас.% в расплаве LiCl-KCl скорость коррозии стали 12X18Н10Т сопоставима со скоростью коррозии образцов, выдержанных в эвтектическом расплаве без добавок.

Концентрацию молекулярного кислорода в расплаве LiCl-KCl задавали с помощью введения кислорода в газовую атмосферу над расплавом в определенном отношении с аргоном, что контролировалось расходомерами РРГ-12. Используемая установка и примененная методика расчета концентрации кислорода в расплаве представлены в пункте 1.4.2.

Скорости коррозии образцов стали 12X18H10T, взаимодействовавших с расплавом в течение 24х часов, в контролируемом газовом потоке (смесь O_2 -Ar) представлены в таблице 1.8.

Таблица 1.8 – Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl в контролируемой окислительной газовой атмосфере.

Концентрация O_2 в газовой смеси	Содержание молекулярного кислорода в расплаве, мас.%	Скорость коррозии, г/м ² ч
<8 ppm	-	0,067 ±0,017
1 об.%	0,0090	0,313 ±0,078
5 об.%	0,0140	0,522 ± 0,131
20 об.%	0,0448	0,682 ±0,171

На основании полученных величин скорости коррозии (таблица 1.8), можно отметить, что с увеличением концентрации кислорода в газовой атмосфере над расплавом и, как следствие, в расплаве, скорость взаимодействия стали с расплавом существенно возрастает.

На рисунке 1.8 и таблице 1.9 представлены результаты МРСА анализа шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после экспозиции в расплаве в течение 24 часов в зависимости от природы кислородосодержащей примеси.

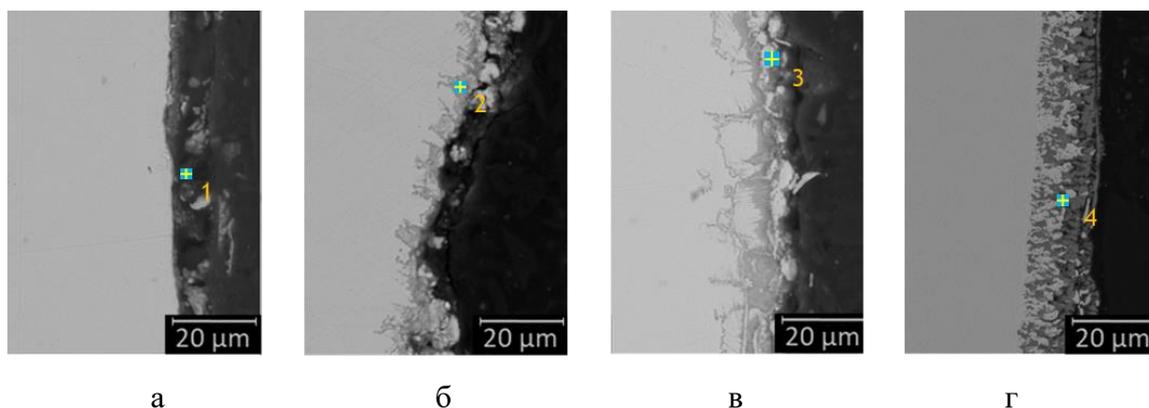


Рисунок 1.8 – Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионной выдержки в системе LiCl-KCl- O_2^2 / O_2 в течение 24 часов. Исследуемая коррозионно-активная среда: а – LiCl-KCl, б – LiCl-KCl + 0,05 % Li_2O , в – LiCl-KCl + 0,2 % Li_2O , г – LiCl-KCl + 5 % O_2

Таблица 1.9 – Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после выдержки в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ в течение 24 часов

Элемент	Содержание, мас.%			
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4
Cr	61,15	28,93	23,66	73,26
O	17,32	12,48	13,23	16,13
Fe	17,89	53,47	55,07	8,55
C	1,60	0,39	0,38	0,20
Ni	0,38	4,04	6,86	1,77
Si	0,91	0,69	0,80	-

В приповерхностном слое образцов, взаимодействовавших с расплавом в течение 24 часов, наблюдается концентрационное перераспределение компонентов стали, приповерхностный слой материала во всех исследуемых условиях обедняется по хрому, что подтверждает электрохимический характер коррозионного процесса.

Для образцов, выдержанных в инертной атмосфере в расплаве LiCl-KCl, изменений в морфологии - помимо обеднения по хрому - не наблюдается. Однако наблюдается неравномерное локальное образование на поверхности нестехиометрических оксидов хрома.

В кислородсодержащей атмосфере на поверхности образца формируется оксид хрома нестехиометрического состава Cr₃O₄.

Характеристику коррозионных поражений (таблица 1.10), возникающих в результате кратковременной коррозионной выдержки в системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ при температуре 550°C, определяли по результатам МРСА шлифов поперечного сечения в 5 различных областях образца.

Таблица 1.10 – Характеристика коррозионных поражений исследуемой стали в результате 24 часовой выдержки в системе 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂.

Содержание кислородных соединений в расплаве LiCl-KCl	Средняя глубина питтинговой коррозии, мкм.	Средняя плотность очагов питтинговой коррозии, шт/100 мкм.	Средняя глубина избирательной коррозии, мкм.
22 ppm	Отсутствует	Отсутствует	8,2 ±0,41
0,05 мас.% Li ₂ O	6,4 ±0,32	25,2 ±1,26	6,3 ±0,31
0,10 мас.% Li ₂ O	7,8 ±0,39	20,7 ±1,03	4,9 ±0,24
0,20 мас.% Li ₂ O	12,8 ±0,64	14,8 ±0,74	4,3 ±0,21
0,40 мас.% Li ₂ O	12,9 ±0,64	14,5 ±0,72	4,2 ±0,21
0,80 мас.% Li ₂ O	13,4 ±0,67	13,9 ±0,69	4,0 ±0,20
1 об.% O ₂	Отсутствует	Отсутствует	15,9 ±0,79
5 об.% O ₂	Отсутствует	Отсутствует	26,8 ±1,34
20 об.% O ₂	Отсутствует	Отсутствует	30,6 ±1,53

Присутствие в системе молекулярного кислорода приводит к сильной избирательной коррозии с глубиной проникновения до 42,1 мкм. Приповерхностный слой обедняется преимущественно по хрому.

Введение оксида лития в расплав приводит к формированию на поверхности образцов стали слоев сложного состава, преимущественно состоящих из кислорода, хрома и железа. Кроме того, наблюдаются коррозионные очаги межкристаллитной коррозии глубиной в среднем 14,5 мкм, равномерно распределенные по образцу.

1.5.2 Выдержка образцов в течение 100 часов

Долговременные эксперименты по определению коррозионных характеристик образцов стали 12X18H10T в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ осуществлены в течение 100 часов при температуре 550 °С. Для проведения более продолжительных испытаний были выбраны следующие условия:

- 1) расплав LiCl-KCl, инертная атмосфера (аргон);

- 2) расплав LiCl-KCl, содержащий 2 мас.% Li₂O, инертная атмосфера (аргон);
- 3) расплав LiCl-KCl, окислительная атмосфера.

Внешний вид исследуемых образцов стали 12X18H10T представлен на рисунке 1.9.



Рисунок 1.9 - Внешний вид образцов стали 12X18H10T до и после 100-часовых определения коррозионных характеристик:

а – исходный образец, б – образец, выдержанный в расплаве LiCl-KCl в окислительной атмосфере 20 об.% O₂ и 80 об.% Ar, в – образец, выдержанный в расплаве LiCl-KCl в инертной атмосфере аргона, г – образец, выдержанный в расплаве LiCl-KCl-2 мас.% Li₂O в инертной атмосфере аргона

После коррозионной выдержки образцы стали 12X18H10T теряют металлический блеск и темнеют (рисунок 1.9 а, б, в). Особенно интенсивное потемнение и образование серого налета характерно для образцов стали, выдержанных в солевом расплаве под окислительной атмосферой - кислородно-аргоновой газовой смесью (рисунок 1.9 б). Подобное изменение внешнего вида поверхности образцов обусловлено образованием на поверхности кислородсодержащих соединений различного состава, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

Скорости коррозии, полученные в результате 100 часовых экспериментов для образцов стали 12X18H10T в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂, представлены в таблице 1.11.

Таблица 1.11 – Скорость коррозии стали 12X18H10T в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ в результате 100 часовой выдержки

Расплав	Скорость коррозии, г/м ² ч	
	По данным гравиметрического анализа	По данным элементного анализа
LiCl-KCl (Ar)	0,049 ±0,012	0,057 ±0,014
LiCl-KCl-0,10 мас. % Li ₂ O (Ar)	0,027 ±0,007	0,036 ±0,009
LiCl-KCl (Ar-20 об.% O ₂)	0,323 ±0,081	0,349 ±0,087

Скорости коррозии, полученные в результате 100 часового экспонирования образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl и LiCl-KCl-0,1 мас.% Li₂O в атмосфере аргона, сопоставимы по величине со скоростями коррозии для образцов исследуемой стали, выдержанных в аналогичных условиях в течении 24х часов.

Для образцов стали, выдержанных в расплаве LiCl-KCl в окислительной атмосфере (содержание кислорода в газовой фазе – 20 об.%), наблюдаются значения скоростей в 2 раза ниже, чем скорости коррозии для образцов, выдержанных в аналогичных условиях в течение 24х часов.

На рисунке 1.10 представлена морфология поверхности образцов после коррозионной выдержки в системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂.

В таблице 1.12 представлены результаты микрорентгеноспектрального анализа в отдельных точках шлифа поперечного сечения, перпендикулярного поверхности образцов.

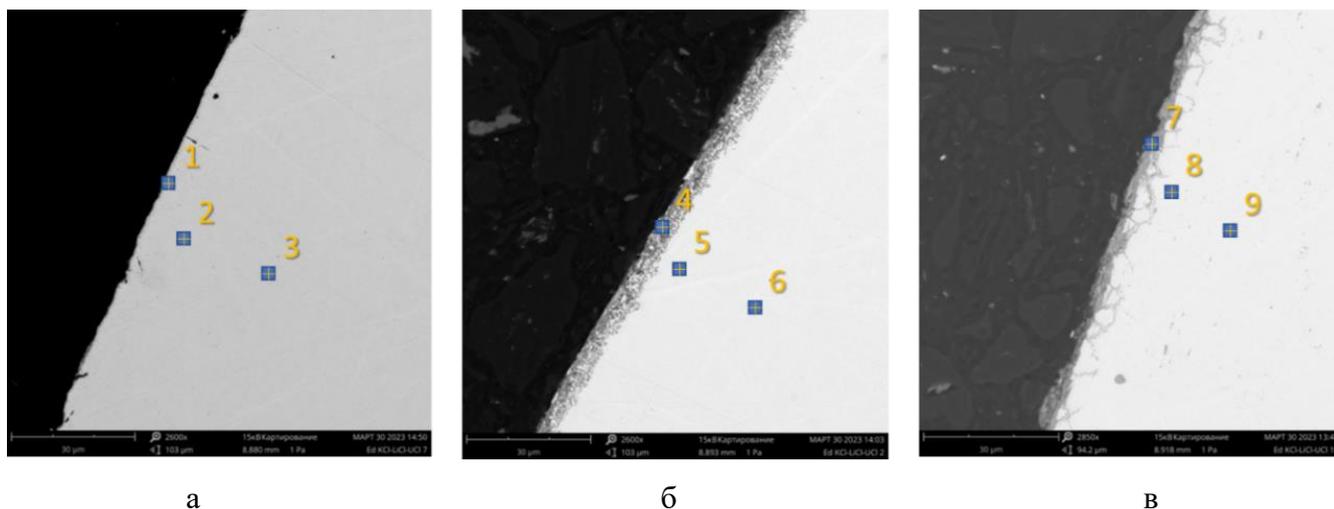


Рисунок 1.10 – Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после 100-часовых определения коррозионных характеристик в системе
сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂.

Солевая композиция | газовая атмосфера: а – LiCl-KCl | Ar, б – LiCl-KCl | Ar + 20 об.% O₂, в –
LiCl-KCl-0,1 мас.% Li₂O | Ar

Таблица 1.12 – Результаты МРСА шлифов поперечного сечения

Элемент	Содержание, % ат.								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fe	73,65	71,07	71,07	2,97	72,58	72,10	10,75	72,66	70,83
Cr	15,47	18,17	18,48	21,66	15,91	17,91	8,79	15,24	18,29
Ni	10,02	9,24	9,18	1,52	9,91	9,55	4,92	10,56	9,36
Ti	0,55	0,88	0,76	-	0,39	0,44	0,49	0,77	0,81
Mn	0,32	0,63	0,51	-	0,09	0,15	0,44	0,76	0,71
O	-	-	-	72,60	-	-	73,64	-	-

На шлифе поперечного сечения образца, выдержанного в расплаве LiCl-KCl в инертной атмосфере, наблюдаются очаги питтинговой коррозии, неравномерно распределенные по образцу, глубина фронта коррозионной атаки до 10 мкм. Глубина незначительного обеднения приповерхностного слоя по хрому составляет в среднем 8,2 мкм.

Для образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl в окислительной газовой среде, наблюдается значительная деградация приповерхностного слоя, а коррозионные поражения имеют питтинговый характер, в сравнении с результатами 24-часовых экспериментов. По данным МРСА на поверхности образцов зафиксировано увеличение концентрации кислорода и хрома, в то время как в приповерхностном слое концентрация хрома ниже. Таким образом,

происходит «вытягивание» хрома из объема образца с формированием соединений и хрома в приповерхностном слое.

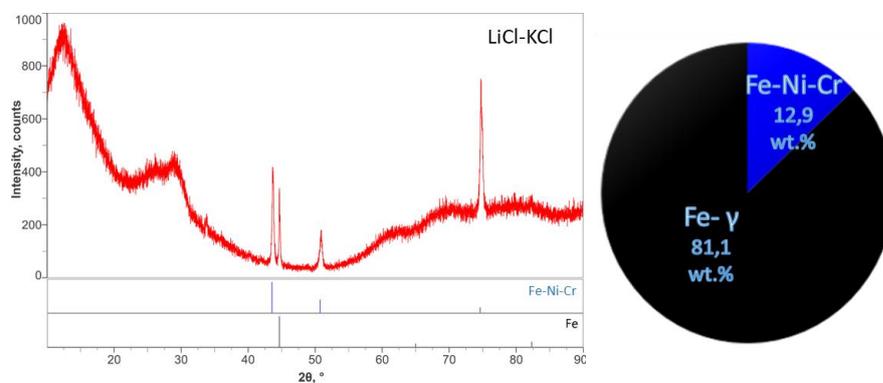
Характеристика коррозионных поражений, возникающих в результате 100-часовой выдержки в системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ при температуре 550°C, представлена в таблице 1.13.

Таблица 1.13 – Характеристика коррозионных полученных по результатам 100-часовой выдержки в системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

Вводимые кислородосодержащие соединения	Средняя глубина питтинговой коррозии, мкм.	Средняя плотность очагов питтинговой коррозии, шт/100 мкм ² .	Средняя глубина избирательной коррозии, мкм.
-	3,4 ±0,17	5,0 ±0,25	8,1 ±0,41
0,1 мас.% Li ₂ O	12,2 ±0,61	20,2 ±1,01	9,1 ±0,45
Ar - 20 об.% O ₂	Отсутствует	Отсутствует	27.9 ±1,40

С увеличением времени выдержки образцов стали в расплаве от 24 до 100 часов глубина обеднения приповерхностного слоя по хрому, глубина и количество очагов питтинговой коррозии образцов стали 12X18H10T, выдержанных в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ изменяются незначительно (таблицы 1.10 и 1.13).

На рисунке 1.11 представлен РФА образцов стали 12X18H10T, после выдержки продолжительностью 100 часов при температуре 550°C в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂.



а

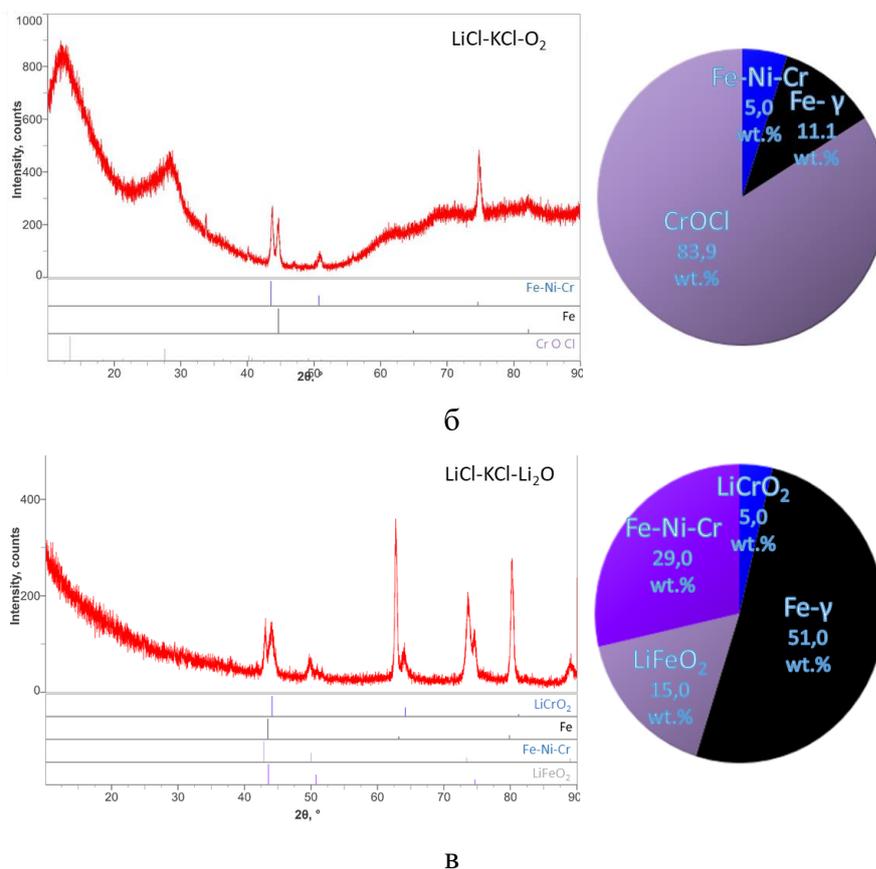


Рисунок 1.11 – Результаты РФА образцов стали 12X18H10T после 100-часовых испытаний в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂. Солевая композиция | газовая атмосфера: а – LiCl-KCl | Ar, б – LiCl-KCl | Ar + 20 об.% O₂, в – LiCl-KCl-0,1 мас.% Li₂O | Ar

Согласно данным РФА, на поверхности образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl в инертной атмосфере, зафиксировано образование фазы твердого раствора Fe-Ni-Cr и железо (Fe-γ), что связано с переходом хрома и иных электроотрицательных элементов (Ti, Mn) из фазы твердого раствора Fe-Ni-Cr в солевой электролит.

На поверхности образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl в окислительной атмосфере, наблюдается формирование преимущественно фазы оксихлоридов хрома.

Для образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl-0,1 мас.% Li₂O, характерно образование на поверхности слоев ферритов и хромитов лития.

1.6 Термодинамическое моделирование коррозии стали 12X18H10T в системе расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

Для конкретизации и детализации механизма коррозионного процесса, протекающего при определенной концентрации кислорода в расплаве, выполнено термодинамическое моделирование взаимодействий в системе «металл-расплав» с использованием программного комплекса HSC Chemistry 7.11 [65]. Данный тип анализа предполагает расчёт всевозможных протекающих реакций между компонентами газовой, солевой и металлической фаз, согласно имеющемуся массиву данных при температурах, характерных для расплавленных солевых сред, используемых при переработке ОЯТ.

В качестве исходных параметров для выполнения расчетов были выбраны максимально приближенные к условиям при определении коррозионных характеристик количественный и качественный состав веществ, входящих в систему (таблица 1.14).

Таблица 1.14 - Исходные параметры термодинамического моделирования

Вещество	Количество, моль	Фаза
Ar	1,5000	Газовая фаза
O ₂	от 0 до 0,5 мас.%	
LiCl	0,6254	Солевая фаза
KCl	0,4491	
Li ₂ O	0,0100	
Fe	0,1830	Компоненты стали
Cr	0,0519	
Ni	0,0256	
Mn	0,0055	
Ti	0,0025	
Si	0,0043	
C	0,0015	

Для определения влияния кислорода, вводимого в газовую фазу, на разрушение стали 12X18H10T, параметрически задавалась концентрация кислорода от 0 до 0,5 мас.%. Для определения влияния анионов кислорода на деградацию стали, в исходный состав солевой фазы

включен оксид лития в количестве 0,01 моль. Температура, при которой выполняли термодинамическое моделирование, составляла 550°C.

Результаты термодинамического моделирования процесса взаимодействия стали 12X18H10T с расплавом LiCl-KCl с содержанием молекулярного кислорода от 0 до 0,5 мас.%, представлены на рисунке 1.12.

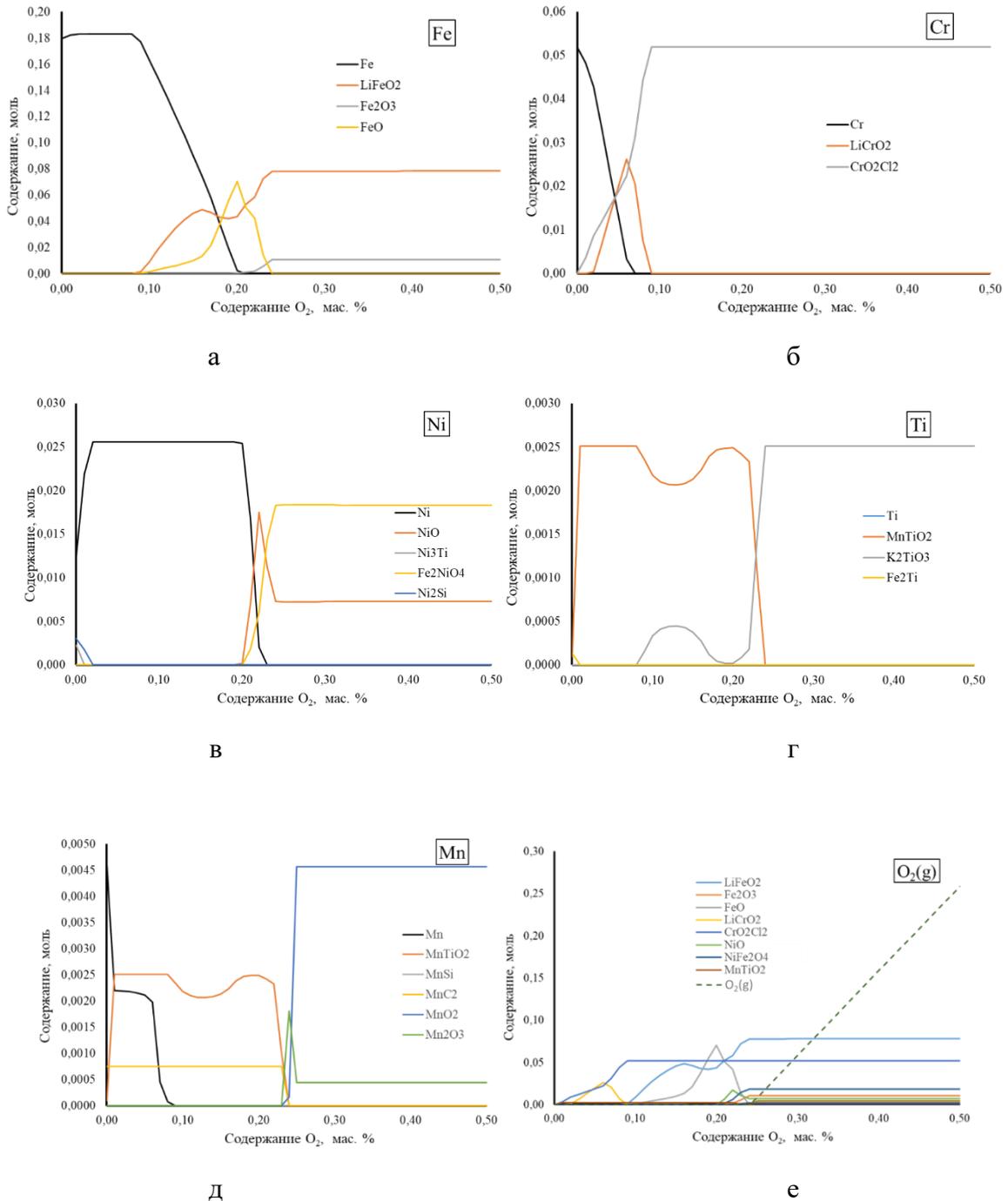


Рисунок 1.12 – Результаты термодинамического анализа взаимодействия компонентов в системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂:

а – железо, б – хром, в – никель, г – титан, д – марганец, е – кислород

По данным термодинамического моделирования можно высказать гипотезу, что при незначительной концентрации кислорода в расплаве деградация стали может быть вызвана взаимодействием никеля с кремнием (рисунок 1.12 в), а также марганца с углеродом (рисунок 1.12 д).

Увеличение концентрации кислорода в расплаве приводит к активному взаимодействию титана, марганца – микрокомпонентов стали, с кислородом, с образованием титаната марганца (+2) (рисунок 1.12 г).

Из макрокомпонентов стали наиболее активно при рассмотрении взаимодействия ее с кислородсодержащим расплавом реагирует хром. При концентрации кислорода в расплаве свыше 0,1 мас.% основными компонентами, взаимодействующими с кислородом, являются железо и хром, образующие соединения $LiMeO_2$ (рисунок 1.12 а, б).

По данным термодинамического моделирования, при концентрации кислорода свыше 0,1 мас.% образуется преимущественно оксихлоридный комплекс CrO_2Cl_2 (рисунок 1.12 б). Однако, учитывая кинетические затруднения в ходе формирования продуктов коррозии, а также результаты МРСА и РФА, можно заключить, что на практике происходит образование Cr_2O_3 .

Результаты термодинамического моделирования взаимодействия образца стали 12Х18Н10Т с расплавом $LiCl-KCl-Li_2O$ с содержанием кислорода от 0 до 0,5 мас.% представлены на рисунке 1.13.

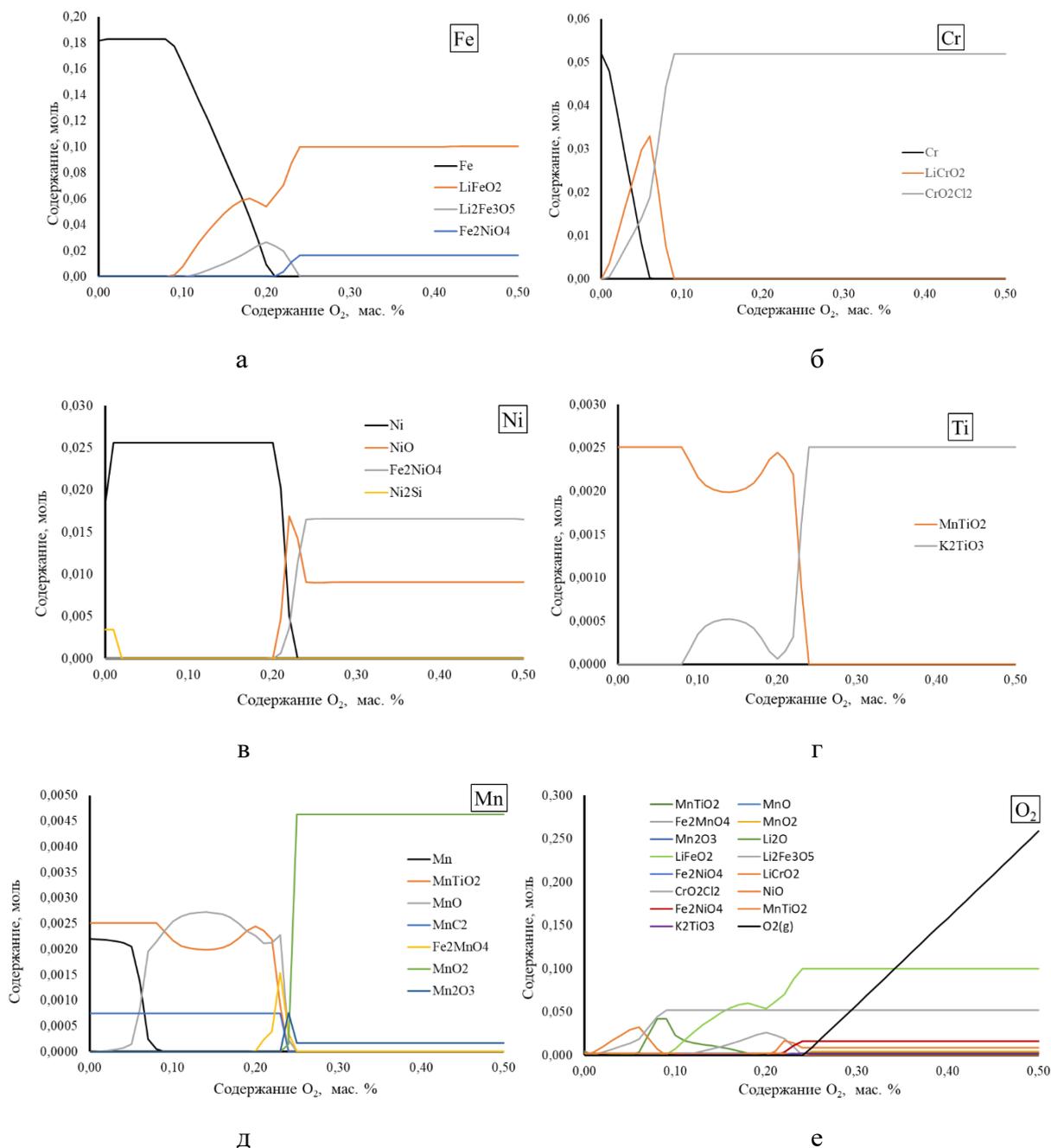


Рисунок 1.13 – Результаты термодинамического анализа взаимодействия компонентов стали с кислородсодержащей солевой композицией:

а – железо, б – хром, в – никель, г – титан, д – марганец, е – кислород

Результаты термодинамического анализа подтверждают, что в отличие от взаимодействия компонентов стали с эвтектическим расплавом LiCl-KCl, содержащим определенное количество кислорода, при наличии оксида лития в расплаве преимущественно образуются соединения шпинельного типа LiFe_yO_n, LiCr_yO_n обладающие некоторым защитным действием и снижающие коррозионные потери.

1.7 Конкретизация представлений о механизме коррозии в системе сталь | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

По совокупным данным, полученным в результате коррозионной выдержки и термодинамического моделирования, было установлено:

В условиях инертной газовой среды происходит окисление компонентов стали молекулярным кислородом, присутствующим в качестве примеси в газовой и жидкосолеовой фазе, что можно описать следующими уравнениями реакций (1.6, 1.7):



где Me – преимущественно Cr, в меньшей степени Fe



Введение в состав газовой фазы молекулярного кислорода увеличивает концентрацию кислорода в расплаве, в связи с чем становится возможной реакция окисления никеля (1.8) и дальнейшего окисления продуктов коррозии хрома и железа до более высокой степени окисления (1.9), а также взаимодействие продуктов коррозии компонентов стали между собой (1.10):



где Me – Cr и Fe



Наблюдаемая межкристаллитная коррозия при некоторых исследуемых условиях связана с взаимодействием марганца и углерода (1.11), входящих в состав стали:



При введении в расплав анионов кислорода в виде оксида лития, становится возможным взаимодействие продуктов коррозии по реакции (1.12):



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, что приводит к высокотемпературной кислородной пассивации экранирующего типа.

Подобное влияние оксида лития при концентрации от 1500 ppm до 4000 ppm на значительное снижение деградации стали 12X18H10T наблюдалось в ранее проводимых работах в расплаве на основе FLiNaK [66, 67].

1.8 Выводы по главе 1

В результате определения коррозионных характеристик в системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ установлено:

1) Скорость коррозии стали 12X18H10T возрастает пропорционально с увеличением концентрации кислорода в атмосфере над расплавом, и, как следствие, в расплаве. Присутствие молекулярного кислорода (концентрация 0,01 мас.%) в расплаве вызывает сплошную коррозию образцов стали с равномерной глубиной коррозионного обеднения приповерхностного слоя в среднем 8 мкм.

2) При увеличении концентрации кислорода в его анионной форме в расплаве наблюдается преимущественное формирование на поверхности образцов кислородсодержащих соединений LiCrO₂ и LiFeO₂. При этом в приповерхностном слое данных образцов наблюдаются очаги межкристаллитной коррозии.

3) При увеличении времени коррозионной выдержки металлического материала в расплавленной солевой композиции скорость коррозии уменьшается, однако характер коррозионных повреждений неизменен.

ГЛАВА 2. КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃

2.1 Определение коррозионных характеристик стали в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl₃ + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

2.1.1 Выдержка образцов в течение 24 часов

Скорости коррозии, полученные при коррозионной выдержке образцов стали 12Х18Н10Т в течении 24х часов в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки трихлоридов PЗМ (LaCl₃, CeCl₃ и NdCl₃), в том числе с различным типом кислородосодержащих добавок в системе, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки трихлоридов PЗМ и различные формы кислорода

Условия коррозионной выдержки		Скорость коррозии, г/м ² ч
Солевой электролит	Концентрация добавки кислорода в молекулярной форме и форме оксид-ионов	
LiCl-KCl	-	0,067 ±0,017
LiCl-KCl + 2% мас. LaCl ₃		0,034 ±0,009
LiCl-KCl + 2% мас. CeCl ₃		0,052 ±0,013
LiCl-KCl + 2% мас. NdCl ₃		0,047 ±0,012
LiCl-KCl	0,1 мас.% Li ₂ O	0,019 ±0,005
LiCl-KCl + 2% мас. LaCl ₃		0,008 ±0,002
LiCl-KCl + 2% мас. CeCl ₃		0,015 ±0,004
LiCl-KCl + 2% мас. NdCl ₃		0,016 ±0,004
LiCl-KCl	Ar-20 об.% O ₂	0,682 ±0,171
LiCl-KCl + 2% мас. LaCl ₃		0,220 ±0,055
LiCl-KCl + 2% мас. CeCl ₃		0,373 ±0,093
LiCl-KCl + 2% мас. NdCl ₃		0,301 ±0,075

Введение в расплав хлоридов редкоземельных металлов снижает скорость коррозии, что особенно заметно при наличии в системе O_2 . Ингибирующее действие хлоридов РЗМ увеличивается в следующем ряду: $CeCl_3 < NdCl_3 < LaCl_3$.

Также стоит отметить, что при наличии в системе Li_2O влияние трихлоридов РЗМ на скорость коррозии минимально, трихлориды РЗМ взаимодействуют преимущественно с кислородом.

На рисунке 2.1 и в таблице 2.2 представлены результаты МРСА анализа шлифов поперечного сечения образцов стали 12Х18Н10Т после коррозионной выдержки в расплаве хлоридов лития и калия с добавками веществ различной химической природы.

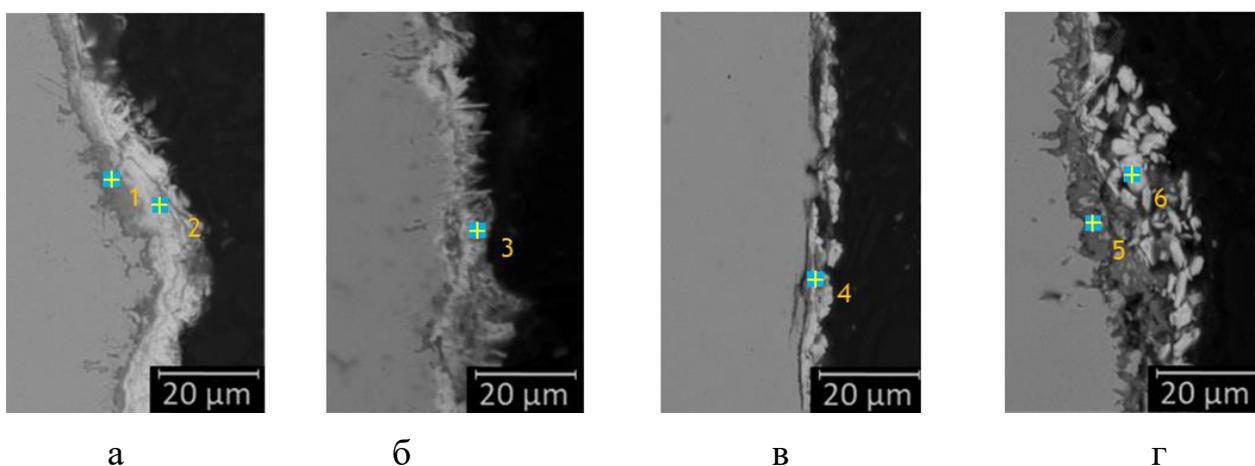


Рисунок 2.1 – Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12Х18Н10Т после определения коррозионных характеристик в течении 24х часов с добавлением в расплав трихлоридов РЗМ.

Расплав | газовая атмосфера: а – $LiCl-KCl-2 \text{ мас.}\% LaCl_3$ | Ar; б – $LiCl-KCl-2 \text{ мас.}\% NdCl_3$ | Ar; в – $LiCl-KCl-0,2\% Li_2O-2 \text{ мас.}\% LaCl_3$ | Ar; г – $LiCl-KCl-2 \text{ мас.}\% LaCl_3$ | Ar + 5 % O_2

Таблица 2.2 – Результаты МРСА анализа шлифов поперечного сечения образцов стали 12Х18Н10Т после 24-х часовых определения коррозионных характеристик в расплаве LiCl-KCl-2 % (РЗМ)Cl₃

Элемент	Содержание, мас.%					
	Точка 1	Точка 2	Точка 3	Точка 4	Точка 5	Точка 6
Cr	30,72	1,85	2,19	13,24	40,37	-
O	14,45	9,69	9,87	7,40	19,54	3,94
Fe	23,97	3,39	2,31	6,06	8,38	-
C	0,40	0,72	1,28	0,50	0,70	-
Ni	6,90	1,76	-	-	18,68	-
Cl	2,33	16,80	15,89	0,81	2,30	20,62
La/Nd	19,30	65,79	58,15	71,98	9,38	75,43

Характеристику коррозионных повреждений (таблица 2.3.), возникающих в результате кратковременной коррозионной выдержки образца стали 12Х18Н10Т в солевой композиции в системе сталь | расплав LiCl-KCl + 2 % (РЗМ)Cl₃ | газовая смесь Ar + m % O₂ при температуре 550 °С, определяли по результатам МРСА шлифов поперечного сечения в 5 различных областях образца.

Таблица 2.3 – Характеристика коррозионных поражений исследуемой стали в результате кратковременной выдержки в солевой композиции LiCl-KCl-2 % (PЗМ)Cl₃

Условия коррозионной выдержки		Средняя толщина (PЗМ)OCl, мкм.	Сплошность покрытия (PЗМ)OCl, %	Средняя глубина избирательной коррозии, мкм.
Вводимая добавка в солевой электролит LiCl-KCl	Концентрация добавки кислорода в молекулярной форме и форме оксид-ионов			
-	-	-	-	5,2 ±0,26
2 мас.% LaCl ₃	-	4,2 ±0,21	35,0 ±1,75	3,6 ±0,18
2 мас.% CeCl ₃		1,2 ±0,06	15,9 ±0,80	3,9 ±0,20
2 мас.% NdCl ₃		2,5 ±0,13	26,9 ±1,35	4,5 ±0,23
-	0,2 мас.% Li ₂ O	-	-	4,3 ±0,22
2 мас.% LaCl ₃		4,5 ±0,23	44,2 ±2,21	2,1 ±0,11
2 мас.% CeCl ₃		1,6 ±0,08	21,8 ±1,09	2,8 ±0,14
2 мас.% NdCl ₃		2,7 ±0,14	30,1 ±1,51	4,1 ±0,21
-	Ar-20 об.%	-	-	30,6 ±1,53
2 мас.% LaCl ₃		8,5 ±0,43	90,9 ±4,55	10,2 ±0,51
2 мас.% CeCl ₃		3,2 ±0,16	79,2 ±3,96	15,1 ±0,76
2 мас.% NdCl ₃		7,1 ±0,36	89,1 ±4,46	10,9 ±0,55

При введении в расплав трихлоридов PЗМ на поверхности образца формируется слой (PЗМ)OCl, толщина которого возрастает в ряду: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃.

При одновременном введении в расплав (PЗМ)Cl₃ и молекулярного кислорода толщина данного слоя и его сплошность значительно увеличивается (рисунок 2.1 а, б, в, таблица 2.3).

При совместном введении в расплав (PЗМ)Cl₃ и анионов кислорода, наблюдается смешанный характер образования продуктов коррозии на поверхности: формирование (PЗМ)OCl и LiMeO₂ (Me – хром и железо). Однако толщина и сплошность формируемого оксихлоридного слоя PЗМ остается сопоставимой со значениями, полученными при коррозионной выдержке образцов стали 12X18H10T в эвтектическом расплаве LiCl-KCl.

2.1.2 Выдержка образцов в течение 100 часов

Коррозионная выдержка образцов стали 12X18H10T в солевом электролите LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃ выполнена в течение 100 часов при температуре 550°C в инертной атмосфере (аргон). Основываясь на исследованиях по кратковременной выдержке (24 часа), для проведения более длительных - 100-часовых испытаний - были выбраны следующие условия:

- 1) Расплав LiCl-KCl, содержащий 2 мас.% LaCl₃;
- 2) Расплав LiCl-KCl, содержащий 2 мас.% NdCl₃;
- 3) Расплав LiCl-KCl, содержащий 2 мас.% CeCl₃;

Внешний вид исследуемых образцов стали 12X18H10T до и после коррозионной выдержки в расплаве LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃ в течение 100 часов представлен на рисунке 2.2.

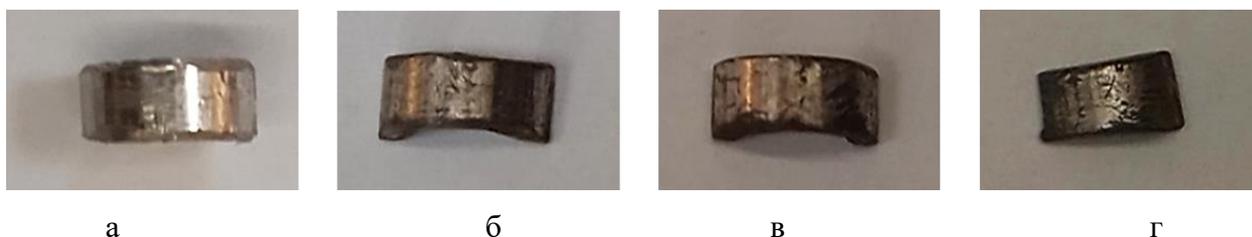


Рисунок 2.2- Внешний вид исследуемых образцов стали 12X18H10T до и после коррозионной выдержки:

а – исходный образец, б – образец, выдержанный в расплаве LiCl-KCl-2 % мас. NdCl₃, в – образец, выдержанный в расплаве LiCl-KCl-2 % мас. CeCl₃, г – образец, выдержанный в расплаве LiCl-KCl-2 % мас. LaCl₃

После коррозионных испытаний образцы стали 12X18H10T образцы теряли металлический блеск и имели серый оттенок, что свидетельствует об образовании продуктов коррозии.

Скорости коррозии, полученные в результате 100 часовых коррозионных испытаний стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃, представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃ при 100 часовой выдержке

Расплав	Скорость коррозии, г/м ² ч	
	По данным гравиметрического анализа	По данным элементного анализа
LiCl-KCl	0,049 ±0,012	0,057 ±0,014
LiCl-KCl-2 % мас. LaCl ₃	0,015 ±0,004	0,023 ±0,006
LiCl-KCl-2 % мас. NdCl ₃	0,031 ±0,008	0,049 ±0,012
LiCl-KCl-2 % мас. CeCl ₃	0,050 ±0,013	0,053 ±0,013

В результате 100 часовой коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в атмосфере аргона было установлено, что влияние вводимой добавки хлоридов редкоземельных металлов на снижение скорости коррозии стали увеличивается в ряду: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃.

На рисунке 2.3 и в таблице 2.5 представлены результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T, выдержанных в солевой композиции LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl₃, в течение 100 часов при температуре 550°C.

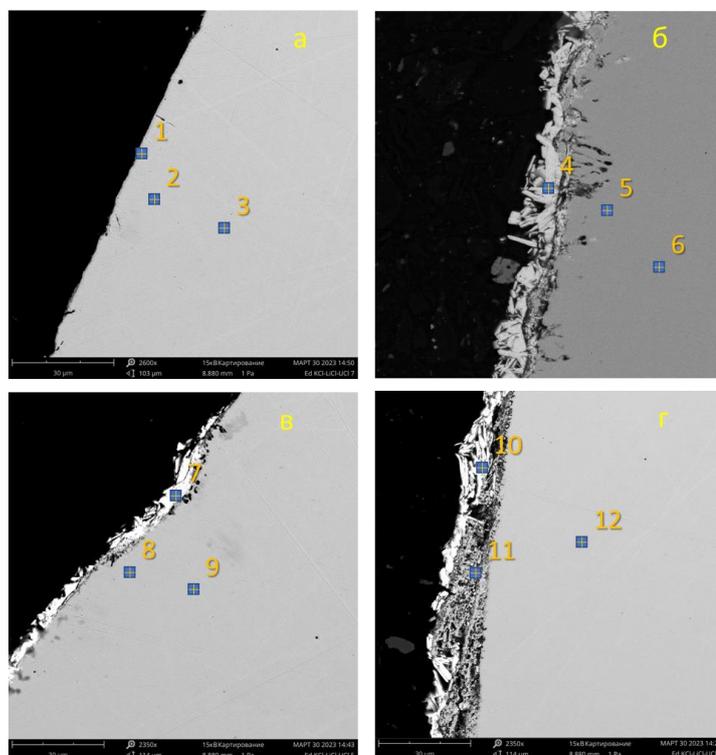


Рисунок 2.3 – Результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T, выдержанных в солевой композиции LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl₃.

Расплав: а – LiCl-KCl, б – LiCl-KCl-LaCl₃, в – LiCl-KCl-NdCl₃, г – LiCl-KCl-CeCl₃

Таблица 2.5 – Результаты элементного анализа в отдельных точках образца на шлифах поперечного сечения стали 12X18H10T после 100-часовых экспериментов

Элемент	Содержание, ат.%											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Fe	71,65	71,07	71,07	-	71,66	71,60	3,00	31,90	72,86	1,16	72,28	72,64
Cr	17,47	18,17	18,48	-	17,78	17,98	1,58	2,80	17,43	0,87	17,15	17,42
Ni	10,02	9,24	9,18	-	8,89	8,82	-	36,65	9,25	0,12	9,30	8,89
Ti	0,55	0,88	0,76	-	0,89	0,76	0,07	-	0,45	0,06	0,83	0,55
Mn	0,32	0,63	0,51	-	0,78	0,83	0,04	-	0,00	-	0,44	0,50
PЗМ	-	-	-	34,19	-	-	28,77	2,91	-	24,87	-	-
O	-	-	-	29,77	-	-	38,13	25,75	-	47,32	-	-
Cl	-	-	-	36,05	-	-	28,42	-	-	25,59	-	-

По результатам МРСА установлено, что введение в расплав хлоридов РЗМ приводит к формированию на поверхности образцов стали 12X18H10T стехиометрического соединения (РЗМ)OCl, так же, как и в 24-часовых испытаниях. Толщина данного слоя увеличивается в ряду: $CeCl_3 \rightarrow NdCl_3 \rightarrow LaCl_3$, причем при введении в расплав $CeCl_3$ наблюдается приповерхностное обеднение исследуемой стали 12X12H10T по хрому.

Характеристика коррозионных поражений, возникающих в результате 100-часовой коррозионной выдержки образца стали 12X18H10T в солевой композиции LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃ при температуре 550°C, представлена в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Характеристика коррозионных поражений исследуемой стали в результате 100-часовой выдержки в солевой композиции LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃

Вводимая добавка в солевой электролит LiCl-KCl	Средняя толщина (PЗМ)OCl, мкм.	Сплошность покрытия (PЗМ)OCl, %	Средняя глубина избирательной коррозии, мкм.
-	-	-	8,2 ±0,41
2 мас.% LaCl ₃	5,1 ±0,26	58,0 ±2,90	5,2 ±0,26
2 мас.% CeCl ₃	2,4 ±0,12	35,9 ±1,80	8,2 ±0,41
2 мас.% NdCl ₃	3,3 ±0,17	46,6 ±2,33	6,9 ±0,35

Можно отметить, что при увеличении времени выдержки стали в расплаве хлоридов лития и калия средняя толщина образуемого слоя оксихлорида РЗМ, его сплошность, а также глубина избирательной коррозии, протекающей в приповерхностном слое образца стали 12Х18Н10Т, увеличиваются в среднем в полтора раза, относительно результатов, полученных в результате кратковременной коррозионной выдержки.

На рисунках 2.4 представлены результаты РФА, подтверждающие образование оксихлоридных комплексов на поверхности исследуемых образцов стали 12Х18Н10Т в солевой композиции LiCl-KCl-2 мас.% (РЗМ)Cl₃.

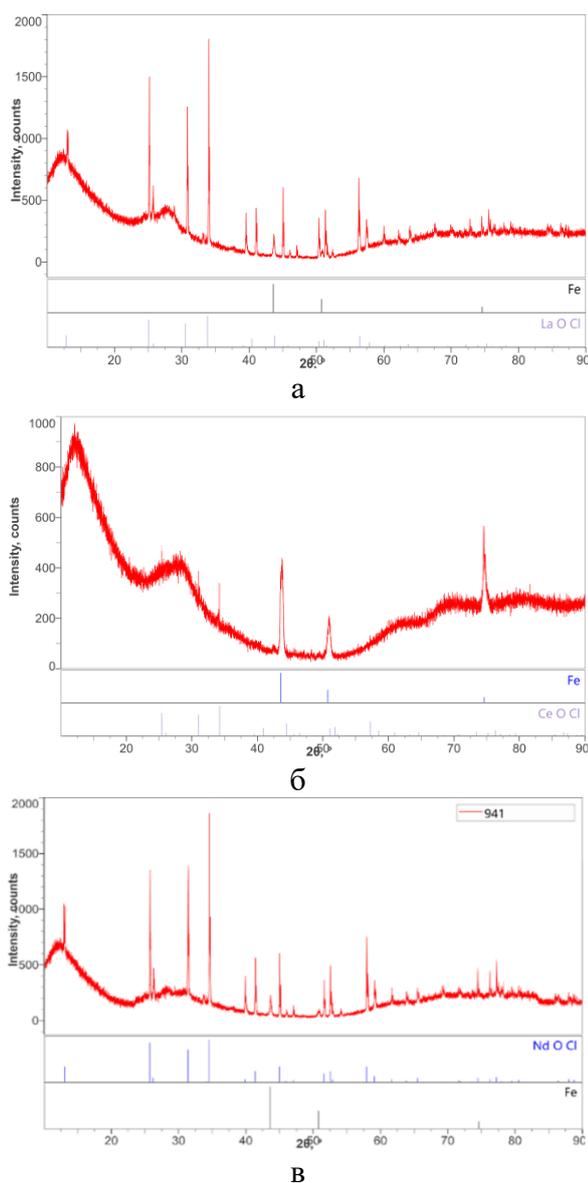


Рисунок 2.4 – РФА образцов стали после определения коррозионных характеристик в расплаве LiCl-KCl-2 мас.% (РЗМ)Cl₃.

Расплав: а – LiCl-KCl-2 мас.% LaCl₃, б – LiCl-KCl-2 мас.% CeCl₃,

в – LiCl-KCl-2 мас.% NdCl₃,

2.2 Термодинамическое моделирование коррозии стали 12X18H10T в системе расплав $\text{LiCl-KCl-2 мас.}\% \text{ (PЗМ)Cl}_3 + n \% \text{ Li}_2\text{O}$ | газовая смесь $\text{Ar} + m \% \text{ O}_2$

Расчёты по влиянию хлорида PЗМ на деградацию исследуемой стали приведены на примере введения в расплав NdCl_3 (таблица 2.7).

Таблица 2.7 – Исходные параметры термодинамического моделирования

Вещество	Количество, моль	Фаза
Ar	1,5000	Газовая фаза
O_2	от 0 до 0,05 мас.%	
LiCl	0,6254	Солевая фаза
KCl	0,4491	
PЗМ	0,1000	
Fe	0,1830	Компоненты стали
Cr	0,0519	
Ni	0,0256	
Mn	0,0055	
Ti	0,0025	
Si	0,0043	
C	0,0015	

Для определения влияния молекулярного кислорода на деградацию стали 12X18H10T в расплаве $\text{LiCl-KCl-(PЗМ)Cl}_3$ выполнялось параметрическое увеличение концентрации кислорода от 0 до 0,5 мас.%. Температура, для которой выполнялось термодинамическое моделирование, соответствовала условиям рафинирования при переработке ОЯТ и составляла 550°C.

Результаты термодинамического моделирования образца стали 12X18H10T, взаимодействовавшего с расплавом LiCl-KCl-NdCl_3 с содержанием молекулярного кислорода от 0 до 0,5 мас.%, представлены на рисунке 2.5.

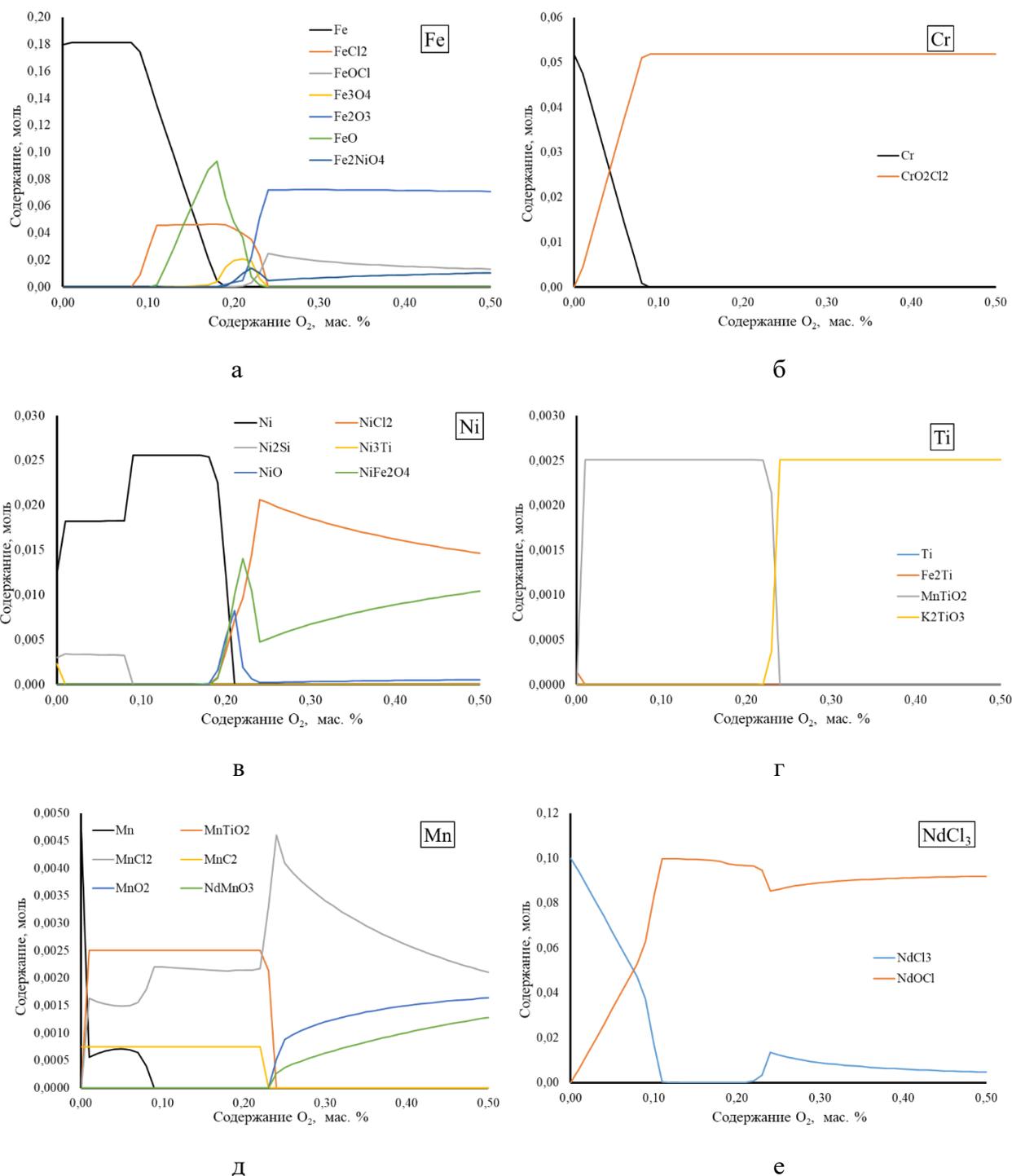


Рисунок 2.5 – Результаты термодинамического анализа взаимодействия компонентов стали с солевой композицией LiCl-KCl-NdCl₃ в условиях окислительной газовой атмосфере:

а – железо, б – хром, в – никель, г – титан, д – марганец, е – кислород

По результатам термодинамического анализа, выполненного для возможных процессов, протекающих в системе сталь | расплав LiCl-KCl + 2 % (PЗМ)Cl₃ | газовая смесь Ar + m % O₂

1) При введении в расплав хлорида неодима наблюдается его преимущественном превращение в соединение NdOCl с кислородом в солевом электролите (рисунок 2.5 е).

2) В отличие от эвтектического расплава LiCl-KCl без добавок f-элементов, при введении в расплав хлорида неодима образование хромом и железом соединений LiMeO_n , не наблюдается (рисунок 2.5 а, б). Хром с ростом концентрации кислорода в расплаве переходит в оксихлорид хрома (+3). Железо, в свою очередь, образует преимущественно Fe_2O_3 .

2.3 Конкретизация представлений о механизме коррозии в системе сталь | расплав LiCl-KCl-2 мас.% (PЗМ)Cl₃ + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

По совокупности данных, полученных в результате коррозионной выдержки и термодинамического моделирования, было установлено:

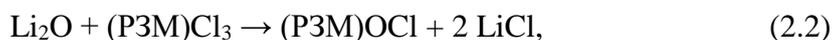
При введении в солевой электролит хлоридов PЗМ происходит их взаимодействие с продуктами коррозии компонентов стали (реакция 2.1), с формированием хлоридов PЗМ, что можно описать уравнением реакции:



где Me – Cr и Fe.

Формирование оксихлоридных слоев в результате взаимодействия продуктов коррозии стали с хлоридами PЗМ подтверждается ранее выполненными исследованиями коррозионного поведения различных металлов, выдержанных в расплаве LiCl-KCl, содержащем хлориды PЗМ: индивидуальных металлов Ni и Mo, сплавов 20Ni-80Cr и 45Ni-55Ti, а также стали ЭП823. В ходе испытаний было установлено, что формирование оксихлоридных слоев возможно только для многокомпонентных сплавов [68-72].

При совместном добавлении в расплав хлорида PЗМ и оксида лития, влияние первого на характер деградации материала практически не сказывается, что связано с взаимодействием добавок между собой непосредственно в объеме расплава (реакция 2.2).



где PЗМ – Nd, Ce и La.

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

2.4 Выводы по главе 2

В результате определения коррозионных характеристик стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-(PЗМ)Cl₃ установлено:

1) Введение в расплав хлоридов редкоземельных металлов снижает скорость коррозии. Влияние хлоридов PЗМ на снижение скорости коррозии увеличивается в следующем ряду: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃.

2) Введение в расплав хлоридов PЗМ приводит к формированию на поверхности исследуемой стали слоя оксихлоридов церия, неодима и лантана. Толщина и сплошность таких слоев увеличивается в следующей последовательности: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃. Образование оксихлоридного слоя вызывает пассивацию экранирующего типа и тем самым приводит к уменьшению деградации стали 12X18H10T.

3) Увеличение содержания молекулярного кислорода в расплаве увеличивает толщину и сплошность формируемого оксихлоридного слоя. Присутствие оксид-ионов в расплаве не влияет на характер формируемых слоев.

ГЛАВА 3. КОРРОЗИЯ СТАЛИ 12Х18Н10Т В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl-UCl₄/UCl₃

3.1 Определение коррозионных характеристик стали в расплаве LiCl-KCl-UCl_n

Определение коррозионных характеристик образцов стали 12Х18Н10Т в солевом электролите LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n было выполнено в течение 100 часов при температуре 550°C в инертной атмосфере высокочистого аргона. В качестве электролитов использовали ранее полученные солевые композиции (раздел 1.3.3): LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n с соотношением U⁴⁺/U³⁺ 10:1, 4:1, 1:1, 1:4 и 1:10.

Внешний вид образцов стали 12Х18Н10Т после коррозионной выдержки представлен на рисунке 3.1.

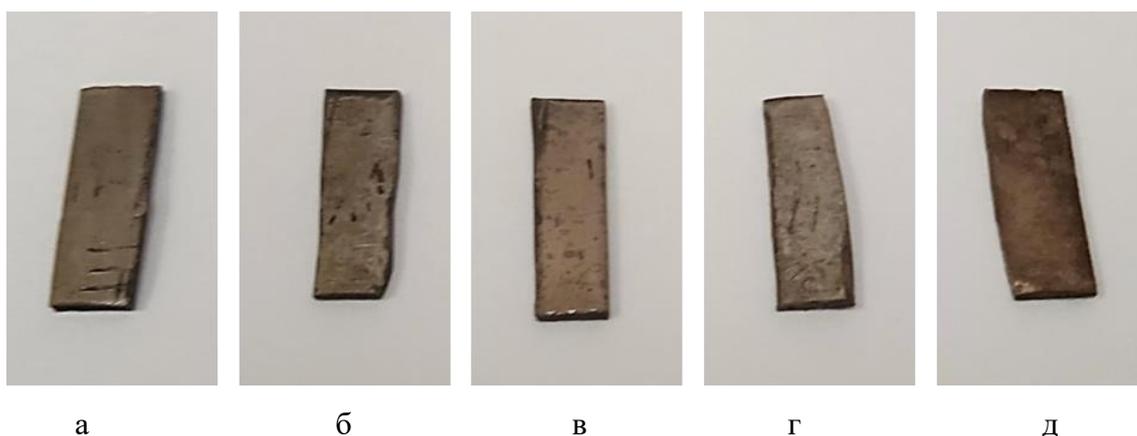


Рисунок 3.1 – Внешний вид образцов стали 12Х18Н10Т после определения коррозионных характеристик в расплаве LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n.

Соотношение U⁴⁺/U³⁺: а – 10:1, б – 4:1, в – 1:1, г – 1:4 и д – 1:10

С увеличением доли трехвалентного урана в солевой композиции LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n образцы после коррозионных испытаний приобретают бурый оттенок. При преимущественном содержании четырехвалентного урана образцы стали теряют металлический блеск.

Скорость коррозии образцов стали 12Х18Н10Т, выдержанных в течение 100 часов в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки хлоридов урана, представлена в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T, выдержанной в расплаве LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n

Расплав	Скорость коррозии, г/м ² ч	
	По данным гравиметрического анализа	По данным элементного анализа
LiCl-KCl – 2% мас. UCl _n (U ⁴⁺ /U ³⁺ 10:1)	0,687 ±0,172	0,703 ±0,176
LiCl-KCl – 2% мас. UCl _n (U ⁴⁺ /U ³⁺ 4:1)	0,583 ±0,146	0,601 ±0,150
LiCl-KCl – 2% мас. UCl _n (U ⁴⁺ /U ³⁺ 1:1)	0,523 ±0,131	0,555 ±0,139
LiCl-KCl – 2% мас. UCl _n (U ⁴⁺ /U ³⁺ 1:4)	-0,002 ±0,001	0,009 ±0,002
LiCl-KCl – 2% мас. UCl _n (U ⁴⁺ /U ³⁺ 1:10)	-0,060 ±-0,015	0,005 ±0,001

Исходя из полученных гравиметрических данных следует, что при увеличении доли четырехвалентного урана в расплаве скорость коррозии стали значительно увеличивается. Образцы стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl – 2 мас.% UCl_n при соотношении U⁴⁺/U³⁺ 1 к 4 и 1 к 10, показали незначительную прибавку массы, что свидетельствует об образовании на поверхности образцов оксидных соединений, или, что вероятнее, о наличии следов недоотмытого солевого электролита.

На рисунках 3.2 и в таблице 3.2 представлены результаты МРСА шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl – 2 мас.% UCl_n.

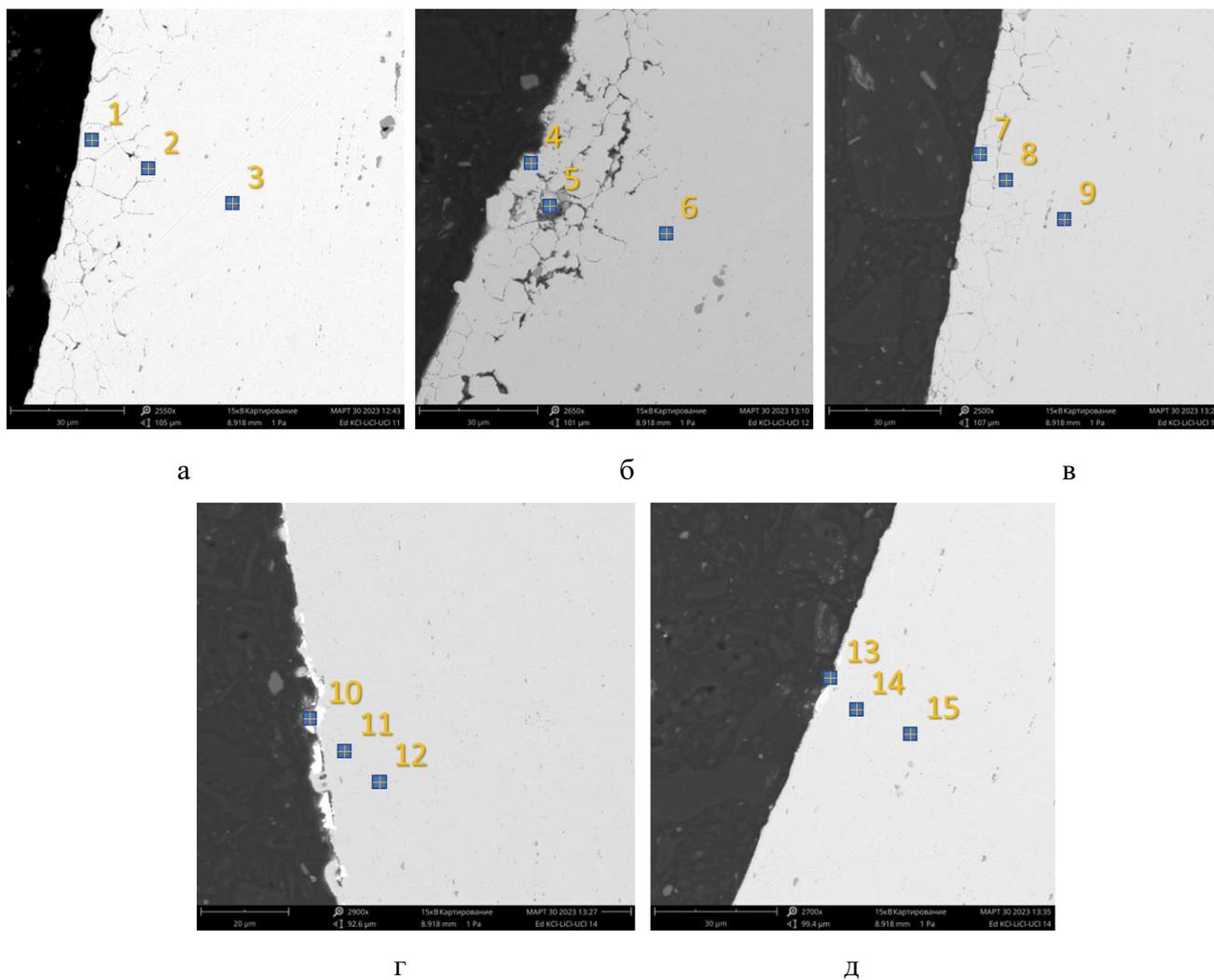


Рисунок 3.2 – Морфология поверхности образцов стали 12X18H10T после коррозионной выдержки в расплаве $\text{LiCl-KCl} - 2 \text{ мас.}\% \text{ UCl}_4$.

Соотношение $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$: а – 10:1, б – 4:1, в – 1:1, г – 1:4 и д – 1:10

Таблица 3.2 – Элементный состав на отдельных участках образцов стали 12X18H10T после коррозионной выдержки в расплаве LiCl-KCl – 2 мас.% UCl_n.

Элемент	Содержание, % ат.														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Fe	78,41	70,90	71,06	93,34	55,66	70,88	75,78	70,00	71,28	-	73,87	70,16	-	71,39	71,17
Cr	11,18	18,48	18,70	4,29	27,18	17,80	13,77	18,19	17,96	-	14,94	18,16	-	18,16	18,50
Ni	9,06	9,11	8,77	1,61	11,45	9,35	9,17	9,03	9,27	-	10,26	9,31	-	9,13	8,95
Ti	0,68	0,77	0,80	0,76	5,28	1,17	0,65	1,92	0,80	-	0,51	1,45	-	0,70	0,73
Mn	0,67	0,74	0,67	0,00	0,43	0,80	0,62	0,86	0,68	-	0,41	0,92	-	0,62	0,64
U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	28,75	-	-	29,3	-	-
O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71,25	-	-	70,7	-	-

На поверхности образцов, контактировавших с расплавами хлоридов лития и калия при соотношениях валентных форм урана U^{4+}/U^{3+} 10:1, 4:1 и 1:1 при общей концентрации соединений урана в расплаве 2 мас.%, отмечены проявления межкристаллитной коррозии, при этом в приповерхностном слое уменьшается концентрация хрома и увеличивается концентрация железа. Глубина проникновения фронта коррозионной атаки составляет до 27 мкм для данных образцов, характерные для межкристаллитной коррозии поражения в виде сетки трещин равномерно распределены по всему приповерхностному слою. Глубина концентрационного перераспределения хрома и железа составляет в среднем 10-12 мкм.

На образцах стали 12X18H10T, выдержанных в расплаве LiCl-KCl – 2% мас. UCl_n при соотношении U^{4+}/U^{3+} 1:4 и 1:10, значительных изменений в морфологии поверхности не зафиксировано. Однако на поверхности стали наблюдается образование соединения с кристаллохимической формулой UO_2 .

Характеристика коррозионных поражений, возникающих в результате 100-часовой коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в солевой композиции LiCl-KCl- UCl_n при температуре 550°C, представлена в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Характеристика коррозионных поражений исследуемой стали в результате 100-часовой выдержки в солевой композиции LiCl-KCl- UCl_n

Соотношение U^{4+}/U^{3+} в солевой композиции LiCl-KCl – 2% мас. UCl_n	Средняя глубина межкристаллитной коррозии, мкм.	Средняя глубина избирательной коррозии, мкм.
10:1	27,0 ±1,35	30,2 ±1,51
4:1	26,3 ±1,32	31,0 ±1,55
1:1	19,2 ±0,96	26,0 ±1,30
1:4	1,2 ±0,06	11,5 ±0,58
1:10	-	4,1 ±0,21

Таким образом, можно отметить, что при увеличении соотношения U^{4+}/U^{3+} в солевой композиции LiCl-KCl – 2 мас.% UCl_n , средняя глубина проникновения фронта межкристаллитной коррозии и соответствующего селективного растворения электроотрицательных компонентов сплава значительно уменьшается, вплоть до показателей меньших, чем значения, полученные в

эвтектическом солевом электролите LiCl-KCl в результате 100 часовой коррозионной выдержки (средняя глубина проникновения фронта избирательной коррозии в расплаве LiCl-KCl-8,2 мкм.).

Для уточнения характера деградации морфологии поверхности исследуемой стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl – 2 мас.% UCl_n , использовался РФА, результаты которого приведены на рисунке 3.3.

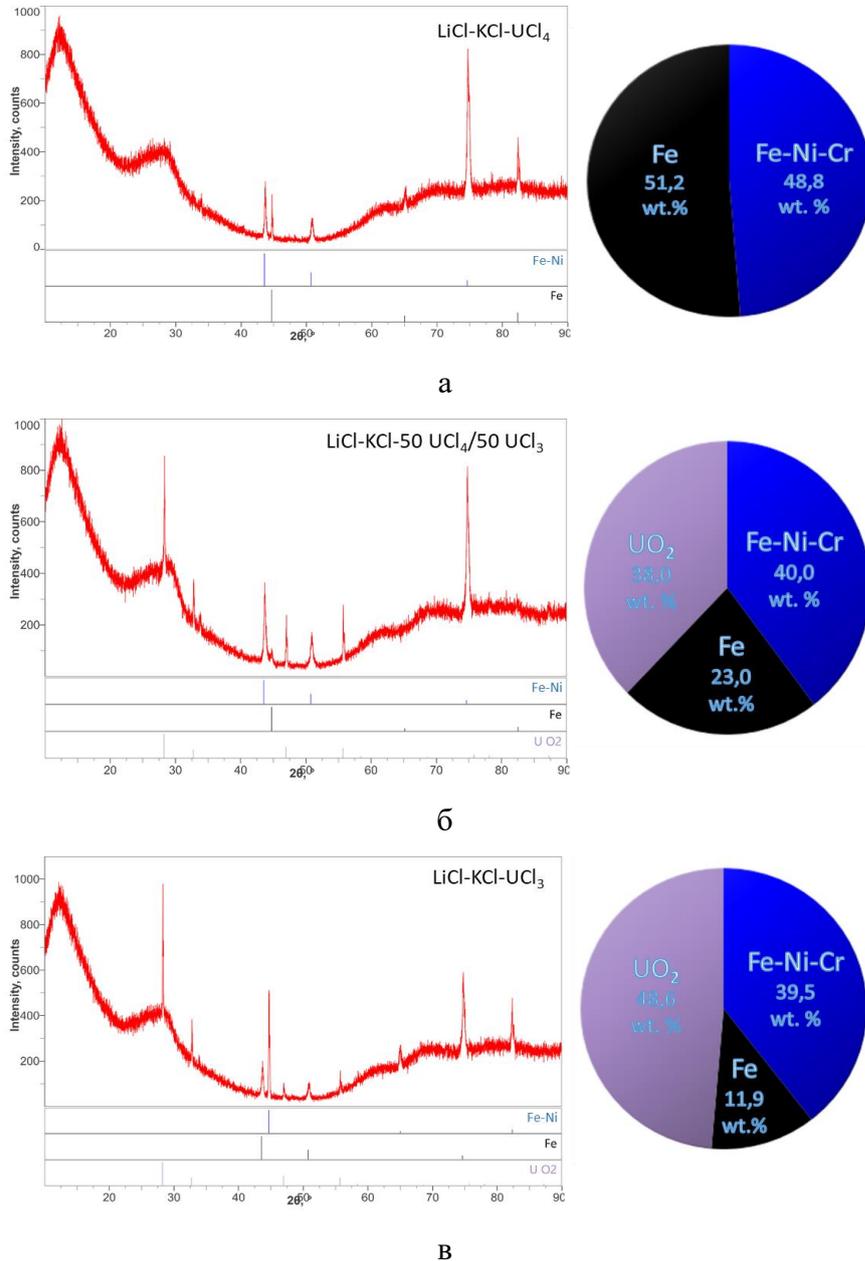


Рисунок 3.3 – Результаты РФА образцов стали 12X18H10T после определения коррозионной выдержки в расплаве LiCl-KCl- UCl_n .

Солевая композиция: а – LiCl-KCl- UCl_4 , б – LiCl-KCl-50 UCl_4 /50 UCl_3 , в – LiCl-KCl- UCl_3

По результатам РФА установлено, что при увеличении в расплаве доли трехвалентного урана, на поверхности образцов наблюдается формирование оксида урана (+4) за счет

взаимодействия трехвалентного урана с кислородом из расплава и своеобразной протекторной защиты металлического материала. При минимальной концентрации трехвалентного урана в соотношении U^{4+}/U^{3+} образование данного оксида не наблюдается. Кроме того, с ростом доли трехвалентного урана уменьшается доля железа в приповерхностном слое, что свидетельствует об уменьшении глубины обеднения приповерхностного слоя. Результаты РФА согласуются с результатами МРСА.

3.2 Термодинамическое моделирование коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-UCl_n

Для выполнения расчетов был рассмотрен максимально приближенный к условиям проведения эксперимента количественный и качественный состав веществ, используемых при определении коррозионных характеристик (таблица 3.4) в расплаве LiCl-KCl-UCl_n.

Таблица 3.4 – Исходные параметры термодинамического моделирования

Вещество	Количество, моль	Фаза
Ar	1,5000	Газовая фаза
O ₂	0,0200	
LiCl	0,6254	Солевая фаза
KCl	0,4491	
PЗМ	0,1000	
UCl ₄	От 0,300 до 0	
UCl ₃	От 0 до 0,300	
Fe	0,1830	Компоненты стали
Cr	0,0519	
Ni	0,0256	
Mn	0,0055	
Ti	0,0025	
Si	0,0043	
C	0,0015	

Для определения влияния соотношения валентных форм урана U^{4+} и U^{3+} выполнялось параметрическое изменение концентрации в расплаве UCl_3 от 0 до 0,3 моль и параллельное обратное сопряженное изменение концентрации UCl_4 от 0,3 до 0 моль. Таким образом, доля трехвалентного урана в расплаве $LiCl-KCl$ изменялась от 10 до 90%. Температура, при которой выполнялось термодинамическое моделирование, составляла $550^\circ C$.

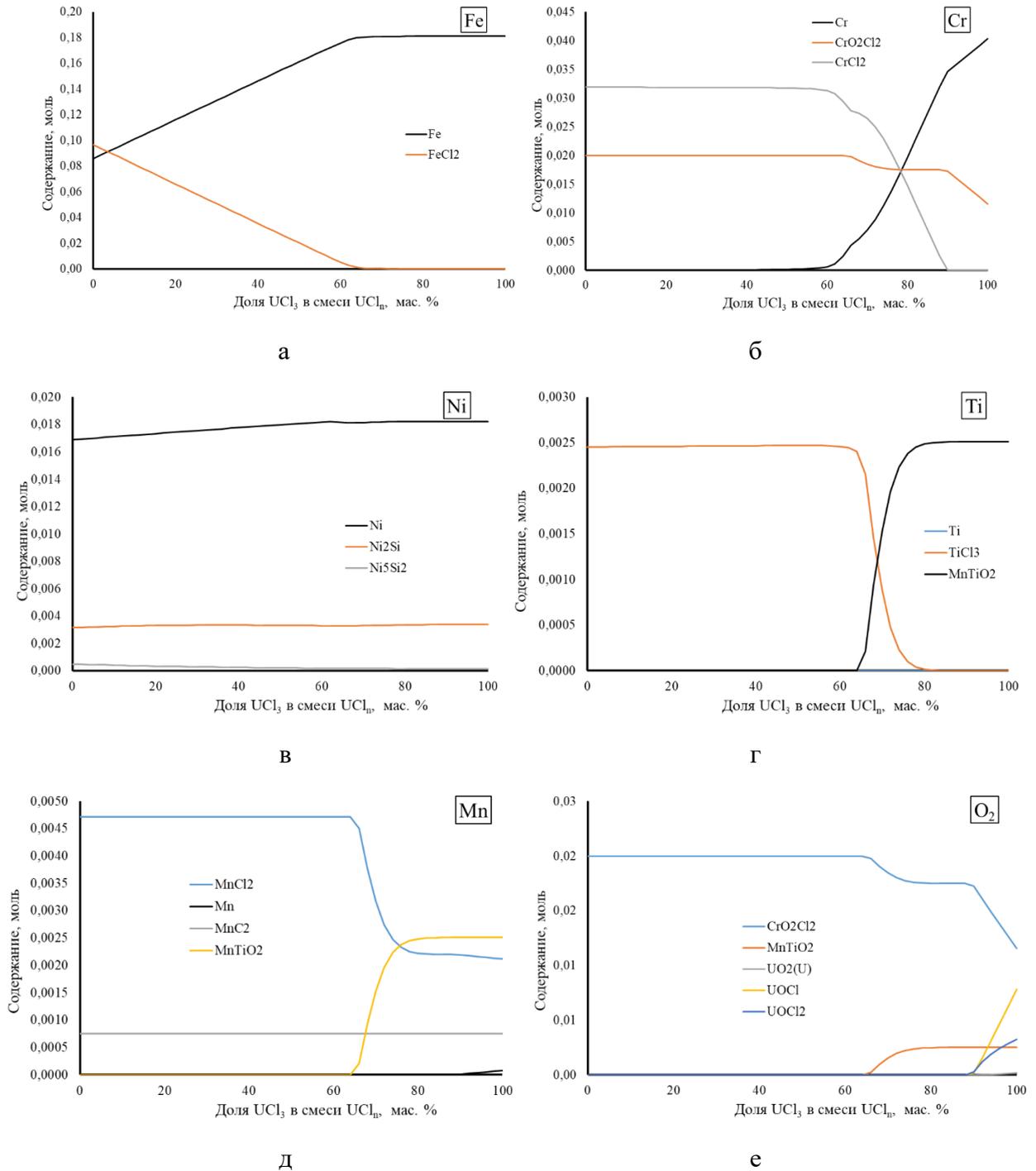


Рисунок 3.4 – Результаты термодинамического анализа растворения компонентов стали в системе сталь 12X18H10T | расплав $LiCl-KCl + 2\% UCl_n$ | газовая смесь $Ar + m\% O_2$.

а – железо, б – хром, в – никель, г – титан, д – марганец, е – кислород

Результаты термодинамического моделирования взаимодействия образца стали 12X18H10T с расплавом LiCl-KCl-UCl_n с содержанием кислорода 0,02 мас.% и различным соотношением U⁴⁺/U³⁺, представлены на рисунке 3.4.

По результатам термодинамического анализа, выполненного в расплаве LiCl-KCl-UCl_n, установлено:

1) С увеличением доли трехвалентного урана в смеси UCl_n переход компонентов стали в солевой электролит уменьшается, что особо заметно для таких компонентов стали, как железо при содержании доли трехвалентного урана свыше 60%, и хром при содержании доли трехвалентного урана 80 % и выше (рисунок 3.4 а,б);

2) При доле трёхвалентного хлорида урана в смеси UCl_n до 80 мас.% основное взаимодействие кислорода происходит с хромом, формируется оксихлорид хрома (+3) (рисунок 3.4 б,е);

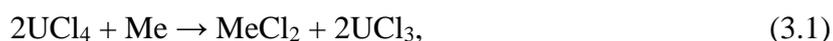
3) При содержании свыше 80 мас.% UCl₃ происходит преимущественное взаимодействие хлорида трехвалентного урана с кислородом с образованием оксидных и оксихлоридных соединений урана (рисунок 3.4 е);

4) Железо и микрокомпоненты стали (рисунок 3.4, а, г, д), взаимодействуя с UCl₄-сильным окислителем, переходят в расплав, преимущественно, в виде хлоридов (за исключением хрома).

3.3 Конкретизация представлений о механизме коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-UCl_n

По совокупности данных, полученных в результате коррозионной выдержки и термодинамического моделирования, было установлено:

При доле трехвалентного урана менее 20 % протекает преимущественно следующая реакция (3.1):



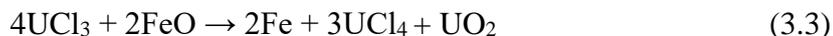
где Me – Ti, Mn, Cr, Fe, Ni

Другими словами, UCl₄ выступает в качестве дополнительного окислителя и вызывает значительное коррозионное разрушение стали 12X18H10T.

При доле трехвалентного урана более 80 % протекает преимущественно следующая реакция (3.2):



Кроме того, на поверхности образцов наблюдаются участки восстановленного железа (рисунок 3.2), процесс образования которого можно описать следующим уравнением (3.3):



В данном случае хлорид трехвалентного урана преимущественно взаимодействует с кислородом, тем самым реакция окисления компонентов стали становится менее вероятной.

Аналогичное снижение деградации материала в расплаве, содержащем UCl_3 , было отмечено для стали ЭП823 в ранее проводимых работах [46]. Однако нержавеющая сталь 12X18Н10Т подвержена значительно меньшим коррозионным разрушениям, в частности – отсутствуют очаги питтинговой и межкристаллитной коррозии.

3.4 Выводы по главе 3

В результате определения коррозионных характеристик стали 12X18Н10Т в расплаве $\text{LiCl-KCl-UCl}_4/\text{UCl}_3$ установлено:

1) При увеличении доли четырехвалентного урана в расплаве скорость коррозии исследуемой стали в расплаве $\text{LiCl-KCl} - 2 \text{ мас.}\% \text{ UCl}_n$ значительно увеличивается;

2) При соотношениях $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 10:1, 4:1 и 1:1 образцы подвержены межкристаллитной коррозии с уменьшением концентрации хрома и увеличением концентрации железа в приповерхностном слое.

3) При соотношении $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 1:4 и 1:10 деградации морфологии поверхности не зафиксировано. На поверхности стали наблюдается образование соединения UO_2 , что подтверждается рентгенофазовым и микрорентгеноспектральным анализами.

ГЛАВА 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ДИАГНОСТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В СИСТЕМЕ «МЕТАЛЛ-РАСПЛАВ»

Для конкретизации механизмов происходящих коррозионных процессов в расплавленных солевых электролитах возникает необходимость в проведении электрохимической диагностики системы «металл-расплав». Подобные исследования подразумевают проведение электрохимических измерений, таких как определение потенциалов коррозии индивидуальных металлов – компонентов стали, собственно стали и О-В потенциала среды.

Наиболее важным параметром для мониторинга и контроля коррозионно-активной среды технологической операции рафинирования в процессе переработки ОЯТ – смеси хлоридов лития и калия - является окислительно-восстановительный потенциал солевого электролита, поскольку он значительно влияет на физико-химические свойства соли и ее коррозионную активность по отношению к конструкционным материалам [73-76].

Для предполагаемых температурных режимов процессов переработки отработавшего ядерного топлива (500-700°C) перезаряд ионов и ионизация металла в расплавленных средах происходят без существенных затруднений, вследствие чего между корродирующим металлом и его ионами, а также ионами окислителя и его восстановленной формой в прилегающем к металлу слое электролита устанавливается термодинамическое равновесие [77, 78]. При термодинамическом равновесии потенциал металла относительно его ионов в приэлектродном слое равен окислительно-восстановительному потенциалу среды у поверхности электрода [79] (уравнение 4.1):

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln f_0 = E_{\frac{Ox}{Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{ox}{red} \quad (4.1)$$

В общем случае, О-В потенциал среды обусловлен совокупностью окислительных и восстановительных электрохимических процессов, протекающих на рабочем электроде.

Так, например, окислительно-восстановительный потенциал можно регулировать с помощью внутреннего окислительно-восстановительного “буфера”, который фиксирует потенциал расплавленной соли. Подобный буфер, выбранный для расплавленных сред применительно к ядерным технологиям, состоит из соединений урана двух степеней окисления, UF_4 и UF_3 [80-82].

Определение потенциалов коррозии индивидуальных металлов-компонентов стали позволяет установить предпосылки к преимущественному селективному растворению электроотрицательных компонентов.

В момент погружения металла/сплава в расплав, когда равновесие еще не успело установиться, его электродный потенциал имеет более электроотрицательную величину, чем окислительно-восстановительный потенциал среды. Вследствие этого начинает восстанавливаться деполяризатор и окисляться (корродировать) металл. По мере того, как в приэлектродном слое накапливаются продукты коррозии (катионы металла и восстановленная форма окислителя), электродный потенциал металла смещается в сторону более электроположительных значений, а О-В потенциал среды, наоборот, в сторону более электроотрицательных. Равновесие достигается тогда, когда эти потенциалы становятся равными и на металле устанавливается определенный потенциал. Он будет сохраняться до тех пор, пока остаются неизменными условия коррозии (температура и коррозионная среда). Прилегающий к металлу слой расплава, однако, не находится в равновесии со всем объемом среды. В силу этого процесс коррозии продолжается, но уже с постоянной скоростью, определяемой диффузией деполяризатора к поверхности металла и продуктов его коррозии в объем расплава [83].

Измерение как потенциалов коррозии, так и О-В потенциала среды обуславливает необходимость в применении трехэлектродных рабочих ячеек [83]. Электродная сборка, как правило, включает в себя рабочий электрод (РЭ) – исследуемый металл/сплав, вспомогательный электрод (ВЭ) – инертный материал, значительно превосходящий по площади РЭ, а также электрод сравнения.

Использование квази-электродов сравнения, таких как золото и платина, является нецелесообразным, во-первых, с экономической точки зрения – за счет разрушения дорогостоящих благородных металлов, во-вторых – присутствие в системе даже минимального количества кислородосодержащих примесей может значительно изменять потенциал электрода.

В настоящее время существуют апробированные электроды сравнения для электрохимических измерений, проводимых в солевых расплавах на основе галогенидов щелочных металлов, такие как хлорный, хлорсеребряный, свинцовый электрод и т.д. [84-88]. Однако применение данных электродов возможно только в лабораторных условиях, поскольку их конструкционные особенности делают невозможным их эксплуатацию в пирохимических операциях переработки ОЯТ для непрерывной и безопасной электрохимической диагностики, мониторинга коррозионной активности среды и снижения коррозионных потерь конструкционных материалов.

Таким образом, насущная необходимость контроля О-В потенциала солевой среды для снижения скорости деградации конструкционных материалов, из которых изготовлены элементы высокотемпературных электрохимических устройств, обуславливает необходимость в разработке и апробации принципиально новых электродов сравнения. Подобным технологическим решением может стать применение динамических электродов сравнения.

Существует ряд работ по разработке бериллиевого динамического электрода сравнения для фторидного расплава - FLiBe. Для данного электрода в качестве контрольной точки принимается потенциал выделения бериллия [89-92]. Также подобная конструкция электродной ячейки испытана во фторидном расплаве – FLiNaK, в котором за нулевое значение принимается потенциал выделения калия [93, 94]. Подобных работ в хлоридных расплавах найдено не было.

Динамический электрод сравнения является крайне перспективным для мониторинга окислительной активности солевой среды в связи с тем, что:

1) Не требуется диафрагма, разделяющая расплавы, что делает его пригодным для проведения электрохимических измерений в галогенидных солевых электролитах.

2) Простота конструкции и изготовления.

3) Возможность применения электродных сборок, включающих динамический электрод сравнения, непосредственно в рабочей высокотемпературном солевой среде как переработки ОЯТ, так и жидкосолевого реактора.

При использовании динамического электрода сравнения контрольная точка отсчета – потенциал выделения наиболее электроположительного щелочного металла из расплава. В случае исследуемого в данной работе эвтектического расплавленного солевого электролита на основе LiCl-KCl – потенциал восстановления лития.

В данной работе сопоставлены величины потенциалов коррозии стали и ее компонентов как относительно литий-висмутового электрода сравнения, так и литиевого динамического электрода сравнения. Посредством введения добавок, влияющих на О-В потенциал среды, при различном их смещении в анодную или катодную область. Данное сопоставление позволяет установить пригодность литиевого динамического электрода сравнения для мониторинга окислительной активности среды.

4.1 Изготовление и аттестация литий-висмутового электрода сравнения

Литий-висмутовый электрод широко используется в электрохимических измерениях в хлоридных расплавах. Его главное преимущество среди традиционно применяемых электродов сравнения в галогенидных расплавах – низкая вероятность «протекания» электродной жидкометаллической массы в расплав через высокопористый низкоплотный материал диафрагмы (оксид магния).

Ячейка для измерения потенциалов коррозии и О-В потенциала среды с помощью литий-висмутового электрода сравнения представлена на рисунке 4.1.

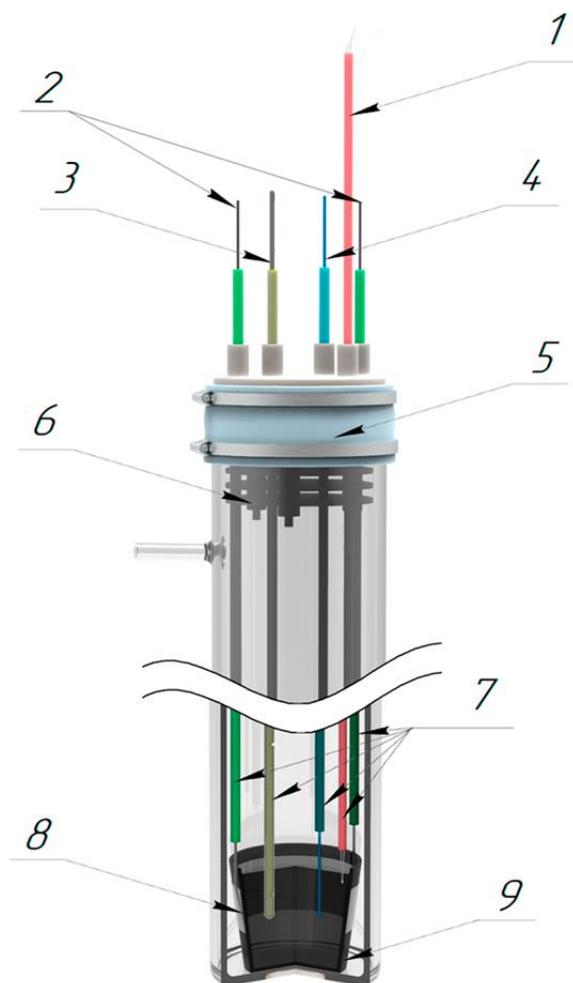


Рисунок 4.1 – Рабочая ячейка для проведения электрохимических измерений в расплаве LiCl-KCl с использованием литий-висмутового электрода сравнения:

1 – платина-платинородиевая термопара, 2 – никелевый токоподвод, 3 – литий-висмутовый электрод сравнения, 4 – рабочий электрод, 5 – фторопластовая крышка, 6 – никелевые теплоотражающие экраны, 7 – корундовые направляющие, 8 – никелевая манжета обеспечивающая электрический контакт токоподводов и тигля, 9 – стеклоуглеродный тигель, выступающий в качестве вспомогательного электрода

Литий-висмутовый электрод сравнения (рисунок 4.2) представляет собой керамический чехол из оксида магния (внутренний диаметр 8 мм, толщина стенки 2 мм). Внутри данного чехла находятся 10 грамм эвтектического расплава KCl-LiCl, 4 грамма литий-висмутового сплава и молибденовая проволока толщиной 1 мм.

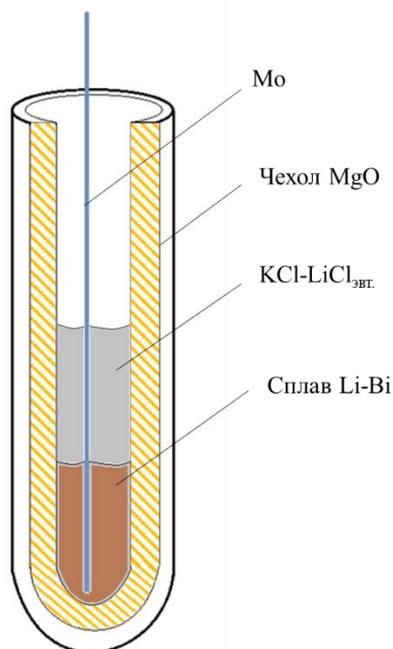


Рисунок 4.2 – Конструкция литий-висмутового электрода сравнения

Предварительно литий-висмутовый сплав был получен с помощью электролиза в гальваностатическом режиме в хлоридном расплаве $\text{LiCl}-0,5 \text{ мас.}\% \text{ Li}_2\text{O}$. В качестве материала контейнера использовали стеклоуглеродный тигель, на дне которого размещали металлический висмут. Рабочим электродом, на котором осуществляли катодное выделение лития, являлась молибденовая проволока толщиной 1 мм, погруженная на 0,5 см в висмут. Вспомогательным электродом служил стеклоуглеродный стержень. Реакции, протекающие на электродах, можно описать следующими уравнениями (4.2 и 4.3):



Электролиз проводили до образования необходимого количества металлического лития при плотности тока $0,3 \text{ А/см}^2$. После чего, молибденовую проволоку поднимали над расплавом и расплав охлаждался, с последующим извлечением литий-висмутового сплава.

Стабильность данного электрода обусловлена постоянством концентрации металлического лития в сплаве и его катионной формы в расплаве $\text{LiCl}-\text{KCl}$ и низкой скоростью коррозии молибдена в расплаве хлоридов лития и калия, содержащем хлориды РЗМ [95].

4.2 Изготовление и верификация литиевого динамического электрода сравнения

Для мониторинга коррозионной активности солевой среды в условиях переработки ОЯТ наличие продуктов деления и радиоактивный фон делают нежелательным длительное нахождение устройства для измерения ОВП в расплаве, в связи с чем целесообразно использование кратковременных измерений с помощью динамического электрода сравнения.

В связи с этим, в качестве второго электрода сравнения использовали литиевый динамический электрод (ЛДЭС).

В данной работе для сопоставления результатов электрохимических измерений относительно ЛДЭС с результатами, полученными на общепринятом в расплавленных галогенидных солях электроде сравнения, использовали литий-висмутовый электрод. Значения потенциалов относительно литий-висмутового электрода для удобства сравнения пересчитывались относительно потенциала Li^+/Li (рисунок 4.3).

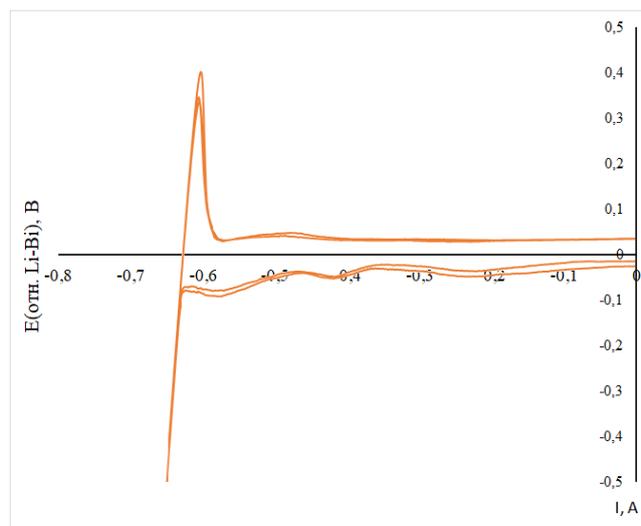


Рисунок 4.3 – ЦВА измерения потенциала выделения лития относительно ЛВЭ

Было установлено, что потенциал восстановления лития электроотрицательнее ЛВЭ на 0,635 В (рисунок 4.3).

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, например, фторидных расплавах для ЖСР.

Устройство рабочей ячейки, используемой для измерения потенциалов коррозии и О-В потенциала среды с помощью литиевого динамического электрода сравнения, а также внешний вид электродной сборки, представлены на рисунке 4.4.

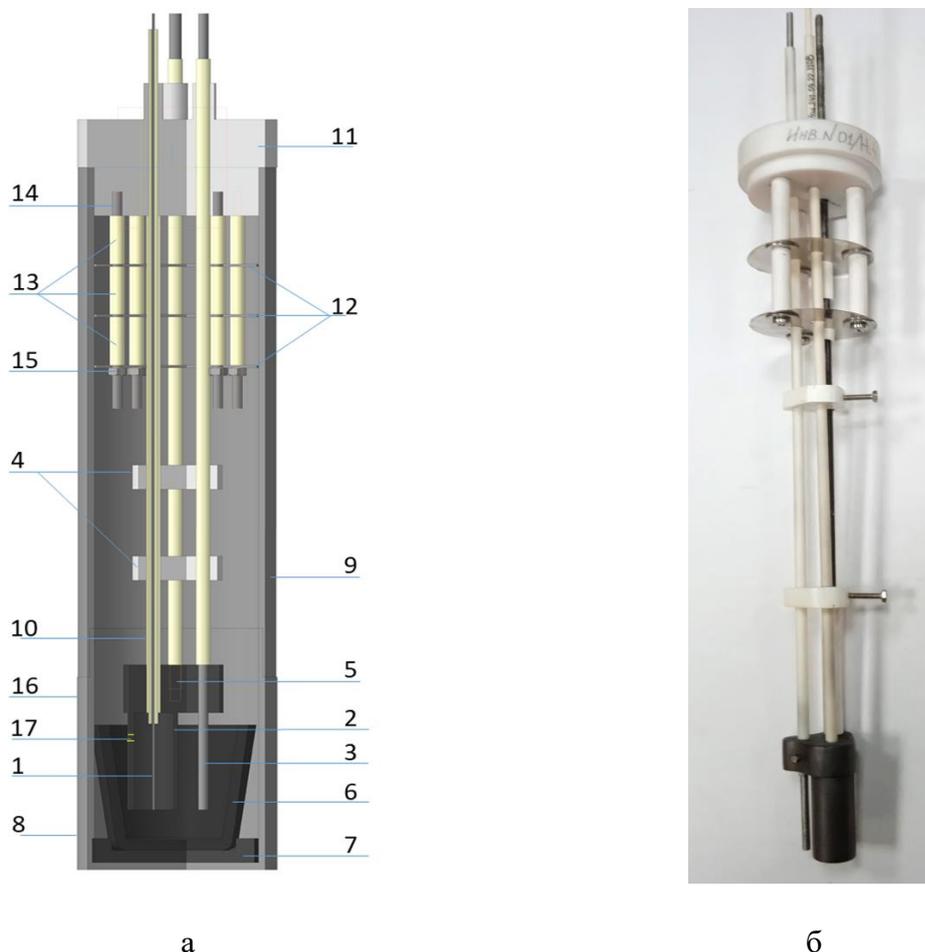


Рисунок 4.4 – Рабочая ячейка, используемая для проведения электрохимических измерений в расплаве LiCl-KCl с помощью литиевого динамического электрода сравнения:

а) схема рабочей ячейки, б) внешний вид электродной сборки.

1 – рабочий электрод, выполненный из молибдена, 2 – вспомогательный цилиндрический графитовый электрод (анод), 3 – измерительный электрод, 4 – фиксирующие вставки из нитрида бора, 5 – резьбовое соединение молибденового токоподвода и вспомогательного электрода, 6 – стеклоуглеродный тигель, 7 – графитовая центрирующая подставка, 8 – нижняя часть составного стального контейнера, 9 – верхняя часть составного стального контейнера, 10 – корундовые направляющие (диэлектрики), 11 – фторопластовая крышка, 12 – никелевые экраны, 13 – корундовые муфты, 14 – молибденовые держатели экранов, 15 – графитовые гайки, 16 – болтовое соединение, 17 – отверстие между внутренним и внешним объёмом цилиндра

В качестве рабочего электрода, выступающего в роли материала подложки, на которой происходит формирование ЛДЭС, использовали молибден (1) в виде проволоки,

зафиксированной в корундовой трубке (10). В качестве вспомогательного электрода (2) использовали выточенный из графита цилиндр. Для избежания образования «воздушного кармана» в объеме данного цилиндра, в боковой части графитового цилиндра имеется сквозное отверстие (17). Молибденовый токоподвод крепился к графитовому аноду с помощью резьбового соединения (5).

В качестве регистрирующего О-В потенциал электрода (индикаторного) использовали стержень из молибдена (3), зафиксированный в корундовой направляющей, притертой к графитовому аноду. Обоснованность выбора молибдена в качестве материала индикаторного электрода представлена в пункте 4.3.

Фиксация, опускаемой в солевой расплав электродной конструкции, достигается с помощью фторопластовой крышки (11). Для снижения температуры в холодной части ячейки и предотвращения ее термической деструкции и разрушения (рабочий температурный диапазон используемого фторопласта марки Ф4 не превышает 260°C) предусмотрены теплоотражающие никелевые экраны (12). Экраны фиксировались в крышке с помощью молибденовых стержней (14), корундовых муфт (13) и гаек, выточенных из графита (15).

Для центровки электродных корундовых направляющих, помимо отверстий в тепловых экранах и графитовом аноде, предусмотрена их фиксация в керамике из нитрида бора (4). Данная вставка необходима для равномерного центрирования электродов на протяжении всей их длины.

Составной стальной контейнер включает в себя верхнюю (9) и нижнюю часть (8). Крепление данных частей осуществляли посредством стыкового пазового соединения, фиксация достигается с помощью равномерно расположенных по окружности верхней и нижней частей контейнера трех резьбовых отверстий и крепежных стальных болтов (16).

Для центрирования тигля во время его погружения в нижнюю часть контейнера на ее дно помещали выточенную из графита подставку (7). Для удобства загрузки и поднятия из нижней части стального контейнера графитовая подставка имеет два резьбовых отверстия.

Измерение потенциалов коррозии и О-В потенциала среды осуществляли двумя электрохимическими методами:

- 1) Снятие циклических вольтамперных зависимостей (ЦВА).
- 2) Снятие «кривых спада» методом кратковременного гальваностатического импульса с последующей фиксацией потенциала разомкнутой цепи на стадии релаксации.

На рисунке 4.5 представлена типичная ЦВА зависимость, полученная в расплаве на основе LiCl-KCl.

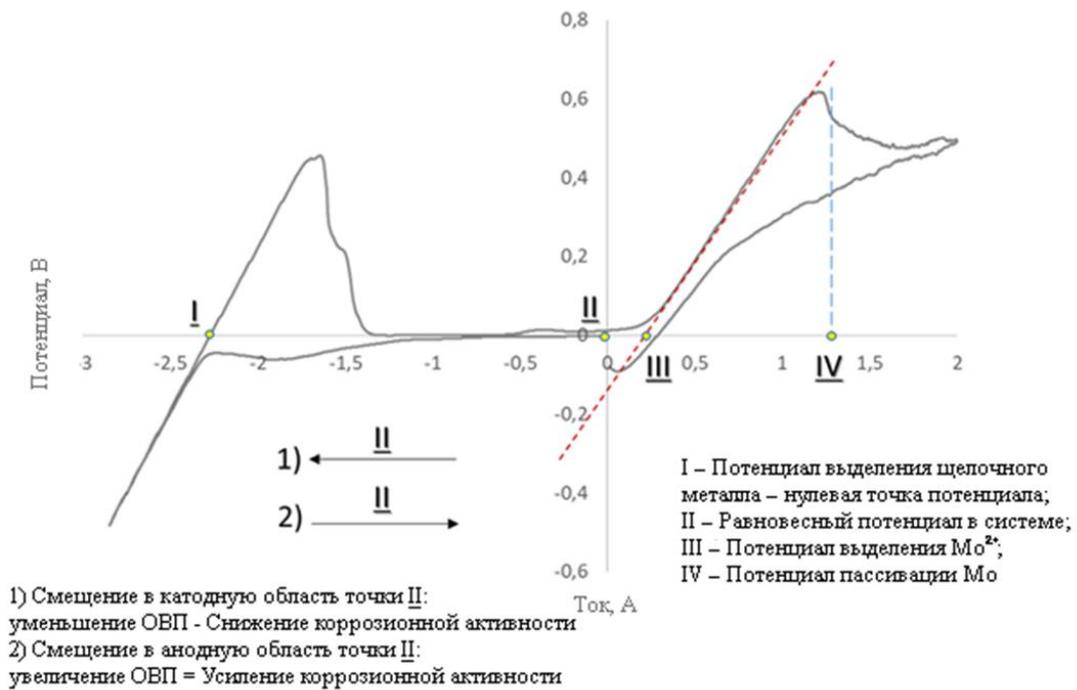


Рисунок 4.5– ЦВА измерение потенциала коррозии с помощью ЛДЭС

Значение О-В-потенциала среды, измеренного относительно ЛДЭС, соответствует разности потенциалов точек I и II.

Для оценки потенциалов выделения щелочных металлов относительно хлорного электрода сравнения были также выполнены термодинамические расчеты с использованием программного комплекса HCS Chemistry 7.11. Результаты термодинамического моделирования при температуре 550°C представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Результаты термодинамического моделирования

№	Реакция	Потенциал, В
1	$\text{KCl} = \text{K} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	3,759
2	$\text{LiCl} = \text{Li} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2$	3,574
3	$\text{MoCl}_2 = \text{Mo} + \text{Cl}_2$	0,976

В расплаве LiCl-KCl литий менее электроотрицателен, чем калий, что подтверждается и термодинамическими расчетами. Были получены теоретические значения напряжения разложения хлорида молибдена (+2), напряжения разложения хлорида лития, и таким образом определена разность потенциалов разложения хлорида молибдена и лития ($E_p(\text{LiCl}) - E_p(\text{MoCl}_2)$), составляющая при 550°C 2,598 В. На полученных экспериментально ЦВА зависимостях была определена разность потенциалов ионизации молибдена и лития ($E_I - E_{II}$), что

соответствует разности величин потенциалов в точках III и I (рисунок 5) и составляет при 550 °С 2,590 В. Значения потенциалов, полученные как эмпирическим, так и теоретическим методом являются практически идентичными. Это свидетельствует об возможности применения потенциала выделения лития в качестве референсной точки для динамического электрода сравнения.

Потенциал восстановления лития, используемый в качестве точки отсчета, можно описать с помощью уравнения Нернста (4.4):

$$E\left(\frac{Li^+}{Li}\right) = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln \frac{[Li^+]}{[Li]} \quad (4.4)$$

В данном случае активность катионов лития является постоянной за счет того, что в эвтектическом расплаве LiCl-KCl концентрация Li⁺ значительна (58,2 мол.% LiCl) и ее изменением можно пренебречь; а концентрация металлического лития является константой и равна 1.

Таким образом, изменение О-В потенциала относительно Li⁺/Li для эвтектического расплава LiCl-KCl, не содержащего добавок и примесей, возможно только за счет изменения температуры, значение которой входит в числитель уравнения (17). При абсолютном отсутствии примесей, что не является возможным, окислительно-восстановительный потенциал будет равен потенциалу разложения для металла, из которого выполнен индикаторный электрод.

В качестве второго метода измерения было использовано снятие «кривых спада» потенциала, что подразумевает кратковременный гальваностатический импульс, формирующий на рабочем электроде слой металлического лития, с последующей стадией релаксации - устойчивым функционированием ЛДЭС - во время которой происходит измерение потенциала разомкнутой цепи между Li⁺/Li и индикаторным электродом, потенциал которого обусловлен протекающими на нем совокупными окислительно-восстановительными процессами в солевом расплаве (рисунок 4.6).

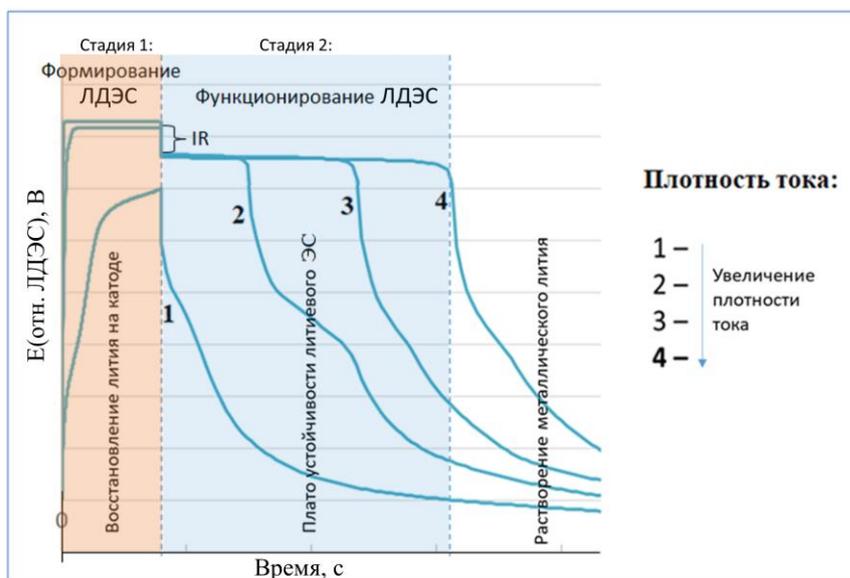


Рисунок 4.6 – Измерение потенциала коррозии относительно ЛДЭС с помощью «кривых спада»

В качестве приемлемых значений [94] электрохимических параметров для формирования ЛДЭС были выбраны импульс длительностью 4 секунды и плотность тока, равная $0,6 \text{ А/см}^2$. При данном режиме время устойчивого функционирования ЛДЭС в эвтектическом расплаве LiCl-KCl составляет $59,5 \pm 1,2$ секунд (при температуре 550°C).

В таблице 4.2 представлены результаты измерения О-В потенциала методами ЦВА и кривых спада потенциала, полученных в эвтектическом расплаве LiCl-KCl в диапазоне температур $500\text{-}700^\circ\text{C}$.

Таблица 4.2 - Результаты измерения О-В потенциала методами ЦВА и кривых спада потенциала относительно ЛДЭС

Метод измерения О-В потенциала среды	Потенциал, В / Время устойчивого функционирования, с		
	Температура, $^\circ\text{C}$		
	500	550	700
ЦВА	$2,22 \pm 0,11$	$2,25 \pm 0,11$	$2,20 \pm 0,11$
Кривые спада потенциала	$2,23 \pm 0,11$	$2,24 \pm 0,11$	$2,20 \pm 0,11$
	$59,5 \pm 2,9$	$51,4 \pm 2,6$	$38,2 \pm 1,9$

Установлено, что О-В потенциал среды незначительно уменьшается с ростом температуры. Полученные как с помощью ЦВА, так и методом снятия «кривых спада» величины потенциалов являются практически идентичными. Это свидетельствует об отсутствии со-выделения калия на катоде и значительных концентрационных изменений в приэлектродном слое вспомогательного электрода (анода из молибдена) в результате токового импульса на стадии формирования литиевого динамического электрода сравнения.

4.3 Выбор материала индикаторного электрода для ЛДЭС

Для определения потенциалов коррозии в качестве рабочих электродов использовали сталь 12Х18Н10Т (полоса толщиной 1 мм) и индивидуальные металлы, входящие в состав стали 12Х18Н10Т: Fe, Cr, Ni и Ti (марки «ТЧЖ», «Х99Н1», «НП1» и «ВТ1-ОО», соответственно), а также металлический Мо (марки «МЧ1») как возможный материал токоподвода в условиях переработки ОЯТ [52, 96-100].

Электрохимические измерения проводили относительно как литиевого динамического, так и литий-висмутового электрода сравнения при температуре 550°C в эвтектическом расплаве LiCl-KCl в инертной атмосфере аргона. Результаты измерения представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Потенциалы коррозии 12Х18Н10Т, Мо, Fe, Cr, Ni и Ti в эвтектическом расплаве LiCl-KCl

Исследуемый материал	Потенциал коррозии, В		Потенциал разложения MeCl _n по термодинамическому расчету относительно Li ⁺ /Li
	Отн. ЛДЭС	Отн. ЛВЭС (в пересчете на ЛДЭС)	
12Х18Н10Т	1,896 ±0,019	1,985 ±0,020	-
Молибден	2,225 ±0,022	2,269 ±0,023	2,680
Никель	2,151 ±0,022	2,160 ±0,022	2,598
Железо	1,923 ±0,019	2,007 ±0,020	2,313
Хром	1,785 ±0,018	1,833 ±0,018	2,028
Титан	1,478 ±0,015	1,469 ±0,015	1,556

Таким образом, измеренный потенциал коррозии индивидуальных металлов уменьшается в ряду: $\text{Mo} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Ti}$. Наиболее электроположительный металл, содержащийся в стали 12Х18Н10Т, - никель, что с точки зрения термодинамики предполагает его минимальное селективное растворение в сплавах системы Fe-Cr-Ti-Ni. Данный эффект был ранее исследован для никель-основных сплавов в расплаве LiCl-KCl [93].

В случае сплавов, потенциал коррозии принимает значения близкие к потенциалам наиболее электроотрицательных компонентов. Потенциал коррозии для стали 12Х18Н10Т имеет значение, приблизительно равное потенциалу коррозии железа, что объясняется его преимущественным 70%-ным содержанием в данной стали.

Отклонение потенциалов коррозии от рассчитанных значений потенциалов разложения хлоридных солей исследуемых металлов обусловлено как возможными деполяризационными процессами в расплавах, так и минимальным присутствием примесей в исследуемом расплаве, влияющих на О-В потенциал среды, и уменьшается с изменением потенциала коррозии в ряду: $\text{Mo} \rightarrow \text{Ni} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Ti}$.

Подобное снижение связано с тем, что О-В потенциал среды принимает значение электроотрицательных примесей, вступающих в окислительно-восстановительную реакцию. В случае с титаном, количество содержащихся в расплаве примесей электроотрицательнее титана – минимально, и значение О-В потенциала, фиксируемое на рабочем электроде, приближается к значению напряжения разложения TiCl_2 . При измерениях, проводимых на никеле и молибдене в качестве рабочих электродов, отклонение потенциалов коррозии от расчетных значений напряжения разложения хлоридных солей исследуемых металлов значительно больше и составляет 0,35-0,4 В. Это связано с тем, что никель и молибден значительно электроположительнее титана, железа и хрома и, соответственно, количество потенциалопределяющих примесей, смещающих О-В потенциал в область электроположительных значений, больше.

В связи с этим, использование молибдена в качестве подложки индикаторного электрода для дальнейших измерений О-В потенциала среды является наиболее обоснованным в связи как с большим измерительным диапазоном ($\Delta E: E_{\text{Li}^+/\text{Li}} - E_{\text{Mo}^{2+}/\text{Mo}}$), так и термодинамической и наибольшей структурной устойчивостью молибдена среди исследуемых металлов.

4.4 О-В потенциал в системе расплав LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

О-В потенциал расплава определяется совокупностью протекающих в нем окислительно-восстановительных реакций, на его величину оказывают влияние примеси веществ различной химической природы, содержащихся в расплаве. В связи с тем, что кислород может присутствовать в расплаве как в молекулярной форме O₂ (за счет растворимости кислорода в хлоридном расплаве), так и в ионном виде оксид-ионов O²⁻, в том числе за счет процессов катодного восстановления кислорода в процессе электрохимической коррозии, возникает необходимость в исследовании влияния кислорода на О-В потенциал среды.

Растворы газов в расплавленных солях могут рассматриваться как идеальные системы. Растворение кислорода в расплавленных хлоридах щелочных металлов не сопровождается диссоциацией или полимеризацией.

Концентрацию кислорода в форме ионов O²⁻ задавали посредством введения в расплав Li₂O. Данные электрохимические исследования проводились в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М при температуре 550°C.

Исследование влияния содержания O₂ в газовой фазе на О-В потенциал среды были выполнены на установке, описанной в пункте 1.4.

4.4.1 Влияние концентрации оксида лития в солевом электролите на О-В потенциал среды

В качестве индикаторного электрода использовался молибденовый электрод-токосъемник. Молибден химически и структурно устойчив в данных расплавах. Результаты электрохимических измерений О-В потенциала среды, выполненных в расплаве LiCl-KCl + n%Li₂O, представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Значение О-В потенциала в расплаве LiCl-KCl + n % Li₂O

Солевой электролит	Потенциал коррозии, В	
	Отн. ЛДЭС	Отн. Li ⁺ /LiBi (в пересчете на ЛДЭС)
LiCl-KCl	2,225 ±0,111	2,269 ±0,113
LiCl-KCl-0,025 мас.% Li ₂ O	2,226 ±0,111	-
LiCl-KCl-0,05 мас.% Li ₂ O	2,180 ±0,109	2,202 ±0,110
LiCl-KCl-0,20 мас.% Li ₂ O	1,952 ±0,098	-
LiCl-KCl-0,50 мас.% Li ₂ O	1,469 ±0,073	1,589 ±0,079
LiCl-KCl-2,00 мас.% Li ₂ O	1,378 ±0,069	-

По данным электрохимических измерений следует, что при увеличении концентрации оксида лития в расплаве О-В потенциал среды значительно снижается. Данное изменение О-В потенциала объясняется тем, что изменяется соотношение окисленной (молекулярного кислорода) и восстановленной (оксид-ионы) форм кислорода в солевом электролите (уравнение 4.5):

$$E_{O_2/O_2^-} = E^0_{O_2/O_2^-} + RT/zF \cdot \lg\left(\frac{O_2}{O_2^-}\right) \quad (4.5)$$

Кроме того, данное явление может быть связано с взаимодействием растворенного оксида лития с электроположительными примесями, содержащимися в расплаве, с последующим образованием их нерастворимых соединений.

4.4.2 Влияние содержания кислорода в газовой атмосфере над расплавом на О-В потенциал среды

Результаты электрохимических измерений О-В потенциала среды, выполненных в расплаве LiCl-KCl в условиях окислительной газовой атмосферы, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Значение О-В потенциала в системе LiCl-KCl | газовая смесь Ar + m % O₂

Концентрация кислорода в газовой фазе над расплавом, об.%	Потенциал коррозии, В	
	Отн. ЛДЭС	Отн. Li ⁺ /LiBi
-	2,225 ±0,111	2,269 ±0,113
0,5	2,245 ±0,112	-
1	2,370 ±0,119	2,385 ±0,119
2	2,391 ±0,120	-
5	2,365 ±0,118	2,380 ±0,119
20	2,462 ±0,123	-

По данным электрохимических измерений следует, что при увеличении концентрации кислорода в расплаве О-В потенциал среды увеличивается.

Кроме того, данное явление связано с взаимодействием растворенного кислорода с электроотрицательными примесями, содержащимися в расплаве, и последующим их окислением до более высокой степени окисления.

4.5 О-В потенциал в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% (РЗМ)Cl₃ + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

В связи с тем, что хлориды РЗМ (La, Ce, Nd) в хлоридных расплавах имеют, как правило, устойчивую степень окисления +3, то формирование ими окислительно-восстановительной пары и, как следствие, возможность прямого воздействия на О-В потенциал солевой среды невозможно в неравновесных условиях коррозионного процесса. Однако, хлориды лантана и лантаноидов могут связывать кислород в солевом расплаве в оксихлоридные фазы, как правило, образующиеся на поверхности металлических материалов, и тем самым влиять на О-В потенциала среды.

Для определения влияния на О-В потенциал системы совместного введения в расплав катионов редкоземельных металлов и анионов кислорода, электрохимические измерения проводили в расплаве LiCl-KCl, содержащем по 2 мас.% хлоридов церия либо неодима, либо лантана, а также 0,2 мас.% оксида лития.

По данным электрохимических измерений (таблица 4.6) следует, что при введении в расплав LiCl-KCl хлоридов РЗМ происходит незначительное увеличение О-В потенциала на 90-120 мВ, что свидетельствует о возможном взаимодействии кислородных примесей, присутствующих в расплаве в виде ионов O^{2-} , с ионами лантаноидов, и связыванием последних в оксихлоридный комплекс (РЗМ)OCl (реакция 4.6):



где Ln^{3+} - ионы La^{3+} , Nd^{3+} , Ce^{3+}

Таблица 4.6 – Значение О-В потенциала в системе LiCl-KCl-(РЗМ)Cl₃

Солевой электролит	Потенциал коррозии, В	
	Отн. ЛДЭС	Отн. Li ⁺ /LiBi
LiCl-KCl	2,225 ±0,111	2,269 ±0,113
LiCl-KCl-2 мас.% CeCl ₃	2,329 ±0,116	2,320 ±0,116
LiCl-KCl-2 мас.% NdCl ₃	2,315 ±0,116	2,344 ±0,117
LiCl-KCl-2 мас.% LaCl ₃	2,321 ±0,116	2,306 ±0,115

Результаты электрохимических измерений О-В потенциала среды, выполненных в расплаве LiCl-KCl-0,2 мас.% Li₂O-2 мас.% (РЗМ)Cl₃ в условиях инертной атмосферы аргона представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Значение О-В потенциала в системе LiCl-KCl-2 мас.% (РЗМ)Cl₃ + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

Солевой электролит	Потенциал коррозии, В	
	Отн. ЛДЭС	Отн. Li ⁺ /LiBi
LiCl-KCl-0,20% мас. Li ₂ O	1,952 ±0,098	1,995 ±0,100
LiCl-KCl-0,20% мас. Li ₂ O-2 мас.% CeCl ₃	2,053 ±0,103	-
LiCl-KCl-0,20% мас. Li ₂ O-2 мас.% NdCl ₃	2,020 ±0,101	2,104 ±0,105
LiCl-KCl-0,20% мас. Li ₂ O-2 мас.% LaCl ₃	2,011 ±0,101	-

По данным электрохимических измерений следует, что при введении в расплав LiCl-KCl-Li₂O хлоридов РЗМ не происходит изменения О-В потенциала, что свидетельствует об отсутствии значительного изменения в соотношении O^{2-}/O_2 при связывании аниона кислорода в оксихлоридный комплекс.

Результаты электрохимических измерений О-В потенциала среды, выполненных в расплаве LiCl-KCl-2 мас.% (РЗМ)Cl₃ в условиях окислительной атмосферы, представлены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 – Значение О-В потенциала LiCl-KCl-2 мас.% (РЗМ)Cl₃ | газовая смесь Ar + m % O₂

Солевой электролит	Потенциал коррозии отн. ЛДЭС, В
LiCl-KCl-5 % O ₂	2,365 ±0,118
LiCl-KCl-5 % O ₂ -2 мас.% CeCl ₃	-
LiCl-KCl-5 % O ₂ -2 мас.% NdCl ₃	2,568 ±0,128
LiCl-KCl-5 % O ₂ -2 мас.% LaCl ₃	-

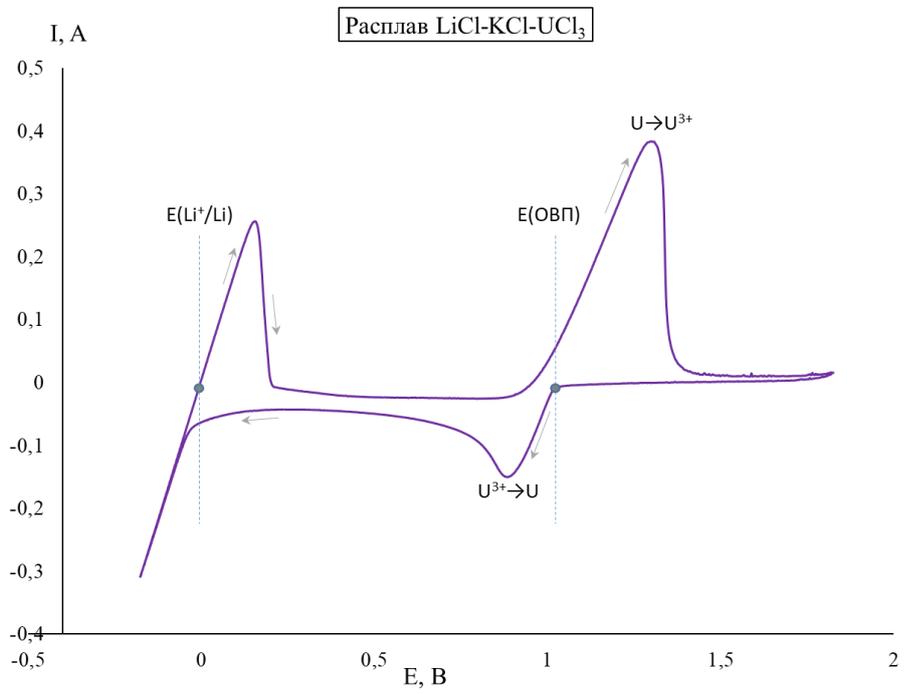
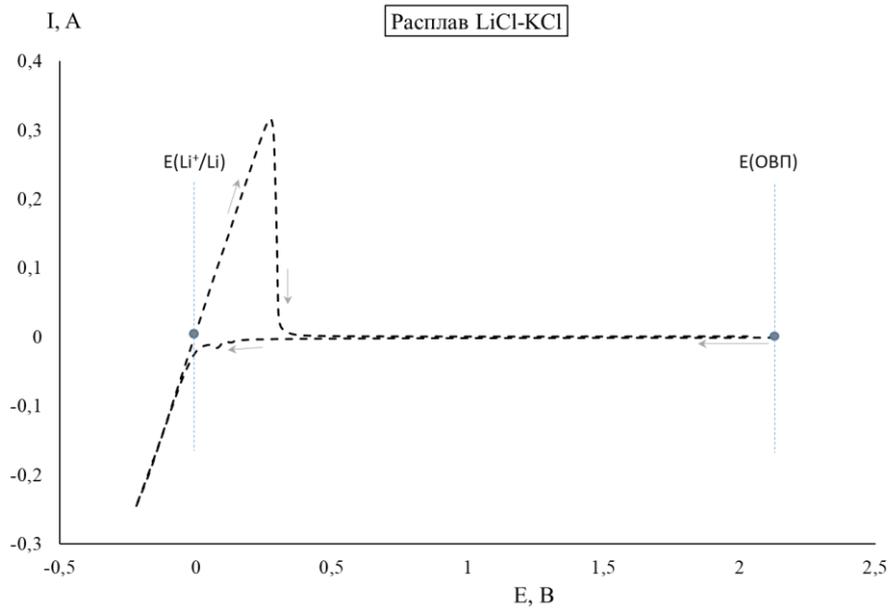
По данным электрохимических измерений следует, что при введении в расплав LiCl-KCl хлоридов РЗМ происходит незначительное увеличение О-В потенциала на 90-120 мВ. Данное изменение О-В потенциала связано с возможным взаимодействием кислородных примесей, присутствующих в расплаве в виде ионов O²⁻, с ионами лантаноидов и связыванием последних в нерастворимый оксихлоридный комплекс (РЗМ)OCl.

4.6 О-В потенциал в системе расплав LiCl-KCl-2 мас.% UCl_n | газовая атмосфера аргона

Исследования влияния окислительно-восстановительной пары уран (+4) - уран (+3) на О-В потенциал среды проводились в перчаточном боксе СПЕКС ГБ-02М при температуре 550°C.

Аналогично экспериментам, выполненным в пункте 1.4.2, О-В потенциал определялся относительно литиевого динамического электрода, а рабочим электродом служил молибденовый стержень.

На рисунке 4.7 представлен пример ЦВА зависимостей, снятых при температуре 550°C в солевой композиции LiCl-KCl-UCl_n.



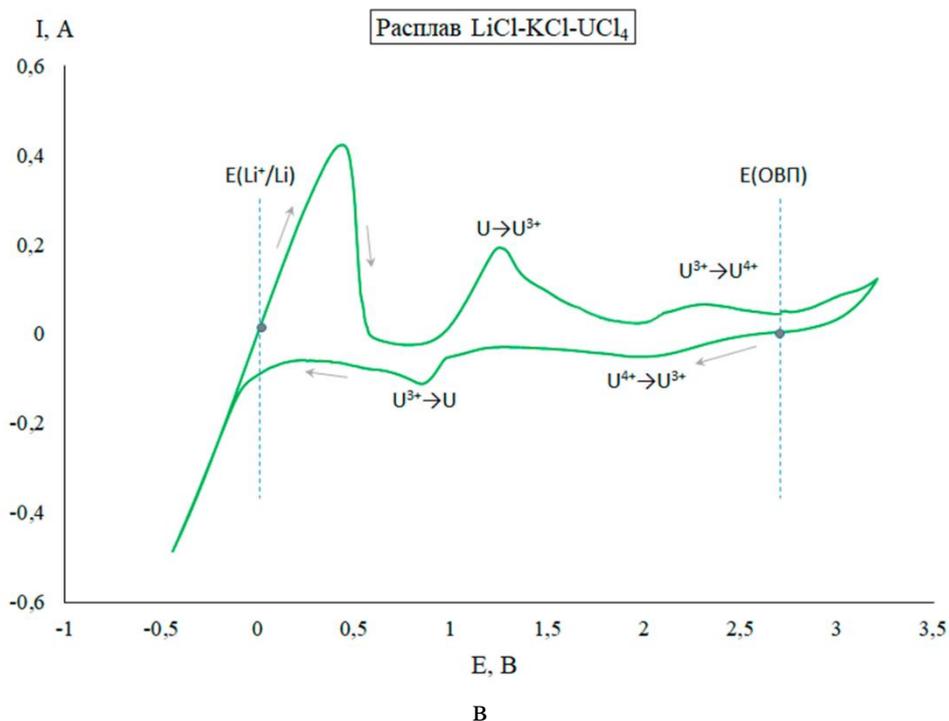


Рисунок 4.7 – ЦВА зависимости в расплаве LiCl-KCl-UCl_n .

Расплав: а – LiCl-KCl , б – $\text{LiCl-KCl-2\% мас. UCl}_3$, в – $\text{LiCl-KCl-2\% мас. UCl}_4$

Катодная ступенчатая поляризация проводилась со скоростью 0,5 В/с. После чего фиксировалось значение О-В потенциала относительно литиевого электрода сравнения, результаты электрохимического измерения которого в системе LiCl-KCl-UCl_n , при различном соотношении $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$, приведены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Результаты электрохимических измерений О-В потенциала в расплаве $\text{LiCl-KCl-2 мас.\% UCl}_n$

Соотношение $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$	Потенциал коррозии, В	
	Отн. ЛДЭС	Отн. Li^+/LiBi
100:1	$2,715 \pm 0,136$	$2,799 \pm 0,140$
4:1	$2,239 \pm 0,112$	$2,258 \pm 0,113$
1:1	$2,158 \pm 0,108$	$2,109 \pm 0,105$
1:4	$2,046 \pm 0,102$	$2,055 \pm 0,103$
1:100	$1,790 \pm 0,090$	$1,768 \pm 0,088$

Таким образом, увеличение доли четырехвалентного урана в смеси $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ значительно увеличивает О-В потенциал среды, что обуславливает увеличение коррозионной активности солевого электролита. При соотношении $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 1 к 1 и ниже, О-В потенциал среды меньше, чем потенциал, измеренный в эвтектическом расплаве LiCl-KCl .

4.7 Мониторинг О-В потенциала среды в ходе коррозионных испытаний

4.7.1 Система сталь 12X18H10T | LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

В процессе проведения 100-часовых коррозионных исследований выполнялись периодические электрохимические измерения О-В потенциала. Данные измерения производились каждые 2 часа. Для минимизирования возможности взаимодействия восстановленного металлического лития с образцами, тиглем и компонентами солевого электролита, электрохимическая диагностика системы выполнялась посредством снятия циклических вольтамперных кривых.

Результаты измерения О-В потенциала среды в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в системе сталь | LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂ представлены на рисунке 4.8.

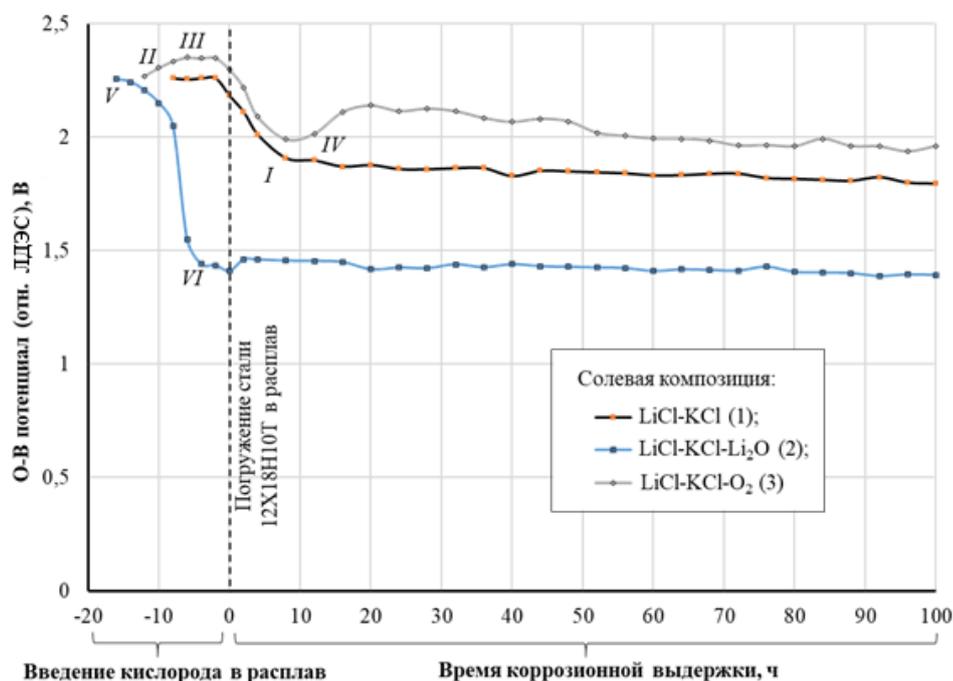


Рисунок 4.8 – Электрохимические измерения в ходе коррозионной выдержки в системе сталь 12X18H10T | LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar + m % O₂

Солевая композиция LiCl-KCl

Смещение О-В потенциала в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в эвтектическом расплаве LiCl-KCl соответствует линия (1) на рисунке 4.8. Установлено, что после

погружении образца стали в расплав, О-В потенциал уменьшается в течение первых 8-ми часов на 300 мВ.

Подобное значительное изменение О-В потенциала среды связано с взаимодействием малых количеств молекулярного кислорода в расплаве с компонентами исследуемой стали. Кроме того, накопление электроотрицательных компонентов стали в их катионной форме может также приводить к снижению О-В потенциала.

После 8-ми часов коррозионной выдержки и до конца определения коррозионных характеристик, изменение О-В потенциала не превышает 100 мВ.

Система сталь 12X18H10T | LiCl-KCl + n % Li₂O | газовая смесь Ar

Изменениям О-В потенциала в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в солевой композиции LiCl-KCl-Li₂O соответствует линия (2) на рисунке 4.8.

Точка V соответствует введению в эвтектический солевой электролит LiCl-KCl добавки оксида лития. При времени выдержки, соответствующем точкам V и VI, происходит уменьшение О-В потенциала среды на 750 мВ, что соответствует постепенному растворению оксида лития в расплаве LiCl-KCl и изменению соотношению молекулярного и ионизированного кислорода в системе.

При погружении образца стали в солевой электролит значительных изменений величины О-В потенциала среды не наблюдается. В совокупности с данными РФА и МРСА можно предположить, что формируемые на поверхности образцов стали хромитные и ферритные шпинелеподобные соединения прочно связывают окисленные предварительно хром и железо, и тем самым не позволяют накапливаться электроотрицательным компонентам сплава в расплаве и тем самым влиять на О-В потенциал среды.

Система сталь 12X18H10T | LiCl-KCl | газовая смесь Ar + m % O₂

Изменениям О-В потенциала в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в солевой композиции LiCl-KCl-O₂ соответствует линия 3 на рисунке 4.8.

Точка II соответствует изменению в рабочей ячейке инертной газовой атмосферы аргона на окислительную, состава: 20 % об O₂ и 80% об. Ar. По прошествии 8 часов (точка III), изменение О-В потенциала среды (+120 мВ) практически прекращается, что соответствует установлению максимально возможной концентрации молекулярного кислорода при данной парциальном давлении газов в окислительной атмосфере над расплавом.

В момент погружения в расплав исследуемого образца стали О-В потенциал солевого расплава значительно уменьшается в течение первых 12 часов коррозионной выдержки (линия

погружения-точка IV). Подобное снижение ОВП на 420 мВ связано с взаимодействием компонентов стали с кислородом, растворенным в расплаве.

После чего, происходит незначительный рост О-В потенциала среды на 180 мВ. Данное увеличение О-В потенциала может быть связано с формированием на поверхности оксидных и/или оксихлоридных соединений хрома, препятствующих дальнейшему взаимодействию молекулярного кислорода с компонентами стали, то есть со своеобразной пассивацией поверхности.

4.7.2 Система сталь 12X18H10T | LiCl-KCl-2 мас.% (PЗM)Cl₃ | газовая атмосфера аргона

Результаты измерения О-В потенциала среды в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-NdCl₃ представлены на рисунке 4.9.

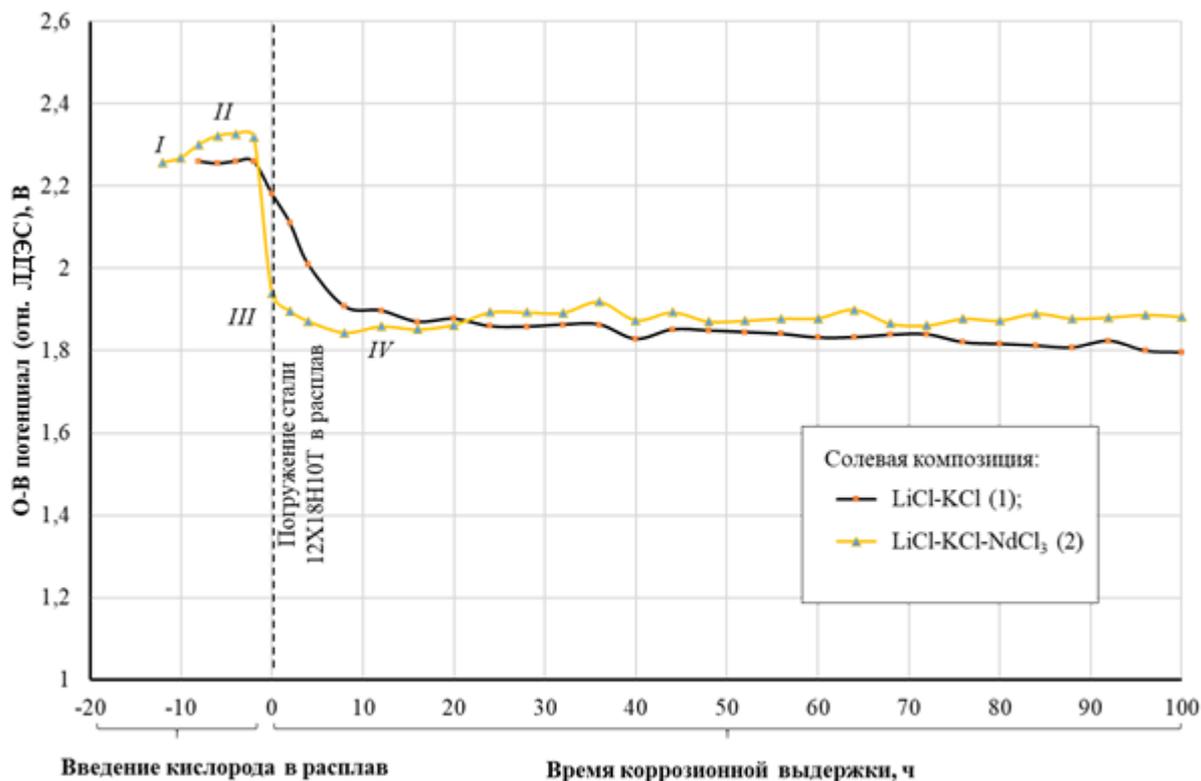


Рисунок 4.9 – Электрохимические измерения в ходе коррозионной выдержки стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl-NdCl₃

Изменениям О-В потенциала в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12X18H10T в эвтектическом расплаве LiCl-KCl соответствует линия (1) (рисунок 4.9).

Изменениям О-В потенциала в ходе коррозионной выдержки образцов стали 12Х18Н10Т в солевой композиции LiCl-KCl-2 мас.% NdCl₃ соответствует линия (2).

Точка I соответствует введению в расплавленный солевой электролит LiCl-KCl добавки хлорида неодима. При времени выдержки, соответствующем точкам I и II, происходит увеличение О-В потенциала среды на 90 мВ, что соответствует постепенному растворению NdCl₃ и взаимодействию ионов Nd³⁺ с различными формами кислорода, присутствующими в расплаве LiCl-KCl в качестве примесей, с образованием оксихлоридного комплекса.

При опускании образца (точка III) исследуемой стали в расплав наблюдается резкое уменьшение О-В потенциала среды, что связано с взаимодействием присутствующего в расплаве растворенного молекулярного кислорода с компонентами стали. Большее снижение О-В потенциала, в сравнении с величинами, фиксируемыми в эвтектическом солевом электролите без добавок, связано с усилением взаимодействия кислорода при его растворении и образовании оксид-ионов, с компонентами стали, погруженной в расплав.

4.8 Выводы по главе 4

1) В процессе проведения электрохимических исследований литиевый динамический электрод сравнения был апробирован относительно литий-висмутитового электрода сравнения с помощью сопоставления массивов значений величин О-В потенциалов, измеренных в солевом электролите при различном содержании добавок веществ различной химической природы (кислорода в различных степенях окисления и f- металлов на примере хлоридов урана различных степеней окисления).

2) При увеличении концентрации в расплаве молекулярного кислорода (O₂) О-В потенциал увеличивается (с 2,225 до 2,462 В). При увеличении концентрации в расплаве кислорода в форме оксид-ионов (O²⁻) О-В потенциал уменьшается (до 1,178 В).

3) По данным электрохимических измерений следует, что при введении в расплав LiCl-KCl хлоридов РЗМ происходит незначительное увеличение О-В потенциала на 90-120 мВ. Данное изменение О-В потенциала связано с возможным взаимодействием кислородных примесей, присутствующих в расплаве в виде ионов O²⁻, с ионами лантаноидов и связыванием последних в оксихлоридный комплекс (РЗМ)OCl.

4) О-В потенциал может значительно изменяться при введении в хлоридный расплав окислительно-восстановительной пары U⁴⁺/U³⁺. При увеличении доли четырехвалентного урана в соотношении U⁴⁺/U³⁺, О-В потенциал увеличивается с 1,79 до 2,715 В относительно ЛДЭС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполнения работы были установлены закономерности процессов взаимодействия конструкционного материала 12X18H10T и его компонентов с расплавом хлоридов лития и калия при температуре 550⁰С, который содержит хлориды РЗМ, хлориды урана и (или) кислород в различных формах:

1) В системе сталь 12X18H10T | расплав LiCl-KCl | газовая смесь Ar + n % O₂ 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, наблюдается сплошная коррозия стали с образованием оксида хрома (+3) в качестве основного продукта. Кроме того, 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) В солевой композиции LiCl-KCl-Li₂O существует интервал концентраций аниона кислорода в расплаве LiCl-KCl от 0,05 до 0,10 мас.%, при котором скорость коррозии стали 12X18H10T снижается в 5-6 раз (до 0,014 г/м²ч) по сравнению со скоростью коррозии образцов в эвтектическом расплаве без добавок (0,067 г/м²ч).

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. наблюдается высокотемпературная кислородная пассивация экранирующего типа.

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

При введении хлоридов РЗМ в солевой электролит происходит «залечивание» коррозионных очагов слоем образуемого оксихлорида РЗМ в результате взаимодействия продуктов коррозии и (РЗМ)Cl₃ и, как следствие, уменьшение деграционных 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.% UCl₃ 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_4 более 20 % обуславливает значительную межкристаллитную коррозию стали с глубиной проникновения до 30 мкм. UCl_4 выступает в роли дополнительного окислителя.

При преобладании хлорида трехвалентного урана (более 80 %) в составе буферной добавки (2 мас.% UCl_3) межкристаллитной коррозии не наблюдается, а на поверхности стали отмечено образование UO_2 . Трихлорид урана преимущественно взаимодействует с кислородом, тем самым процессы окисления компонентов стали становятся менее вероятными, что и вызывает снижение деградации.

Доказана применимость литиевого динамического электрода сравнения для фиксации окислительно-восстановительного потенциала в хлоридах лития и калия – как комплексного показателя агрессивности высокотемпературной солевой среды.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ОВП / О-В потенциал – окислитель-восстановительный потенциал среды;

ЛДЭС – литиевый динамический электрод сравнения;

ЛВЭС – литий-висмутовый электрод сравнения;

РЗМ – редкоземельные металлы;

ЦВА – циклическая вольтамперометрия;

МРСА – микрорентгеноспектральный анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ОЯТ – отработанное ядерное топливо;

мас.% – массовый процент;

мол.% – мольный процент;

об.% - объемный процент;

отн. - относительно

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Высокотемпературная коррозия в расплавленных солях: учебное 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 Российской Федерации, Уральский федеральный университет. — Екатеринбург : Изд-во Урал. Ин-та, 2021. — 116 с. — ISBN 978-5-7996-3284-7.
2. LeBlanc, D. Molten salt reactors: a new beginning for an old idea / D. LeBlanc // Nuclear Engineering and Design. – 2010. – V. 204. – P. 1644-1656. doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033.
3. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов / В.П. Кочергин. – Екатеринбург : Изд-во УрГУ, 1991. – 309 с.
4. 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.
5. Колотыркин, Я.М. Электрохимические аспекты коррозии металлов. Питтинговая коррозия металлов / Я.М. Колотыркин // Защита металлов. – 1975. – Т.11, №6. – С. 675-686.
6. Смирнов, М.В. Особенности коррозии металлов в расплавленных галогенидах и карбонатах / М.В. Смирнов, И.Н. Озеряная // Высокотемпературная коррозия и методы защиты от неё. – 1973. – № 1. – С. 76–83.
7. Ambrosek, J. Molten chloride salts for heat transfer in nuclear systems / J. Ambrosek // University of Wisconsin. – 2011. – P. 238.
8. Raiman, S.S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts / S.S. Raiman, S. Lee // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – V. 511. – P. 523-535. DOI:10.1016/j.jnucmat.2018.07.036
8. 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.
9. 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.
10. 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.

11. Hosoya, Y. Compatibility of structural materials with molten chloride mixture at high temperature / Y. Hosoya, T. Terai, T. Yoneoka, S. Tanaka // *J. Nucl. Mater.* – 1997. – V. 248. – P. 348-353.
12. 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.
13. Du, X. Mechanism of tellurium induced nickel alloy corrosion in molten LiCl-KCl salt / X. Du, Sh. Guo, Sh. Wang // *Corrosion Science.* – 2022. – V. 209. DOI:10.1016/j.corsci.2022.110734
14. 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.
15. Dong, L. Effect of dissolved hydrogen on corrosion of 316NG stainless steel in high temperature water / L. Dong, Q. Peng, Z. Zhang, T. Shoji, E.-H. Han, W. Ke, L. Wang // *Nucl. Eng. Des.* – 2015. – V. 295. – P. 403-414. DOI: 10.1016/j.nucengdes.2015.08.030.
16. Young, D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metal [electronic resource] / D.J. Young // Elsevier Science. – 2016. – P. 758. – Access mode: <https://books.google.com/books?id¼TVXBBwAAQBAJ>.
17. Williams, D.F. Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-temperature Reactor (AHTR) / D.F. Williams // Woodhead Publishing. – 2006. DOI:ORNL/TM-2006/69.
18. Dolan, T.J. Molten Salt Reactors and Thorium Energy / T.J. Dolan // Woodhead Publishing. – 2017. DOI:10.1016/J.ANUCENE.2018.02.017
19. Mehos, M. Concentrating Solar Power Gen 3 Demonstration Roadmap (NREL/TP-5500-67464) [electronic resource] / M. Mehos, C. Turchi, J. Vidal, M. Wagner, Z. Ma, C. Ho, W. Kolb, C. Andraka, A. Kruizenga // 2017. – P. 140. – Access mode: <http://www.nrel.gov/docs/fy17osti/67464.pdf>. (2017).
20. Keiser, J.R. Compatibility of molten salts with type 316 stainless steel and lithium / J.R. Keiser, J.H. DeVan, E.J. Lawrence // *J. Nucl. Mater.* – 1979. – V. 85-86. – P. 295-298. DOI:10.1016/0022-3115(79)90505-1.
21. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. / Г.Г. Улиг, Р.У. Ревы : пер. с англ. / под ред. А.М. Сухотина. – Л. : Химия, 1989. – 456 с.
- 22 Karpov, V.A. Corrosion of Various Types of Stainless Steel in Chloroaluminate Melts / V.A. Karpov, A.V. Abramov, K.V. Dedov, A. V. Shak, A. Yu. Zhilyakov, I. B. Polovov, S. V. Belikov, O. I. Rebrin // *Russian Metallurgy (Meyally).* – 2019. – V. 2019. – P. 190–193. DOI:10.1134/S0036029519020101.

23. Озерьяная, И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солях при термической обработке / И.Н. Озерьяная // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1985. – № 3. – С. 14–17.
24. Hofmeister, M. Corrosion behaviour of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl-KCl-CsCl molten salt / M. Hofmeister, L. Klein, H. Miran, R. Rettig, S. Virtanen, R.F. Singer // *Corrosion Sci.* – 2015. – V. 15. – P. 46-53. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.09.009.
25. Raiman, S.S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water / S.S. Raiman, D.M. Bartels, G.S. Was // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 493. – P. 40-52. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.05.042.
26. Stopher, M. A. The effects of neutron radiation on nickel-based alloys / M. A. Stopher // *Mater Sci Technol*. – 2017 – V. 33(5). – P. 518-536. DOI: 10.1080/02670836.2016.1187334.
27. Gomez-Vidal, J.C. Sol. Energy Mater. / J.C. Gomez-Vidal, R. Tirawat // *Sol. Cells*. – 2016. – V. 157. – P. 234–244. DOI: 10.1016/j.solmat.2016.05.052.
28. Guo, Sh. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications / Sh. Guo, J. Zhang, W. Wu, W. Zhou // *Progress in Materials Science*. – 2018. – V. 97. – P. 448-487. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.05.003.
29. Kim, S.-T. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel / S.-T. Kim, S.-H. Jeon, I.-S. Lee, Y.-S. Park // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52, № 6. – P. 1897–1904.
30. Talal A. Evidence for enhancement of corrosion resistance of carbon steel after exposure to high-dose gamma radiation / Talal A. Mohammed // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2019. – V. 23, № 5. – P. 525-535.
31. Devine, T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel / T.M. Devine // *J. Electrochem. Soc.* – 1979. – V. 126, № 3. – P. 374–385.
32. Shim, M. Separation of Cs and Sr from LiCl-KCl eutectic salt via a zone-refining process for pyroprocessing waste salt minimization / Moonsoo Shim, Ho-Gil Choi, Jeong-Hun Choi, Kyung-Woo Yi, Jong-Hyeon Lee // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 491. – P. 9-17.
33. Lambrinou, K. Dissolution corrosion of 316L austenitic stainless steels in contact with static liquid lead-bismuth eutectic (LBE) at 500 °C / K. Lambrinou, E. Charalampopoulou, T. Van der Donck, R. Delville, D. Schryvers // *Journal of Nuclear Materials*. – 2017. – V. 490. – P. 9-27. – ISSN 0022-3115, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.04.004.
34. Shulga, A.V. Influence of hydrogen on the corrosion behavior of stainless steels in lithium / A.V. Shulga // *Journal of Nuclear Materials*. – 2008. – V. 373, № 1–3. – P. 44-52. ISSN 0022-3115, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2007.04.050.

35. Пенягина, О.П. Коррозионное поведение стали 12X18H10T в хлоридных и карбонатных расплавах в условиях термоциклирования / О.П. Пенягина // *Расплавы*. – 1994. – № 3. – С. 71–76.
39. Mohanty, B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe–Cr–Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies / B.P. Mohanty // *Corrosion Science*. – 2004. – V. 46, № 12. – P. 2909–2924.
40. Abramov, A. V. Corrosion behavior of austenitic steels and their components in niobium-containing chloride melts / A. V. Abramov, I. B. Polovov, O. I. Rebrin, V. A. Volkovich, D. G. Lisienko // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2014. – V. 2. – P. 159-165.
41. Wang, Ya. Material Corrosion in Molten Fluoride Salts / Ya. Wang, Sh. Zhang, X. Ji, P. Wang, W. Li // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – V. 13. – P. 4891 – 4900. DOI: 10.20964/2018.05.33.
42. Xie, Y. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review / Y. Xie, J. Zhang // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – V. 466. – P. 85–93.
43. Shankar, A. Ravi Corrosion Behavior of Candidate Materials in Molten LiCl-KCl Salt Under Argon Atmosphere / A. Ravi Shankar, K. Thyagarajan, U. Kamachi Mudali // *Corrosion*. – 2013. – V. 69, №. 7. – P. 655-665. DOI: 10.5006/0746.
44. Kim, S. Electrochemical Properties of NdCl₃ and CeCl₃ in Molten LiCl-KCl Eutectic Salt / S. Kim, S-h. Lee // *Applied Science*. – 2020. – V. 10. – P. 7252. DOI: 10.3390/app10207252.
45. Morss, L.R.; Edelstein, N.M.; Fuger, J. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Springer: New York, NY, USA, 2008.
46. 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.
47. Kim, S.T. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel – Part 1 / S.T. Kim, S. Jeon, I. Lee, Y. Park // *Corrosion Science*. – 2010. – V. 52. – P. 1897-1904.
48. Gou, J. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt.% NaCl solutions / J. Gou, Y. Wang, X. Li, F. Zhou // *Applied Surface Science*. – 2018. – V. 431. – P. 143-151.
49. Keiser, R. Corrosion resistance of some nickelbase alloys to molten fluoride salts containing UF₄ and tellurium / R. Keiser, D.L. Manning, R.E. Clausing // *The Electrochemical Society*. – 1976. – V. 6. – P. 315-328.
50. Distefano, J.R. *Materials Considerations for Molten Salt Accelerator Based Plutonium Conversion Systems (ORNL/TM/12925/R1)* / J.R. Distefano, J.H. Devan, J.R. Keiser, R.L. Klueh, W.P. Eatherly // Woodhead Publishing. – 1995. DOI:10.1063/1.49122.

51. Keiser, J.R. Compatability Studies of Potential Molten Salt Breeder Reactor Materials in Molten Fluoride Salts (ORNL/TM/5783) / J.R. Keiser // Woodhead Publishing. – 1977. DOI: 10.2172/777638.

52. ГОСТ 5632-2014. Легированные нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки. – М. : Стандартинформ, 2015. – 49 с.

53. ГОСТ 52381-2005. Материалы абразивные. Зернистость и зерновой состав шлифовальных порошков. Контроль зернового состава. – М. : Стандартинформ, 2020. – 11 с.

54. Установка для определения скорости коррозии материалов в расплавленных солях : патент 2758772 Российская Федерация : МПК G01N 17/02 / М.В. Ерженков, Г.В. Борисов, Ю.П. Зайков, Е.В. Никитина, А.Е. Дедюхин, Э.А. Карфидов ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2021108248 ; заявл. 29.03.2021 ; опубл. 01.11.2021.

55. 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.

56. Пфанн В. Зонная плавка / В. Пфанн – М. : Мир, 1970. – 366 с.

57. Шишкин В.Ю. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки / В.Ю. Шишкин, В.С. Митяев // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – № 11. – С. 1917-1918.

58. Очистка хлоридов щелочных металлов методом зонной перекристаллизации для использования в операциях пирохимической переработки отработавшего ядерного топлива / А.Ю. Николаев, А.Р. Муллабаев, А.В. Суздальцев, В.А. Ковров, А.С. Холкина, В.Ю. Шишкин, Ю.П. Зайков // Атомная энергия. – 2021. – Т. 131. – № 4. - С. 199-205.

59. 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. – С. 195–201. <https://doi.org/10.1007/s10512-022-00865-512>.

60. Maslennikova, A.A. Determination of the Oxygen Content in the LiF–NaF–KF Melt / A.A. Maslennikova, P.N. Mushnikov, A.V. Dub et al. // Materials. – 2023. – V. 16. – 4197. <https://doi.org/10.3390/ma16114197>.

61. Муллабаев, А.Р. Анодные процессы в расплавах LiCl–KCl–Li₂O : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 2.6.9. / Муллабаев Альберт Рафаэлевич. – Екатеринбург, 2022. - 20 с.

62. Укше, Е.А. Газы в расплавленных солях / Е.А. Укше, Л.С. Леонова, Н.Г. Букун // Ионные расплавы. – 1974. – № 1. – С. 27.

63. Николаева, Е.В. Кинетика катодного восстановления кислорода в расплавленных хлоридах щелочных металлов : автореф. дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05. / Николаева Елена Валерьевна. – Екатеринбург, 2001 – 20 с.
64. 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.
65. Roine A. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC.
66. Способ пассивирования конструкционных материалов внешнего контура жидкосолевых реакторов, работающих с использованием расплавленных фторидных солей : патент 2783610 Российская Федерация : МПК C56C22/70 / Ю.П. Зайков, Э.А. Карфидов, Е.В. Никитина, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2022113797 ; заявл. 24.05.2022 ; опубл. 15.11.2022.;
67. Karfidov, E. A. High-Temperature Passivation of the Surface of Candidate Materials for MSR by Adding Oxygen Ions to FLiNaK Salt / E. A. Karfidov, Y. P. Zaikov, E. V. Nikitina, K. E. Seliverstov, A. V. Dub // Materials. – 2022 – V. 15. – P. 5174. <https://doi.org/10.3390/ma15155174>.
68. 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, E.V. Nikitina, // Russ. Metall. – 2022. – V. 5. – P. 820-824. DOI: 10.1134/S0036029522080262.
69. Никитина, Е. В. Исследование коррозионного поведения никеля и его сплавов NiTi, NiCr в расплаве LiCl-KCl с добавлением 1 И 5% CeCl₃ и Li₂O / Е. В. Никитина, Э. А. Карфидов, К. Е. Селиверстов // Инновационные материалы и технологии: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых. Минск – 2022 – С. 558.
70. Карфидов, Э.А. Взаимодействие сплава хастеллой С-4 с эквимольным расплавом хлоридов лития и калия / Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, Н. Г. Молчанова, Л. М. Бабушкина, Е. А. Никоненко // Расплавы. – 2021. – № 3. – С. 273-283. DOI: 10.31857/S0235010621030099.
71. 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.
72. Изучение коррозионного взаимодействия сплава Hastelloy C2000 с расплавом LiCl-KCl / Э.А. Карфидов, Е.В. Никитина, К.Е. Селиверстов, А.В. Кузнецова, Д.О Романова // Проблемы теоретической и экспериментальной химии : тезисы докладов XXXII Российской

молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. А. Тагер (Екатеринбург, 19–22 апреля 2022 года). — Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2022. — С. 275.

73. Feng, X.K. Anodic corrosion and passivation behavior of some metals in molten LiCl–KCl containing oxide ions / X.K. Feng, C.A. Melendres // *J. Electrochem. Soc.* – 1982. – V. 129. – P. 1245–1249.

74. Yamamura, T. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts / T. Yamamura, M. Mehmood, H. Maekawa, Y. Sato // *Chemistry for Sustainable Development.* – 2004. – V. 12. – P. 105 – 111.

75. Кочергин, В.П. Растворение железа в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов / В.П. Кочергин // *Прикладная химия.* – 1956. – № 4. – С. 566-569.

76. Li, L. Effect of pre-oxidation on the electrochemical corrosion behavior of Ni-based coating reinforced by ceramic particles / L. Li, T. Huang, D. Zhang, R. Chen, C. Hua, X. Tan, K. Ren, P. Song // *Ceramics International.* – 2023. – V. 49, № 11, part B. – P. 18095-18103. – ISSN 0272-8842, DOI: 10.1016/j.ceramint.2023.02.178.

77. Делимарский, Ю. К. Теоретические основы электролиза ионных расплавов / Ю. К. Делимарский. – М. : Металлургия, 1986. – 223 с.

78. Кришталик, Л.И. Электродные реакции. Механизм элементарного акта / Л.И. Кришталик. – М. : Наука, 1979. – 224 с.

79. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – М. : Наука, 1973. – 248 с.

80. Advances in Small Modular Reactor Technology Developments [electronic resource]. – IAEA. – 2016. – P. 400. – Access mode : https://aris.iaea.org/Publications/SMR-Book_2016.pdf.

81. Serp, J. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives / J. Serp, M. Allibert, O. Benes, S. Delpech, O. Feynberg, V. Ghetta, D. Heuer, D. Holcomb, V. Ignatiev, J.L. Kloosterman, L. Luzzi, E. Merle-Lucotte, J. Uhlir, R. Yoshioka, D. Zhimin // *Prog. Nucl. Energy.* – 2014. – Vol. 77. – P. 308-319. DOI: 10.1016/j.pnucene.2014.02.014.

82. Olander, D. Redox condition in molten fluoride salts Definition and control / D. Olander // *Journal of Nuclear Materials.* – 2002. – V. 300. – P. 270–272. DOI: 10.1016/S0022-3115(01)00742-5.

83. Дамаскин, Б.Б. Основы теоретической электрохимии / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий. – М. : Высшая школа, 1978. – 240 с.

84. Calderoni, P. An Experimental Test Plan for the Characterization of Molten Salt Thermochemical Properties in Heat Transport Systems / P. Calderoni // Idaho National Laboratory. – 2010. – P. 37.

85. Pizzini S., Morlotti R. Oxygen and hydrogen electrodes in molten fluorides / S. Pizzini, R. Morlotti // *Electrochim. Acta.* – 1965. – V. 10, №. 10. – P. 1033-1041. DOI:10.1016/0013-4686(65)80015-9.
86. Wang, Y. Transport and kinetics properties of LaF_3 in FLiNaK molten salt determined by electrochemical methods / Y. Wang, Q. Yang, J. Zhang // *J. Fluorine Chem.* – 2020. – V. 233. – P. 109502. DOI:10.1016/j.jfluchem.2020.109502.
87. Ludwig, D. High temperature electrochemistry of molten fluoride salt for measurement of dissolved chromium / D. Ludwig, L. Olson, K. Sridharan, M. Anderson, T. Allen // *Corrosion Eng., Science and Technology.* – 2011. – V. 46, №. 4. – P. 360-364. DOI:10.1179/147842209X12579401586645.
88. Minh, N. Q., Redey L. Reference Electrodes for Molten Electrolytes. In: Lovering D.G., Gale R.J. *Molten Salt techniques*, Plenum Press. – 1987. – V. 3. – P. 105-287.
89. Inzelt, G. *Handbook of Reference Electrodes* / G. Inzelt, A. Lewenstam, Fr. Scholz. – Springer, 2013. – 344 p.
90. Doniger, W.H. Electrochemistry in Molten LiF-BF_2 Salt for Fluoride Salt-Cooled High Temperature Reactor Applications / W.H. Doniger, T. Chrobak, B. Kelleher, K. Dolan, G. Cao, M. Anderson, K. Sridharan // *TMS 2017 146th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Series.* Springer, Cham. – 2017. – P. 617-628. DOI:10.1007/978-3-319-51493-2_59.
91. Grjotheim, K. On the Electrochemical Series of Metals in the Eutectic Melt of Sodium- and Potassium-Fluorides / K. Grjotheim // *Material Science.* – 1957. – V. 11, № 3-4. – P. 150-164. DOI:10.1524/zpch.1957.11.3_4.150.
92. Afonichkin, V.K. Dynamic reference electrode for investigation of fluoride melts containing beryllium difluoride / V.K. Afonichkin, A.L. Bovet, V.V. Ignatiev, A.V. Panov, V.G. Subbotin, A.I. Surenkov, A.D. Toropov, A.L. Zherebtsov // *J. Fluorine Chem.* – 2009. – V. 130, № 1. – P. 83-88. DOI:10.1016/j.jfluchem.2008.07.017.
93. Устройство для измерения О-В потенциала в галогенидных расплавах : патент 216389 Российская Федерация / Е.В. Никитина, Ю.П. Зайков, Э.А. Карфилов, П.Н. Мушников, Г.Б. Борисов, А.В. Кузнецова, К.Е. Селиверстов, А.Е. Дедюхин ; патентообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук. – № 2022130471 ; заявл. 24.05.2022 ; опубл. 15.11.2022.
94. Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature / Gabriela Durán-Klie, Davide Rodrigues, Sylvie Delpech // *Electrochimica Acta.* 2016. – V. 195 – P. 19-26. DOI: 10.1016/j.electacta.2016.02.042.

95. Карфидов, Э.А. Характер селективного анодного растворения. Влияние состава сплава / Э.А. Карфидов, Е.В. Никитина, Н.А. Казаковцева, Л.М. Бабушкина // Расплавы. – 2019. – № 6. – С. 531-540. DOI: 10.1134/S0235010619060057.
96. ГОСТ 11036-75 Сталь сортовая электротехническая нелегированная. Технические условия. – М. : Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 1977. – 5 с.
97. ГОСТ 5905-2004 Хром металлический. Технические требования и условия поставки. – М. : Стандартинформ, 2006. – 8 с.
98. ГОСТ 492-2006 Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки. – М. : Стандартинформ, 2011. – 14 с.
99. ГОСТ 19807-91 Титан и сплавы титановые деформируемые. Марки. - М. : Стандартинформ, 2001. – 6 с.
100. ГОСТ 25442-82 Полосы молибденовые отожженные для глубокой вытяжки. Технические условия. – М. : ИПК Изд-во стандартов, 2004. – 7 с.