Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

На правах рукописи

Архипов Степан Павлович

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

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

член-корреспондент РАН,

доктор химических наук, профессор

Юрий Павлович Зайков

Екатеринбург – 2025 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 4

Глава 1. Методическая часть 13

1.1 Отбор проб 14

1.2 Синтез расплава LiF-BeF_2 14

1.2.1 Синтез расплава LiF-BeF_2 с использованием оксида бериллия 15

1.2.2 Синтез расплава LiF-BeF_2 с использованием металлического бериллия 22

1.3 Методы очистки расплава LiF-BeF_2 30

1.3.1 Очистка от катионных примесей 30

1.3.2 Очистка от механических примесей 33

1.3.3 Очистка от кислородсодержащих примесей 37

1.4 Выводы по главе 1 44

Глава 2. Измерение электродных потенциалов в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 45

2.1 Электроды сравнения в расплавленных фторидных системах 45

2.2 Выбор электрода сравнения для проведения исследований 55

2.2.1 Никелевый электрод сравнения 55

2.2.2 Бериллиевый динамический электрод сравнения 58

2.3 Электродные потенциалы Ni, Pb, Fe, Cr в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 66

2.3.1 Методика электрохимических измерений 66

2.3.2 Электровосстановление Pb, Fe, Cr на индифферентном электроде из фторбериллатного расплава 70

2.3.3 Температурная и концентрационная зависимости равновесных потенциалов Ni, Pb, Fe, Cr 73

2.3.4 Расчет условных стандартных потенциалов Ni, Pb, Fe и Cr 77

2.3.5 Определение термодинамических свойств при образовании фторидов Ni, Pb, Fe, Cr 80
2.5 Выводы по главе 2 82
3.1 Электровосстановление урана (III) на индифферентном электроде из фторбериллатного расплава 85
3.2 Температурная и концентрационная зависимости равновесных потенциалов урана (III) 94
3.3 Расчет условных стандартных потенциалов урана 96
3.4 Определение термодинамических свойств при образовании трифторида урана 98
3.5 Выводы по главе 3 99
Глава 4 Определение окислительно-восстановительных свойств систем $LiF-BeF_2$ 101
4.2 ОВП систем $0,66LiF-0,34BeF_2$, содержащих добавки NiF_2, FeF_2, CrF_2 106
4.2.1 Выбор материала индикаторного электрода 106
4.2.2 Температурная зависимость ОВП систем $0,66LiF-0,34BeF_2$, содержащих добавки NiF_2, FeF_2, CrF_2 109
4.3 Измерение ОВП расплавов $0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3$ 113
4.3.1 Методика эксперимента 115
4.3.2 Температурная зависимость ОВП расплава $0,73LiF-0,27BeF_2$ от соотношения UF_4/UF_3 117
4.4 Термодинамический анализ коррозионных процессов в зависимости от ОВП среды 122
4.5 Выводы по главе 4 135
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ 139

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Одной из актуальных проблем в мире ядерной энергетики является утилизация отработанного ядерного топлива (ОЯТ), основной вклад в долговременную активность которого вносят долгоживущие изотопы минорных актиноидов (МА) – высокоактивные изотопы Np, Am и Cm с периодами полураспада более $1{,}5 \cdot 10^6$ лет. Согласно материалам Международного агентства по атомной энергии (МАГАТЭ), к 2013 г. в мире накоплено около 370 тысяч тонн ОЯТ, в которых содержатся МА [1]. Радиоактивные отходы (РАО) такого рода, учитывая высокую активность сконцентрированных в них МА, невозможно захоронить в соответствии с принципами радиационного равновесия. По предварительной оценке, при дальнейшем использовании тепловых реакторов I и II поколения, которые составляют основную долю атомных электростанций на территории России, к 2060 году объёмы накопленного ОЯТ возрастут до масштабов, представляющих серьёзную проблему для их переработки и хранения [2].

Перспективным способом утилизации высокоактивных РАО является их трансмутация, суть которой заключается в облучении МА потоком нейтронов, приводящим к преобразованию МА в более стабильные или короткоживущие элементы.

В связи с этим, широкое распространение получила тематика, направленная на реализацию концепции жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР) необходимых для решения проблемы, связанной с накоплением отработанного ядерного топлива, содержащего в своем составе МА [3-7]. Это обусловлено относительной простотой аппаратурного обеспечения подготовки ядерного топлива для трансмутации МА в ЖСР, в котором делящиеся материалы (ДМ) и МА растворены в расплаве солей, который является одновременно и топливом, и теплоносителем первого контура реактора. Благодаря этому при приготовлении топлива исключаются стадии, связанные с прессованием, обжигом или виброуплотнением топливной

композиции, что в значительной степени упрощает обращение с высокоактивными компонентами топлива [8].

Перспективными средами для ЖСР являются расплавы на основе фторидов лития и бериллия, в частности 0,66LiF-0,34BeF_2 в качестве соли-теплоносителя и 0,73LiF-0,27BeF_2 в роли топливной солевой композиции. В применении подобных солевых систем для реализации концепции ЖСР можно выделить следующие положительные моменты: во-первых, фторбериллатные расплавы обладают низким сечением поглощения (захвата) нейтронов [9]; во-вторых, такие среды-носители, как смеси фторидов щелочных металлов, хорошо известны своей высокой удельной теплоёмкостью [10-14]; в-третьих, они являются радиационно-стойкими соединениями [15-17]; в-четвертых, при переработке ОЯТ конструкция ядерного реактора на расплавленных солях, может обеспечить удаление продуктов деления и добавление делящихся материалов без остановки реактора [18-19]; в-пятых, использование фторидных расплавов гораздо более выгодно, чем применение водных систем, поскольку позволяет избежать деградации, вызванной радиолизом растворов, и сокращает общее время выдержки в предреакторном хранилище отработавшего ядерного топлива, необходимое перед его непосредственной переработкой [20 -21].

В то же время расплавленные смеси этих фторидов являются агрессивными средами по отношению к металлическим конструкционным материалам [22-24]. Изменение химического состава соли может приводить к интенсификации коррозионных процессов, протекающих с участием металлов, входящих в состав конструкционных материалов. Кандидатами для работы в расплавах солей фторидов являются сплавы на основе никеля, содержащие Cr и Fe [25-26]. Среди них следует выделить Inconel, INOR-8, Hastelloy N и ХН62М. Известно, что при определенных условиях, такие металлы как никель, железо и хром, составляющие основу конструкционных материалов, могут переходить в расплав при контакте с фторидными расплавами щелочных металлов [27-32].

Перспективным методом прогнозирования и контроля протекания коррозионных процессов во фторбериллатных расплавах является поддержание

определенного значения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) расплавленных солевых систем [33-34]. В ряде исследований [35–38], для достижения этих целей в состав топливной соли 0,73LiF-0,27BeF_2 вводили буферную добавку фторида урана, при этом варьирование отношения валентных форм урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3, приводило к изменениям ОВП исследуемой системы в широком диапазоне потенциалов.

Для практической реализации данного подхода к контролю коррозионных процессов, протекающих в ЖСР, необходимо точно установить диапазон ОВП как топливной соли 0,73LiF-0,27BeF_2, так и соли-теплоносителя 0,66LiF-0,34BeF_2, приемлемый по отношению к основным конструкционным материалам ЖСР.

Уместнее всего подходить к решению подобного рода задач со стороны ряда напряжений металлов во фторбериллатных расплавах, составленного согласно полученным экспериментальным данным. В первую очередь в данный ряд должны войти равновесные потенциалы таких металлов как: Li, Be (основные компоненты расплава), U (имитатор электрохимического поведения актиноидов в топливной соли), Cr, Fe, Ni (основные компоненты сплавов, используемых в конструкции ЖСР).

В работе [39] методом циклической вольтамперометрии изучены окислительно-восстановительные процессы хрома и железа в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия. Авторы установили, что для солей, содержащих фторид хрома, пики на анодной и катодной ветвях вольтамперограммы относятся к реакциям окисления металлического хрома и восстановления ионов растворенного хрома Cr^{2+}. Аналогично поведению хрома, происходит восстановление растворенного железа в расплаве соли FLiBe. Предполагаемое число электронов, равное 2, принимающих участие в электродной реакции каждого из ионов подтверждено в работе [40]. Тем не менее в литературе отсутствуют сведения о температурных и концентрационных зависимостях равновесных потенциалов таких металлов как: U, Cr, Fe и Ni во фторбериллатных расплавах, полученных из экспериментальных данных. По этой причине исследования, направленные на установление закономерностей электрохимического поведения

урана, хрома, железа и никеля в расплавах LiF-BeF_2, актуальны и необходимы для продвижения разработок в области жидко-солевых ядерных реакторов.

Цели и задачи работы

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

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

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

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

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

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

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

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

Научная новизна и теоретическая значимость работы

Получены следующие результаты:

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

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

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

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

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

Практическая значимость работы

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

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

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

Методология и методы исследования

Для получения достоверных и воспроизводимых данных об электрохимическом поведении урана, хрома, железа и никеля в расплаве LiF-BeF_2, крайне важно, получить исходные чистые соли с минимальной концентрацией катионных и кислородсодержащих примесей. Поэтому значительная часть

диссертационной работы посвящена разработке методик синтеза, очистки и аттестации фторбериллатных расплавов. При решении поставленных в работе экспериментальных задач использовали электрохимические методы: измерение ЭДС гальванического элемента, метод отключения тока из стационарного состояния в гальваностатическом режиме, хронопотенциометрия и квадратно-волновая хроновольтамерометрия. Для определения состава исследуемых расплавов использовали метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

Положения, выносимые на защиту

1. Методы синтеза и очистки фторбериллатных систем.

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

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

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

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

Личный вклад автора

Непосредственное участие автора состоит в анализе литературных данных, планировании и проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов. Автор создал установку для синтеза и очистки фторбериллатных систем, экспериментальную установку для потенциометрических и поляризационных измерений. Определение целей и

постановка задач работы проведена автором совместно с научным руководителем д.х.н. Ю.П. Зайковым.

Достоверность полученных результатов

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

Апробация работы

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

Публикации

Основное содержание диссертационной работы отражено в 16 научных публикациях, в том числе в 6-ти статьях в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в 5-ти тезисах докладов на российских и международных конференциях и в 5-ти патентах.

Структура и объём работы

Диссертационная работа состоит из введения, основной части, включающей четыре главы, посвященных методике эксперимента, изложению результатов и их обсуждению, выводов, списка литературы и приложений. Материал работы изложен на 153 страницах, включает 54 рисунка, 25 таблиц и список литературы из 132 наименований.

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

В первой главе описаны методики синтеза и очистки расплава 0,66LiF-0,34BeF_2, методы контроля катионных и кислород содержащих примесей во фторбериллатных системах. Приведены результаты входного контроля используемых в работе соединений.

Вторая глава посвящена выбору электродов сравнения для проведения потенциометрических измерений во фторбериллатных расплавах. Продемонстрирована стабильная работа бериллиевого динамического и никелевого капсулированного электродов сравнения в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2 с добавками фторидов хрома, железа, свинца и никеля. Получены температурные и концентрационные зависимости равновесных потенциалов Cr, Fe, Pb и Ni. По полученным экспериментальным данным определенны термодинамические характеристики образования фторидов Cr, Fe, Pb и Ni в расплаве LiF-BeF_2.

В третьей главе методами квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии и методом фиксации стационарных гальваностатических поляризационных кривых проведено исследование кинетики катодного процесса восстановления ионов урана из расплава 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3. Получены температурные и концентрационные зависимости равновесных потенциалов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3. На основании полученных данных проведены

расчеты термодинамических характеристик образования фторидов урана в расплаве LiF-BeF_2.

В четвертой главе получены температурные и концентрационные зависимости ОВП систем 0,66LiF-0,34BeF_2 с добавками фторидов Cr, Fe, и Ni. Определены диапазоны потенциалов окислительно-восстановительных пар Ni(II)/Ni(0), Fe(II)/Fe(0), Cr(II)/Cr(0) в расплавленной среде фторидов лития и бериллия. Проведены потенциометрические исследования в системе 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 в диапазоне соотношений валентных форм урана 7,1–376,6. Составлен экспериментальный ряд напряжений металлов для фторбериллатных расплавов, включающий: Li, Be, U, Cr, Fe, Ni. На основании полученных данных проведен термодинамический анализ вероятности протекания коррозионных процессов в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2. Обоснован диапазон ОВП фторбериллатных систем, приемлемый для минимизации коррозионных процессов основных конструкционных материалов ЖСР.

Глава 1. Методическая часть

При работе со фторбериллатными расплавами необходимо учитывать, что соединения бериллия являются канцерогенными веществами первого класса опасности и требуют специального обращения. В связи с этим необходимо создать условия, в которых будет исключена возможность попадания соединений бериллия в рабочую зону во время проведения исследований. Также следует учесть, что фторидные соединения бериллия весьма гигроскопичны, поэтому для получения достоверных результатов особое внимание необходимо уделить чистоте газовой атмосферы. По этой причине все операции по обращению со фторбериллатными расплавами, представленные в данной работе, проводили в герметичном перчаточном боксе MBraun UNIlab с инертной атмосферой аргона. Оборудование, входящее в состав установки, позволяет поддерживать содержание кислорода и влаги в атмосфере бокса на уровне не более 0,1 ppm. Фотография бокса, представлена на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Бокс для исследования фторбериллатных солей

1.1 Отбор проб

При проведении исследований электрохимических свойств фторбериллатных систем, производилось и отбиралось большое количество проб расплава. Для увеличения достоверности получаемых результатов пробы отбирались из жидкого электролита. Для этого был изготовлен специальный пробоотборник, материалы которого инертны по отношению к большинству фторбериллатных смесей.



Рисунок 1.2 – Графитовый пробоотборник, закрепленный на никелевом прутке, с пробой расплава FLiBe

Полученные пробы впоследствии измельчали в агатовой ступке или использовали в компактном виде. Концентрацию компонентов соли определяли с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexIon 2000 (Perkin Elmer, США) в трех параллельных измерениях.

1.2 Синтез расплава LiF-BeF_2

В большинстве литературных источников, посвященных исследованию расплавов LiF-BeF_2, авторами не описывается метод синтеза солевых систем, а

используется коммерческий продукт, приготовленный, как правило, прямым сплавлением фторидов лития и бериллия с последующей очисткой полученной солевой композицией методом гидрофторирования [40-44]. Стоит отметить, что фторидные соли бериллия весьма дорогостоящие и зачастую недоступны на коммерческом рынке Российской Федерации. В связи с этим наиболее целесообразным является применение методов синтеза фторбериллатных систем, в рамках которых в качестве бериллий содержащих продуктов применяют более доступные соединения этого металла.

Известны методы получения расплавов $LiF\text{-}BeF_2$, с использованием в качестве исходных компонентов таких соединений как LiF, BeO, PbF_2 и металлический бериллий [45–46]. Методические указания, изложенные в этих работах, были использованы для приготовления фторбериллатных расплавов.

1.2.1 Синтез расплава $LiF\text{-}BeF_2$ с использованием оксида бериллия

Анализ исходных компонентов

В качестве исходных солей использовали:

- оксид бериллия (BeO) марки "Ч" (поставщик ЗАО «ВЕКТОН» г. Санкт-Петербург) ТУ – 6-09-01-413-77;

- оксид бериллия (BeO) марки "Ч"(поставщик ЗАО «РЕАХИМ» г. Санкт-Петербург) ТУ – 6-09-01-413-77;

- оксид бериллия (BeO) марки "Ч" (поставщик ЗАО «ГРАНХИМ» г. Санкт-Петербург) ТУ – 6-09-01-413-77;

- фторид лития (LiF) марки "ХЧ" (производитель ЗАО «ЛАНХИТ» г. Санкт-Петербург) CAS – 7789-24-4;

- фторид аммония (NH_4F) марки "Ч.Д.А". ГОСТ 4518-75.

Содержание примесей в исходных солях было проверено в рамках входного контроля методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (таблица 1.1).

Таблица 1.1 – Результаты химического анализа LiF (фторида лития), BeO (оксида бериллия), NH_4F (фторида аммония)

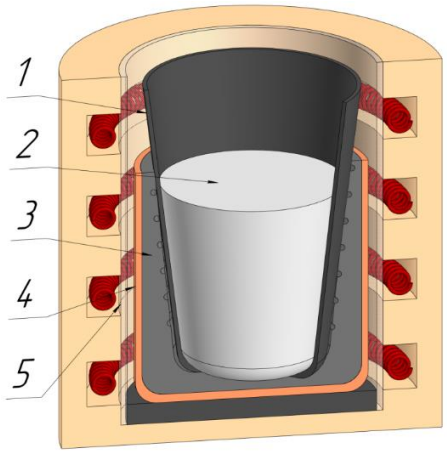
Элемент	Концентрация мас.%				
	LiF	BeO «ВЕКТОН»	BeO «РЕАХИМ»	BeO «ГРАНХИМ»	NH_4F
Ni	0,0093	0,0005	0,0002	0,0004	0,0052
Fe	0,0061	0,0025	0,0102	0,0691	0,0031
Cr	0,0034	0,0041	0,0004	0,0004	0,0002
Mo	0,0023	0,0031	0,0113	0,0102	0,0001
Ti	0,0006	0,0051	0,0002	0,0013	0,0006
Pb	0,0031	0,0002	0,0201	0,0213	0,0005
Al	0,0003	0,1452	0,1419	0,1445	0,0003
Na	0,0019	0,0024	0,0021	0,0042	0,0019
K	0,0005	0,0091	0,0054	0,0067	0,0005
S	0,0021	0,2713	0,1431	0,3249	0,0011
P	0,0001	0,1362	0,1199	0,1715	0,0004

Сравнительный анализ данных химического состава исходных компонентов позволяет сделать вывод о том, что основным источником примесей при синтезе расплава LiF-BeF_2 является оксид бериллия. Наиболее нежелательными элементами, входящими в состав исходных солей, являются примеси серы, фосфора и алюминия.

Подготовка исходных компонентов

Известно, что индивидуальные соли LiF и BeO не являются гигроскопичными и устойчивы по отношению к компонентам атмосферы при повышенных температурах. Поэтому предварительный отжиг этих соединений можно осуществить в атмосфере воздуха.

Стеклоуглеродный тигель (1) с навеской соли (2) размещали в керамическом сосуде (4), заполненном графитовым порошком (3), и опускали на дно кварцевой реторты (5) шахтной печи сопротивления (рисунок 1.3).



1 – Стеклоуглеродный тигель; 2 – Навеска соли (LiF или BeO); 3 – Порошок графита; 4 – Керамический тигель (Алунд); 5 – Кварцевая реторта печи сопротивления.

Рисунок 1.3 – Схема установки для высокотемпературного отжига исходных солей

Процесс отжига осуществляли, плавно увеличивая температуру печи в соответствии с блок-схемой, изображенной на рисунке 1.4. Температуру процесса контролировали платина-платинородиевой термопарой, распложенной в алундовом чехле между стенками стеклоуглеродного тигля и охранного керамического сосуда.

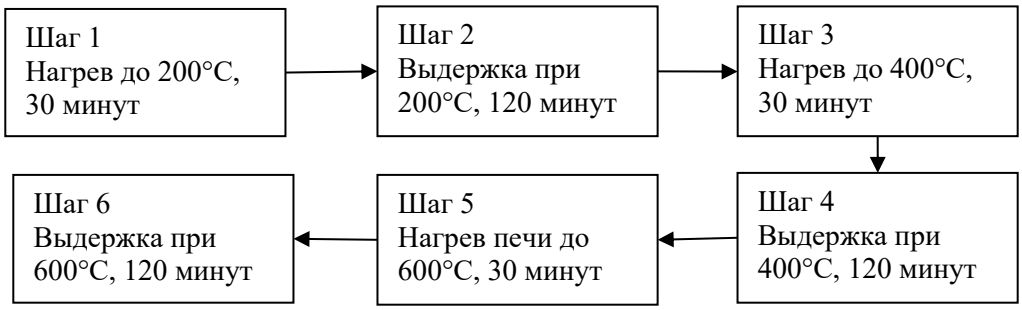


Рисунок 1.4 – Блок-схема программы нагрева муфельной печи сопротивления

Стоит отметить, что потеря массы навесок оксида бериллия взятых из разных партий производителей составила от 25% до 30% от их начального значения, в то время как потери при отжиге порошка фторида лития составили менее 0,5%. Настолько значимые изменения после отжига можно связать только с большим количеством адсорбированной влаги на поверхности мелкодисперсного порошка BeO. Поэтому все образцы оксида бериллия, прошедшие процесс отжига, помещали в герметичный контейнер и хранили в перчаточном боксе под инертной атмосферой с содержанием кислорода и влаги менее 0,1 ppm. Извлечение BeO из бокса осуществляли непосредственно перед синтезом расплава $LiF\text{-}BeF_2$.

Синтез расплава $LiF\text{-}BeF_2$

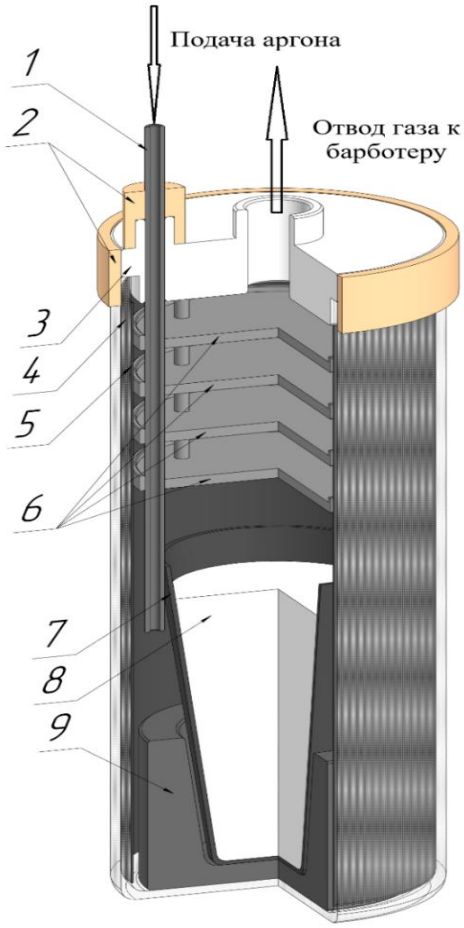
Приготовление расплава $LiF\text{-}BeF_2$, проводили в стеклоуглеродном тигле. В качестве фторирующего агента выступал фторид аммония. Образование тетрафторбериллата лития протекало в соответствии с реакцией:

$$2LiF + BeO + 2NH_4F = Li_2BeF_4 + 2NH_3\uparrow + H_2O\uparrow, \quad (1.1)$$
$$\Delta G_{200} = -53{,}341 \text{ кДж/моль}.$$

Ввиду образования в процессе синтеза газообразных продуктов, приготовление тетрафторбериллата лития проводили в закрытой кварцевой ячейке под постоянным током аргона (рисунок 1.5).

Для снижения концентраций примесей серы и фосфора в готовом расплаве перед смешением навесок индивидуальных солей, в стеклоуглеродный тигель помещали 10% избыток фторида аммония. Навески LiF, BeO и NH_4F, взятые в соответствии со стехиометрией реакции (1.1) в расчете на приготовление 200 г чистого фторбериллата лития, смешивали и загружали в стеклоуглеродный тигель. Тигель с солью помещали в кварцевую реторту и герметизировали фторопластовой крышкой, оснащенной графитовой трубкой для подачи газа, и тепловыми экранами, выполненными из графита. В центральной части фторопластовой крышки было сделано отверстие для отвода газа в гидрозатвор, заполненный

раствором щелочи (едкий натрий). Внутреннюю поверхность кварцевой реторты экранировали плотной тканью из стеклоуглеродного волокна.



1 – Трубка для подвода аргона(графит); 2 – Герметизирующее уплотнение; 3 – Фторопластовая крышка; 4 – Кварцевая реторта; 5 – Стеклоуглеродная ткань; 6 – Теплоотражающие экраны(графит); 7 – Стелоуглеродный тигель; 8 – Навеска солей (LiF, BeO, NH_4F); 9 – Подставка (графит)

Рисунок 1.5 – Схема установки для синтеза фторбериллата лития методом фторирования оксида бериллия

Собранную ячейку устанавливали внутри шахтной печи сопротивления и подключали к линии аргона. Перед нагревом солевой смеси внутреннее пространство ячейки в течение 10 минут продували аргоном марки 5.0 со скоростью потока газа равной 0,2 л/мин. Затем скорость потока газа снижали до 0,1 л/мин и осуществляли плавный нагрев солевой смеси.

Температурный режим, выбранный для синтеза фторбериллата лития, приведен на рисунке 1.6.

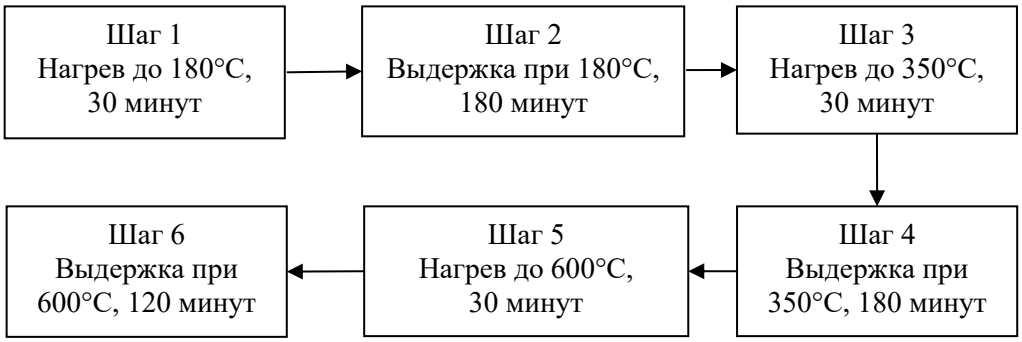


Рисунок 1.6 – Температурный режим синтеза расплава $LiF\text{-}BeF_2$ методом фторирования BeO

При температуре солевой смеси равной 180°С протекает реакция разложения фторида аммония с образованием жидкого $NH_4(HF_2)$ [47]:

$$2NH_4F \rightarrow NH_4(HF_2) + NH_3\uparrow. \quad (1.4)$$

На этом этапе происходит образование суспензии фторидов лития и оксида бериллия в расплавленном гидрофториде аммония с образованием $(NH_4)_2BeF_4$:

$$BeO + 2NH_4(HF_2) \rightarrow (NH_4)_2BeF_4 + H_2O\uparrow. \quad (1.5)$$

Полученный на первом шаге тетрафторбериллат аммония в дальнейшем ступенчато разлагается при повышении температуры и полностью переходит во фторид при 600 °С:

$$(NH_4)_2BeF_4 \rightarrow BeF_2 + 2NH_3\uparrow + 2HF\uparrow. \quad (1.6)$$

При выдержке температурного режима на этом шаге реализуются условия для удаления примесей серы и фосфора, а также для фторирования возможных кислородсодержащих соединений, например, таких как оксид лития:

$$Li_2O+HF=LiF+H_2O\uparrow. \quad (1.7)$$

После завершение синтеза, полученный расплав остужали до комнатной температуры при постоянном токе аргона через внутреннее пространство ячейки. Полученный слиток соли извлекали из стеклоуглеродного тигля и подвергали повторной переплавке под инертной атмосферой внутри перчаточного бокса. В рамках данной работы методом фторирования оксида бериллия было синтезированно четыре образца солевой композиции $2LiF\text{-}BeF_2$. Массы каждого из образцов и выход продукта по реакции (1.1) приведенны в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Масса образцов и показатели обьемного выхода продукта

Номер образца	$m_{практическое}$, г	$m_{расчетное.}$, г	η, %
1	198,7	200	99,6
2	197,9	200	99,8
3	199,1	200	99,5
4	198,5	200	99,6

Во всех случаях выход продукта близок к 100%. Синтез расплава протекал в соответствии с реакцией (1.1) и был проведен в полном объёме. Химический состав полученной соли $2LiF\text{-}BeF_2$ приведён в таблице 1.3

Исходя из данных химического анализа четырех различных образцов соли, следует вывод, что во всех случаях был получен солевой расплав $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2$ соответствующий мольному соотношению соли-теплоносителя ЖСР. Стоит отметить, что избыточное содержание фторирующего агента привело к снижению примесей серы и фосфора во всех приготовленных образцах расплава, но не к их полному удалению. Кроме того, полученные образцы расплава имеют достаточно

высокие остаточные концентрации таких элементов как: Al, Cr, Fe, Pb и нуждаются в дополнительной очистке.

Таблица 1.3 – Химический состав образцов соли $2LiF\text{-}BeF_2$ полученных в результате синтеза

Элемент	Концентрация мас.%			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Li	13.838	13.836	13.836	13.835
Be	9.2493	9.2476	9.2478	9.2467
Ni	0,0023	0,0002	0,0001	0,0007
Fe	0,0013	0,0007	0,0054	0,0176
Cr	0,0016	0,0013	0,0003	0,0002
Mo	0,0008	0,0014	0,0023	0,0010
Ti	0,0004	0,0024	0,0002	0,0007
Pb	0,0011	0,0002	0,0021	0,0076
Al	0,0452	0,0325	0,0234	0,0521
Na	0,0018	0,0012	0,0014	0,0021
K	0,0005	0,0076	0,0045	0,0067
S	0,0154	0,0128	0,0245	0,0341
P	0,0354	0,0432	0,0156	0,0531

1.2.2 Синтез расплава $LiF\text{-}BeF_2$ с использованием металлического бериллия

Анализ исходных компонентов

В качестве исходных солей использовали:

- фторид свинца (PbF_2) марки "ОСЧ" (поставщик ЗАО «УНИХИМ» г. Санкт-Петербург) ТУ – 6-09-01-716-87;

- фторид свинца (PbF_2) марки "ХЧ" "(поставщик ЗАО «ВЕКТОН» г. Санкт-Петербург) ТУ – 6-09-01-716-87;

- фторид свинца (PbF_2) марки "Ч" (поставщик ЗАО «РЕАХИМ» г. Санкт-Петербург) ТУ – 6-09-01-716-87;

- фторид лития (LiF) марки "ХЧ" (производитель ЗАО «ЛАНХИТ» г. Санкт-Петербург) CAS – 7789-24-4;

- металлический бериллий (Б – 1А).

Исходные компоненты, такие как фторид свинца и металлический бериллий были проанализированы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Таблица 1.4 Результаты химического анализа PbF_2 (фторида свинца), и металлического бериллия

Элемент	Концентрация мас.%			
	Be	PbF_2 «ВЕКТОН»	PbF_2 «РЕАХИМ»	PbF_2 «РЕАХИМ»
Ni	0,0012	0,0001	0,0002	0,0004
Fe	0,0079	0,0001	0,0002	0,0003
Cr	0,0276	0,0001	0,0004	0,0004
Mo	0,0003	0,0003	0,0031	0,0021
Ti	0,0067	0,0003	0,0002	0,0013
Cu	0,0044	0,0009	0,0003	0,0003
Al	0,0119	0,0041	0,0031	0,0025
Na	0,0029	0,0001	0,0001	0,0001
K	0,0001	0,0001	0,0003	0,0003
S	0,0013	0,1431	0,2134	0,1567
P	0,0001	0,0362	0,0341	0,0342

Согласно результатам химического анализа все образцы фторида свинца, полученные из разных источников, имеют более чистый примесной состав по

сравнению с образцами оксида бериллия, используемыми для синтеза фторбериллатного расплава в предыдущем разделе. Низкое содержание в исходных соединениях таких примесей как: алюминий, сера и фосфор, – существенно облегчает как синтез, так и процессы, связанные с последующей подготовкой расплава.

Подготовка исходных компонентов

Все операции, связанные с подготовкой фторида свинца и синтезом фторбериллатного расплава, проводили в герметичном перчаточном боксе с инертной атмосферой аргона, оснащённого ретортой, выполненной из жаропрочной нержавеющей стали и печью сопротивления. Содержание кислорода и влаги в атмосфере бокса поддерживали на уровне 0,1 ppm.

Поверхность образцов, изготовленных из металлического бериллия, очищали методом травления в 45% растворе плавиковой кислоты. Подготовку порошка фторида лития осуществляли методом, описанным в разделе 1.2.1.

Для удаления адсорбированной влаги и легколетучих веществ с поверхности порошкообразных исходных реагентов фторид свинца прокаливали под вакуумом. Стеклоуглеродный тигель с индивидуальной солью помещали в кварцевую пробирку, после чего пробирку устанавливали в изотермическую зону печи сопротивления. Реторту с помощью болтовых соединений герметично закрывали крышкой и вакуумировали до остаточного давления равного $1*10^{-2}$ Па. Давление в реторте контролировали при помощи цифрового мановакуумметра Мирадат – ВИТ ВИТ16Т4/А. Режим нагрева печи для прокаливания фторида свинца осуществлялся согласно программе, представленной на рисунке 1.4.

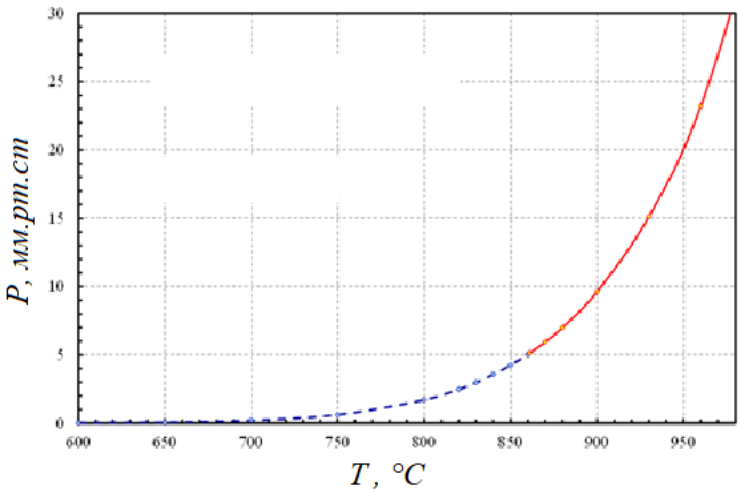


Рисунок 1.8 – Зависимость давления пара PbF_2 от температуры [48]

При температурах свыше 800 °С происходит интенсивное испарение PbF_2 (рисунок 1.8), давление пара PbF_2 составляет около 3 мм рт. ст. и возрастает до 5 мм рт. ст. при температуре плавления. Поэтому процесс прокаливания завершали при достижении температуры равной 600 °С, затем реторту с солью заполняли аргоном и остужали до комнатной температуры. Относительное изменение массы фторида свинца составило 1,25%.

Синтез расплава $LiF\text{-}BeF_2$

Процесс приготовления тетрафторбериллата лития методом восстановления ионов свинца металлическим бериллием из расплава $LiF\text{-}PbF_2$ можно описать следующим химическим уравнением:

$$2LiF(ж)+ PbF_2(ж)+B=Li_2BeF_4+Pb(ж), \qquad (1.8)$$

$$\Delta G_{730}=-392{,}951 \text{ кДж/моль}.$$

Согласно фазовой диаграмме системы $LiF\text{-}PbF_2$ (рисунок 1.9), синтез тетрафторбериллата лития целесообразнее проводить при температуре солевой смеси равной 730 °С.

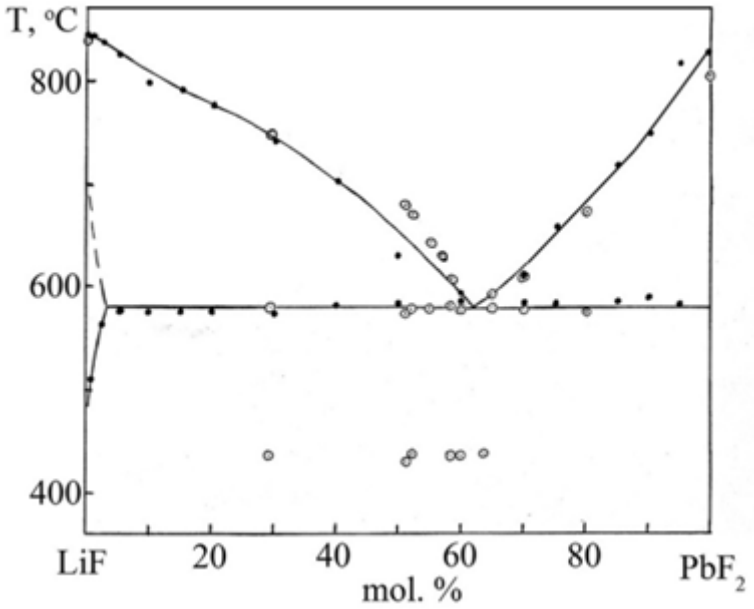


Рисунок 1.9 – Фазовая диаграмма системы $LiF\text{-}PbF_2$ [49]

Такой температурный режим гарантирует, что смесь фторидов лития и свинца в соответствии с мольным соотношением 2 моль LiF к 1 моль PbF_2 будет находиться в жидком состоянии и минимизирует процесс испарения фторида свинца во время синтеза фторбериллатного расплава.

Смесь навесок индивидуальных солей, взятых в соответствии со стехиометрией реакции (1.8) в расчете на приготовление 200 г чистого тетрафторбериллата лития, загружали в стеклоуглеродный тигель и помещали в реторту шахтной печи сопротивления перчаточного бокса в кварцевой пробирке. Для предотвращения взаимодействия материала пробирки с парами фторидных солей, её внутреннюю поверхность экранировали плотной тканью из стеклоуглеродного волокна. Молибденовый индикаторный электрод и образец металлического бериллия, оснащённый молибденовым потенциалосъёмником, закрепляли во фторопластовой крышке электрохимической ячейки и размещали над тиглем с солью. Температуру процесса контролировали платина-платинородиевой термопарой. Тигель с солью разогревали до 730 °С и выдерживали при этой температуре в течение 40 минут до полного расплавления солевой смеси, затем в расплав погружали металлический бериллий.

Глубину протекания реакции (1.8) в процессе синтеза контролировали двумя методами. Первый – метод прямого отбора проб из расплава с последующим анализом на содержание в них ионов свинца. Второй – метод измерения ОВП расплава, реализующегося на поверхности молибденового индикаторного электрода. Фиксацию ОВП среды осуществляли относительно бериллиевого электрода, в качестве которого использовали образец металлического бериллия.

В таблице 1.5 приведены данные об изменении концентрации свинца во время протекания процесса растворения металлического бериллия в расплаве LiF-PbF_2 и соответствующие им окислительно-восстановительные потенциалы исследуемой солевой системы.

Таблица 1.5 – Окислительно-восстановительные потенциалы системы LiF-PbF_2

Время выдержки Be, ч	ОВП, В	Концентрация Pb, мас.%
0	-	94,386
1	1,715	15,478
4	1,673	2,5661
6	1,616	0,5872
8	1,456	0,0171
10	1,411	0,0112
12	1,043	0,0001
14	1,013	0,0001
16	1,009	0,0001

Из данных, приведенных в таблице (1.5), следует, что по мере уменьшения концентрации фторида свинца и увеличении содержания ионов бериллия, наблюдается закономерное снижение ОВП исследуемой системы. В начальный момент времени наблюдается интенсивное снижение концентрации ионов свинца в расплаве, однако при достижении ее значений равных 2,5661 мас.% скорость реакции (1.8) заметно снижается. По-видимому, это связанно с увеличением

диффузионных ограничений, препятствующих подводу ионов свинца к поверхности металлического бериллия. По истечении 12 часов синтеза значение ОВП среды достигло 1,043 В, остаточная концентрация ионов свинца в расплаве составила 0,0001 мас.%. Дальнейшая выдержка металлического бериллия не привела к каким-либо значимым изменениям ОВП фторбериллатной солевой системы, что также связанно с диффузионными ограничениями, препятствующими подводу электроположительных ионов к поверхности металлического бериллия. По этой причине для увеличения скорости синтеза и процесса очистки фторбериллатных расплавов от катионных примесей с использованием металлического бериллия в будущем целесообразно применять перемешивание электролита.

На рисунке 1.10 приведён внешний вид соли $LiF\text{-}BeF_2$, полученной после синтеза. Расплав обладает серым оттенком из-за включений графита, который образуется в процессе мягкого фторирования и выпадает в виде отдельной фазы.

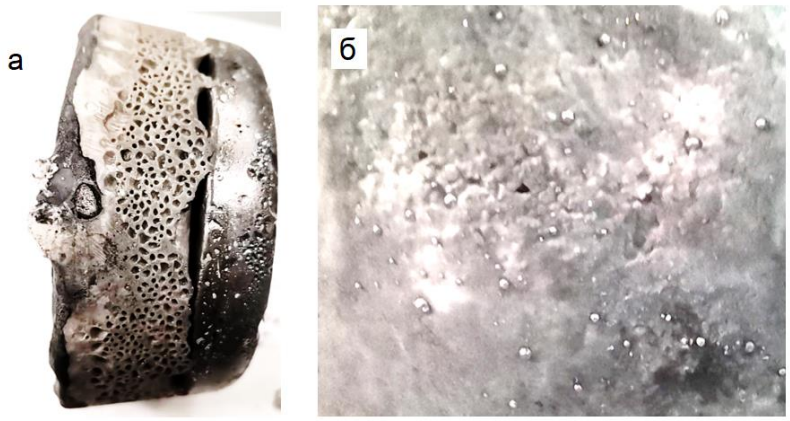


Рисунок 1.10 – Внешний вид образца соли $LiF\text{-}BeF_2$ после синтеза,
а – слиток соли $LiF\text{-}BeF_2$, б – включения свинца на боковой поверхности слитка соли $LiF\text{-}BeF_2$

Восстановленный свинец скапливается на дне тигля, образуя единый слиток (рисунок 1.10). Однако небольшие включения свинца остаются на боковой поверхности слитка расплава. Также были обнаружены капли свинца на поверхности металлического бериллия (рисунок 1.11(б).

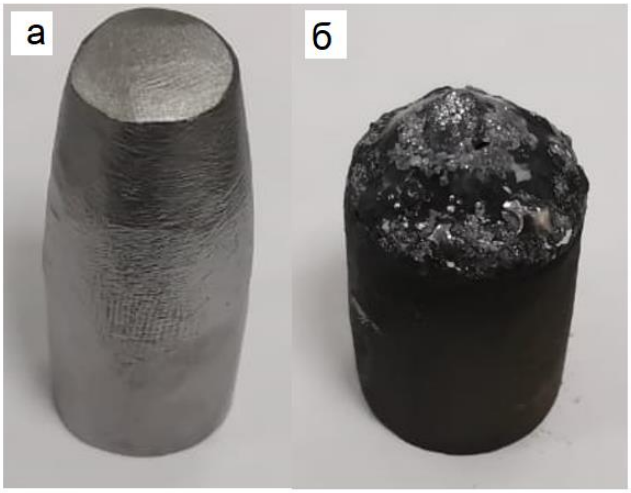


Рисунок 1.11 – Внешний вид металлического бериллия до (а) и после (б) мягкого фторирования в расплаве $LiF\text{-}PbF_2$

В рамках данной работы методом фторирования бериллия в расплаве $LiF\text{-}PbF_2$ было синтезировано четыре образца солевой композиции $2LiF\text{-}BeF_2$ общей массой 794,8 грамма. Химический состав каждого из полученных в результате синтеза образцов соли приведён в таблице 1.6.

Таблица 1.6 – Химический состав образцов соли $2LiF\text{-}BeF_2$, полученных в результате синтеза

Элемент	Концентрация мас.%			
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Li	13.837	13.839	13.838	13.835
Be	9.2493	9.2497	9.2494	9.2493
Ni	0,0001	0,0002	0,0001	0,0004
Fe	0,0001	0,0007	0,0054	0,0003
Cr	0,0001	0,0013	0,0003	0,0002
Mo	0,0001	0,0004	0,0003	0,0002
Ti	0,0004	0,0004	0,0002	0,0007
Pb	0,0005	0,0004	0,0005	0,0002
Al	0,0023	0,0012	0,0035	0,0034

Продолжение таблицы 1.6

Na	0,0018	0,0012	0,0014	0,0021
K	0,0005	0,0016	0,0035	0,0017
S	0,0006	0,0005	0,0004	0,0007
P	0,0005	0,0005	0,0002	0,0005

Исходя из данных химического анализа четырех различных образцов соли, сделан вывод, что во всех случаях был получен солевой расплав 0,66LiF-0,34BeF_2, соответствующий мольному соотношению соли-теплоносителя ЖСР. В процессе синтеза были полностью удалены примеси серы и фосфора, входящие в состав исходных солей, и заметно снижена концентрация алюминия. Выдержка металлического бериллия во фторбериллатных расплавах является эффективным способом дополнительной очистки расплавленных смесей фторидов лития и бериллия. Этот способ может быть применен к образцам соли 0,66LiF-0,34BeF_2, полученным другим методом.

1.3 Методы очистки расплава LiF-BeF_2

Проведение исследований в галогенидных расплавах требует большого внимания к содержанию примесей в исходном электролите. Содержание растворенных в расплаве веществ может оказывать значительное влияние на коррозионную активность исследуемых систем и искажать результаты электрохимических исследований. Наличие кислородсодержащих ионов, как правило, приводит к изменению химического состава расплава и образованию труднорастворимых соединений. Поэтому все используемые в данной работе электролиты подвергали дополнительной очистке.

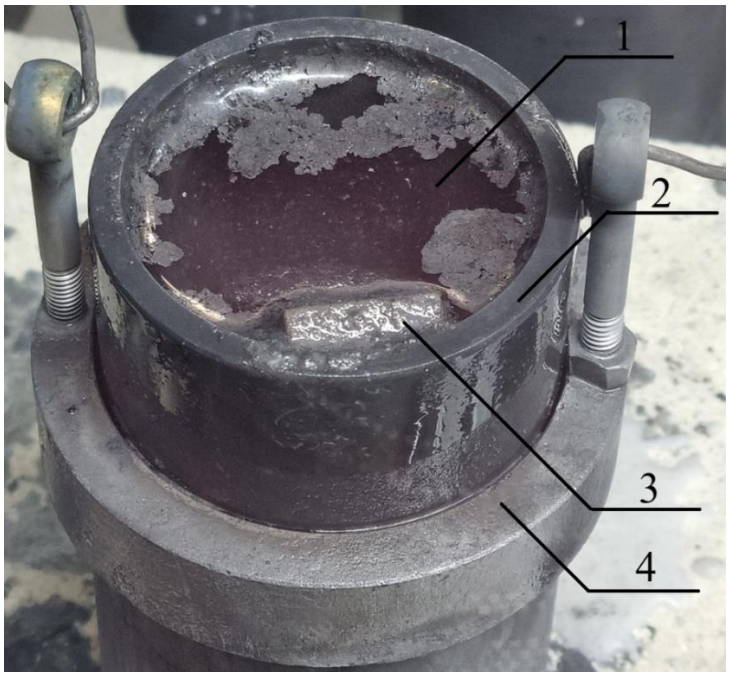
1.3.1 Очистка от катионных примесей

Процесс очистки соли 0,66LiF-0,34BeF_2 от катионных примесей осуществляли при помощи выдержки в ней металлического бериллия. Ввиду

присутствия в исходной солевой композиции таких примесей как SO_3, P_2O_5, при восстановлении которых могут образовываться легколетучие компоненты, процесс очистки осуществляли под вакуумом. Для этого соль, подлежащую очистке, помещали в тигель, выполненный из графита марки МПГ8, который опускали на дно реторты печи перчаточного бокса в охранном сосуде из жаропрочной нержавеющей стали.

Реторту герметизировали при помощи стального фланца, затем внутри реторты создавали разрежение равное $1*10^{-2}$ Па. Давление в реторте контролировали при помощи цифрового мановакуумметра Мирадат – ВИТ ВИТ16Т4/А. Для предотвращения попадания легколетучих веществ в рабочую зону, разрежение в реторте создавали с использованием азотной ловушки. Тигель с солью разогревали до температуры 600 °С и выдерживали в течение 30 минут. После этого в расплав погружали металлический бериллий. Выдержку металлического бериллия в расплаве проводили в течение 8 часов. Затем реторту заполняли аргоном, а очищенный расплав переливали в графитовый фильтр (рисунок 1.13).

Визуальный осмотр расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 показал, что выдержка в нём металлического бериллия привела к образованию небольшой пленки на поверхности электролита и взвеси, состоящей из твердых частиц (Рисунок 1.12). Наличие в объёме расплава мелкодисперсной взвеси после процесса очистки можно связать с восстановлением электроположительных по отношению к бериллию металлов, таких как: Al, Cr, Fe, Ti, Ni, Mo, W и т.д.



1 – Расплав 0,66LiF-0,34BeF_2; 2 – Графитовый тигель; 3 – Металлический бериллий; 4 – Охранный стальной сосуд.

Рисунок 1.12 – Внешний вид расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 после выдержки в нём металлического бериллия

Химический состав пробы расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 взятый после очистки электролита металлическим бериллием, приведен в таблице 1.7.

Таблица 1.7 – Химический состав образцов соли 0,66LiF-0,34BeF_2, полученных в результате синтеза

Элемент	Концентрация, мас.%	Элемент	Концентрация, мас.%
Li	13.835	Ti	0,0004
Be	9.2494	Pb	0,0005
Ni	0,0001	Al	0,0023
Fe	0,0001	Na	0,0018
Cr	0,0001	K	0,0005
Mo	0,0001	S	0,0006

Выдержка металлического бериллия в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 привела к снижению концентраций таких примесных элементов как сера, фосфор и алюминий до пренебрежимо малых значений. При этом, мольное соотношение основных компонентов солевой системы не изменилось. В качестве дополнительного критерия, характеризующего чистоту приготовленной солевой композиции, использовали такой комплексный показатель как ОВП среды. Его значение, зафиксированное в расплаве относительно динамического бериллиевого электрода сравнения на поверхности молибденового индикаторного электрода, составило 1,009 В. Подробная методика определения окислительно-восстановительных свойств фторбериллатных расплавов, изложена в 4 главе.

1.3.2 Очистка от механических примесей

Поскольку на предыдущих этапах подготовки и синтеза солевой композиции 0,66LiF-0,34BeF_2 было зафиксировано образование в объёме электролита достаточно большого количества взвешенных частиц, представляющих собой труднорастворимые в расплаве соединения, необходим дополнительный этап подготовки солевой композиции 0,66LiF-0,34BeF_2, направленный на их удаление из объёма электролита. Для этого был использован метод фильтрации, который осуществляли в две последовательные стадии.

Сначала удаляли взвешенные в объёме расплава металлические частицы, восстановленные металлическим бериллием. Корпус фильтра изготавливали из графита марки АРВ. В данном случае фильтрующим элементом является боковая поверхность корпуса фильтра (рисунок - 1.13). Фильтр заполняли жидким расплавом, и остужали до комнатной температуры. После этого с помощью болтов к корпусу фильтра присоединяли фланец, выполненный из жаропрочной нержавеющей стали. Фильтр с расплавом вместе с графитовой изложницей устанавливали внутри реторты печи сопротивления перчаточного бокса. Расплав выдерживали при 650 ^oC в течение 1 часа. Затем при помощи циркуляционного насоса внутри фильтрационной камеры создавали избыточное давление аргона

равное 0,3 МПа. Окончание процесса фильтрации отслеживали по резкому падению давления в фильтрационной установке.



1 – Газоподвод; 2 – Стальной фланец; 3 – Прижимное кольцо; 4 – Корпус фильтра; 5 – Подставка; 6 – Отфильтрованный осадок.

Рисунок 1.13 – Внешний вид устройства для первичной фильтрации расплава $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2$

Внешний вид расплава, прошедшего первичную фильтрацию представлен на рисунке 1.14.



Рисунок 1.14 – Фотография расплава $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2$ после первичной фильтрации

Отфильтрованный расплав представляет собой бесцветную, оптически прозрачную жидкость без каких-либо взвешенных в объёме электролита твердых частиц. Однако на зеркале расплава присутствует небольшая пленка, состоящая из мелкодисперсного порошка графита. Для ее удаления проводили вторую стадию фильтрации.

На рисунке 1.15 приведен результат рентгенофазового анализа осадка, полученного после первичной фильтрации расплава 0,66LiF-0,34BeF_2.

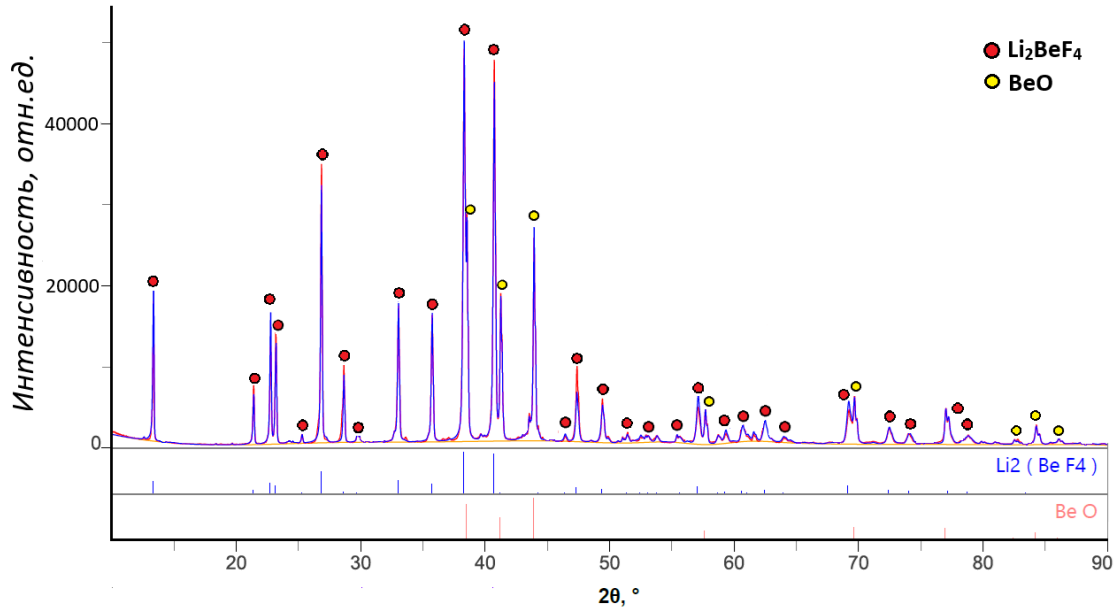


Рисунок 1.15 – Рентгенограмма осадка, полученного на первой стадии фильтрации.

Помимо фазы тетрафторбериллата лития на дифрактограмме присутствуют рефлексы, советующие фазе оксида бериллия. Наличие в отфильтрованном осадке оксида бериллия может быть связанно с его образованием в процессе очистки солевой композиции от примесей серы в соответствии реакцией:

$$BeSO_4 + 3Be = 4\,BeO + S\uparrow \quad \Delta G^0_{923} = -1057{,}299 \text{ кДж/моль.} \qquad (1.10)$$

Известно, что оксид бериллия обладает ограниченной растворимостью в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2. Согласно литературным данным, она составляет около

0,02 мас.% при температуре 600 °С [50]. Для удаления оксида бериллия, растворившегося в расплаве на предыдущих стадиях подготовки электролита, необходим дополнительный этап очистки солевой композиции.

Поскольку полученный электролит обладает низким ОВП, появляется возможность использовать металлические фильтры, не опасаясь протекания интенсивных коррозионных процессов, приводящих к их разрушению и загрязнению расплава.

Поэтому на второй стадии фильтрации применяли фильтр, корпус которого, был изготовлен из жаропрочной нержавеющей стали. Материалом фильтрационной кассеты служила таблетка из прессованной никелевой проволоки (рисунок – 1.15).



1 – Стальная трубка для подвода газа; 2 – Стальной фланец; 3 – Медное уплотнение; 4 – Корпус фильтра; 5 – Фильтрационная кассета.

Рисунок 1.15 – Внешний вид устройства для повторной фильтрации расплава $0,66LiF\text{-}0,34BeF_2$

После проведения фильтрации осуществили повторную фиксацию ОВП расплава $0,66LiF\text{-}0,34BeF_2$ (таблица 1.8). Значения ОВП солевой композиции, прошедшей второй этап фильтрации, практически не изменились, поэтому можно сделать вывод о том, что конструкционные материалы фильтрационной установки,

в данных условиях, устойчивы по отношению к расплаву солей фторидов лития и бериллия.

Таблица 1.8 – Массы отфильтрованной соли 0,66LiF-0,34BeF_2 и значения их ОВП

Номер фильтрации	Масса отфильтрованной соли 0,66LiF – 0,34BeF_2, г	ОВП, В
1	395,1	1,034
2	393,2	1,028
3	378,1	1,013
4	387,1	1,025

1.3.3 Очистка от кислородсодержащих примесей

Наиболее распространённым способом очистки расплавов 0,66LiF-0,34BeF_2 от кислородсодержащих примесей является гидрофторирование [51]. Данный метод очистки заключается в обработке расплава газовой смесью HF/H_2, при этом входящий в ее состав фтороводород вступает в реакцию с оксид- и гидроксид-ионами, растворенными в электролите, в соответствии с реакциями:

$$O^{2-}+2HF= 2F^{-}+H_2O\uparrow, \quad (1.9)$$

$$OH^{-}+2HF= F^{-}+H_2O\uparrow. \quad (1.10)$$

Несмотря на то, что авторами работы [51] показана эффективность данного метода, процесс гидрофторирования крайне сложен в плане аппаратурного оформления, а время, которое необходимо затратить для полной очистки расплава, составляет около 70 часов [51].

Применительно к фторидным расплавам щелочных металлов, простым и эффективным способом удаления кислородсодержащих примесей может оказаться электрохимический метод, например, такой как потенциостатический электролиз расплавов солей [52], его суть заключается в постоянном поддержании потенциала

рабочего электрода в области окисления определенного компонента электрохимической системы. Для реализации данного подхода необходимо установить диапазон потенциалов окисления ионов кислорода. Достичь этого возможно при помощи электрохимических методов анализа расплавленных галогенидных систем. В литературных источниках встречается достаточно много примеров качественной оценки содержания ионов кислорода в расплавах солей методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии [53-54].

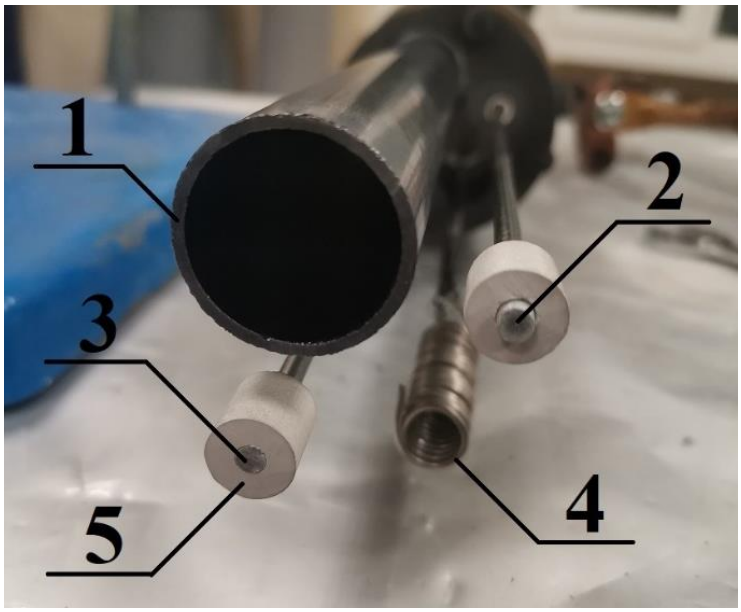
В работе [55], показана высокая эффективность квадратно-волновой вольтамперометрии для определения диапазона потенциалов окисления ионов кислорода в расплаве FLiNaK с использованием золотого рабочего электрода. Подобные методики могут быть с успехом применены для определения параметров потенциостатического электролиза, направленного на очистку фторбериллатных расплавов от кислородсодержащих примесей.

Тем не менее для подтверждения эффективности предложенного метода очистки необходим аналитический способ определения концентрации ионов кислорода в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2. К настоящему моменту времени в достаточно высокой степени разработан метод карботермического определения кислорода во фторбериллатных расплавах [56]. Авторами работы [57] продемонстрирована высокая воспроизводимость результатов определения концентрации кислорода в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2, полученная при помощи боксированной модификации газоанализатора «МЕТАВАК-АК», с пределом обнаружения общей концентрации кислорода в образцах расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 равным 5 ppm.

Методические указания, представленные в работах [56-57] были использованы при анализе образцов расплава, используемых для проведения электрохимических исследований в данной работе.

Электрохимическая ячейка для проведения очистного электролиза расплава 0,66LiF-0,34BeF_2

Экспериментальная ячейка для очистного электролиза расплава FLiBe, содержит: электродный узел (рисунок 1.16), печь сопротивления и измерительное оборудование (потенциостат-гальваностат с FRA модулем).



1 – Рабочий электрод (СУ); 2 – Индикаторный электрод (Mo); 3 – Торцевой электрод (Mo); 4 – Противоэлектрод (Ni); 5 – Изолятор из NB.

Рисунок 1.16 – Состав электрохимической ячейки для очистки расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 от кислородсодержащих примесей

Электроды размещали и фиксировали во фторопластовой крышке с помощью резиновых манжет. Для лучшего позиционирования электродов использовали алундовые направляющие, на которых был закреплен теплоизоляционный экран из нитрида бора. Никелевый тигель с расплавом размещали внутри кварцевого контейнера на графитовом центраторе. Внутреннюю поверхность кварцевого реторты защищали от паров расплава плотной тканью из стеклоуглеродного волокна.

Определение параметров очистного электролиза

Для определения области потенциалов очистного электролиза предварительно регистрировали квадратно-волновую вольтамперограмму на стеклоуглеродном электроде относительно индикаторного электрода, который фиксировал ОВП среды. Квадратно-волновая вольтамперограмма исходного расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 приведена на рисунке 1.17. Для удобства анализа результатов все зависимости были отнесены к потенциалу бериллиевого электрода.

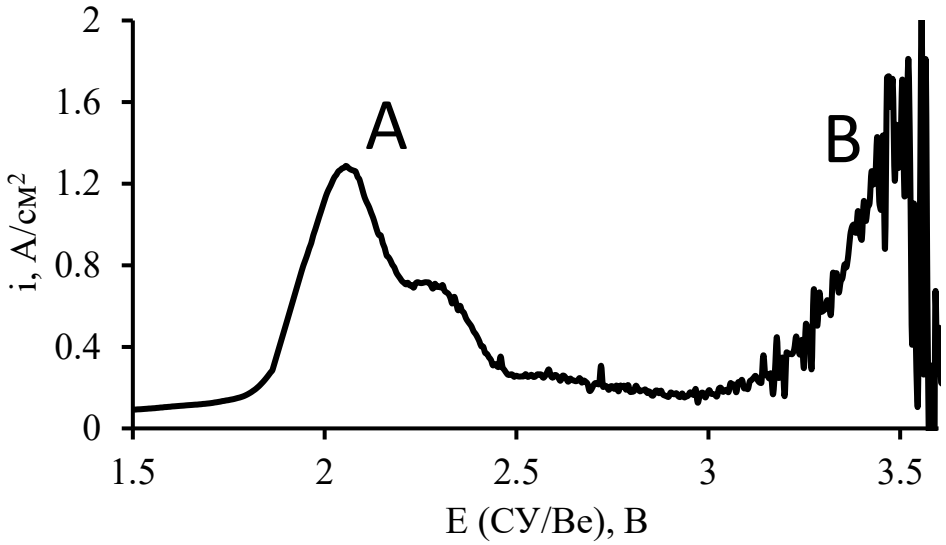


Рисунок 1.17 – Квадратно-волновая вольтамперограмма исходного расплава 0,66LiF-0,34BeF_2, полученная на стеклоуглеродном рабочем электроде, относительно молибденового электрода сравнения, T = 650 ℃, частота 200 Гц

В анодной области квадратно-волновой вольтамперограммы наблюдается резкое увеличение плотности тока, приводящее к формированию пика А в диапазоне потенциалов от 1,85–2,5 В по отношению к потенциалу бериллиевого электрода. По всей видимости, в этой области потенциалов происходит выделение ионов кислорода из расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 на поверхности стеклоуглеродного электрода. Раздвоение пика А можно связать с протеканием последующей химической реакции между газообразным кислородом и материалом рабочего электрода с образованием CO/CO_2. Дальнейшая развертка потенциала приводит к

резкому увеличению плотности тока с формированием волны, связанной с восстановлением ионов фтора.

Исходя из приведенной на рисунке 1.17 зависимости, очистной электролиз следует проводить в диапазоне потенциалов пика А, поскольку дальнейшее смещение в анодную сторону может привести к пассивации анода, связанной с образованием плотных газовых пленок, что, снижает эффективность очистки. Концентрация ионов кислорода, определённая методом восстановительного плавления при помощи газоанализатора «МЕТАВАК-АК», составила 0,0249 мас.%.

Порядок проведения очистного электролиза

Очистной электролиз проводили в потенциостатическом режиме в области потенциалов пика А (рисунок 1.17). В качестве примера на рисунке приведена хроноамперограмма зафиксированная в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 во время очистного электролиза.

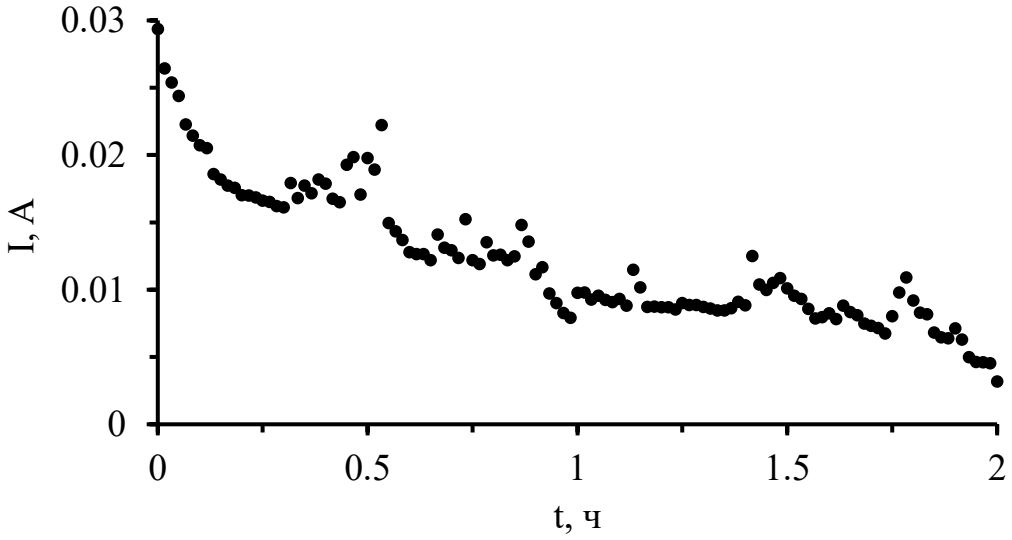


Рисунок 1.18 – Измерение тока в процессе очистного электролиза

На приведенной зависимости (рисунок 1.18) наблюдается закономерное снижение значений тока, связанное с уменьшением концентрации ионов кислорода в расплаве. Дополнительно контроль удаления кислородсодержащих примесей

осуществляли методом периодической фиксации квадратно-волновых вольтамперограмм в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 (рисунок 1.19).

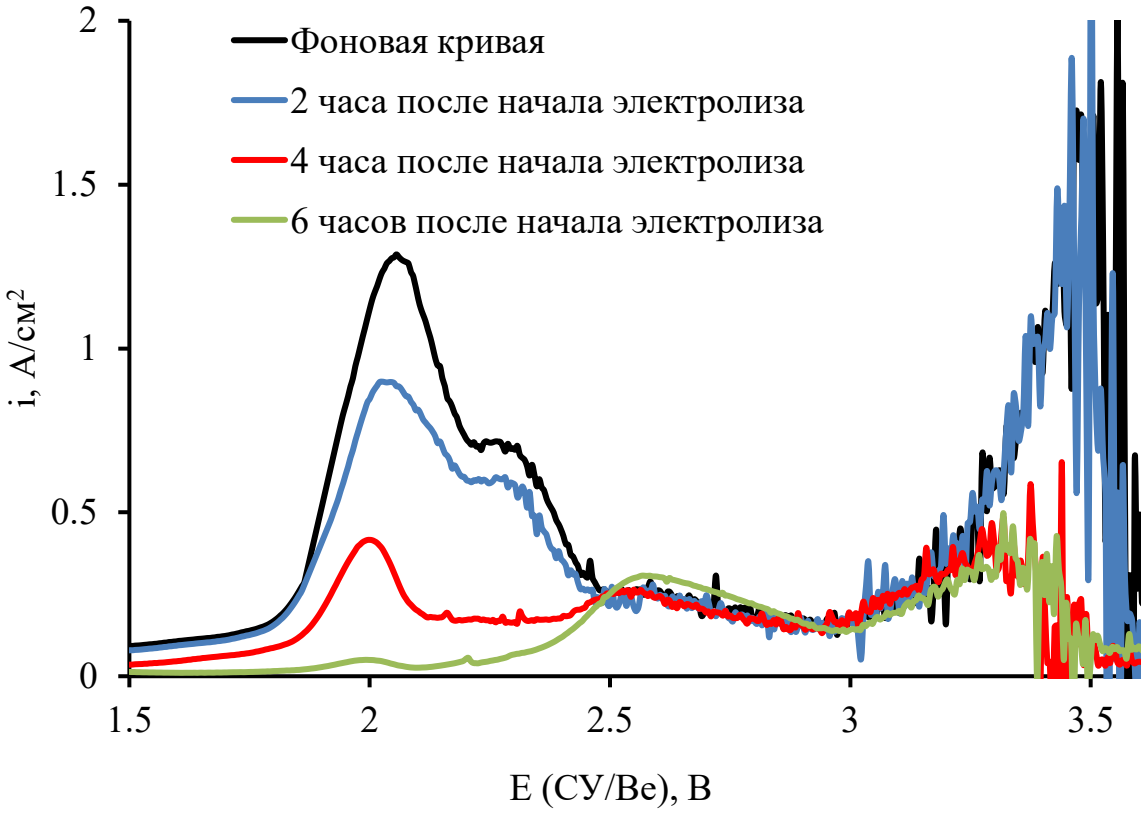


Рисунок 1.19 – Квадратно-волновые вольтамперограммы расплава 0,66LiF-0,34BeF_2, полученные на стеклоуглеродном рабочем электроде, относительно молибденового электрода сравнения, Т = 650 °С, частота 20 Гц

По мере протекания потенциостатического электролиза наблюдается уменьшение амплитуды пика А. Спустя 6 часов очистки расплава 0,66LiF-0,34BeF_2 амплитуда пика А составила 0,049 А/см^2, а остаточная концентрация ионов кислорода, определенная методом восстановительного плавления, была равна 0,0009 мас.%. В конце процесса электролиза расплава в качестве меры дополнительного контроля был зафиксирован ОВП системы, его значение составило 0,923 В. Снижение значений ОВП потенциала расплава после очистного электролиза может быть связанно с восстановлением катионов электроположительных металлов на катоде электрохимической ячейки.

Химический состав солевой композиции 0,66LiF-0,34BeF_2, прошедшей все этапы приготовления, представлен в таблице 1.9.

Таблица 1.9 – Химический состав образцов соли 0,66LiF-0,34BeF_2, полученных в результате синтеза

Элемент	Концентрация, мас.%	Элемент	Концентрация, мас.%
Li	13.833	Ti	0,0001
Be	9.2498	Pb	0,0003
Ni	0,0001	Al	0,0009
Fe	0,0001	Na	0,0018
Cr	0,0001	K	0,0005
Mo	0,0001	S	0,0003

Из приведенных данных следует, что очистной электролиз расплава 0,66LiF-0,34BeF_2, проведенный в данном режиме, не приводит к изменению мольного соотношения основных компонентов. При этом наблюдается снижение концентраций примесных элементов (Al, Ti). На рисунке 1.20 приведена фотография солевой композиции 0,66LiF-0,34BeF_2 после очистного электролиза.



Рисунок 1.20 – Фотография расплава 0,66LiF0,34BeF_2 после очистного электролиза; а – в твердом состоянии; б – в жидком состоянии

Стоит отметить, что после очистного электролиза в электролите не было замечено взвешенных не растворимых в расплаве частиц, или пленок на зеркале электролита. Это делает возможным проведение операции потенциостатического электролиза в конце цикла подготовки расплава, либо её осуществление непосредственно перед проведением электрохимических исследований.

Для проведения исследований в этой работе использовали исходные смеси фторидов лития и бериллия с концентрацией примесей, приведенных в таблице 1.9.

1.4 Выводы по главе 1

1. Проведен синтез расплава LiF-BeF_2 с использованием в качестве бериллийсодержащих компонентов оксида бериллия и металлического бериллия. Определены оптимальные режимы процесса. Установлено, что использование избыточного количества фторирующего агента (NH_4F) при синтезе расплава LiF-BeF_2 с использованием оксида бериллия приводит к снижению примесей серы и фосфора, но не к их полному удалению. Кроме того, полученные образцы расплава имеют неоднородный примесный состав по катионам и нуждаются в дополнительной очистке. Методом фторирования металлического бериллия в расплаве LiF-PbF_2 получена смесь LiF-BeF_2 с содержанием серы и фосфора меньше 0,001 мас.%.

2. Отработан способ очистки тетрафторбериллата лития от катионных примесей, серы и фосфора с использованием металлического бериллия.

3. Изготовлен и испытан фильтр для удаления твердых примесей из расплавленного тетрафторбериллата лития.

4. Определены параметры очистки и метод контроля процесса очистки расплава от кислородсодержащих примесей в лабораторном электролизере со стеклоуглеродным анодом в потенциостатическом режиме.

Глава 2. Измерение электродных потенциалов в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

Ключевым элементом в экспериментальных установках для проведения точных электрохимических измерений является электрод сравнения. Он должен отвечать ряду требований. К основным из них относятся устойчивость и воспроизводимость его потенциала при исследовании электрохимических систем в сочетании с другими электродами разнообразных типов и конструкций [58-59]. На практике это выполнимо только в случае, если составные части электрода сравнения не взаимодействуют между собой и инертны по отношению к исследуемой солевой системе.

Как правило, для достижения устойчивого потенциала электрод сравнения и окружающий его электролит капсулируют, т.е. отделяют от общего объёма расплава диафрагмой, через которую может быть обеспечен электролитический контакт между внутренним и внешним объёмами расплавленной соли. В литературных источниках встречается множество различных конструкций электродов сравнения, применяемых в галогенидных расплавах [60-64]. Тем не менее, учитывая склонность фторидных [65], в том числе и фторбериллатных, расплавов к взаимодействию с конструкционными материалами электрода сравнения, их число заметно сокращается.

2.1 Электроды сравнения в расплавленных фторидных системах

Газовые электроды сравнения

Единственным успешно применённым, во фторбериллатных расплавах на данный момент является водородный газовый электрод сравнения [66]. Авторы работы [66] для расплавленной системы LiF-BeF_2 в широком диапазоне концентраций BeF_2 (мольная доля 0.3-0.9) и температур (500-900°C) измерили электродвижущую силу, возникающую в гальваническом элементе:

$$Be^0 \mid BeF_2, LiF \mid HF, H_2 (Pt, Pd) \qquad (2.1)$$

с суммарной потенциалобразующей реакцией:

$$Be(тв.) + 2HF(г) = BeF_2(р\text{-}р) + H_2(г). \quad (2.2)$$

Схемы электродов, используемых для определения ЭДС гальванического элемента (2.1), приведены на рисунке 2.1.

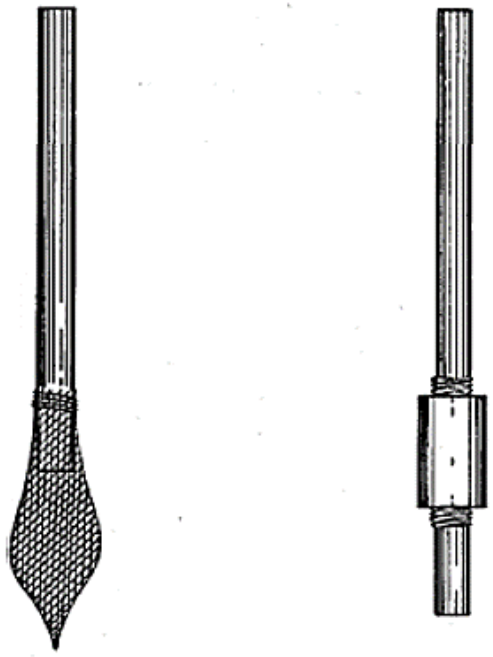


Рисунок 2.1 – Схемы газового $2H^+/H_2$ и бериллиевого Be^{2+}/Be электродов для фторидных расплавов [66]

Водородный электрод был изготовлен из платиновой сетки, закреплённой на никелевой трубке таким образом, чтобы подаваемая через неё газовая смесь $HF\text{-}H_2$ полностью омывала сетку, опущенную в исследуемую соль. Бериллиевый электрод был изготовлен в виде кольца, закрепленного на никелевой трубке диаметром 3 мм. Через трубку продували гелий для перемешивания расплава.

Газовое пространство в ходе эксперимента между двумя электродами разделяли никелевой перегородкой, опущенной в расплав. Состав газовой смеси, продуваемой через электрод сравнения, контролировали при помощи масс-спектрометра.

По результатам измерений ЭДС гальванического элемента (2.1) авторами была продемонстрирована стабильность и обратимость потенциала водородного электрода. С его помощью были определены коэффициенты активности катионов бериллия в исследуемых расплавах в зависимости от их состава и температуры. Температурная зависимость электродвижущей силы, возникающей в гальваническом элементе (2.1), может быть описана уравнением:

$$E = E_0 - \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{P_{H_2} a_{BeF_2}}{p_{HF}^2} \right] = 2{,}443 - 0{,}0007952T. \qquad (2.3)$$

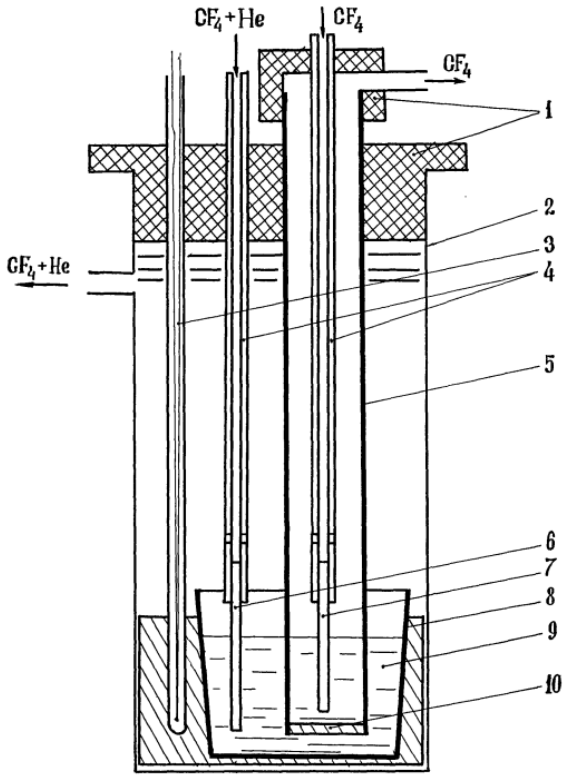
Наибольшая стабильность потенциала водородного электрода, в пределах ± 1 мВ, была достигнута при пропускании потока газа через платиновую сетку.

К недостаткам данного электрода можно отнести сложность его конструкции, обусловленную необходимостью приготовления газовой смеси HF-H_2, состав которой необходимо контролировать на протяжении всего эксперимента. Кроме того, в нашем случае реализовать разделение газовых пространств в измерительной ячейке при проведении работ внутри перчаточного бокса представляется крайне трудной в техническом плане задачей, особенно с использованием таких агрессивных газов как HF.

Помимо водородного электрода сравнения, известен тетрафторуглеродный электрод, который был с успехом использован для изучения анодных процессов в расплаве FliNaK Черепановым В.Б. [67]. Равновесный потенциал такого электрода в зависимости от давления CF_4 в газовой фазе и активности ионов фтора в расплаве может быть записан следующим уравнением:

$$E = E^0_{CF_{4/F^-}} + \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{CF_4}}{a^4_{F^-}}. \qquad (2.3)$$

Конструкция тетрафторуглеродного электрода сравнения в составе измерительно ячейки приведена на рисунке 2.2.



1 – Резиновое уплотнение; 2 – Кварцевая пробирка; 3 – Термопара; 4 – Графитовые токоподводы; 5 – Стеклоуглеродная трубка; 6 – Индикаторный электрод; 7 – Электрод сравнения; 8 – Тигель из стеклоуглерода; 9 – Расплав; 10 – Графитовая диафрагма.

Рисунок 2.2 – Схема тетрафторуглеродного электрода сравнения в составе измерительной ячейки [67]

Обратимость потенциала этого электрода была подтверждена авторами работы [67] методом измерения ЭДС гальванических элементов (2.4–2.6):

$$CF_4\,(X),\ He(1\text{-}X),\ C\ |\ (LiF\text{-}NaF\text{-}KF)||(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)|C,CF_4\,, \qquad (2.4)$$

$$CF_4,\ C|(Li,Na,K)F_XC_{1\text{-}X}\,||(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)|C,CF_4\,, \qquad (2.5)$$

$$CF_4,\ C|(LiF\text{-}NaF\text{-}KF)||(LiCl\text{-}NaCl\text{-}KCl)|C,Cl. \qquad (2.6)$$

Потенциометрические исследования гальванических элементов (2.4–2.6), проведенные авторами, показали обратимость терафторуглеродного электрода, как

электрода второго рода в расплавленной солевой смеси FliNaK. При этом температурная зависимость его потенциала, определенная относительно хлорного электрода сравнения, может быть описана следующим эмпирическим уравнением:

$$E= -2,971+1,667*10^{-3}T \pm 0,008. \quad (2.7)$$

Несмотря на высокую стабильность потенциала данного электрода, продемонстрированную авторами, его практическое применение по отношению к другим фторидным системам не было осуществлено. Во многом это определяется сложностью конструкции и склонностью тетрафторуглерода вступать в реакцию с большинством конструкционных материалов при повышенной температуре. Это делает его применение в боксированных установках с постоянной циркуляцией газа через систему очистки неоправданно рискованным.

Никелевые электроды сравнения

Наибольшее распространение для проведения электрохимических измерений во фторидных расплавах приобрел никелевый электрод сравнения [68-73]. Конструкция этого электрода проста в своём исполнении и в большинстве случаев состоит из никелевой проволоки, помещенной в расплав с известной концентрацией ионов никеля, отделённый от общего объёма соли пористой диафрагмой. При этом потенциал данного электрода будет определяться протеканием на его поверхности обратимой реакции:

$$Ni^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Ni^0. \quad (2.8)$$

Варианты исполнения никелевого электрода сравнения в корпусе из нитрида бора приведены на рисунке 2.3.

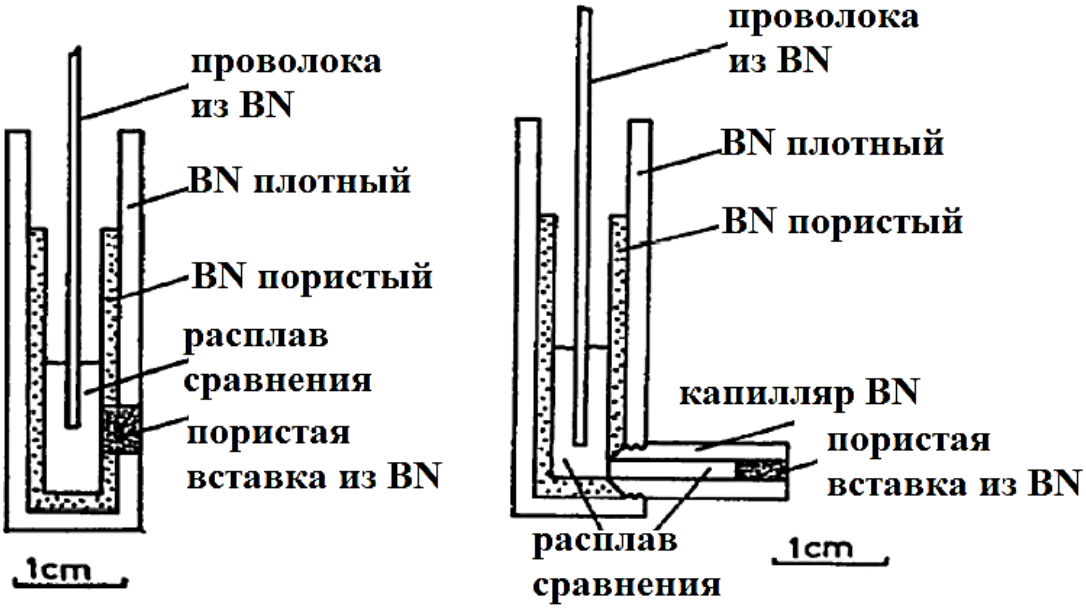


Рисунок 2.3 – Схема никелевого электрода сравнения с чехлом из NB для проведения исследований в расплаве $NaF\text{-}AlF_3\text{-}Al_2O_3$[40]

Основной недостаток таких электродов сравнения заключается в материале корпуса, который в ряде случаев выполняет функцию пористой диафрагмы. Например, наиболее часто применимый материал BN подвержен воздействию расплавленных фторидов. В большинстве случаев это обусловлено выщелачиванием оксида бора, используемого в качестве связующего компонента при производстве NB [74]. В свою очередь, авторами работы [66] сообщается о стабильности потенциала никелевого электрода сравнения с корпусом из нитрида бора в расплаве $2LiF\text{-}BeF_2$ в течение более 11 дней.

Вторым часто применяемым по отношению ко фторбериллатным расплавам является никелевый электрод, в конструкции которого в качестве электролитического ключа применяется монокристалл трифторида лантана [75-77].

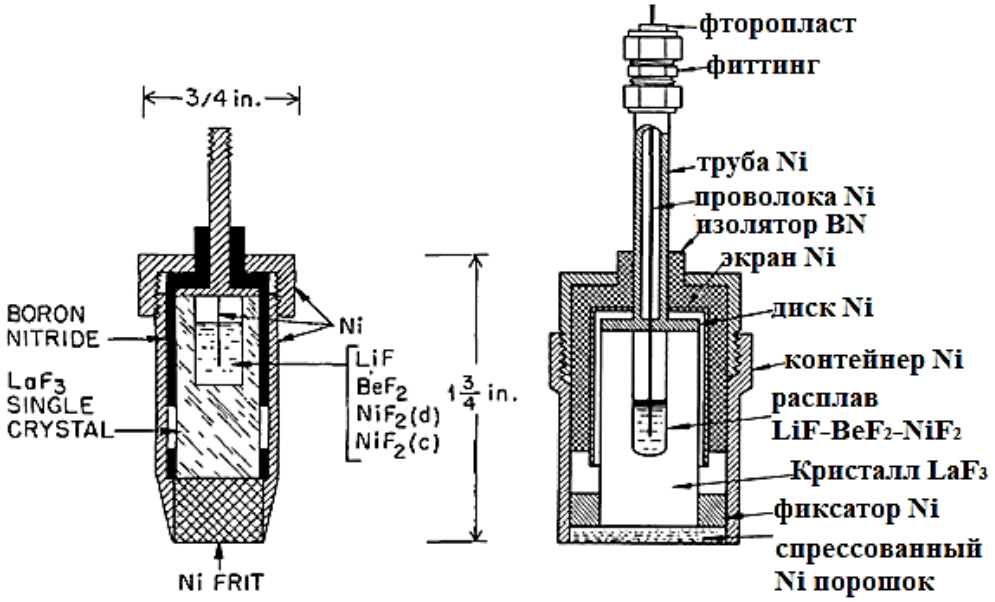


Рисунок 2.4 – Схема никелевого электрода сравнения для проведения исследований в расплаве $2LiF\text{-}BeF_2$ [75]

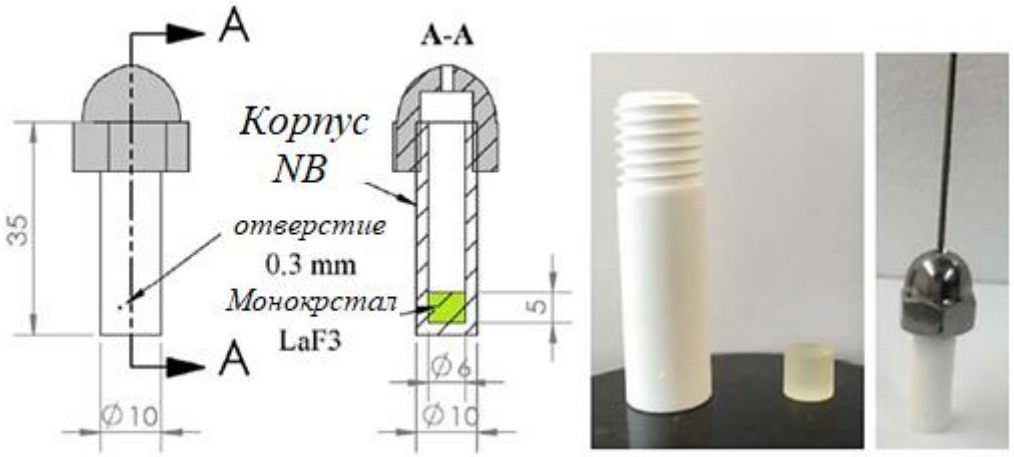


Рисунок 2.5 – Схема никелевого электрода сравнения с корпусом из нитрида бора для проведения исследований в расплаве $2LiF\text{-}BeF_2$ [76-77]

В этом случае контакт расплава электрода сравнения с исследуемой солью осуществляется по анионам фтора. Для этого используют ионопроводящий кристалл трифторида лантана, который обладает весьма относительной устойчивостью по отношению к фторидным системам.

По данным, представленным в работе [79], предел его растворимости в расплаве $2LiF\text{-}BeF_2$ составляет около 0,63 мас.% при температуре 480 °С. Поэтому

при проведении электрохимических измерений, площадь контакта монокристалла с общим объёмом исследуемой соли ограничивают корпусом электрода сравнения, изготовленным из никеля [75] или нитрида бора [76]. Тем не менее, авторами работ [75-77], наблюдался плавный дрейф потенциала электрода сравнения на протяжении 100 часовых испытаний в расплаве 2LiF-BeF_2, общая величина которого составила ≈ 120 мВ. При этом было обнаружено, что относительная потеря массы монокристалла трифторида лантана составила примерно 13%. По этой причине применение данного электрода для проведения длительных электрохимических измерений представляется невозможным. Помимо этого, монокристалл трифторида лантана, это весьма дефицитный и труднообрабатываемый материал. Исходя из этого, вариант исполнения никелевого электрода сравнения с использованием в качестве материала диафрагмы самосвязанного нитрида бора, является более предпочтительным.

Динамические электроды сравнения

В современной практике исследования электрохимического поведения расплавленных солевых систем можно встретить множество примеров использования динамических электродов сравнения. В частности, известно применение литиевого Li/Li^+ и кальциевого Ca/Ca^{2+} динамических электродов сравнения для изучения процессов в хлоридных расплавах на основе LiCl и $CaCl_2$ [80, 81], а также калиевого K/K^+ и бериллиевого Be/Be^{2+} электродов для расплавов, содержащих KF и BeF_2, соответственно [82-86]. Одним из неоспоримых преимуществ электродов этого типа является простота конструкции. Суть их работы заключается в том, что металл (Ca, Li, K или Be) электрохимически осаждают непосредственно в исследуемом расплаве на инертной подложке, после чего электрод в течение некоторого времени сохраняет потенциал сформированного на его поверхности покрытия. В связи с этим для стабильного функционирования электрода нет необходимости в применении керамической пористой диафрагмы, а исследуемый расплав является одновременно расплавом

электрода сравнения с четко известной активностью потенциалопределяющих ионов.

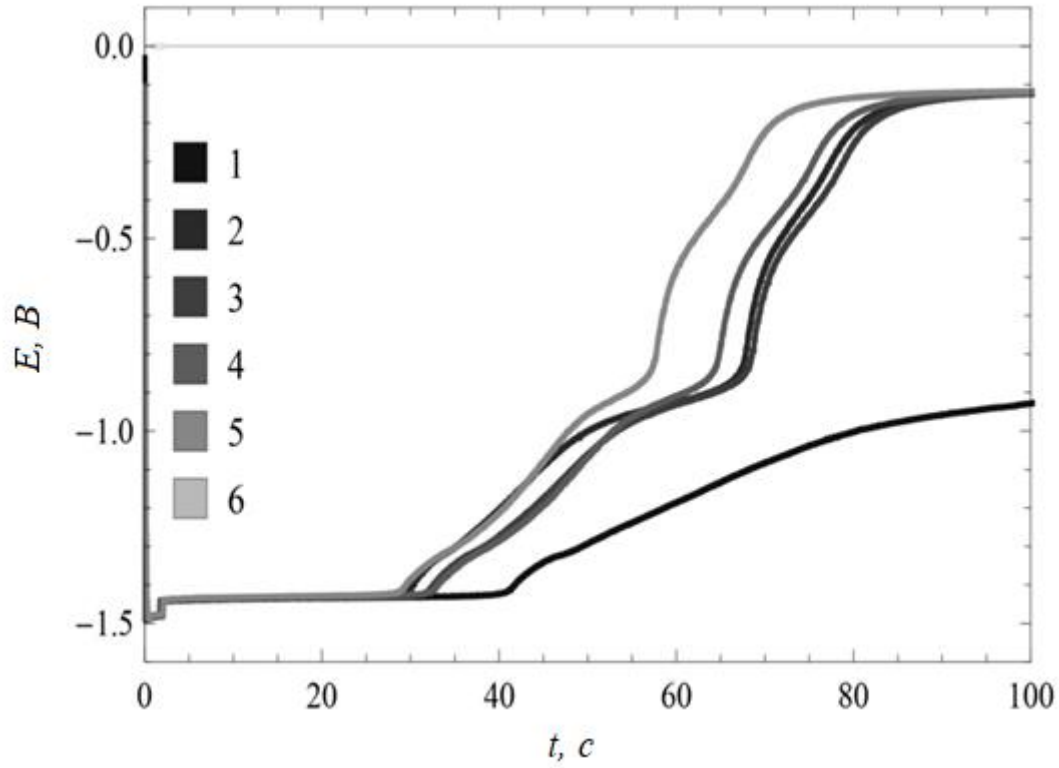


Рисунок 2.6 – Регистрация потенциала бериллиевого динамического электрода сравнения относительно ОВП среды в расплаве 2LiF-BeF_2 при температуре расплава 700 °C [87]

Авторами работы [87] продемонстрирована стабильная работа бериллиевого динамического электрода сравнения в 2LiF-BeF_2 при температуре расплава 700 °C. В рамках 1200 часовых испытаниях устройства регистрации ОВП авторами наблюдался устойчивый потенциал динамического электрода (в пределах 5мВ), зафиксированный относительно молибденового квазиэлектрода сравнения (рисунок 2.6). Стоит отметить, что в ходе испытаний, было замечено сокращение времени плато потенциала динамического бериллиевого электрода, при сохранении параметров импульса.

Авторы работы [87], связывают это с деградацией подложки электрода под воздействием металлического бериллия. Возможно, выбор других параметров

формирования динамического бериллиевого электрода сможет в значительной степени стабилизировать его работу.

Несмотря на распространённость динамического бериллиевого электрода в литературных данных, не приводится каких-либо сведений о стабильности его потенциала, определенного относительно какого-либо другого электрода сравнения во фторбериллатных расплавах. Помимо этого, не ясны параметры, связанные с формированием бериллиевого осадка, необходимые для получения стабильного потенциала электрода, со значением действительно близким к потенциалу металлического бериллия в системе 2LiF-BeF_2. Поэтому для его использования при потенциометрических измерениях необходимо определить основные методические аспекты, связанные с применением данного электрода сравнения по отношению к расплавам 2LiF-BeF_2 содержащим в своем составе ионы различных металлов.

Исходя из приведенного обзора литературных источников, касающихся известных электродов сравнения, которые могут быть использованы при изучении электрохимического поведения фторбериллатных систем, наиболее перспективными являются никелевый капсулированный электрод, с диафрагмой, выполненной из самосвязанного нитрида бора и бериллиевый динамический электрод сравнения.

Оба электрода достаточно просты по своей конструкции. Кроме того, для обеспечения их стабильной работы нет необходимости в применении агрессивных газовых компонентов. Это делает возможным их эксплуатацию внутри перчаточного бокса, без внедрения в его конструкцию дополнительных линий для ввода и вывода газообразных продуктов.

Однако перед их непосредственным применением необходимо провести оценку устойчивости потенциала выбранных электродов сравнения в расплавах 2LiF-BeF_2.

2.2 Выбор электрода сравнения для проведения исследований

2.2.1 Никелевый электрод сравнения

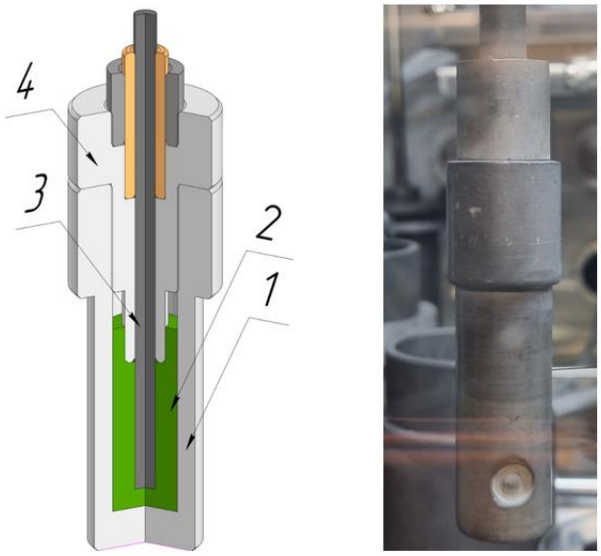
Одним из основных моментов, при разработке конструкции никелевого электрода сравнения является подбор материала диафрагмы. Он должен обдать инертностью как по отношению к исследуемым солевым смесям, так и по отношению к расплаву, находящемуся внутри электрода сравнения. По этой причине было решено отказаться от применения таких материалов как монокристалл трифторида лантана и различных керамик на основе нитрида бора, в состав которых в качестве связующего элемента добавляют оксиды металлов (B_2O_3, Al_2O_3, CdO). Наиболее приемлемым материалом для изготовления диафрагмы электрода сравнения является керамика из гексагонального нитрида бора, изготовленная методом горячего прессования без добавления связующих веществ (чистота по основному компоненту 99,99 мас.%). Ввиду отсутствия в ее составе кислородсодержащих примесей можно предположить, что данный материал будет устойчив по отношению к фторбериллатным средам. Стоит отметить, что гексагональный нитрид бора не является ионным проводником, поэтому для обеспечения стабильного электролитического контакта, диафрагму пропитывали расплавом 0,66LiF-0,34BeF_2.

В качестве электролита для электрода сравнения использовали смесь фторидов лития и бериллия в мольном соотношении 0,66LiF-0,34BeF_2, в состав которой добавляли 2,013 мас.% фторида никеля. Потенциал никелевого электрода, погруженный в данную солевую композицию, будет обратим по ионам никеля в расплаве как потенциал электрода первого рода, и может быть рассчитан по уравнению 2.9:

$$E = E^0_{Ni^{2+}/Ni^0} + \frac{RT}{2F} \ln C_{Ni}. \qquad (2.9)$$

В качестве материала потенциалосъёмника использовали никелевую проволоку марки НП – 0 (с чистотой по основному компоненту не менее 99,99 %),

диаметром 2 мм. Конструкция и внешний вид никелевого электрода сравнения, приведены на рисунке 2.7.



1 – Диафрагма NB; 2 – Расплав 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2; 3 – Никелевый электрод; 4 – Втулка NB;

Рисунок 2.7 – Схема никелевого электрода сравнения

Проверку стабильности потенциала никелевого электрода сравнения проводили методом измерения ЭДС гальванического элемента (2.10):

$$Ni(тв.) \mid (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) - NiF_2 \parallel (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Be\ (тв.). \qquad (2.10)$$

На рисунке 2.8 представлена зависимость потенциала никелевого электрода от времени выдержки в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2, зафиксированная относительно потенциала бериллиевого электрода при температуре 650 °C. На начальных участках хронопотенциограммы наблюдается небольшой дрейф потенциала никелевого электрода, по всей видимости связанный с выравниванием температур между расплавом электрода сравнения и внешним объёмом электролита. После этого значение потенциала стабилизируется и остаётся постоянным на протяжении 9,5 часов измерений. Подобные зависимости были получены в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 при температурах 700 и 750 °C.

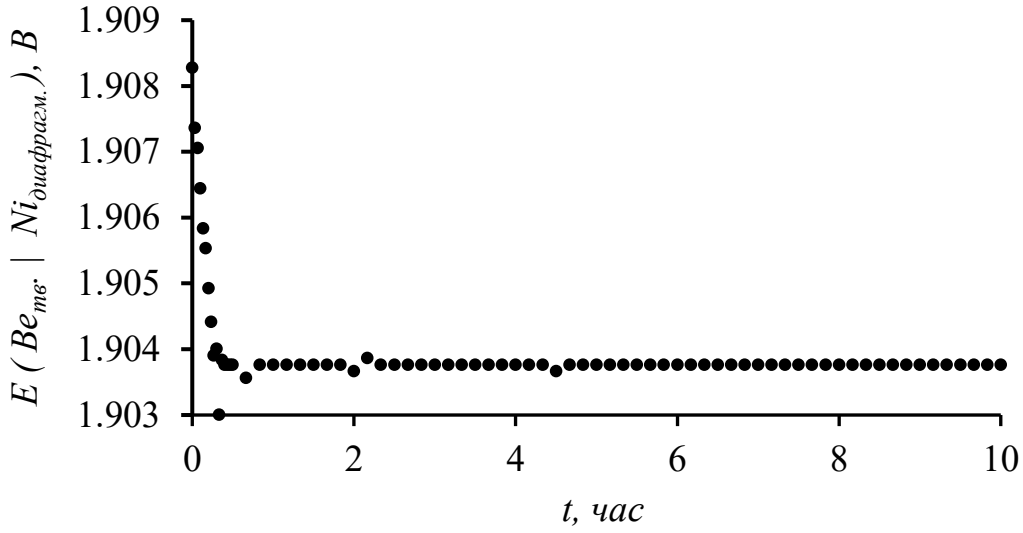


Рисунок 2.8 – Хронопотенциограмма, зарегистрированная в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 при температуре 650 °С относительно потенциала бериллиевого электрода

Во всём исследуемом интервале температур потенциал никелевого электрода принимал стабильные значения с незначительными отклонениями в пределах ± 1мВ. Результаты измерений и теоретического расчета потенциала никелевого электрода, выполненные в соответствии с уравнением (2.9), представлены в таблице 2.1. Для проведения расчета были использованы значения условного стандартного потенциала никеля, приведенные в разделе 2.3.4.

Таблица 2.1 – Значения потенциала никелевого капсулированного электрода, в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

T, °C	$E_{практ.}$	$E_{теор.}$
650	1,901	1,899
700	1,881	1,878
750	1,863	1,861

По завершении 30 часов испытаний никелевого электрода сравнения не было замечено нарушений в целостности диафрагмы, изготовленной из самосвязанного

нитрида бора. Анализ пробы электролита, отобранной из внутреннего объёма электрода сравнения, показал, что концентрация ионов никеля в расплаве осталась на прежнем уровне и равна 2,014 мас.%. Также не было зафиксировано увеличения концентрации ионов бора, как в общем объёме электролита, так и в расплаве электрода сравнения. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что никелевый электрод сравнения с диафрагмой из керамики на основе самосвязанного нитрида бора обладает устойчивым, обратимым потенциалом и может быть использован для проведения электрохимических измерений в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2.

Несмотря на высокую стабильность потенциала никелевого капсулированного электрода, продемонстрированную в данном разделе, применение подобных измерительных ячеек в действующем реакторе на практике невозможно. Основная причина этого заключается в способности изотопа ^{10}B поглощать тепловые нейтроны [88], исходя из этого присутствие изделий, включающих в свой состав бор, крайне нежелательно в топливном контуре ЖСР. Поэтому для создания высокоточных измерительных устройств, предназначенных для фиксации значений ОВП среды в топливном контуре ЖСР, требуется разработка более надежной конструкции электрода сравнения. Никелевый капсулированный электрод с успехом может быть применен в лабораторных исследованиях, а также для подтверждения стабильности работы динамического электрода сравнения, представленного в следующем разделе.

2.2.2 Бериллиевый динамический электрод сравнения

Важным элементом в конструкции динамического бериллиевого электрода сравнения является материал подложки для формирования бериллиевого осадка. Он должен быть инертен как по отношению к окружающей его расплавленной соли, так и по отношению к формируемому осадку. Первое требование может быть удовлетворено при использовании наиболее электроположительных металлов. Второе требование на практике не осуществимо, учитывая склонность бериллия образовывать интерметаллиды с большинством известных металлов [89]. Этот

недостаток можно компенсировать выбором режима осаждения бериллия. Помимо этого, следует учесть, что металлический бериллий обладает отрицательным потенциалом по отношению к большинству металлов, его длительное присутствие в расплаве будет влиять на химический состав исследуемых систем. Поэтому фиксация потенциала с использованием динамического бериллиевого электрода должна осуществляться на протяжении промежутков времени, в которых потенциал системы Be^0/Be^{2+} будет оставаться постоянным.

Определение стабильности потенциала динамического бериллиевого электрода, а также выбор параметров импульса тока для его формирования, проводили методом измерения электродвижущих сил гальванического элемента:

$$Be_{дин.} | \, 0{,}66LiF - 0{,}34BeF_2 | Be_{тв.} \, . \qquad (2.11)$$

В рамках данной работы было проведено исследование поведения динамического бериллиевого электрода в расплаве $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2$ с использованием молибденовой и вольфрамовой подложек. Для изготовления электродов применяли металлические (Mo, W) стержни диаметром 3 мм, с чистотой по основному компоненту не менее 99,75 мас.%. Их поверхность очищали методом электрохимической полировки в 20% растворе серной кислоты. Площадь контакта электродов с исследуемой солью ограничивали втулками из самосвязанного нитрида бора (рисунок 2.9), геометрическая площадь электродов составила $0{,}071 см^2$. Подготовку поверхности бериллиевого электрода осуществляли в соответствии с методикой, приведенной в разделе 1.2.2. В качестве противоэлектрода использовали стержень из спектрально чистого графита, предварительно прокаленный под вакуумом при температуре 800 °С. Динамический бериллиевый электрод формировали импульсом катодного тока в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата-гальваностата (Autolab PGSTAT302N с модулем FRA32M).

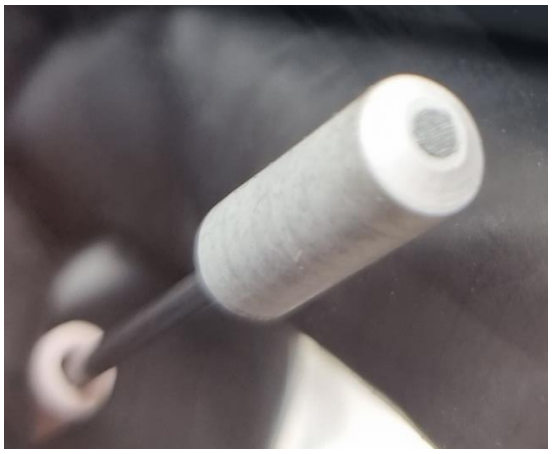


Рисунок 2.9 – Внешний вид молибденового торцевого электрода для формирования динамического бериллиевого электрода сравнения в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

На рисунке 2.10 приведены экспериментальные хронопотенциограммы, зафиксированные в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 на молибденовом торцевом электроде при температуре 650 °С, относительно бериллиевого электрода сравнения в диапазоне плотностей тока 0,1–3 А/см^2.

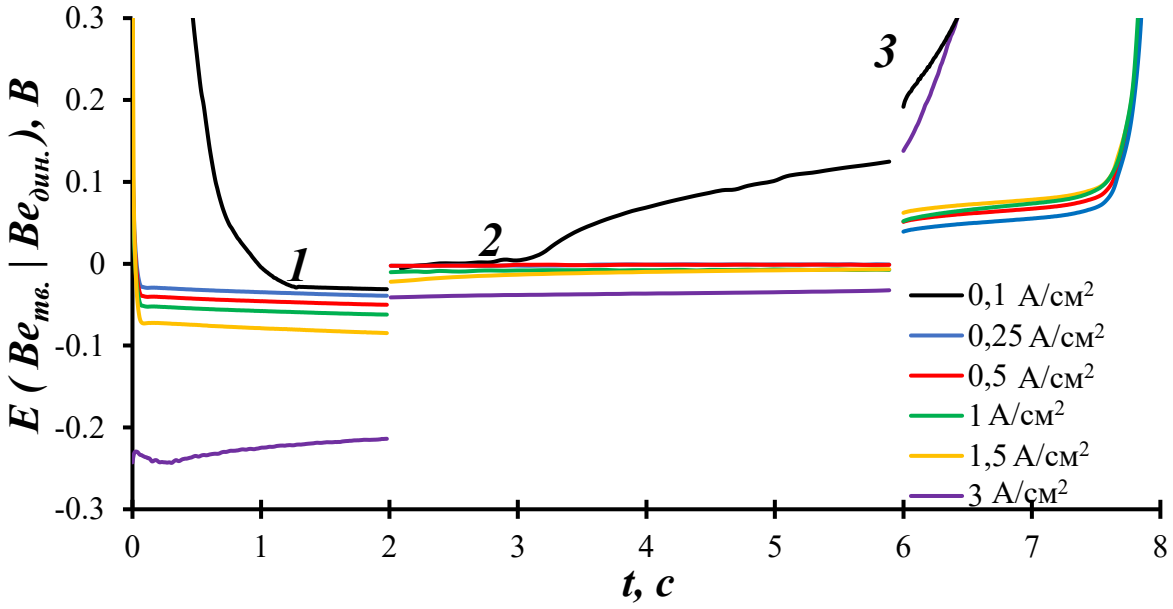


Рисунок 2.10 – Экспериментальные хронопотенциограммы, зарегистрированные в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2, при температуре 650 °С на молибденовом торцевом электроде

Процесс фиксации потенциала при помощи динамического бериллиевого электрода включает в себя три последовательные стадии. На первой из них через торцевой электрод пропускали импульс катодного тока, направленный на формирование осадка, состоящего из металлического бериллия (участок 1 на рисунке 2.10). На второй стадии регистрировали значение бестокового потенциала, осажденного на поверхности торцевого электрода бериллия (участок 2 на рисунке 2.10). Регистрацию осуществляли относительно электрода, потенциал которого необходимо измерить (в данном случае это металлический бериллий). На завершающей стадии измерений осуществляли растворение бериллиевого осадка с поверхности торцевого электрода. При этом анодный импульс тока по своей амплитуде был равен катодному.

Из экспериментальных данных следует, что наибольшие отклонения потенциала динамического бериллиевого электрода от равновесного потенциала бериллия в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 достигаются при использовании больших плотностей тока на первой стадии измерений (0,01 и 0,04 В при плотности катодного тока 1 и 3 А/$см^2$, соответственно). Это может быть связанно с тем, что при этих плотностях тока осаждение бериллия протекает совместно с более отрицательными компонентами электрохимической системы.

Формирование динамического бериллиевого электрода при значительно более низких плотностях тока (0,1 А/$см^2$) приводит к уменьшению количества электричества, затраченного на выделение металлического бериллия из расплава 0,66LiF-0,34BeF_2. В этом случае на хронопотенциограмме (рисунок 2.10 участок 2) фактически отсутствует плато, соответствующее потенциалу осажденного из расплава бериллия.

Оптимальным диапазоном плотностей катодного тока является интервал 0,25–0,5 А/$см^2$ (рисунок 2.11). В этих условиях на хронопотенциограммах наблюдается устойчивое плато, соответствующее потенциалу сформированного на молибденовой подложке динамического бериллиевого электрода.

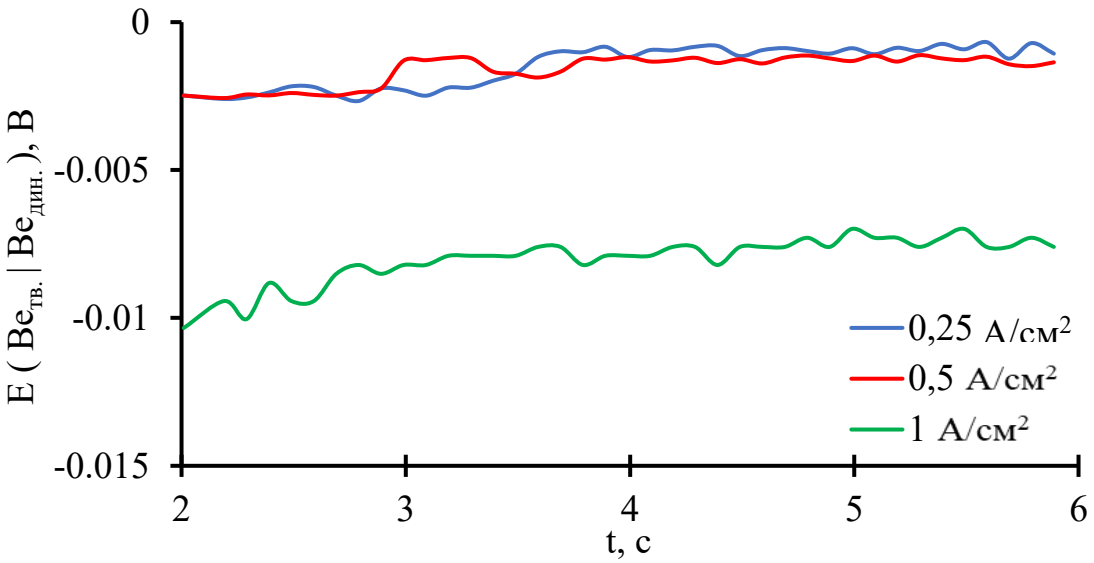


Рисунок 2.11 – Линейные участки экспериментальных хронопотенциограмм, зафиксированных в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 при температуре 650 °С в диапазоне плотностей тока 0,25 – 1 А/см^2

Разность потенциалов осажденного на поверхности молибдена бериллия и равновесного потенциала бериллиевого электрода в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 находится в диапазоне 0,8–1,2 мВ. Столь малыми отклонениями можно пренебречь. Поэтому динамический бериллиевый электрод, сформированный в диапазоне плотностей тока 0,25–0,5 А/см^2, можно применять для потенциометрических измерений в чистых солевых системах 0,66LiF-0,34BeF_2. Исследование поведения динамического бериллиевого электрода, формируемого на вольфрамовой подложке, привели к аналогичным результатам.

Тем не менее, если в исследуемом расплаве будет присутствовать значительное количество примесей электроположительных металлов (Ni, Pb, Fe, Cr), указанных выше значений плотности тока может оказаться недостаточно для получения стабильного плато потенциала динамического бериллиевого электрода сравнения.

На рисунке 2.12 приведена хронопотенциграмма, зафиксированная в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2 при температуре 650 °С относительно никелевого электрода. Концентрация ионов никеля в электролите составила 0,5 мас.%,

плотность тока, направленная на формирование динамического бериллиевого электрода, была равна 0,5 А/см^2.

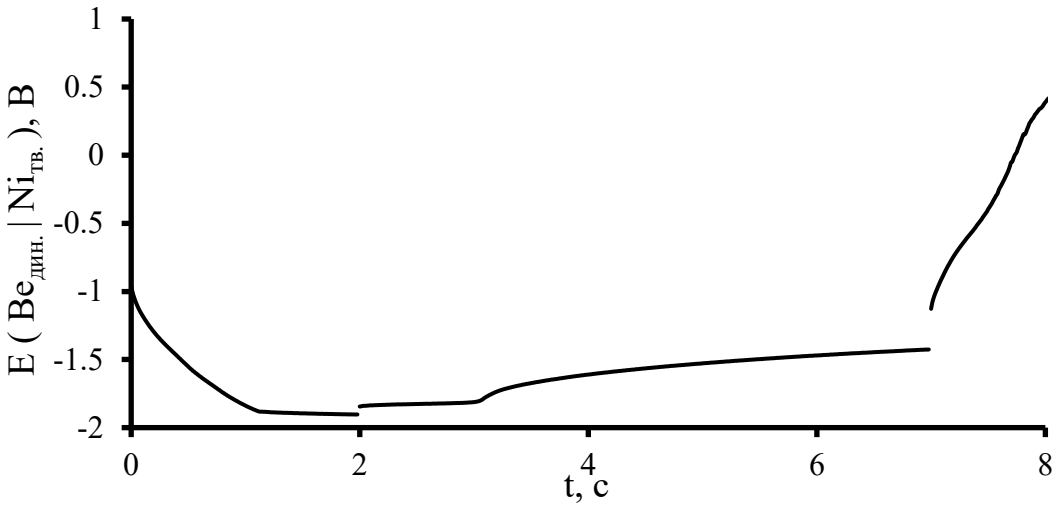


Рисунок 2.12 – Хронопотенциограмма, зарегистрированная в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2 с концентрацией никеля равной 0,5 мас.%, при температуре 650 °С на молибденовом торцевом электроде

В этих условиях не происходит формирование стабильного плато потенциала динамического бериллиевого электрода сравнения. Из этого следует вывод о том, что для применения данного электрода необходимо установить не только оптимальные диапазоны плотностей тока, направленные на осаждение металлического бериллия в процессе измерений для каждого отдельного состава исследуемой соли, но и длительность импульса. В противном случае, проведенные с его помощью исследования будут выполнены с большой погрешностью и смогут носить лишь оценочный характер.

На практике увеличить точность измерений, выполненных относительно динамического бериллиевого электрода сравнения, возможно следующим способом. Изначально для формирования динамического бериллиевого электрода выбирали такую плотность катодного тока, при которой не происходит образования плато потенциала на регистрируемых зависимостях (рисунок 2.13). Затем осуществляли повторные измерения с плавным увеличением плотности тока,

до тех пор, пока на хронопотенциограммах не было образовано стабильное плато потенциала динамического бериллиевого электрода. В качестве примера на рисунке 2.13 приведены экспериментальные хронопотенциограммы, зафиксированные в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2, на молибденовом торцевом электроде при температуре 650 °С относительно потенциала никелевого электрода в диапазоне плотностей тока 0,5–0,54 А/см^2. Концентрация ионов никеля в электролите была равна 0,5 мас.%.

Из характера изменения линейных участков хронопотенциограмм следует, что постепенное увеличение катодной плотности тока, направленное на формирования бериллиевого осадка на молибденовой подложке, приводит к стабилизации потенциала бериллиевого динамического электрода.

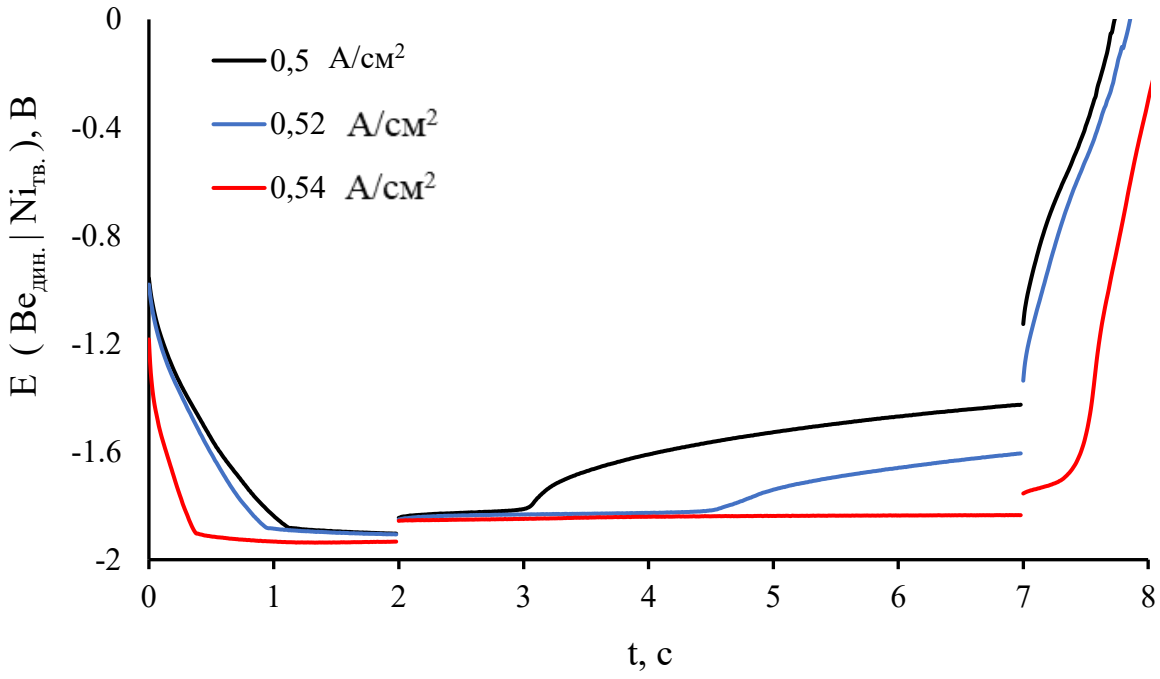


Рисунок 2.13 – Хронопотенциограмы, зарегистрированные в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2 с концентрацией никеля равной 0,5 мас.%, при температуре 650 °С

Для проверки точности измерений, выполненных вышеописанным способом, была произведена фиксация потенциала никелевого электрода в 0,66LiF-0,34BeF_2

в диапазоне концентраций ионов никеля 0,05–1 мас.% при температуре 650 °С. Измерения проводили относительно бериллиевого динамического и никелевого капсулированного электродов сравнения методом фиксации ЭДС гальванических элементов.

$$Be(дин.)|((X) \cdot (NiF_2) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Ni\ (тв.), \quad (2.12)$$

$$Ni(тв.)|(0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2)\cdot(NiF_2)||(X)\cdot(NiF_2)\text{-}(1\text{-}X)\cdot(0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2)|Ni(тв.), \quad (2.13)$$

где X – мольнодолевая концентрация фторида никеля в расплаве.

Для удобства анализа полученных результатов значения ЭДС гальванического элемента (2.13) были отнесены к равновесному потенциалу бериллия.

Результаты измерения потенциала никелевого электрода, приведены в таблице 2.2

Таблица 2.2 – Значения электродных потенциалов Ni в расплаве $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2$ при температуре 650 °С

№	C_{Ni}, мас.%	ЭДС (2.12), В	ЭДС (2.13), В
1	0,0512	1,7523	1,7512
2	0,1013	1,7814	1,7819
3	0,5023	1,8457	1,8454
4	1,0021	1,8722	1,8731

Отклонения величин электродных потенциалов никеля в расплаве $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2$ в диапазоне концентраций ионов никеля 0,05–1 мас.% определенные методом последовательного измерения ЭДС гальванических элементов (2.12–2.13), составили порядка 1мВ. Из этого следует, что динамический

бериллиевый электрод может быть использован для проведения потенциометрических измерений в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2, содержащих в своем составе примеси фторидов электроположительных металлов. При этом, соблюдая ранее предложенные методические указания, появляется возможность определять электродные потенциалы различных металлов с точностью до 1 мВ. Помимо этого, следует отметить, что, благодаря простоте конструкции, бериллиевый динамический электрод сравнения лишен недостатков, присущих никелевому капсулированному электроду. Следовательно, его можно с успехом применять в конструкции электрохимических измерительных устройств, предназначенных для определения ОВП топливной соли ЖСР.

2.3 Электродные потенциалы Ni, Pb, Fe, Cr в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

2.3.1 Методика электрохимических измерений

Для дополнительной проверки работы динамического бериллиевого электрода сравнения измерение равновесных потенциалов Ni, Pb, Fe, Cr в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 производили относительно бериллиевого динамического электрода сравнения и сравнивали с результатами, полученными при помощи никелевого электрода сравнения с диафрагмой, выполненной из самосвязанного нитрида бора.

При этом осуществляли последовательное измерение ЭДС гальванических элементов (2.14–2.15), выполненных в единой электрохимической ячейке:

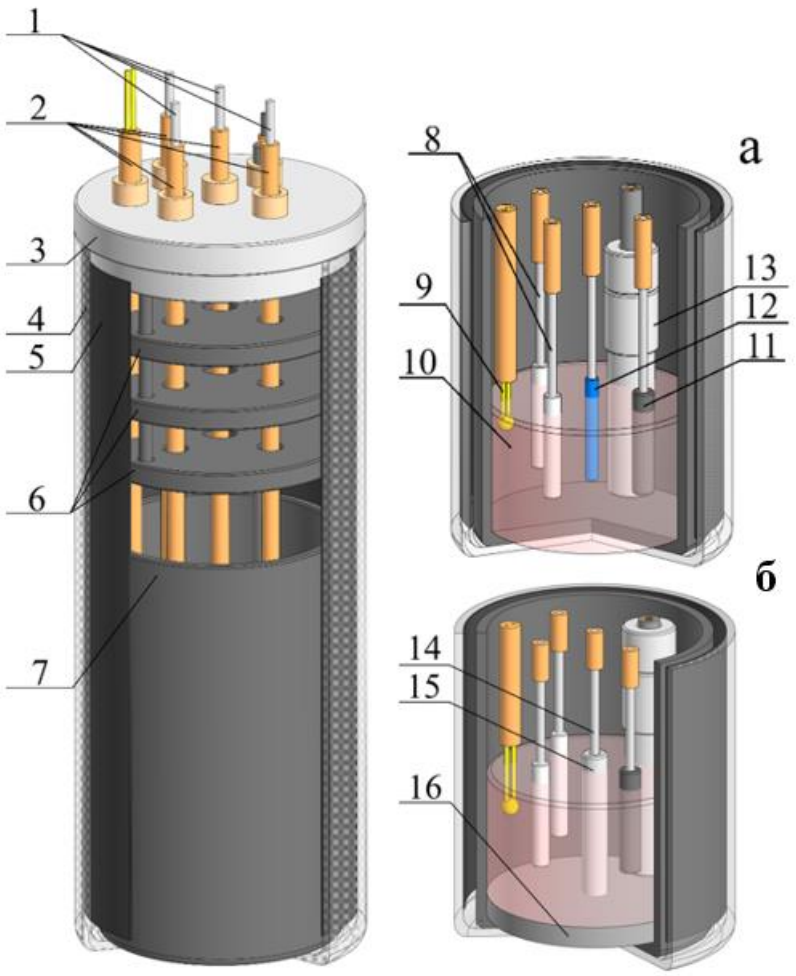
$$Be(дин.) \mid X \cdot (MeF_x) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Me(тв), \qquad (2.14)$$

$$Ni(тв.)|(0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \cdot (NiF_2)||X \cdot (MeF_2) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2)|Me\ (тв,/ж.), \qquad (2.15)$$

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

Схема ячейки для измерения ЭДС гальванических элементов (2.14–2.15) приведена на рисунке 2.14. Металлические электроды (12) готовили из никеля (НП

– 0), свинца (С0), железа (ARMCO Pure Iron), хрома (Х-2) и бериллия, полученного электролизом на молибденовом электроде (1). Динамический бериллиевый электрод сравнения формировали импульсом катодного тока в гальваностатическом режиме с помощью потенциостата-гальваностата Autolab PGSTAT302N с модулем FRA32M. Подготовку никелевого электрода сравнения выполняли в соответствии с пунктом 2.2.1. Молибденовые электроды (8) и молибденовые токоподводы (1) к металлическому (Ni,Pb,Fe,Cr)(12) и вспомогательному (11) электродам экранировали алундовыми соломками (2). Молибденовые торцевые электроды экранировали от расплава трубками из нитрида бора (15). Перед экспериментом все изделия, выполненные из пористых материалов (NB, графит), прокаливали под вакуумом при температуре 800 °С и промывали очищенным от примесей расплавом 0,66LiF-0,34BeF_2 для удаления легкорастворимых в электролите компонентов.



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

Рисунок 2.14 – Схема ячейки для электрохимических измерений; а – состав электродной сборки для измерения потенциалов Ni, Fe, Cr; б – состав электродной сборки для измерений потенциала свинца.

Химические составы исследуемых расплавов приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Химический состав исследуемых систем

Концентрация, мас.%						
Система 0,66LiF – 0,34BeF_2 – NiF_2				Система 0,66LiF – 0,34BeF_2 – PbF_2		
№	Li	Be	Ni	Li	Be	Pb
1	13.8391	9.2494	0.025	13.8376	9.2498	0.012
2			0.050			0.019
3			0.102			0.054
4			0.503			0.201
5			1.012			0.339
6			-			0.543
7			-			0.638
8			-			0.725
9			-			1.023
Система 0,66LiF – 0,34BeF_2 – FeF_2				Система 0,66LiF – 0,34BeF_2 – CrF_2		
№	Li	Be	Fe	Li	Be	Cr
1	13.8385	9.2501	0.015	13.8392	9.2481	0.016
2			0.033			0.028
3			0.055			0.038
4			0.065			0.050
5			0.099			0.112
6			-			0.155

Температуру расплава контролировали платина-платинородиевой термопарой. Заданное значение температуры поддерживали с точностью ±1 °C с помощью регулятора температуры Варта ТП707 (ООО «НПК «ВАРТА», г. Санкт-Петербург, Россия). Концентрацию ионов железа и хрома в электролите задавали методом анодного растворения. Количество пропущенного электричества (Q) считали из зависимости ток-время и рассчитывали массу убыли железного и хромового анодов(12) по формуле M = A·Q, где A - электрохимический эквивалент

при изменении валентности железа и хрома от 0 до 2 {A_{Fe}=1,04 г/(А·ч); A_{Cr}=0,97 г/(А·ч)}. При этом принимали анодный выход по току равным 100 %. Концентрацию ионов никеля и свинца задавали путем прямого добавления навесок фторидов соответствующих металлов в расплавленную соль 0,66LiF-0,34BeF_2.

2.3.2 Электровосстановление Pb, Fe, Cr на индифферентном электроде из фторбериллатного расплава

Исследование катодных процессов в расплавах, содержащих ионы Pb, Fe, Cr проводили методом фиксации стационарных гальваностатических поляризационных кривых. Измерение катодной поляризации выполняли относительно никелевого электрода сравнения. Для удобства анализа полученных данных результаты измерений были отнесены к равновесному потенциалу бериллия. На рисунке 2.15 представлены результаты измерения катодной поляризации молибденового торцевого электрода в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-FeF_2, 0,66LiF-0,34BeF_2-CrF_2 и 0,66LiF-0,34BeF_2-PbF_2 при температуре 650 ^oC.

Тенденции изменения катодных поляризаций для ионов свинца, железа и хрома при увеличении концентрации потенциалопределяющего компонента аналогична тенденции изменения поляризации, наблюдаемой для растворимых соединений во фторидных расплавах. На начальных участках поляризационных кривых с увеличением катодной плотности тока наблюдается незначительное отклонение потенциала от его равновесных значений. При достижении определенных катодных плотностей тока, например, 0,03 А/$см^2$ для содержания свинца 0.543 мас.% (рисунок 2,15(в), 0,02 А/$см^2$ для содержания железа 0,0651 мас.% (рис.3 (рисунок 2.15(а) и 0,02 А/$см^2$ для содержания хрома 0,155 мас.% (рисунок 2.15(б), происходит резкое смещение потенциала в сторону более электроотрицательных значений с образованием площадки предельного тока вплоть до потенциала выделения металлического бериллия. Для малых плотностей тока и небольших смещений потенциалов осаждение металлов (Pb^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{2+}) протекает в диффузионном режиме.

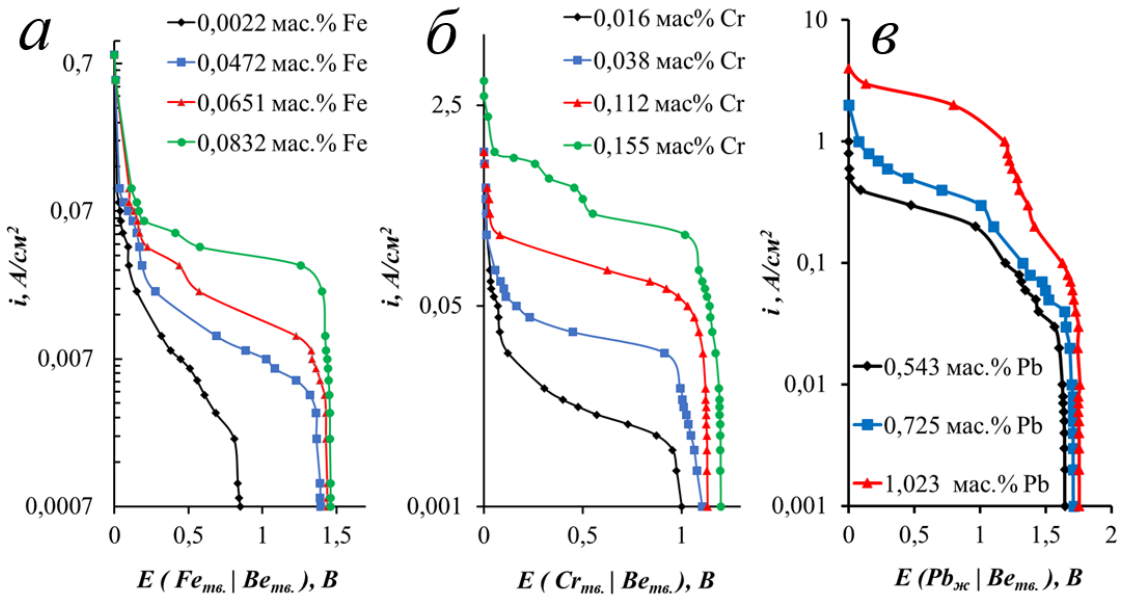


Рисунок 2.15 - Катодные поляризации электрода из молибдена, полученные при температуре 923 К в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-FeF_2 (а), 0,66LiF-0,34BeF_2-CrF_2(б) и 0,66LiF-0,34BeF_2-PbF_2 (*в*)

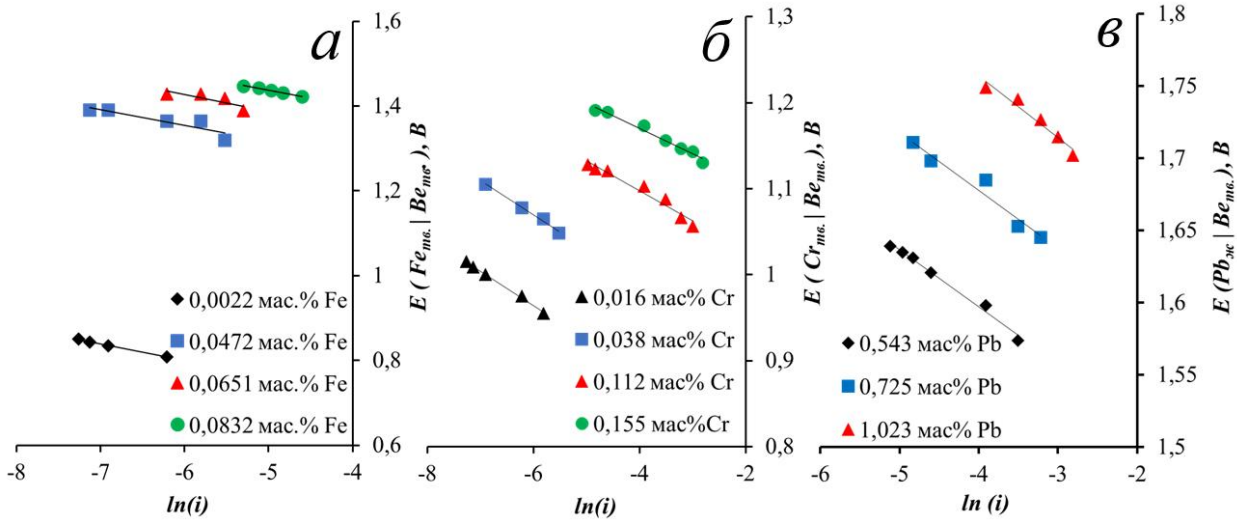


Рисунок 2.16 - Прямолинейные участки поляризации электрода из молибдена в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-FeF_2 (а), 0,66LiF-0,34BeF_2-CrF_2(б) и 0,66LiF-0,34BeF_2-PbF_2 (*в*)

В этих условиях для всех исследуемых систем наблюдается прямо-пропорциональная зависимость потенциала от логарифма плотности тока (рисунок

2.16). В таблице 2.4 приведены коэффициенты уравнений прямых E =a+b lni, где $b=\frac{RT}{nF}$. Из углового коэффициента b=$\frac{RT}{nF}$ оценили число электронов, участвующих в катодном процессе для фторидов свинца, железа, и хрома.

Таблица 2.4 – Коэффициенты уравнений прямолинейных участков поляризационных кривых и числа электронов, рассчитанные по угловому коэффициенту при 650 °С

Элемент	Концентрация, мас.%	*b, B*	R^2	*n*
Fe	0,0031	0,0389	0,99	2,04
	0,0338	0,0373	0.89	2.13
	0,0651	0,0383	0.88	2.08
	0,0832	0,0370	0.99	2.15
Cr	0.003	0.0401	0.99	1.98
	0.033	0.0398	0.99	2.00
	0.112	0.0405	0.95	1.96
	0.155	0.0386	0.93	2.06
Pb	0.543	0.0404	0.96	1.97
	0.725	0.0402	0.99	1.98
	1.023	0.0415	0.98	1.92

Из таблицы 1 следует, что в области исследуемых концентраций свинца, железа и хрома в расплаве, число электронов, принимающих участие в электродной реакции близко к двум, что хорошо согласуется с данными, представленными в работах [39-40]. Это свидетельствует о том, что в данных условиях происходит электровосстановление ионов свинца (II), железа (II), хрома (II), с образованием металлического свинца, железа, хрома, соответственно, на твердой подложке по реакциям:

$$Pb^{2+} + 2e. \rightarrow Pb^{0} \quad (2.16)$$

$$Fe^{2+} + 2e. \rightarrow Fe^{0} \quad (2.17)$$

$$Cr^{2+} + 2e. \rightarrow Cr^{0} \quad (2.18)$$

Результаты расчетов, представленные в этом разделе, далее были использованы для определения термодинамических величин, связанных с образованием фторидов соответствующих металлов в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2.

2.3.3 Температурная и концентрационная зависимости равновесных потенциалов Ni, Pb, Fe, Cr

Измерения равновесных ЭДС гальванических элементов (2.14–2.15) проводили в температурном интервале 650–750 °C. Для проведения расчетов величин условных стандартных потенциалов Ni, Pb, Fe и Cr, результаты измерений пересчитаны относительно пары F_2/F^- в соответствии с ЭДС гальванического элемента:

$$Me(тв.) \mid (X) \cdot (MeF_2) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\ 0{,}34BeF_2) \mid F_2\ (газ), \quad (2.19)$$

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

Пересчет равновесных ЭДС гальванических элементов (2.14–2.15) на потенциал фтора был выполнен с использованием литературных данных, представленных в работах [66, 90].

Результаты измерений приведены на рисунке 2.17 в виде графических зависимостей равновесных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома для нескольких концентраций фторидов соответствующих металлов в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2. Во всех случаях экспериментальные значения равновесных потенциалов линейно меняются с ростом температуры во всем исследуемом интервале. Увеличение концентрации потенциалопределяющего компонента

приводит к сдвигу значений равновесных потенциалов в область положительных значений.

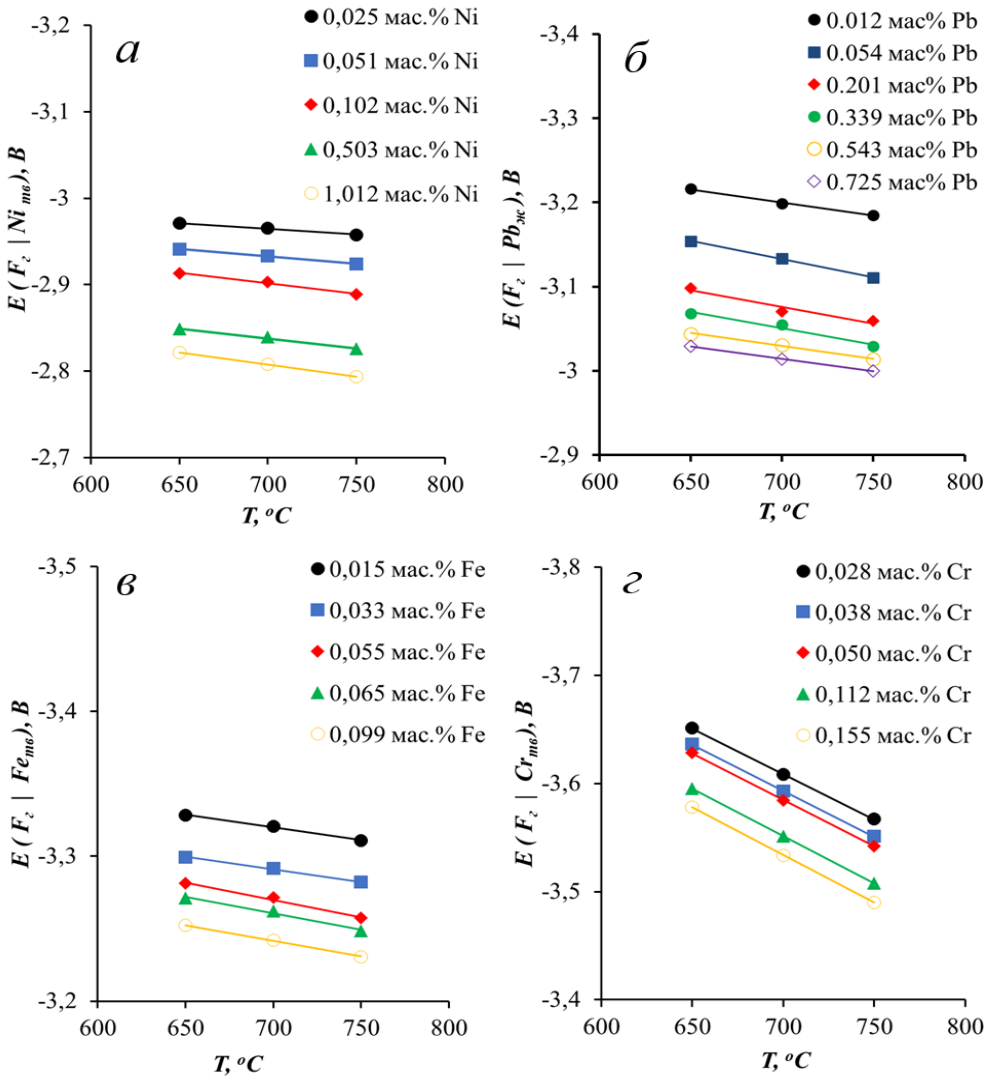


Рисунок 2.17 – Температурная зависимость равновесных потенциалов никеля(а), свинце(б), железа(в) и хрома(г) в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2, (PbF_2, FeF_2, CrF_2) в температурном диапазоне 650-750 °C

На рисунке 2.18 приведены изотермы равновесных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома для температур 650, 700 и 750 °C. По линейному ходу изотерм можно заключить, что в данном диапазоне температур и концентраций, коэффициенты активности ионов никеля, свинца, железа и хрома остаются постоянными. Следовательно, при расчете условных стандартных потенциалов

можно использовать мольнодолевые концентрации ионов этих металлов в расплаве.

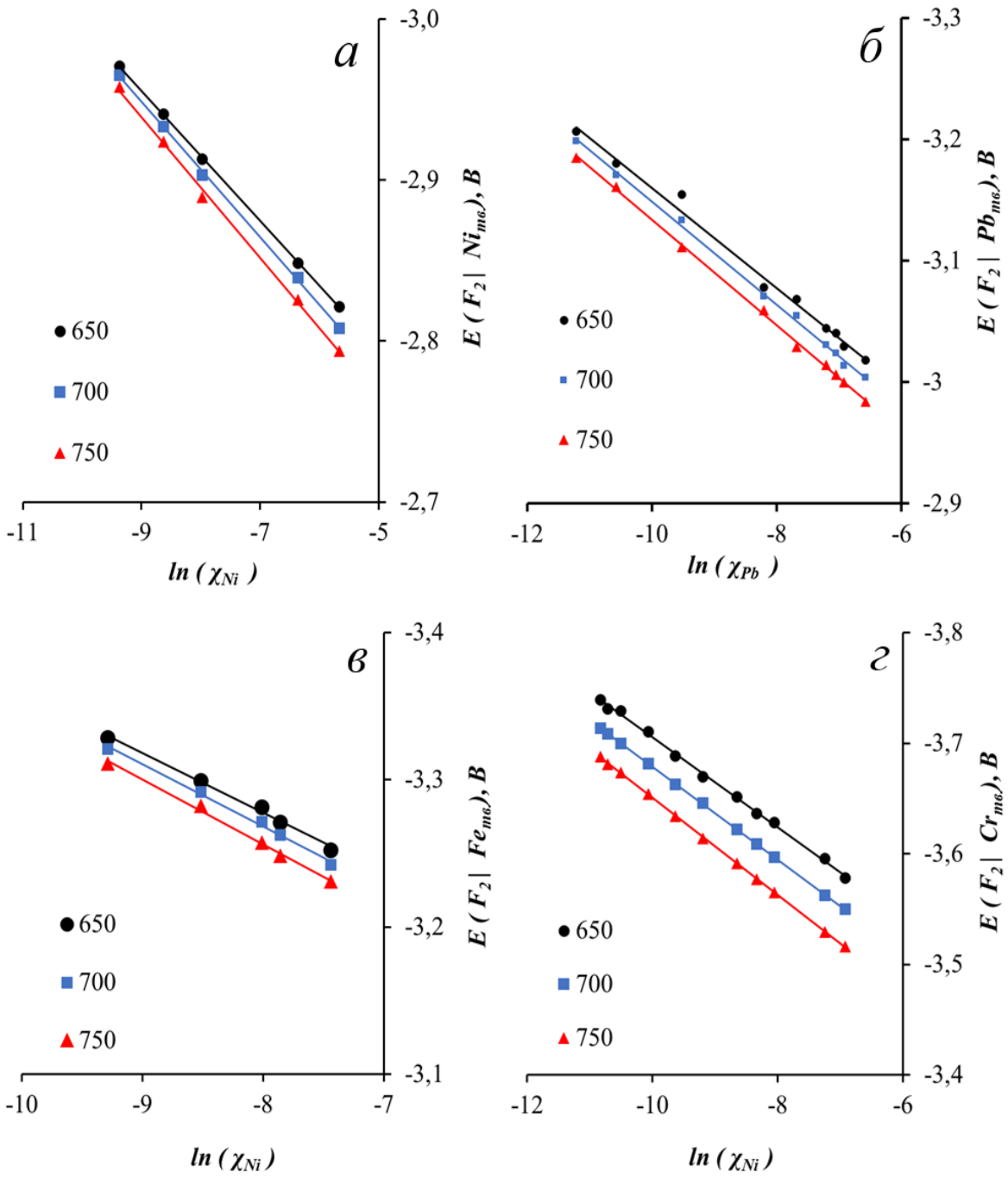


Рисунок 2.18 – Изотермы равновесных потенциалов никеля (*а*), свинца (*б*), железа (в) и хрома (г) в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2, (PbF_2, FeF_2, CrF_2) в температурном диапазоне 650-750 °С

В таблице 2.5 приведены коэффициенты уравнений прямых E_{Me^{n+}/Me^0}=a+b $\boldsymbol{lnC}_{Me^{n+}}$, где a=$\boldsymbol{E}^*_{Me^{n+}/Me^0}$; b=$\frac{RT}{nF}$.

Таблица 2.5 Коэффициенты изотерм и степень окисления никеля, свинца, железа и хрома в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

Элемент	T, °C	-a, В	b, В	R^2	n
Ni^{2+} / Ni^0	650	2,676	0,0403	0,99	1,97
	700	2,659	0,0419	0,99	2,04
	750	2,639	0,0436	0,99	2,02
Pb^{2+} / Pb^0	650	2,818	0,0409	0,99	1.94
	700	2,799	0,0424	0,99	1,98
	750	2,778	0,0435	0,99	2,03
Fe^{2+} / Fe^0	650	3,016	0,0406	0,99	1,96
	700	3,001	0,0417	0,99	2,01
	750	2,984	0,0436	0,99	2,02
Cr^{2+} / Cr^0	650	3,368	0,0405	0,99	1,96
	700	3,343	0,0428	0,99	1,96
	750	3,322	0,0445	0,99	1,98

Расчеты средней степени окисления ионов никеля, свинца, железа и хрома по угловым коэффициентам уравнений изотерм (n) показали, что в исследованном расплаве в изученном интервале концентраций и температур, ионы этих металлов находятся преимущественно в двухвалентном состоянии. Это подтверждает расчет числа электронов, выполненный по начальным участкам стационарных гальваностатических поляризационных кривых.

Стоит отметить, что при измерении равновесных потенциалов относительно двух разных электродов сравнения, различия в измеряемых величинах составили менее 2мВ. Это доказывает стабильную работу электродов сравнения.

В качестве примера в таблице 2.5 приведены равновесные потенциалы свинца, измеренные относительно бериллиевого динамического и никелевого электродов сравнения в области концентраций потенциалопределяющих ионов 0.01–1.023 мас.% при температуре расплава 700 °С.

Для удобства сопоставления результатов значения ЭДС гальванического элемента (2.15) были отнесены к равновесному потенциалу бериллия. При этом величина стандартной ошибки при измерении равновесных потенциалов весьма мала и составила ∓ 0,00017 В. Из этого можно сделать вывод о высокой достоверности проведенных измерений.

Таблица 2.5 – Равновесные значения ЭДС гальванических элементов (2.14–2.15) для пары Pb^{2+}/Pb^{0}

T, °C	$C_{Pb,}$ мас%	ЭДС (2,14), В	ЭДС (2,15), В
700 °C	0.010	1,459	1,458
	0.019	1,487	1,487
	0.054	1,524	1,525
	0.201	1,587	1,586
	0.339	1,603	1,603
	0.543	1,627	1,627
	0.638	1,634	1,635
	0.725	1,644	1,642
	1.023	1,654	1,653

2.3.4 Расчет условных стандартных потенциалов Ni, Pb, Fe и Cr

Учитывая преобладание в расплаве одной валентной формы катионов Ni, Pb, Fe, Cr, выберем стандартное состояние для выражения концентрационной зависимости активности катионов и равновесных электродных потенциалов [59] гальванического элемента (2.19). Учитывая, что во фторидных расплавах

мольнодолевая концентрация ионов фтора равна единице, можно условно принять активность ионов фтора равной единице независимо от температуры.

Численные выражения активностей ионов металла (Ni, Pb, Fe, Cr) в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 можно рассчитать из измеренных и отнесенных ко фторному электроду F_2/F^- потенциалов этого металла (Ni, Pb, Fe, Cr):

$$E_{Me^{n+}/Me^0} = E^0_{Me^{n+}/Me^0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me^0}} , \qquad (2.20)$$

где E_{Me^{n+}/Me^0} – потенциал равновесия (2.16), В,

$E^0_{Me^{n+}/Me^0}$ – стандартный электродный потенциал (Ni, Pb, Fe, Cr), В.

R – газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К).

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

T – температура, К,

$a_{Me^{n+}}$ – активность катионов Ni, Pb, Fe, Cr какой-либо одной валентности.

Концентрация потенциалопределяющих ионов в объеме расплава равна:

$$C_{Me^{n+}} = a_{Me^{n+}}/\gamma_{Me^{n+}}, \qquad (2.21)$$

где $\gamma_{Me^{n+}}$ – коэффициент активности катионов одной валентности,

$C_{Me^{n+}}$ – концентрация катионов одной валентности, моль/см^3

По прямолинейному ходу изотерм (рисунок 2.18) можно заключить, что в данном диапазоне температур и концентраций коэффициенты активности ионов Ni, Pb, Fe, Cr остаются постоянными. Следовательно, при переходе от активностей к мольнодолевым концентрациям зависимость электродных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома от содержания фторида соответствующего металла в

расплаве по отношению ко фторному электроду при P_{F2} =1 атм можно выразить следующими уравнениями:

$$E_{Ni^{2+}/Ni^0} = E^*_{Ni^{2+}/Ni^0} + \frac{RT}{nF}\ln C_{Ni^{2+}}, \quad (2.22)$$

$$E_{Pb^{2+}/Pb^0} = E^*_{Pb^{2+}/Pb^0} + \frac{RT}{nF}\ln C_{Pb^{2+}}, \quad (2.23)$$

$$E_{Fe^{2+}/Fe^0} = E^*_{Fe^{2+}/Fe^0} + \frac{RT}{nF}\ln C_{Fe^{2+}}, \quad (2.24)$$

$$E_{Cr^{2+}/Cr^0} = E^*_{Cr^{2+}/Cr^0} + \frac{RT}{nF}\ln C_{Cr^{2+}}, \quad (2.25)$$

где E^* – условный стандартный электродный потенциал Ni, Pb, Fe, Cr.

Так как никель, свинец, железо и хром в расплаве имеют в основном одну валентную форму, то для определения условного стандартного потенциала можно использовать уравнения (2.22–2.25). Результаты расчетов приведены в виде политерм условных стандартных потенциалов Ni, Pb, Fe, Cr на рисунке 2.19

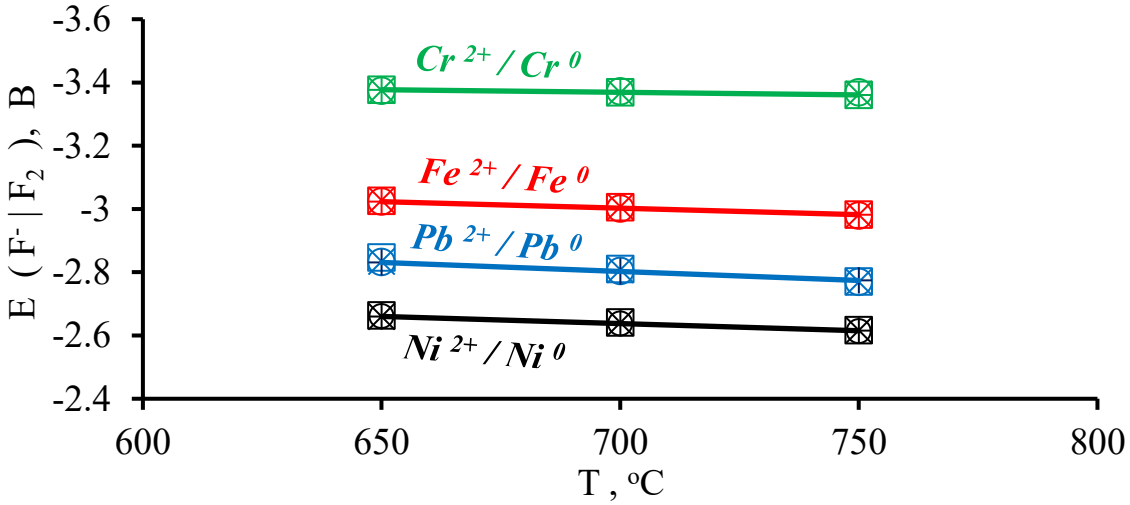


Рисунок 2.19 – Политермы условных стандартных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2

2.3.5 Определение термодинамических свойств при образовании фторидов Ni, Pb, Fe, Cr

ЭДС гальванического элемента (2.19) соответствует реакции образования в данном расплаве дифторидов никеля, свинца, железа и хрома из простых веществ:

$$Ni_{(тв.)} + F_{2(г)} = NiF_{2(ж,\ расп)}, \quad (2.26)$$

$$Pb_{(тв.)} + F_{2(г)} = PbF_{2(ж,\ расп)}, \quad (2.27)$$

$$Fe_{(тв.)} + F_{2(г)} = FeF_{2(ж,\ расп)}, \quad (2.28)$$

$$Cr_{(тв.)} + F_{2(г)} = CrF_{2(ж,\ расп)}. \quad (2.29)$$

Отсюда парциальное изменение энергии Гиббса при образовании дифторидов никеля, свинца, железа и хрома по реакциям (2.26–2.29) равно:

$$\Delta G^*_{NiF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 596.98 + 0.086 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \quad (2.30)$$

$$\Delta G^*_{PbF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 650.09 + 0.112 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \quad (2.31)$$

$$\Delta G^*_{FeF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 669.32 + 0{,}083 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \quad (2.32)$$

$$\Delta G^*_{CrF2(ж,расп)} = - nFE^* = - 738.48 + 0.095 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \quad (2.33)$$

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

n – число электронов;

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

Первый член уравнений (2.30–2.33) является энтальпией реакции образования дифторидов никеля, свинца, железа и хрома из элементов в виде разбавленного раствора, а сомножитель перед температурой во втором члене уравнения (2.30–2.33) – энтропией реакции (ΔS^*). Из литературных термодинамических данных [91] известны температурные зависимости стандартной величины $\Delta G^0_{(ж)}$ изменения энергии Гиббса при образовании чистых

жидких фторидов никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II) в стандартном состоянии переохлажденной жидкости:

$$\Delta G^0_{NiF2\,(ж)} = -575{,}96 + 0{,}107 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \qquad (2.34)$$

$$\Delta G^0_{PbF2\,(ж)} = -632{,}36 + 0{,}111 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \qquad (2.35)$$

$$\Delta G^0_{FeF2\,(ж)} = -644.91 + 0{,}081 \cdot T \qquad R^2 = 0.99, \qquad (2.36)$$

$$\Delta G^0_{CrF2\,(ж)} = -724.77 + 0.083 \cdot T \qquad R^2 = 0.99. \qquad (2.37)$$

Используя зависимости (2.30–2.33) и (2.34–2.37) можно найти температурную зависимость условной стандартной величины $\Delta G^*_{(см)}$ изменения энергии Гиббса при смешении жидких фторидов никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II) с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия. Результаты расчётов $\Delta G^*_{(см)}$ приведены в таблице 2.7

Таблица 2.7 – Термодинамические величины реакции образования фторида никеля (II), свинца (II), железа (II) и хрома (II) в расплаве ($0{,}66LiF–0{,}34BeF_2$)

Me	T, °C	$\Delta G^*_{(ж,расп)}$, кДж/моль	$\Delta H^*_{(ж,расп)}$, кДж/моль	$\Delta S^*_{(ж,расп)}$, Дж/(моль·К)	$\Delta G^*_{(см)}$, кДж/моль	$\Delta H^*_{(см)}$, кДж/моль	$\Delta S^*_{(см)}$, Дж/(моль·К)
Ni	650	-517,2±0,18	-598,9	86	-39,6	-21,1	19
	700	-513,2±0,18	-598,9	86	-40,9	-21,1	19
	750	-508,6±0,18	-598,9	86	41,7	-21,1	19
Pb	650	-546,2±0,15	-650,1	112	-16,3	-17,7	1
	700	-540,9±0,15	-650,1	112	-16,6	-17,7	1
	750	-534,9±0,15	-650,1	112	-16,2	-17,7	1
Fe	650	-583.5±0,18	-660.3	76	-14,2	-15,4	2
	700	-579.5±0,18	-660,3	76	-14,4	-15,4	2
	750	-575.1±0,18	-660,3	76	-14,1	-15,4	2
Cr	650	-651,3±	-738,5	95	-3,1	-13,71	11,5
	700	-646,4±	-738,5	95	-2,4	-13,71	11,5
	750	-641,9±	-738,5	95	-2,1	-13,71	11,5

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

Условная стандартная величина изменения энергии Гиббса при смешении жидких NiF_2, PbF_2, FeF_2 и CrF_2 с расплавленной смесью 0,66LiF-0,34BeF_2 имеет отрицательное значение, а энтропийное слагаемое уменьшает вклад в отклонение от закона Рауля. Образование разбавленных растворов дифторидов никеля, свинца, железа и хрома с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия соответствует правилу образования разбавленных растворов [92-94] и сопровождается небольшими отклонениями солевых систем от закона Рауля.

2.5 Выводы по главе 2

1. Методом отключения тока из стационарного состояния изучено катодное восстановление ионов железа, хрома и свинца в расплаве LiF-BeF_2 в интервале температур от 650 до 750 °С и плотности тока от 0.001 до 4 А/см^2 при различных содержаниях исследуемых фторидов в электролите. Установлено, что восстановление ионов металлов протекает в условиях диффузионного режима. Лимитирующей стадией является доставка электроположительного компонента из объёма расплава к поверхности электрода. Показано, что электродные процессы реализуются по двухэлектронной реакции во всем интервале катодных плотностей тока.

2. Проведены измерения равновесных потенциалов никеля, свинца, железа и хрома в расплаве LiF-BeF_2 в интервале температур от 650 до 750 °С и широкой области концентраций потенциалопределяющих ионов. Политермы значений равновесных потенциалов хорошо описываются линейными уравнениями. По анализу концентрационных зависимостей установлено, что ионы исследуемых металлов в расплавленной смеси LiF-BeF_2 находятся преимущественно в двухвалентном состоянии. Рассчитаны условные стандартные потенциалы

металлов и термодинамические характеристики процессов образования дифторидов никеля, свинца, железа и хрома в исследуемом расплаве.

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

Глава 3. Электрохимическое поведение урана (III) в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3

На ранних этапах развития концепции ЖСР одним из ключевых компонентов ядерного топлива являлся фторид урана, растворенный в среде расплавленной соли LiF-BeF_2 [50]. В современном представлении основной топливной добавкой в ректорах, предназначенных для трансмутации МА, будет являться фторид плутония. Распространённой практикой для проведения подобного рода исследований принято использование соединении, которые могли бы служить имитаторами электрохимического поведения основных компонентов исследуемой системы. В данном случае в роли такого рода имитатора могут служить фторидные соли урана. Помимо этого, в значительном количестве литературных источников отношение U^{4+}/ U^{3+} рассматривается в роли буферной добавки для реализации контроля ОВП топливной солевой системы ЖСР [95]. Поэтому очень важно понимать механизм взаимодействия фторида урана с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия. На данный момент известны работы по изучению электрохимического поведения уранового электрода в расплавленных фторидных смесях LiF-BeF_2-ZrF_4 [96–98], LiF-BeF_2 [99–100], LiF-NaF [101], LiF-NaF-KF, [102–104] и хлоридно-фторидных смесях LiF-LiCl [105].

Однако в литературе отсутствуют сведения об условных стандартных потенциалах урана в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия, полученные из экспериментальных данных. Величины условных стандартных потенциалов урана необходимы как для построения единого ряда потенциалов металлов в среде расплавленных фторидов лития и бериллия, так и для лучшего понимания механизмов коррозионных процессов конструкционного материала ЖСР в расплавах 0,73LiF-0,27BeF_2.

3.1 Электровосстановление урана (III) на индифферентном электроде из фторбериллатного расплава

Исследования кинетики катодного процесса восстановления ионов урана из расплава 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 были выполнены методами квадратно-волновой вольтамперометрии, хронопотенциометрии и методом фиксации стационарных гальваностатических поляризационных кривых.

Подробное описание методики электрохимических измерений и конструкция экспериментальной ячейки приведены в разделе 2.3.1.

Приготовление расплава 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3

Приготовление расплавов с мольным соотношением фторидов лития и бериллия 0,73LiF-0,27BeF_2 осуществлялось путем прямого добавления фторида лития к солевой системе 0,66LiF-0,34BeF_2, приготовленной в соответствии с методическими указаниями, изложенными в первой главе.

Концентрацию урана в электролите задавали путем добавки в исследуемую соль концентрированного по ионам трехвалентного урана расплава 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3.

Для приготовления концентрата в расплавленную смесь 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4 вводили металлический уран. Переход ионов урана в трёхвалентное состояние осуществляется в соответствии с реакцией:

$$3UF_4+U= 4UF_3 \qquad (3.1)$$

Полноту протекания реакции (3.1) контролировали по убыли массы металлического урана. Концентрация урана в полученном расплаве, а также значения убыли массы уранового электрода приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Содержания урана в концентрированной смеси 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3

Элемент	Концентрация, мас%	$M_{теор.}$, г	$m_{расчет.}$, г
U	19,32	2.543	2.526

Из данных, представленных в таблице 3.1, следует, что реакция (3.1) была проведена в полном объёме. Химические составы исследуемых расплавов приведены в таблице 3.2

Таблица 3.2 – Химический состав исследуемых систем

Концентрация, мас.%									
№	Li	Be	U	Fe	Ni	W	Al	Cr	F
1	15,9729	7,6416	0,095	0,0003	0,0008	0,0007	0,0019	0,0006	76,2853
2	15,9318	7,6011	0,177	0,0002	0,0004	0,0006	0,0021	0,0004	76,2860
3	15,8926	7,5618	0,255	0,0001	0.0006	0,0008	0.0022	0,0001	76,2941
4	15,8412	7,5132	0,361	0,0002	0,0008	0,0004	0,0024	0,0005	76,2798
5	15,7619	7,4301	0,517	0,0003	0,0005	0,0006	0,0027	0,0006	76,2860
6	15,6813	7,3421	0,619	0,0005	0,0002	0,0002	0,0023	0,0003	76,2815
7	15,5852	7,2547	0,871	0,0004	0.0001	0,0003	0,0019	0,0007	76,2859
8	15,4892	7,1572	1,062	0,0007	0,0007	0,0006	0,0026	0,0003	76,2860

Стационарные гальваностатические поляризационные кривые

Исследование катодного процесса восстановления урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 проводили при температуре 650 ^oC с концентрациями урана равными 0.691, 0.871 и 1.062 мас.%, соответственно. В качестве рабочего электрода использовали вольфрамовый торцевой электрод площадью 0,071 $см^2$. Измерения осуществляли относительно никелевого капсулированного электрода сравнения, в качестве вспомогательного электрода использовали стержень из спектрально чистого графита. Для удобства анализа полученных результатов все измерения были отнесены к равновесному потенциалу бериллия. Поляризационные зависимости приведены на рисунке 3.1.

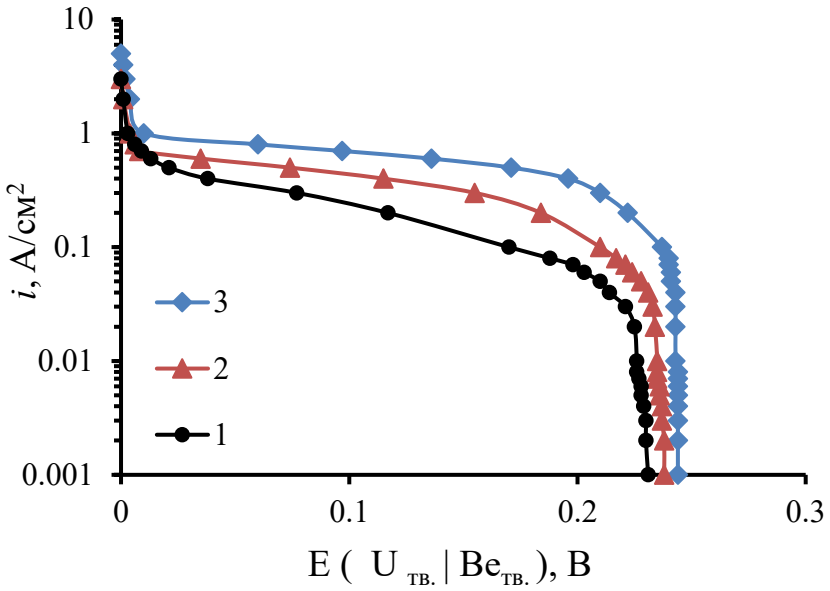


Рисунок 3.1 – Катодные поляризационные кривые снятые, на вольфрамовом торцевом электроде при температуре 650 ºС в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2. Концентрация урана, мас.%: 1–0,691; 2–0,871; 3–1.062.

На начальном участке поляризационной кривой при увеличении катодной плотности тока происходит незначительное отклонение потенциала от его равновесного значения. При достижении определенных катодных плотностей тока, например, 0,02 А/см^2 для содержания урана 0.691 мас.% (рисунок 3.1, кривая 1) и 0,04 А/см^2 для содержания урана 0,871 мас.% (рисунок 3.1, кривая 2) происходит резкое смещение потенциала в сторону более электроотрицательных значений с образованием площадки предельного тока вплоть до потенциала выделения металлического бериллия. Для начальных участков кривых при малых плотностях тока и незначительных отклонениях потенциала от равновесных значений можно предположить, что восстановление ионов урана происходит в диффузионном режиме.

Экспериментальные точки в координатах E – ln(i) на данном участке образуют линейные зависимости (рисунок 3.2).

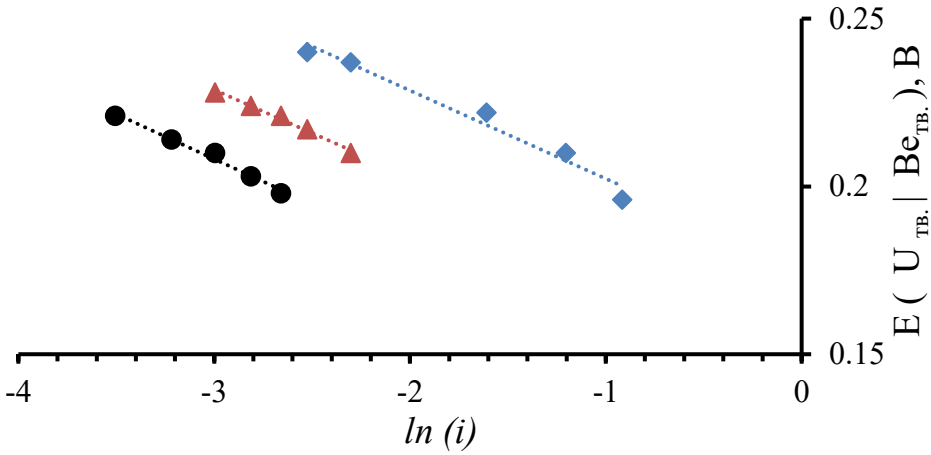


Рисунок 3.2 – Прямолинейные участки поляризационных кривых, снятых на вольфрамовом торцевом электроде в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2. Концентрация урана, мас.%: 1–0,691; 2–0,871; 3–1.062.

В таблице 3.3 приведены коэффициенты уравнений прямых E=a+b lni, где $b=\frac{RT}{nF}$. Из углового коэффициента $b=\frac{RT}{nF}$ оценили число электронов, участвующих в процессе восстановления ионов урана до металла.

Таблица 3.3 – Коэффициенты уравнения E=a+b·lni и число электронов, участвующих в электродном процессе. T= 650 °C.

№	Концентрация U, мас %	b, V	R^2	n
1	0.6915	0.0263	0.96	2.96
2	0.8707	0.0258	0.99	3.08
3	1.0628	0.0268	0.98	3.02

Из таблицы 3.3 следует, что в области исследуемых концентраций урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 число электронов, принимающих участие в электродной реакции, близко к трем.

Это свидетельствует о том, что в данных условиях происходит электровосстановление ионов урана (III) с образованием металлического урана на твердой подложке в соответствии с реакцией:

$$U^{3+}+3e^{-}- \rightarrow U^{0}. \quad (3.2)$$

Расчет коэффициентов диффузии ионов урана (III) выполнили по известному выражению для предельной плотности тока в соответствии с уравнением [62]:

$$i_{пр}=\frac{zFD_{U^{3+}}C_{U^{3+}}}{\delta}, \quad (3.3)$$

где $D_{U^{3+}}$ – коэффициент диффузии ионов урана, $см^2/с$;

$C_{U^{3+}}$ – концентрация электроактивных ионов урана, $моль/см^3$;

δ – толщина диффузионного слоя, 0,005 см [106].

Коэффициент диффузии ионов U^{3+}, рассчитанный по уравнению (3.3) при температуре 650 °С и трех различных концентрациях ионов U^{3+}, равнялся $D_{U^{3+}}= (2,8 \pm 0,05) \times 10^{-5}$ $см^2/с$.

Квадратно-волновая вольтамперометрия

Исследования проводили в расплавах 0,73LiF-0,27BeF_2 с концентрацией трифторида урана от 0,095–0,517 мас.%. На рисунке 3.3 приведены квадратно-волновые вольтамперограммы в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 с различным содержанием ионов урана. При развертке потенциала в катодную сторону наблюдается возрастание плотности тока, приводящее к формированию пика (А), в области потенциалов 0,2–0,075 В для кривой 1 (рисунок 3.3), связанного с восстановлением ионов урана. Увеличение концентрации ионов урана, приводит к

возрастанию амплитуды пика тока (А). При дальнейшем смещении потенциала в катодную сторону наблюдается формирование второго пика (В).

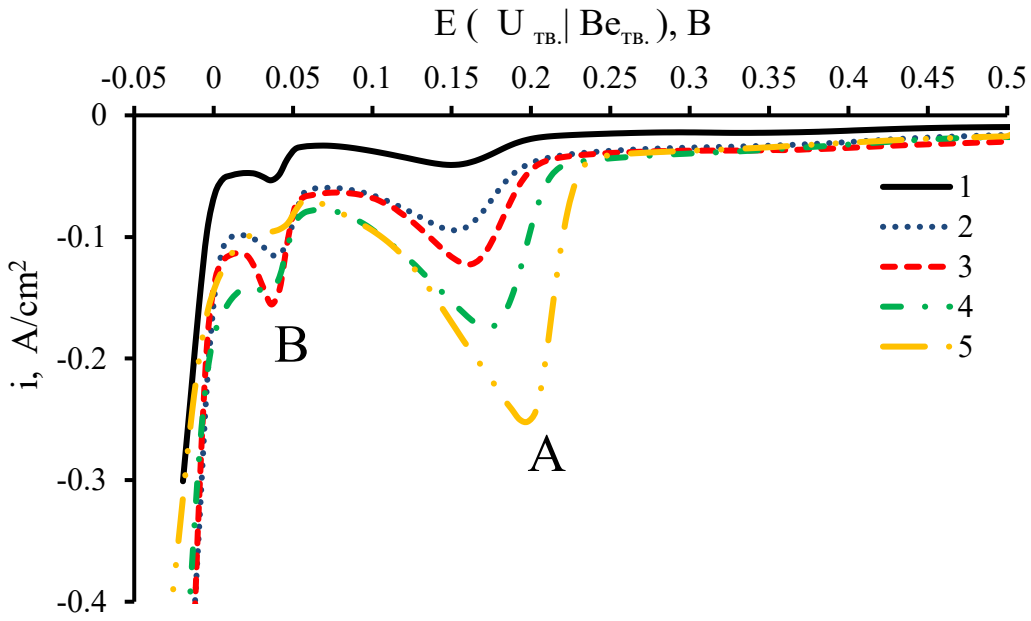


Рисунок 3.3 – Квадратно- волновые вольтамперограммы. Расплав 0,73LiF-0,27BeF_2 . f = 20 Гц. T= 650 °C. Концентрация урана, мас.%: 1–0,0952; 2–0,1775; 3–0,2558; 4–0,3615; 5–0,5172.

На рисунке 3.4 приведена зависимость пика (А) от концентрации урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2.

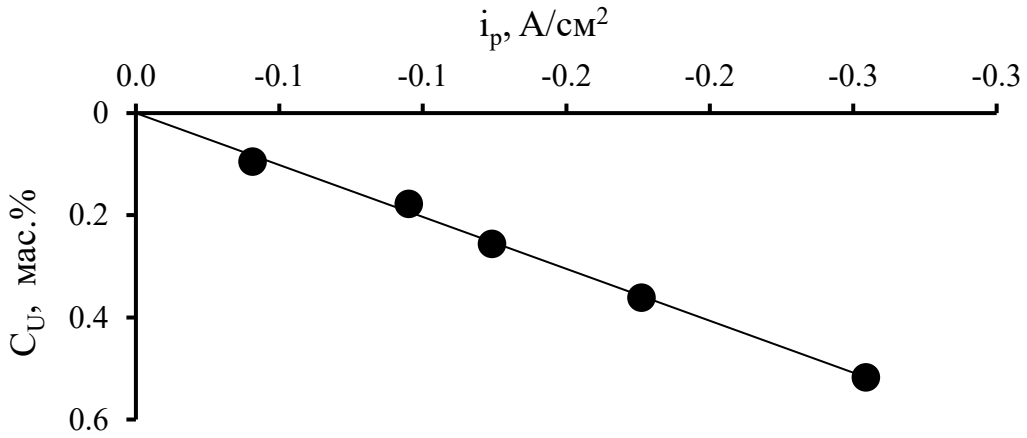


Рисунок 3.4 – Зависимость тока пика (А) от концентрации урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 при температуре 650 °C

Из приведенной зависимости (рисунок 3.4) следует, что увеличение концентрации ионов урана в расплаве приводит к линейному возрастанию амплитуды катодного пика (А). Это указывает на то, что пик (А) связан с процессом восстановления ионов урана из расплава. Также на это указывает то, что пик (В) не зависит от концентрации урана в расплаве. Второй электрохимический отклик (пик В), предположительно, может быть вызван взаимодействием, между металлическим ураном, осажденным на вольфрамовый электрод и бериллием, восстановленным из расплава с образованием соединения $Be_{13}U$ [89].

При условии, что валентное состояние и концентрация ионов урана (III) известны, для расчета коэффициента диффузии можно воспользоваться известным уравнением [53-54]:

$$i_p = nFC_{U^{3+}} \frac{1-\Gamma}{1+\Gamma} \sqrt{\frac{Df}{\pi}};\ \Gamma = \exp\left(\frac{nF\Delta E}{2RT}\right), \qquad (3.4)$$

где i_p – плотность тока пика А/см^2;

n – число электронов участвующих в реакции;

R – газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К);

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

T – температура, К;

f – частота развертки потенциала, Г;

$D_{U^{3+}}$ – коэффициент диффузии ионов урана, см^2/с;

ΔE – амплитуда модуляции сигнала, В;

$C_{U^{3+}}$ – концентрация электроактивных ионов урана, моль/см^3.

Результаты расчета коэффициентов диффузии ионов урана для кривых (1–5 рисунок 3.3) оказались близки и численно равны $D_{U^{3+}} = (2{,}7 \pm 0{,}1) \times 10^{-5}$ см^2/с.

Хронопотенциометрия

Исследования проводили в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 с концентрацией урана 0,871 мас.% при температуре 650 °С. На рисунке 3.5 приведены хропотенциограммы полученные в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 с концентрацией урана 0.871 мас.% в интервале плотностей катодного тока от 0,044 до 0,106 А/см^2.

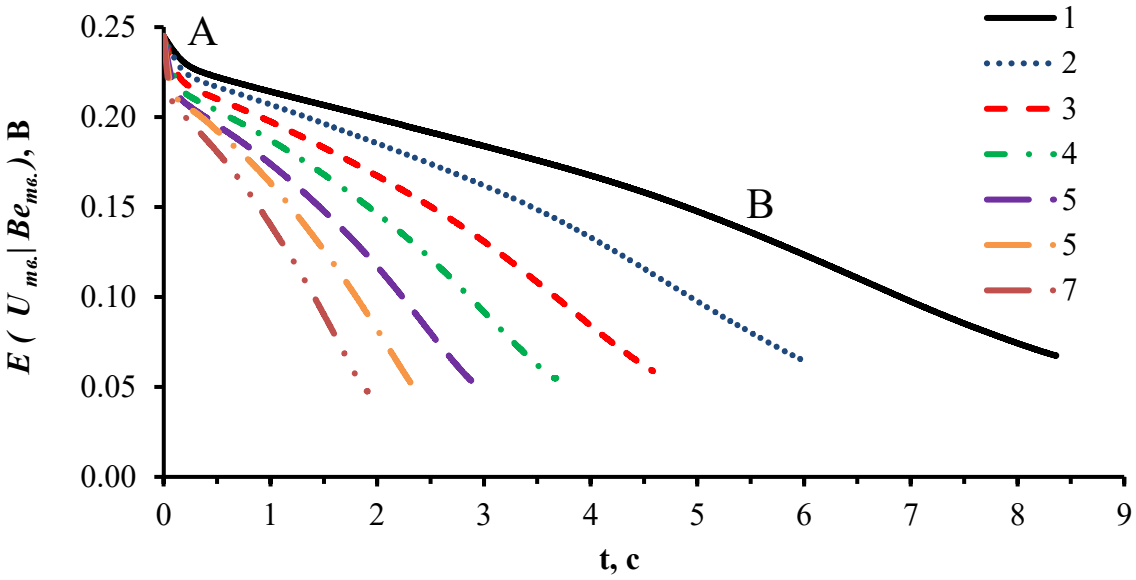


Рисунок 3.5 – Хронопотенциограммы, полученные в расплаве 0,73LiF – 0,27BeF_2. Концентрация урана 0.871 мас.%. Температура 650 °С. Плотность катодного тока, А/см^2:1 – 0,044; 2–0,053; 3–0,062; 4 – 0,071; 5 - 0,081; 6 – 0,098; 7 – 0,106.

На хронопотенциограммах видно одну характерную волну (рисунок 3.5, участок АВ для кривой 1), лежащую в области потенциалов, отвечающих пику А (рисунок 3.3 кривая 1). Следовательно, можно предположить, что данный участок кривых (рисунок 3.5, 1–7) соответствует процессу восстановления ионов трехвалентного урана по реакции (3.2).

Согласно теории хронопотенциометрии [62], участок АВ советует переходному времени, за которое произойдет полное истощение электроактивных компонентов у поверхности рабочего электрода. На рисунке 3.6 приведена зависимость i-i$\sqrt{t}$.

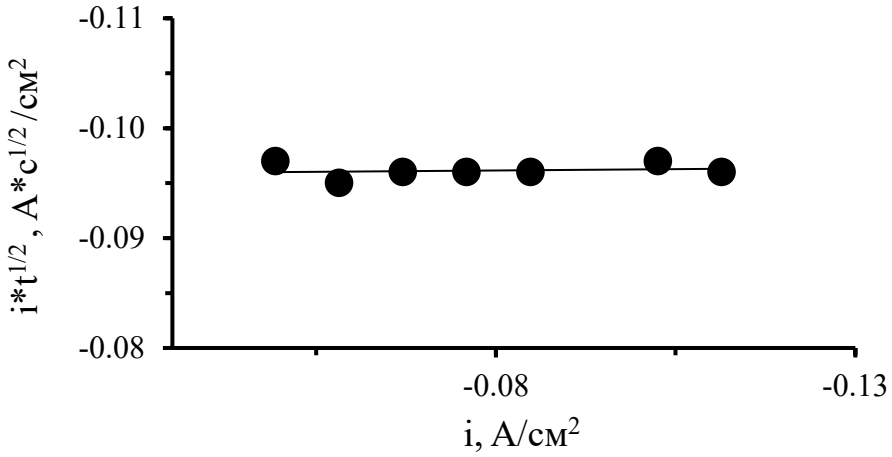


Рисунок 3.6 – Зависимость плотность тока от $i\sqrt{t}$ в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 для участков хропонтенциограмм советующих реакции (3.2).
Концентрация урана 0.871 мас.%. Температура 650 °С

Из зависимости i-$i\sqrt{t}$ следует, что квадратный корень переходного времени не зависит от плотности тока, соответственно, для оценки коэффициентов диффузии трехвалентного урана можно использовать уравнение Санда:

$$i*\sqrt{\tau}= \frac{nFC_{U^{3+}}\sqrt{\pi D_{U^{3+}}}}{2}, \qquad (3.5)$$

где, i – плотность тока, А/см^2;

n – число электронов, участвующих в реакции;

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

$D_{U^{3+}}$ –коэффициент диффузии ионов урана, см^2/с;

$C_{U^{3+}}$ – концентрация электроактивных ионов урана, моль/см^3;

τ – переходное время, с.

Результаты расчета коэффициентов диффузии ионов урана (III) по уравнению (3.5) для исследуемых плотностей катодного тока численно равны $D_{U^{3+}} = (2,7 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ см^2/с.

Значение коэффициентов диффузии ионов трехвалентного урана, рассчитанные тремя методами по уравнениям (3.3-3.5) близки друг к другу и численно равны 2.8×10^{-5} (уравнение 3.3), 2.7×10^{-5} (уравнение 3.4), 2.7×10^{-5} (уравнение 3.5). Полученные значения коэффициентов диффузии ионов трехвалентного урана сравнимы с величиной, полученной в работе [107] $D_{U^{3+}} = (2{,}2 \pm 0{,}7) \times 10^{-5}$ см^2/с в расплаве LiF-CaF_2 при 745 °C.

3.2 Температурная и концентрационная зависимости равновесных потенциалов урана (III)

Измерение равновесных потенциалов урана проводили методом измерения электродвижущих сил гальванического элемента (3.6) относительно бериллиевого динамического электрода сравнения:

$$Be(\text{тв.}) \mid (X) \cdot (UF_3) - (1\text{-}X) \cdot (0.73LiF\text{-}0.27BeF_2) \mid U\ (\text{тв.}), \qquad (3.6)$$

где X – мольнодолевая концентрация урана в расплаве.

Результаты уточняли при помощи никелевого капсулированного электрода сравнения:

$$Ni(\text{тв.})\mid(0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2) \cdot (NiF_2)\|(X) \cdot (UF_3) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2)\mid U\ (\text{тв}) \qquad (3.7)$$

Для проведения термодинамических расчетов и лучшей стандартизации результатов исследования значения равновесных потенциалов урана были отнесены к потенциалу фторного электрода в соответствии гальваническим элементом (3.8):

$$U(\text{тв}) \mid (X) \cdot (UF_3) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}73LiF\ 0{,}27BeF_2) \mid F_2\ (\text{газ}), \qquad (3.8)$$

Пересчет равновесных ЭДС гальванических элементов (3.6–3.7) на потенциал фтора был выполнен с использованием литературных данных, представленных в работе [90].

Результаты измерений приведены в виде графических зависимостей равновесных потенциалов урана от логарифма его мольнодолевой концентраций в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 для диапазона температур 650–750 ºС (рисунок 3.6).

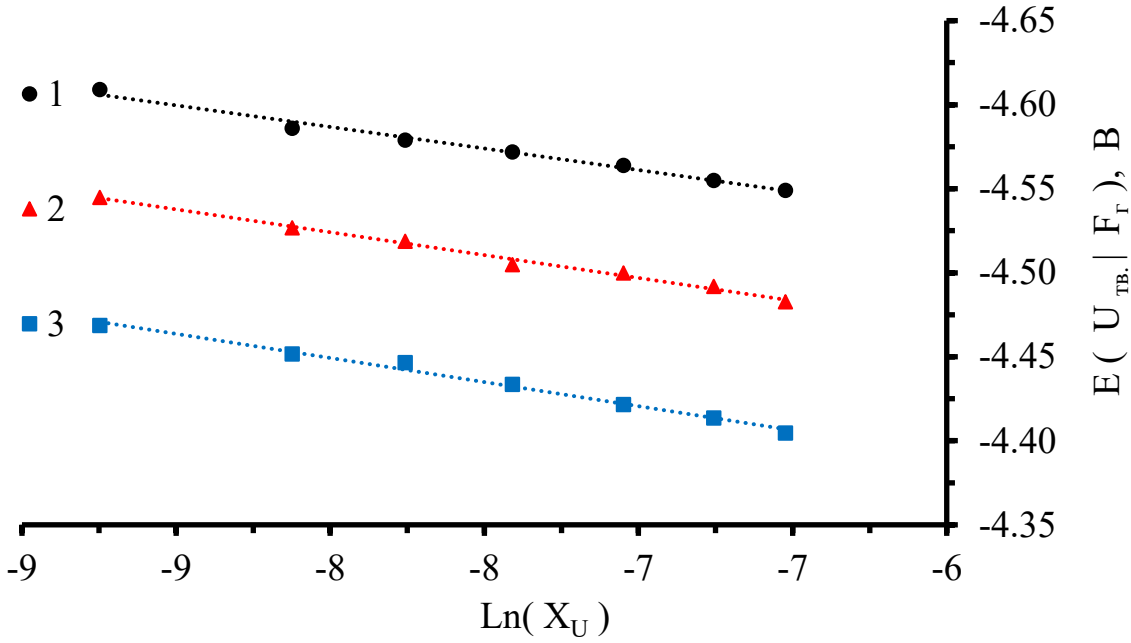


Рисунок 3.6 – Концентрационная зависимость равновесных потенциалов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 при температуре: 1–650 ºС; 2–700 ºС; 3–750 ºС

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

В таблице 3.4 приведены коэффициенты *a* и *b* уравнений прямых $E_{U^{n+}/U^0} = a + b \ln C_{U^{n+}}$, где $a = E^*_{U^{n+}/U^0}$; $b = \frac{RT}{nF}$.

Таблица 3.4 – Коэффициенты изотерм и степень окисления урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2

T, °C	-a, V	b, V	R^2	n
650	4.381	0.0257	0.99	3.02
700	4.306	0.0282	0.99	3.03
750	4.219	0.0287	0.99	2.98

Расчеты средней степени окисления ионов урана (n) по угловым коэффициентам уравнений изотерм показали, что в исследованном диапазоне концентраций и температур ионы урана находятся преимущественно в трехвалентном состоянии.

3.3 Расчет условных стандартных потенциалов урана

Учитывая преобладание в расплаве одной валентной формы катионов урана, выберем стандартное состояние для выражения концентрационной зависимости активности катионов и равновесных электродных потенциалов [59] гальванического элемента (3.8). Учитывая, что во фторидных расплавах мольно-долевая концентрация ионов фтора равна единице, можно условно принять активность ионов фтора равной единице независимо от температуры. Численные выражения активностей ионов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 можно рассчитать из измеренных и отнесенных к фторному электроду F_2/F^- потенциалов урана:

$$E_{U^{n+}/U^0} = E^0_{U^{n+}/U^0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{U^{n+}}}{a_{U^0}}, \qquad (3.9)$$

где E_{U^{n+}/U^0} – потенциал равновесия (3.2), В;

$E^0_{U^{n+}/U^0}$ – стандартный электродный потенциал пары U^{n+}/U^0, В;

R – газовая постоянная, 8.31 Дж/(моль·К);

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

T – температура, К;

$a_{U^{n+}}$ – активность катионов урана одной валентности.

Концентрации потенциалопределяющих ионов в объеме расплава равны:

$$C_{U^{n+}} = {}^{a_{U^{n+}}}\!/_{\gamma_{U^{n+}}}, \qquad (3.10)$$

где $\gamma_{U^{n+}}$ – коэффициент активности катионов одной валентности;

$C_{U^{n+}}$ – концентрация катионов одной валентности, моль/см^3.

По прямолинейному ходу изотрем (рисунок 3.6) можно заключить, что в данном диапазоне температур и концентраций коэффициент активности ионов урана остаётся постоянным. Следовательно, при переходе от активностей к мольнодолевым концентрациям зависимость электродных потенциалов урана от содержания трифторида урана в расплаве по отношению к фторному электроду при P_{F2} =1 атм можно выразить следующим уравнением:

$$E_{U^{n+}/U^0} = E^*_{U^{n+}/U^0} + \frac{RT}{nF}\ln C_{U^{n+}}, \qquad (3.11)$$

где $E^*_{U^{n+}/U^0}$ – условный стандартный электродный потенциал системы U^{n+}/U^0.

На рисунке 3.7 приведены политермы равновесного потенциала урана (кривые 1–8) и температурная зависимость условного стандартного потенциала урана (кривая 9), рассчитанная по уравнению (3.11).

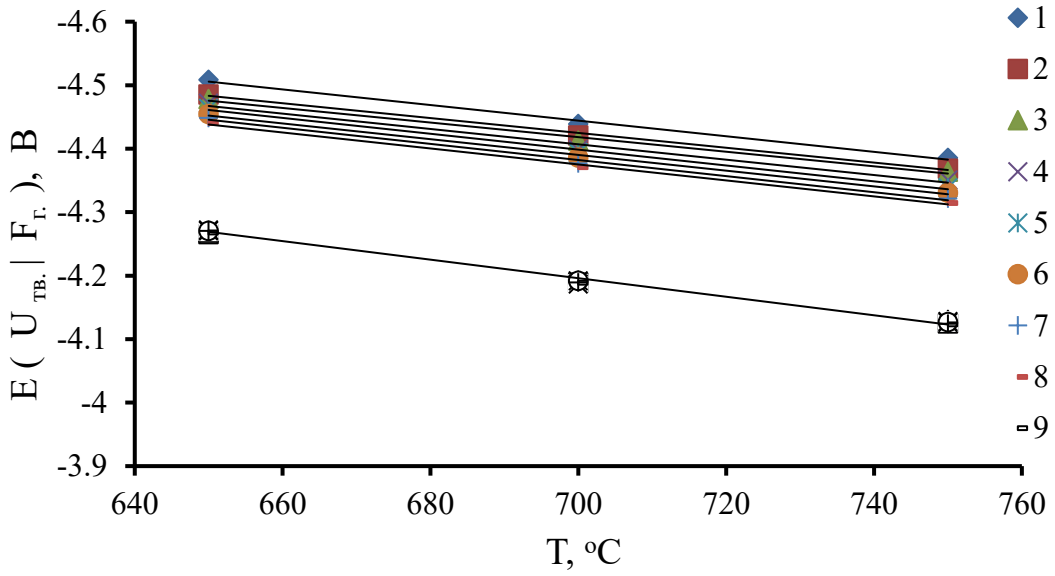


Рисунок 3.7 – Температурная зависимость равновесных потенциалов урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2. Концентрации урана в расплаве, мас.%.: 1 – 0,092; 2 – 0,177; 3 – 0,255; 4 – 0,361; 5 – 0,517; 6 – 0.6915; 7 – 0.871; 8 – 1.062; 9 – условный стандартный потенциал урана (III).

3.4 Определение термодинамических свойств при образовании трифторида урана

ЭДС гальванического элемента (3.8) соответствует реакции образования в данном расплаве трифторида урана из простых веществ:

$$U_{(тв.)} + 1.5F_{2(г)} = UF_{3(ж,\ расп)}. \qquad (3.12)$$

Отсюда парциальное изменение энергии Гиббса при образовании трифторида урана по реакции (3.12) равно:

$$\Delta G^*_{(ж,расп)} = - nFE^* = - 1619.200 + 0{,}416 \cdot T, \quad R^2 = 0.99, \qquad (3.13)$$

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

n – число электронов;

F – число Фарадея.

Первый член уравнения (3.13) является энтальпией реакции образования трифторида урана из элементов в виде разбавленного раствора (ΔH^* = -1619.2 кДж/моль), а сомножитель перед температурой во втором члене уравнения (3.13) – стандартной энтропией реакции (ΔS^*=416 Дж/К·моль). Стандартная теплота образования твердого фторида урана (III) составляет -1500,0 кДж/моль [91]. Отсюда можно определить теплоту растворения UF_3 в расплавленном электролите, которая равна -119.2 кДж/моль. Теплота растворения фторида урана (III) складывается из теплоты плавления этой соли ($\Delta H_{пл.}$ = 36.8 кДж/моль [108]) и теплоты смешения жидкого фторида урана (III) с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия. Вычисленная энтальпия смешения жидкого фторида урана (III) с расплавом 0,73LiF-0,27BeF_2 составляет $\Delta H_{смеш.}$ = -156.0 кДж/моль.

Энтальпия смешения фторида урана (III) отлична от нуля и имеет отрицательное значение, следовательно, жидкий трифторид урана растворяется в расплавленной смеси фторидов лития и бериллия с выделением тепла и соответствует правилу образования разбавленных расплавленных растворов [92-94]. На основании полученных данных можно предположить, что имеется взаимодействие при растворении жидкого фторида урана (III) с расплавом 0,73LiF-0,27BeF_2, что вызывает отклонение от закона Рауля.

Полученные значения парциального изменения энергии Гиббса реакции образования трифторида урана в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 сравнимы с расчётной величиной, полученной в работе [90] $\Delta G^*_{(ж,расп)}$= 1240,088 кДж/моль в расплаве LiF-BeF_2 при 723 °C.

3.5 Выводы по главе 3.

1. Методами стационарных гальваностатических поляризационных кривых, квадратно-волновой вольтамперометрии и хронопотенциометрии изучен процесс электро-восстановления U^{3+} в расплаве LiF-BeF_2 при температуре 923 К в интервале концентраций UF_3 от 0.09 до 1.0 мас.%.

2. Показано, что процесс катодного восстановления U^{3+} включает в себя одну стадию: $U^{3+} + 3e^- \leftrightarrow U^0$. Проведенные исследования показали, что данная реакция

протекает в условиях диффузионного режима и носит обратимый характер. Лимитирующей стадией является доставка электроположительного компонента из объема расплава к поверхности электрода.

3. Определены коэффициенты диффузии фторидных комплексов, образуемых ионами U^{3+} в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3.

4. Проведены измерения равновесного потенциала урана относительно динамического бериллиевого электрода сравнения в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 в интервале температур от 650 до 750 °С и широкой области концентраций потенциалопределяющих ионов. Политермы значений равновесных потенциалов хорошо описываются линейными уравнениями.

5. Рассчитаны условные стандартные потенциалы урана и термодинамические характеристики процессов образования трифторида урана в исследуемом расплаве и смешения трифторида урана с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия.

Глава 4 Определение окислительно-восстановительных свойств систем $LiF\text{-}BeF_2$

Основной проблемой при работе во фторидных расплавах является коррозия конструкционных материалов [109–111]. Известно, что даже небольшое количество примесей, попадающее в солевые смеси фторидов лития и бериллия во время их подготовки, транспортировки или эксплуатации, могут в значительной степени повлиять на коррозионную активность расплава $LiF\text{-}BeF_2$ [111]. Поэтому для безопасной эксплуатации реактора, работающего на жидком топливе, необходимо иметь полное представление как о целевых, так и о побочных процессах, протекающих:

- в контуре с топливной расплавленной смесью (мол.%) $73LiF\text{-}27BeF_2$, содержащей добавки фторидов актинидов (Pu, U, минор-актиниды);

- в контуре с промежуточным теплоносителем (мол.%) $66LiF\text{-}34BeF_2$, содержащим возможные продукты коррозии корпуса реактора.

К побочным процессам относится взаимодействие конструкционного материала с продуктами деления (ПД) актинидов. В частности, речь идет о вероятной межкристаллитной коррозии конструкционных материалов реактора [112], которая может приводить к нарушению герметичности его корпуса. Исходя из этого, появляется необходимость в постоянном контроле коррозионной активности солевых систем на протяжении всей работы реактора. На практике это было достигнуто при помощи поддержания определенного мольного соотношения окислительно-восстановительной пары $[U^{3+}]/[U^{4+}]$ или $[U^{3+}]/\sum[U]$ в топливной соли $LiF\text{-}BeF_2\text{-}ZrF_4\text{-}UF_4$ [113]. Тем не менее, в ходе работы реактора было замечено постепенное увеличение коррозионной активности топливной соли, что усугубляло коррозию корпуса реактора, состоящего в основном из сплава Hastelloy N. При этом произвести оценку изменения соотношения $[U^{3+}]/[U^{4+}]$ при помощи, существующей на тот момент электрохимической технологии оказалось чрезвычайно трудной задачей, т.к. на результаты измерений в значительной степени влияли ионы Zr^{4+}, входящие в состав топливной соли [114]. Применение физико-химических методов анализа солевых систем в данном случае является

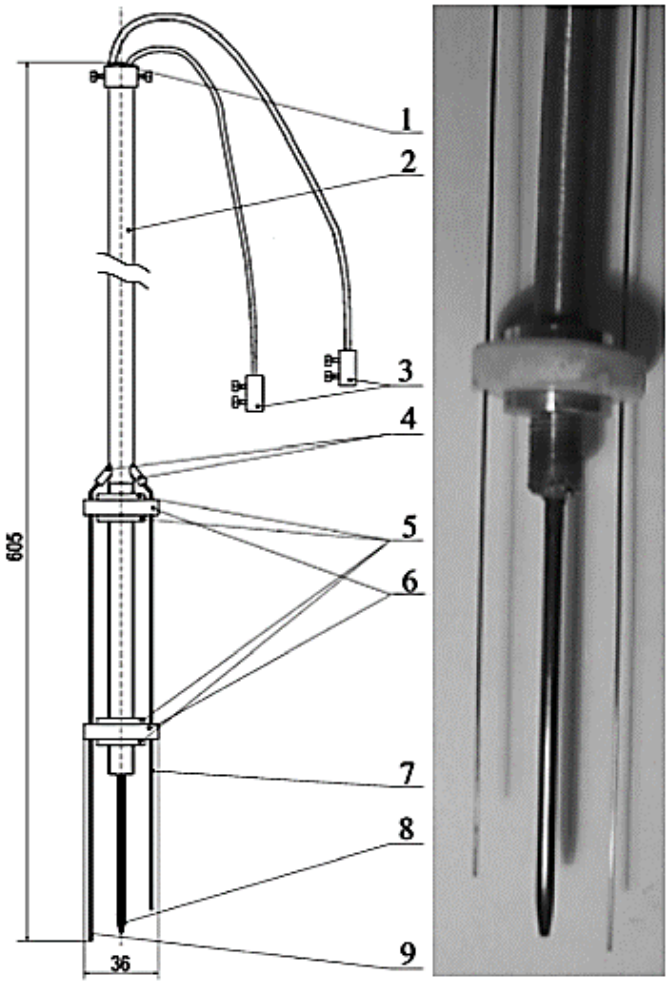
недостаточным, поскольку они представляются относительно сложными и не являются оперативными ввиду того, что подразумевают отбор образцов солей из реактора, приготовление растворов и их транспортировку в помещение с аналитическим оборудованием. В связи с этим появляется необходимость в выборе комплексного показателя солевых систем, который можно определять и контролировать в процессе работы ЖСР.

В качестве такого показателя (критерия) может выступать величина ОВП, поскольку его значение определяется элементным составом расплава и уникально для каждой отдельно взятой солевой системы [115-118]. Соответственно, измеряя ОВП как топливной соли, так и соли-теплоносителя во время эксплуатации реактора, появляется возможность быстрой оценки изменения состава солевой композиции и прогнозирования возможной активации коррозионных процессов при выходе данного показателя за пределы оптимальных значений.

На начальных этапах исследования окислительно-восстановительных свойств фторбериллатных систем в качестве эталонного значения использовали потенциал пары Ni^{2+}/Ni^{0} [68,119]. Измерительная ячейка в данном случае состоит из никелевого электрода сравнения с диафрагмой, выполненной, как правило, из нитрида бора или монокристалла трифторида лантана, и индикаторного электрода, на поверхности которого реализуется ОВП среды. Долговечность подобного рода сенсоров во многом зависит от устойчивости материала диафрагмы электрода сравнения. Несмотря на относительную устойчивость керамики на основе нитрида бора по отношению к фторидным расплавам [68,119], применение подобных измерительных ячеек в действующем реакторе практически невозможно. Первой причиной этого являются низкие параметры механической прочности керамики на основе гексагонального нитрида бора. Их длительная эксплуатация в условиях непрерывной циркуляции как топливной соли, так и соли-теплоносителя может приводить к механическому износу корпуса электрода сравнения. Вторая причина заключается в способности изотопа ^{10}B поглощать тепловые нейтроны [88]. Исходя из этого присутствие изделий, включающих в свой состав бор, крайне нежелательно в топливном контуре ЖСР.

Первой предложенной конструкцией датчика для измерения ОВП расплавов $LiF\text{-}BeF_2$ с динамическим бериллиевым электродом следует считать конструкцию Ок-Риджской национальной лаборатории, которая впервые была использована для изучения коррозионного поведения стали в опытно-промышленном ЖСР [83]. Датчик измерения ОВП состоял из двух иридиевых электродов, используемых в качестве индикаторного электрода, и подложки для формирования динамического бериллиевого электрода сравнения. Противоэлектродом служил корпус экспериментальной установки, выполненной из жаропрочной нержавеющей стали. Электроосаждение бериллия осуществляли в потенциостатическом режиме до тех пор, пока ток электролиза не снижался до некоторой условно равновесной величины. Было показано, что после электроосаждения бериллия датчик ОВП функционирует в течение более 100 дней.

В дальнейших исследованиях концепция применения динамического бериллиевого электрода сравнения для определения окислительно-восстановительных свойств фторидных систем была использована Афоничкиным и соавторами [35]. Авторы предложили усовершенствованную конструкцию датчика ОВП, апробация которой осуществлялась в расплаве $LiF\text{-}NaF\text{-}BeF_2$. К основным отличиям в конструкции датчика можно отнести его исполнение в едином герметичном корпусе (рисунок 4.1), что представляло интерес для его практического применения. В качестве индикаторного электрода и подложки для формирования бериллиевого динамического электрода сравнения использовали молибденовую проволоку. Противоэлектродом служил стеклоуглеродный стержень.

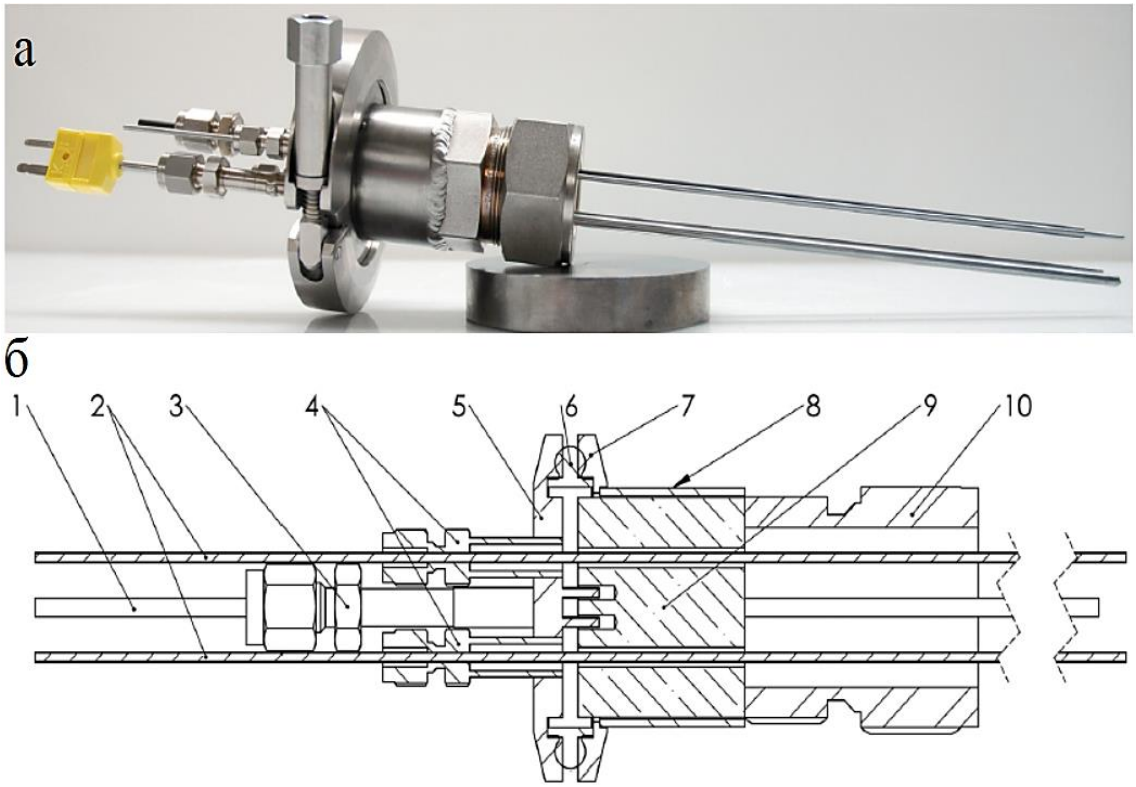


1 – Эпоксидная смола; 2 – Центрирующая труба (материал); 3 – Токоподводы;
4 – Керамический изолятор; 5 – Гайки (материал); 6 – Изоляторы из BN;
7 – Индикаторный электрод (молибден); 8 – Анод (стеклоуглерод);
9 – Катод (молибден)

Рисунок 4.1 – Схема и фотография датчика ОВП расплава LiF-NaF-BeF_2 [35]

Предварительные испытания лабораторного образца ОВП в расплаве LiF-NaF-BeF_2 при 600 °С позволили определить оптимальные условия формирования динамического бериллиевого электрода сравнения и показать работоспособность датчика в исследуемой системе с точностью до 5 мВ в течение 1200-часового ресурсного эксперимента.

В работе [87] конструкция датчика измерения ОВП с молибденовыми и стеклоуглеродным электродами была воспроизведена и испытана в расплаве 2LiF-BeF_2 (рисунок 4.2).



1 – Стеклоуглеродный анод; 2 – Молибденовые катод и индикаторный электрод; 3 – Фиттинг анода; 4 – Фиттинги молибденовых электродов; 5, 7 – Фланцы с патрубком KF-40; 6 – Уплотнительное кольцо Viton; 8 – Корпус; 9 – Втулка из BN; 10 – Гайка;

Рисунок 4.2 – Схема (б) и фотография (а) датчика ОВП расплава 2LiF-BeF_2 [87]

Авторами работы [87], была продемонстрирована стабильная работа устройства измерения ОВП в солевых системах 2LiF-BeF_2, полученных от разных производителей. В рамках проведенных исследований была показана высокая чувствительность датчика к незначительному изменению химического состава исследуемых систем. Помимо этого, авторы отмечают высокую воспроизводимость значений ОВП, полученных в серии из нескольких параллельных измерений, произведенных в одном объёме расплава при соблюдении параметров формирования динамического бериллиевого электрода сравнения. В расплавах с ОВП, равным 1,438 В, погрешность при 5 параллельных измерениях составила порядка 2мВ.

Известны датчики ОВП, в конструкции которых в качестве противоэлектрода применяется высокоплотный графит марки МПГ8. Работоспособность таких устройств была проверена в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2 в области температур от 650–750 °С. Авторами работ [120 – 121] также отмечается высокая воспроизводимость данных, полученных относительно динамического бериллиевого электрода сравнения в серии из нескольких последовательных измерений.

Исходя из приведенных литературных данных, следует вывод о том, что оптимальным решением для измерения окислительно-восстановительных свойств фторбериллиатных систем в процессе работы жидкосолевого ядерного реактора будет использование динамического бериллиевого электрода сравнения. Тем не менее, все приведенные выше конструкции устройств для измерения ОВП во фторидных системах были испытаны только в чистых расплавах, не содержащих в своем составе большого количества примесных групп или имитаторов топливных добавок. Поэтому для подтверждения устойчивости используемых в их конструкции материалов требуются дополнительные исследования в более агрессивных системах. Помимо этого, несмотря на практически 70-летние исследования окислительно-восстановительных свойств расплавленных фторидных расплавов, на данный момент не определён оптимальный диапазон ОВП, при котором будут достигаться наиболее благоприятные условия для безопасной эксплуатации ЖСР.

4.2 ОВП систем 0,66LiF-0,34BeF_2, содержащих добавки NiF_2, FeF_2, CrF_2

4.2.1 Выбор материала индикаторного электрода

Важным параметром при фиксации ОВП в среде расплавленных фторидов лития и бериллия является материал индикаторного электрода. Электроды такого рода должны функционировать только как, передатчики электрохимического сигнала, поэтому для их изготовления необходимо использовать индифферентные по отношению к исследуемой системы материалы, которые не будут принимать участие в электрохимической реакции, реализующейся на поверхности электрода.

При высоких температурах в расплавленных фторидных средах отсутствуют какие-либо затруднения в перезаряде или разряде ионов. В результате между электродом и прилегающим к нему расплавом быстро устанавливается термодинамическое равновесие, которое может быть выраженно следующим равенством:

$$E^{*}_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF}\ln\left[Me^{n+}\right] = E^{*}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{Ox}{Red}\right], \qquad (4.1)$$

где, $E^{*}_{Me^{n+}/Me}$ – условный стандартный потенциал материала индикаторного электрода, В;

$E^{*}_{Ox/Red}$ – условный формальный потенциал исследуемой системы, В.

Если выполняется условие $E^{*}_{Me^{n+}/Me} \gg E^{*}_{Ox/Red}$, то концентрация ионов металла (из которого состоит индикаторный электрод) в приэлектродном слое ничтожно мала и равновесие (4.1) достигается практически без растворения материала индикаторного электрода, а его потенциал принимает значение ОВП среды. В том случае, когда данное условие не выполняется и $E^{*}_{Me^{n+}/Me} \ll E^{*}_{Ox/Red}$, в первый момент времени потенциал индикаторного электрода будет принимать значения значительно отрицательнее ОВП среды, а равновесие (4.1) будет достигаться за счет растворения (процесса коррозии) материала индикаторного электрода. Исходя из этого, индикаторный электрод для фиксации ОВП во фторбериллатных расплавах следует изготавливать из наиболее электроположительных металлов.

Принимая во внимание расчетные значения условных стандартных потенциалов Mo и W, полученные в разделе 4.4, и значения равновесных потенциалов Ni, Fe, Cr, U, измеренные в предыдущих главах настоящей работы можно допустить, что молибденовый и вольфрамовый электроды могут быть использованы в качестве индикаторных электродов для металлов, находящихся в равновесии о своими ионами в более отрицательной области потенциалов: Ni^{2+}/Ni, Pb^{2+}/Pb, Fe^{2+}/Fe, Cr^{2+}/Cr, актиниды, редкоземельные металлы.

Для подтверждения данного утверждения были проведены измерения ОВП в расплаве 66LiF-34BeF_2 с концентрацией ионов никеля равной 1.023 мас.%. Фиксацию ОВП проводили на поверхности вольфрамового, молибденового и стеклоуглеродного индикаторных электродов относительно динамического бериллиевого электрода сравнения в области температур 650–750 °С методом измерения ЭДС гальванических элементов:

$$Be(тв) \mid (X)(NiF_2)\text{-}(1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid W\ (тв), \quad (4.2)$$

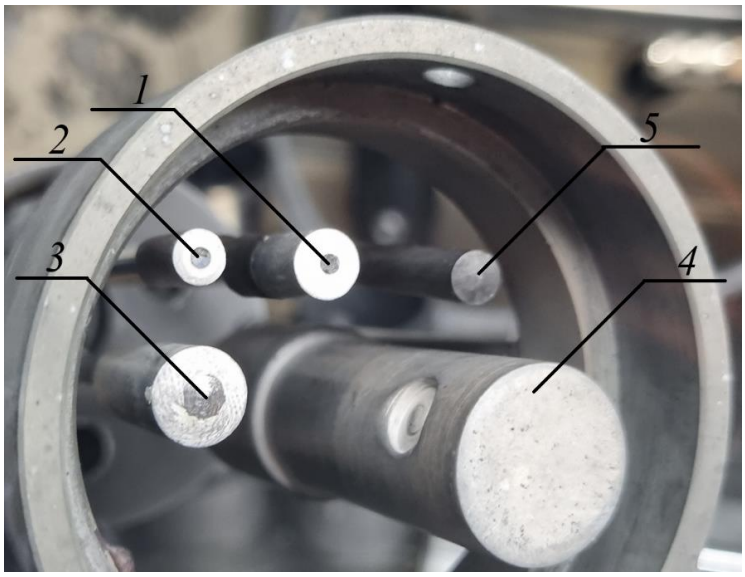
$$Be(тв) \mid (X)(NiF_2)\text{-}(1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Mo\ (тв), \quad (4.3)$$

$$Be(тв) \mid (X)(NiF_2)\text{-}(1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid СУ\ (тв), \quad (4.4)$$

где, X – мольнодолевая концентрация фторида никеля в расплаве.

Результаты измерений ОВП уточняли при помощи никелевого капсулированного электрода сравнения.

На рисунке 4.3 приведен внешний вид расположения электродов в измерительной ячейке.



1 – Вольфрамовый электрод; 2 – Стеклоуглеродный электрод; 3 – Молибденовый электрод; 4 – Противоэлектрод (Графит); 5 – Никелевый электрод сравнения;

Рисунок 4.3 – Внешний вид индикаторных электродов в составе измерительной ячейки

Результаты измерений ЭДС гальванических элементов (4.2–4.4) приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Значения ЭДС гальванических элементов (4.2–4.4)

T, °C	ЭДС (4.2), В	ЭДС (4.3), В	ЭДС (4.4), В
650	1,873	1,872	1,874
700	1,849	1,848	1,851
750	1,829	1,828	1,827

Значения ОВП расплава, содержащего в своем составе ионы никеля, зафиксированные на поверхности трех разных индикаторных электродов, оказались близки к друг другу во всем исследуемом интервале температур. При этом, согласно результатам химического анализа проб расплава, взятых до и после проведения измерений, не было обнаружено изменений в концентрации никеля, молибдена и вольфрама в расплаве. Это подтверждает, что условные стандартные потенциалы молибдена и вольфрама находятся положительнее потенциала окислительно-восстановительной пары никеля в исследуемом расплаве. Соответственно, индикаторные электроды, выполненные из Mo и W, могут быть использованы для определения ОВП фторбериллатных систем с ограничением диапазона измерений до 1,874 В. В дальнейших исследованиях измерение ОВП осуществлялось при помощи молибденового индикаторного электрода.

4.2.2 Температурная зависимость ОВП систем 0,66LiF-0,34BeF_2, содержащих добавки NiF_2, FeF_2, CrF_2

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

$$Be(тв) \mid (X)(MeF_2) - (1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Mo\ (тв), \qquad (4.5)$$

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

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

$$Be(тв) \mid (X)(MeF_2) - (1\text{-}X)\ (0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2) \mid Me\ (тв), \qquad (4.6)$$

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

Конструкция электродов и состав электрохимической ячейки подробно описаны во второй главе настоящей работы. В таблице 4.1 приведены данные химического анализа исследуемых систем.

Таблица 4.1 – Химический состав исследуемых систем

Концентрация, мас.%			
Система $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2\text{-}NiF_2$			
№	Li	Be	Ni
1	13.839	9.249	0.025
2			0.050
3			0.102
4			0.503
5			1.012
Система $0{,}66LiF\text{-}0{,}34BeF_2\text{-}FeF_2$			
№	Li	Be	Fe
1	13.838	9.251	0.015
2			0.033
3			0.055
4			0.065
5			0.099

Продолжение таблицы 4.1

Система 0,66LiF- 0,34BeF_2- CrF_2			
№	Li	Be	Cr
1	13.839	9.248	0.028
2			0.038
3			0.050
4			0.112
5			0.155

Измерения равновесных ЭДС гальванических элементов (4.5–4.6) проводили в температурном интервале 650–750 °С. Для удобства анализа результаты измерений были пересчитаны относительно пары F_2/F^- гальванических элементов:

$$Mo(тв) \mid (X) \cdot (MeF_2) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\ 0{,}34BeF_2) \mid F_2\ (газ), \quad (4.7)$$

$$Me(тв) \mid (X) \cdot (MeF_2) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}66LiF\ 0{,}34BeF_2) \mid F_2\ (газ), \quad (4.8)$$

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

Пересчет равновесных ЭДС гальванических элементов (4.5–4.6) на потенциал фтора был выполнен с использованием литературных данных, представленных в работе [90].

Результаты измерений приведены на рисунке 4.4 в виде графических зависимостей равновесных потенциалов никеля, железа и хрома (рисунок 4.4(а) и ОВП (рисунок 4.4(б) от температуры электролита для нескольких концентраций фторидов соответствующих металлов в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2.

Во всех случаях экспериментальные значения ОВП линейно меняются с ростом температуры во всем исследуемом интервале. Увеличение концентрации

потенциалопределяющего компонента приводит к сдвигу значений в область положительных значений.

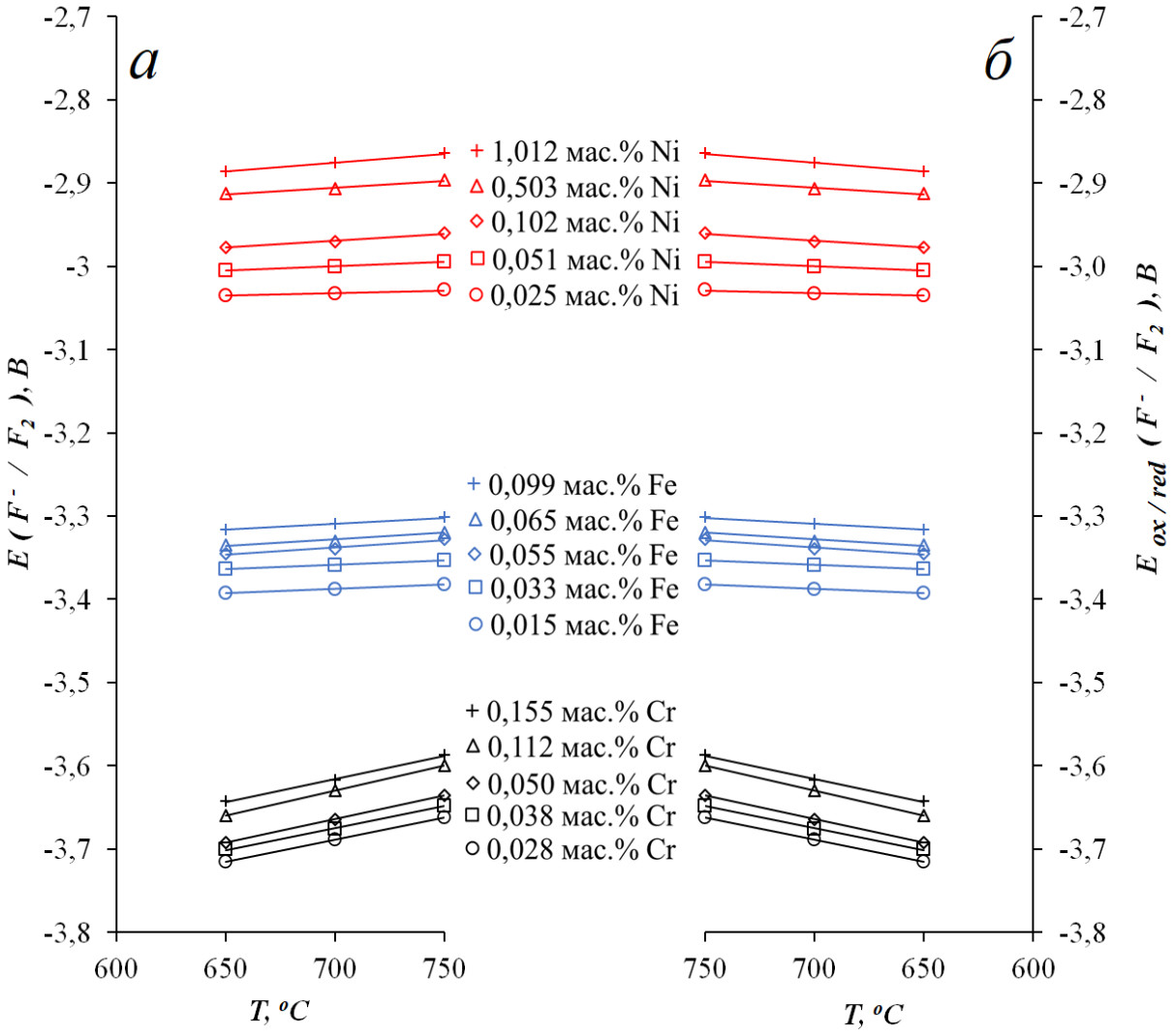


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость: а) равновесные потенциалы никеля, железа и хрома расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2(FeF_2)(CrF_2)
б) ОВП, зафиксированных на поверхности молибденового электрода в расплавах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2(FeF_2)(CrF_2)

Сопоставительный анализ данных, приведенных на рисунках 4.4(а) и 4.4(б), позволяет сделать вывод о том, что значения равновесных потенциалов реализующихся на поверхности электродов, выполненных из никеля, железа и хрома близки к значению потенциала молибденового индикаторного электрода,

измеренного в тех же солевых системах. Предельные отклонения между определяемыми величинами составило не более ±2мВ.

Поэтому можно заключить, что во всех исследуемых системах было достигнуто равновесие (4.1), с выполнением условия $E^{*}_{Me^{n+}/Me} \gg E^{*}_{Ox/Red}$. Следовательно, на поверхности молибденового индикаторного электрода реализуется О-В потенциал среды, численно равный потенциалам окислительно-восстановительных пар Ni^{2+}/Ni, Fe^{2+}/Fe, $Cr^{2+}Cr$ в расплавленных солевых системах 0,66LiF-0,34BeF_2-NiF_2, 0,66LiF-0,34BeF_2-FeF_2 и 0,66LiF-0,34BeF_2-CrF_2 соответственно.

По результатам измерения равновесных потенциалов окислительно-восстановительных систем Ni^{2+}/Ni, Fe^{2+}/Fe, $Cr^{2+}Cr$ в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2 можно определить электрохимическое окно потенциалов пар $Ni^{2+}/Ni(0)$, $Fe^{2+}/Fe(0)$, Cr^{2+}/Cr в данном расплаве. Например, при температуре расплава 650 °С потенциал меняется в диапазоне от -3,035 до -2,885 В с изменением концентрации дифторида никеля в расплаве от 0,025–1,012 мас.%, соответственно. Таким образом, можно заключить, что при условии наличия в расплаве ионов металла, находящихся в одной валентной форме, прямое измерение ОВП в расплавах солей 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2 будет показывать уровень содержания ионов этого металла в электролите. Следовательно, измеряя ОВП среды можно оценить содержание фторидов металлических примесей в расплавленных смесях фторидов лития и бериллия.

4.3 Измерение ОВП расплавов 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3

В большом количестве научных работ, направленных на исследование коррозионных процессов во фторбериллатных расплавах, показана эффективность метода поддержания определённого соотношения UF_4/UF_3 для прогнозирования коррозионных процессов [122-126]. Авторами работы [37] продемонстрированно, что даже небольшие добавки ионов трехвалентного урана в состав расплава

0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4 в значительной степени снижают коррозионную активность системы.

Тем не менее, для реализации данного подхода контроля коррозионных процессов необходим быстрый метод определения соотношения UF_4/UF_3 в топливной соли жидкосолевого ядерного реактора. Данный результат может быть достигнут методом прямого измерения ОВП в расплавах 0,73LiF-0,27BeF_2- UF_4/UF_3, при этом для каждого отдельно взятого соотношения UF_4/UF_3 будет наблюдаться определенное значение потенциала окислительно-восстановительной системы. Поэтому для точного определения соотношения валентных форм урана в топливном контуре ЖСР необходима градуировочная зависимость, отражающая взаимосвязь ОВП системы UF_4/UF_3 от концентрации ионов трёхвалентного урана в расплаве 0,73LiF- 0,27BeF_2-UF_4.

Построение подобной зависимости является нетривиальной задачей, поскольку крайне трудно синтезировать системы 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 с определенным соотношением валентных форм урана. Во многом это обусловлено тем, что на данный момент времени нет известного аналитического способа определения концентрации урана, находящегося в определенном валентном состоянии, т.е. при исследовании систем 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 известными физико-химическими методами в результате можно будет установить лишь общую концентрацию урана. Произвести синтез расплава 0,73LiF-0,27BeF_2 с известным соотношением UF_4/UF_3 возможно прямым сплавлением солевых систем, содержащих ионы трех и четырехвалентного урана в определенном массовом соотношении. Однако подтвердить полученное в результате синтеза отношение UF_4/UF_3 практически невозможно. Помимо этого, известно, что даже небольшие примеси фторидов таких металлов как NiF_2, FeF_2, CrF_2 могут смещать равновесие системы UF_4/UF_3 в сторону четырёхвалентного урана [37]. Поэтому для получения достоверных результатов особое внимание следует обратить на чистоту используемых в процессе синтеза исходных компонентов.

4.3.1 Методика эксперимента

Приготовление расплавов с мольным соотношением фторидов лития и бериллия 0,73LiF-0,27BeF_2 осуществлялось путем прямого добавления фторида лития к солевой системе 0,66LiF-0,34BeF_2, приготовленной в соответствии с методическими указаниями, изложенными в первой главе. Для обеспечения более высокой чистоты полученной солевой смеси 0,73LiF-0,27BeF_2 проводили дополнительную очистку расплава методом выдержки в нем металлического бериллия с последующей фильтрацией электролита.

Расплав, содержащий ионы только четырёхвалентного урана, получали прямым смешением исходной солевой системы 0,73LiF-0,27BeF_2 и тетрафторида урана при температуре 650 ºС. Синтез расплава 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 осуществляли методом, описанным в третьей главе диссертационной работы.

Солевые системы 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 с определенным соотношением валентных форм урана готовили смешением расплавов 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4 и 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 в массовом отношении, отвечающем желаемому отношению UF_4/UF_3 в синтезируемом электролите. Смешение солевых систем проводили при высоких температурах методом добавления, расплавленного 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_3 к расплавленному 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4 непосредственно перед проведением исследования без последующей заморозки солевой смеси. Данный подход был необходим, поскольку известно, что даже при очень быстром остывании (закалке расплава), могут наблюдаться изменения валентного состояния урана [49].

Химический состав исходных солевых смесей и исследуемых электролитов приведен в таблице 4.3.

Из анализа результатов химического состава солевых систем используемых для приготовления расплавов 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 следует, что в солевой композиции 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4 наблюдается небольшое увеличение концентраций таких примесей как Ni, Fe, Cr. В то время как, расплавы с определённым соотношением валентных форм урана, не содержат в своём составе примесей этих элементов. По-видимому, это связанно с окислением ионов трехвалентного урана до четырехвалентного состояния в соответствии с протеканием реакции:

$$2UF_3 + NiF_2 = 2UF_4 + Ni_{(тв.)}, \quad (4.10)$$

$$2UF_3 + FeF_2 = 2UF_4 + Fe_{(тв.)}, \quad (4.11)$$

$$2UF_3 + CrF_2 = 2UF_4 + Cr_{(тв.)}. \quad (4.12)$$

Расчет полученного соотношения UF_4/UF_3 был выполнен с учетом протекания реакции (4.10–4.12).

Таблица 4.3 – Химический состав солевых систем $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2$, $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_4$, $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_3$ и $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_4/UF_3$

Концентрация, мас%										
Система $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2$										
№	U	Mo	W	Ni	Fe	Cr	B	Al	S	P
1	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0019	0,0009	0,0003
Система $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_4$										
№	U	Mo	W	Ni	Fe	Cr	B	Al	S	P
1	1,4490	0,0001	0,0001	0,0020	0,0079	0,0003	0,0001	0,0021	0.0008	0.0007
Система $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_3$										
№	U	Mo	W	Ni	Fe	Cr	B	Al	S	P
1	1,4980	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0016	0,0004	0,0003
Система $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_4/UF_3$										
№	U	Mo	W	Ni	Fe	Cr	B	Al	S	P	UF_4/UF_3
1	1,4620	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0013	0,0003	0,0002	7,1200
2	1,4540	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0015	0,0002	0,0003	23,760
3	1,4490	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0014	0,0002	0,0001	45,610
4	1,4480	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0011	0,0004	0,0005	74,750
5	1,4510	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0001	0,0018	0,0006	0,0003	376,63

Поскольку, исследования окислительно-восстановительных свойств систем $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_4/UF_3$ проводятся в малых объёмах расплава и достаточно низких концентрациях урана в электролите, применение динамического бериллиевого электрода для фиксации ОВП пары UF_4/UF_3 в данном случае

недопустимо. Причиной этому является то, что формирование бериллиевого осадка на поверхности молибденового торцевого электрода, пусть даже на весьма непродолжительный отрезок времени, неминуемо приведет к восстановлению ионов четырёхвалентного урана до трёхвалентного состояния и изменению изначально заданного отношения UF_4/UF_3. Поэтому для проведения измерений был использован только никелевый капсулированный электрод сравнения, диафрагму которого пропитывали расплавом $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2$.

Конструкция используемых электродов и подготовка измерительной ячейки для проведения электрохимических исследований детально описана во второй главе данной работы.

4.3.2 Температурная зависимость ОВП расплава $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2$ от соотношения UF_4/UF_3

Измерения ОВП системы UF_4/UF_3 в расплаве $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2$ проводили в диапазоне температур 650–750 °С методом фиксации равновесных ЭДС гальванического элемента:

$$Mo_{(тв)}|X(UF_4/UF_3)\text{-}(1\text{-}X)(0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2)||(0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2NiF_2)|Ni_{(тв)}, \quad (4.13)$$

где X – соотношение мольнодолевых концентраций тетрафторида и трифторида урана в расплаве.

Результаты измерений были пересчитаны относительно пары F_2/F^- в соответствии с ЭДС гальванического элемента:

$$Mo(тв.) \mid (X)\cdot(UF_4/UF_3) - (1\text{-}X) \cdot (0{,}73LiF\ 0{,}27BeF_2) \mid F_2\ (газ). \quad (4.14)$$

Пересчет равновесных ЭДС гальванического элемента (4.13) на потенциал фтора был выполнен с использованием литературных данных, представленных в работе [90].

На рисунке 4.5 приведены экспериментальные хронопотенциограммы, зафиксированные на поверхности молибденового торцевого электрода в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 в диапазоне соотношений UF_4/UF_3 от 7,1–376,6при температуре 650 °С.

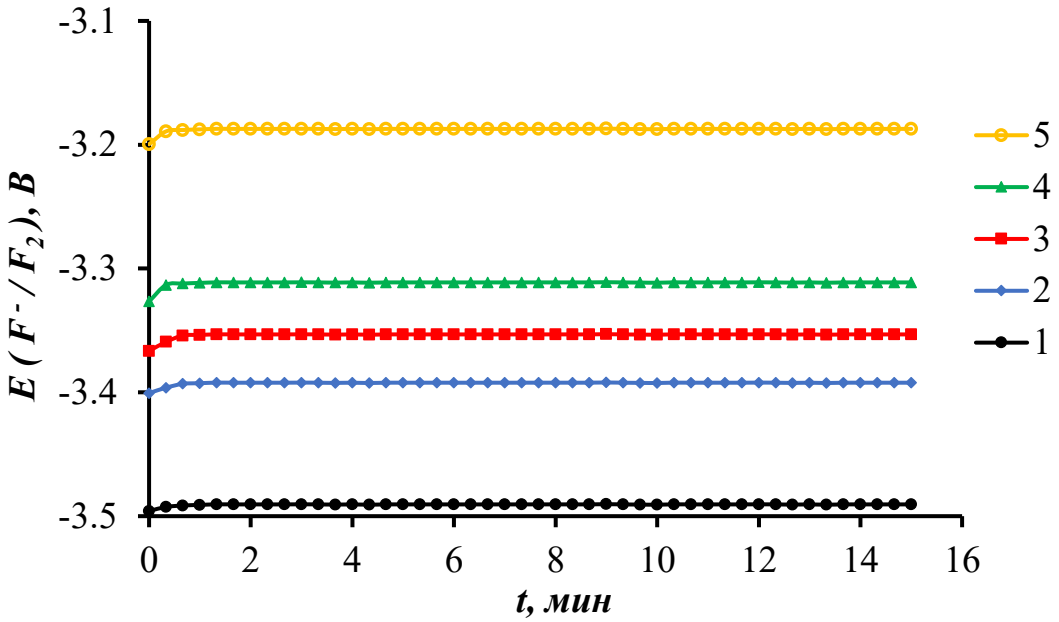


Рисунок 4.5 – Экспериментальные хронопотенциограммы, зарегистрированные на молибденовом индикаторном электроде расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 при температуре 650 °С для нескольких соотношений UF_4/UF_3; 1–7.1; 2–23.8; 3–45.6; 4–74.8; 5–376.6

На начальных участках кривых (рисунок 4.5, кривые 1–5) наблюдается незначительный дрейф потенциала молибденового индикаторного электрода, по всей видимости, связанный с установлением равновесия (4.5). Затем потенциал стабилизируется и принимает постоянные значения (±1мВ) с формированием плато. Поскольку потенциал индикаторного электрода принимал стабильные значения на достаточно продолжительных отрезках времени, можно заключить, что во время проведения измерения ОВП системы UF_4/UF_3 отношение валентных форм урана в исследуемом расплаве оставалось постоянным. За установившиеся

значения ЭДС гальванического элемента (4.14) принимали такие, которые в течение 1,5–2 часов оставались постоянными в пределах ±1мВ.

На рисунке 4.6 приведены изотермы равновесных ЭДС гальванического элемента (4.14), зафиксированные в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 при изменении отношения мольнодолевых концентраций пары UF_4/UF_3 в диапазоне от 7,1–376,6.

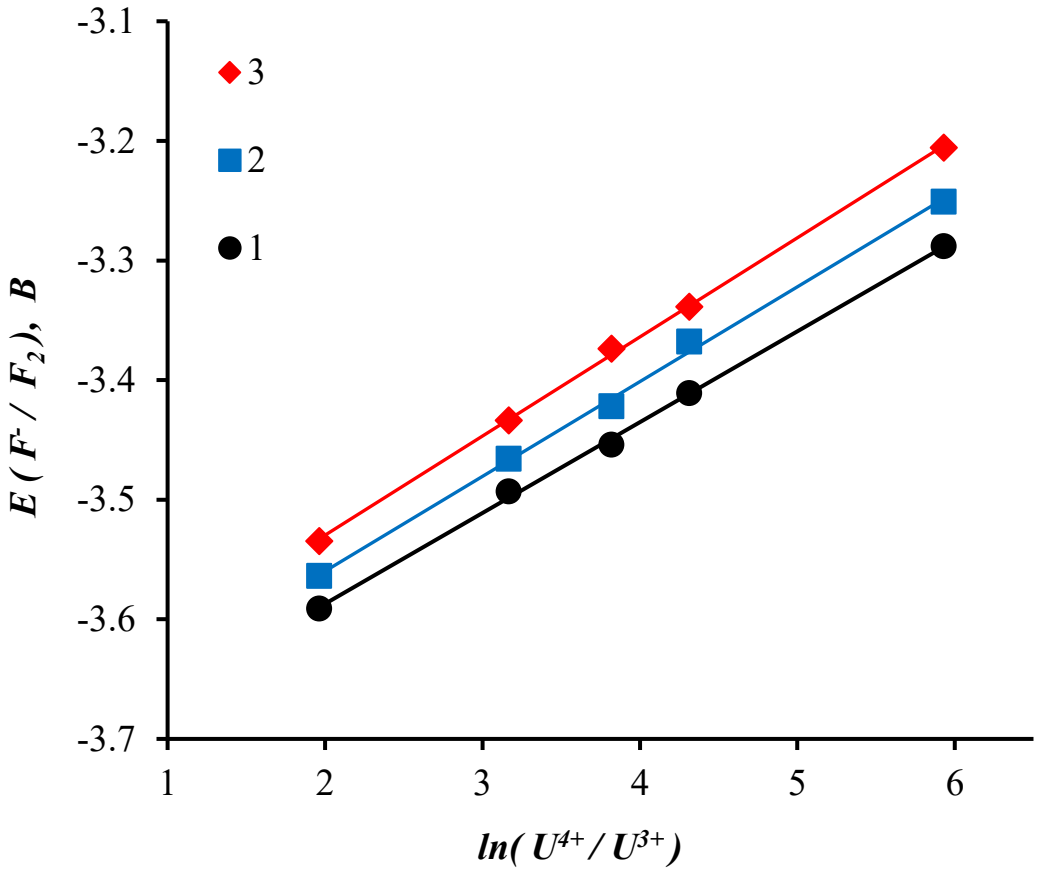


Рисунок 4.6 – Концентрационная зависимость ОВП системы UF_4/UF_3 в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2, при температуре: 1–650 °С; 2–700 °С; 3–750 °С

Экспериментальные значения ОВП линейно меняются с изменением отношения мольнодолевых концентраций системы UF_4/UF_3 во всем исследуемом интервале. Уменьшение концентрации ионов четырехвалентного урана приводит к сдвигу ОВП в область более отрицательных значений относительно фторного электрода сравнения.

В таблице 4.4 приведены коэффициенты уравнений прямых $E_{U^{4+}/U^{3+}}$=a+b $\ln\left[\frac{C_{U^{4+}}}{C_{U^{3+}}}\right]$, где $a=E^{*}_{U^{4+}/U^{3+}}$; $b=\frac{RT}{nF}$.

Таблица 4.4 – Коэффициенты изотерм и число электронов, принимающих участий в окислительно-восстановительной реакции в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3

T, К	-a, В	b, В	R^2	*n*
923	3,739	0,0759	0.99	1,047
973	3,718	0,0792	0.99	1,058
1023	3,695	0,0829	0.99	1,062

Из данных, приведенных в таблице 4.4, следует, что во всех приведенных случаях было достигнуто равновесие (4.1) с выполнением условия $E^{*}_{Me^{n+}/Me} \gg E^{*}_{Ox/Red}$, следовательно, на поверхности молибденового индикаторного электрода был зафиксирован ОВП среды в соответствии с протеканием на его поверхности обратимой окислительно-восстановительной реакции:

$$U^{4+}+e^{-} \leftrightarrow U^{3+}. \qquad (4.15)$$

В разбавленных солевых растворах, в которых коэффициенты активности потенциалопределяющих ионов постоянны, при переходе от активностей к мольнодолевым концентрациям зависимость окислительно-восстановительного потенциала от соотношения валентных форм урана в расплаве по отношению к фторному электроду при P_{F2} =1 атм можно выразить следующим уравнением:

$$E_{U^{4+}/U^{3+}} = E^{*}_{U^{4+}/U^{3+}} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{C_{U^{4+}}}{C_{U^{3+}}}\right], \qquad (4.16)$$

где $E^{*}_{U^{4+}/U^{3+}}$ – условный формальный О-В потенциал пары U^{4+}/U^{3+};

$C_{U^{4+}}$ – мольнодолевая концентрация ионов четырёхвалентного урана;

$C_{U^{3+}}$ – мольнодолевая концентрация ионов трехвалентного урана.

Поскольку по результатам анализа изотерм ОВП было установлено, что значение потенциала, полученное на поверхности индикаторного молибденового электрода, соответствует протекающей реакции (4.15), для определения условного формального потенциала системы UF_4/UF_3 можно воспользоваться уравнением:

$$E^{*}_{U^{4+}/U^{3+}} = E_{U^{4+}/U^{3+}} - \frac{RT}{(4-3)F} \ln\left[\frac{C_{U^{4+}}}{C_{U^{3+}}}\right]. \qquad (4.17)$$

На рисунке 4.6 приведены политермы ОВП системы UF_4/UF_3 (*кривые 1-5*) и значения условного формального потенциала (*кривая 6*), рассчитанные по уравнению (4.17).

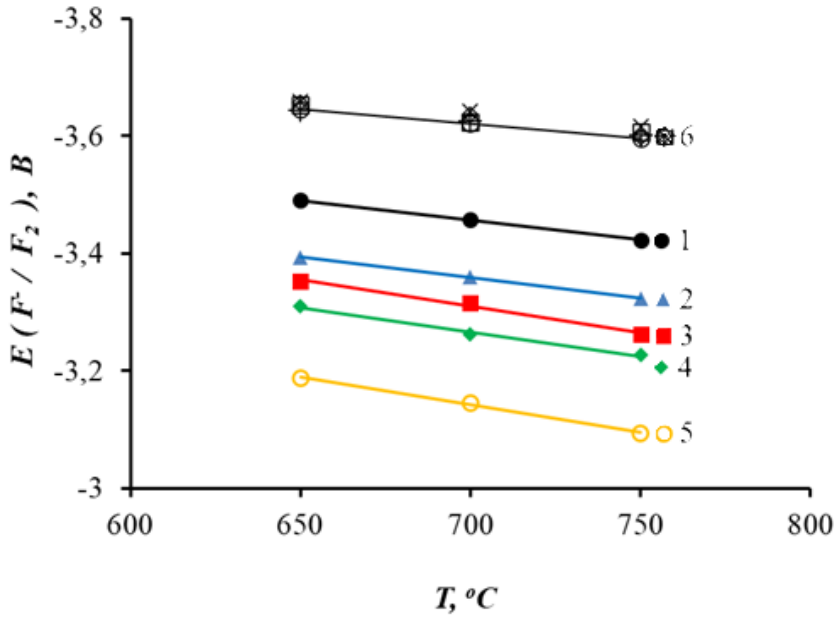


Рисунок 4.6 – Температурная зависимость ОВП в расплаве 0,73 LiF-0,27 BeF_2-UF_4/UF_3 при отношениях UF_4/UF_3 : *1*–7.1; *2*–23.8; *3*–45.6; *4*–74.8; 5–376, Условный формальный ОВП UF_4/UF_3: 6

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

4.4 Термодинамический анализ коррозионных процессов в зависимости от ОВП среды

Термодинамика коррозионных процессов, протекающих в расплавленных солевых системах, достаточно хорошо исследована [127-132]. К особенностям коррозии в расплавленных фторидах при высоких температурах можно отнести отсутствие каких-либо значимых затруднений при ионизации металлов или перезаряде ионов окислителя (деполяризатора). Из-за этого коррозионные процессы протекают в условиях, близких к равновесным, а их скорость контролируется преимущественно подводом компонентов реакции из общего объёма электролита к поверхности, контактирующего с ним материала.

Рассуждения, касающиеся коррозионных процессов в зависимости от ОВП систем LiF-BeF_2, уместно начать с ряда напряжений. В этот ряд должны попасть в основном электрохимические равновесия типа:

$$Me^{n+} + n\,e^{-} \leftrightarrow Me, \qquad (4.18)$$

Точкой отсчёта ряда напряжений был выбран гипотетический насыщенный газовый F_2-электрод как наиболее универсальная точка отсчёта для равновесий в чисто фторидном расплаве. Для расширения ряда напряжений к экспериментально

измеренным равновесиям типа (4.18) были добавлены расчетные значения потенциалов молибденового, вольфрамового и литиевого электродов. Все равновесия для проведения расчетов были записаны в виде суммарных химических реакций, происходящих электрохимическим путём в гипотетической измерительной ячейке. Принцип записи суммарных химических реакций заключается в том, что на катоде ячейки реализуется интересующее равновесие, а F_2-электрод сравнения всегда выступает анодом и находится в анодном полу-элементе за диафрагмой с изолированным газовым пространством.

Потенциал Me в расплаве LiF-BeF_2-MeF_n

Для равновесия типа (4.18) получим суммарную химическую реакцию в гипотетической измерительной ячейке:

$$Me + n/2\ F_{2\,(g)} = MeF_{n\ (ж)} \qquad (4.19)$$

Частные электрохимические реакции, – катодная (К) на Me-электроде и анодная (А) могут быть записаны:

$$К:\quad Me^{n+} + n\,e^{-} = Me\ , \qquad (4.20)$$

$$А:\quad n\,F^{-} - n\,e^{-} = n/2\ F_2\ . \qquad (4.21)$$

Полученное в гипотетическом эксперименте значение ЭДС для реакции (4.19) считаем потенциалом Me-электрода относительно F_2-электрода сравнения. Поэтому для ЭДС далее возьмём обозначение $E_{Me^{n+}/Me}$.

Уравнение (4.22) изотермы для реакции (4.19) будет иметь вид:

$$\Delta G_T = \Delta G^0_{,T} + RT * \ln\left[\frac{a_{Me^0} * P_{F_2}^{n/2}}{a_{MeF_n}}\right], \qquad (4.22)$$

$$\Delta G^0_{,T} = \Delta G^0_{MeF_n(ж),T}, \qquad (4.23)$$

где ΔG_T – изменение свободной энергии Гиббса для реакции (4.19) при данной T;

ΔG_T^0 – стандартное изменение свободной энергии Гиббса реакции (4.19);

а – мольно-долевые активности, моль/моль;

$P_{F_2}^{n/2}$ – парциальное давление газообразного фтора в анодном полу-элементе, атм.

В случае, когда T плавления чистого MeF_n превышает выбранную нами T раствора $MeF_{n\,(liq)}$ во фторидном растворителе, за стандартное состояние раствора принимается состояние гипотетической переохлаждённой чистой жидкости MeF_n при T ниже температуры плавления MeF_n, $T<T_{плав.\ MeF_n}$. Для расчёта стандартной энергии Гиббса образования $MeF_{n\,(ж)}$, $\Delta G^0_{MeF_n(ж),T}$ надо взять её температурную зависимость при $T>T_{плав.\ MeF_n}$ и экстраполировать на нужную температуру $T<T_{плав.\ MeF_n}$. Для таких расчётов удобно воспользоваться электронной базой данных HSC. В этом случае подобные экстраполяции проводятся автоматически. Поэтому для проведения расчетов была использована электронная база данных HSC, A. Roine. HSC Chemistry® [Software], Outotec, Pori 2018. Software available at www.outotec.com/HSC .

Реакция (4.19) идёт электрохимическим путём в качестве максимальной электрической работы при бесконечно малом токе берём известное выражение:

$$\Delta G_{(4.16),T} = nFE^0_{Me^{n+}/Me,T}, \qquad (4.24)$$

где n – число элементарных зарядов, перенесённых в окислительно-восстановительной реакции (4.19).

С помощью (4.22) и (4.24) получим уравнение Нернста для данного случая:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{0}_{Me^{n+}/Me,T} - \frac{RT}{2F} * \ln P_{F_2} + \frac{RT}{nF} * \ln\left[\frac{a^{n+}_{Me}}{a^{0}_{Me}}\right], \quad (4.25)$$

$$E^{0}_{Me^{n+}/Me,T} = \frac{\Delta G^{0}_{(4.16),T}}{nF}, \quad (4.26)$$

где $E^{0}_{Me^{n+}/Me,T}$ – стандартная ЭДС для реакции (4.19).

В том случае, когда за стандартное состояние принят гипотетический расплав, в котором активность металла в восстановленной форме равна единице при P_{F_2} = 1 атм в анодном полу-элементе, уравнение (4.25) можно записать в следующем виде:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^{0}_{Me^{n+}/Me,T} + \frac{RT}{nF} * \ln[a^{n+}_{Me}]. \quad (4.27)$$

Для разбавленных солевых систем, в которых коэффициенты активности постоянны и близки к единице, вместо активности в уравнении (4.27), можно использовать значения мольнодолевой концентрации ионов соответствующего металла в расплаве.

Ряд напряжений в расплаве 0,66 LiF-0,34 BeF_2

Ряд напряжений для фторбериллатных расплавов приведен в таблице 4.4. На рисунке 4.7 изображенные изотермы равновесных потенциалов Mo, W, Ni, Fe, Cr, Be, Li в расплаве 0,66 LiF-0,34 BeF_2 при T = 700 °C.

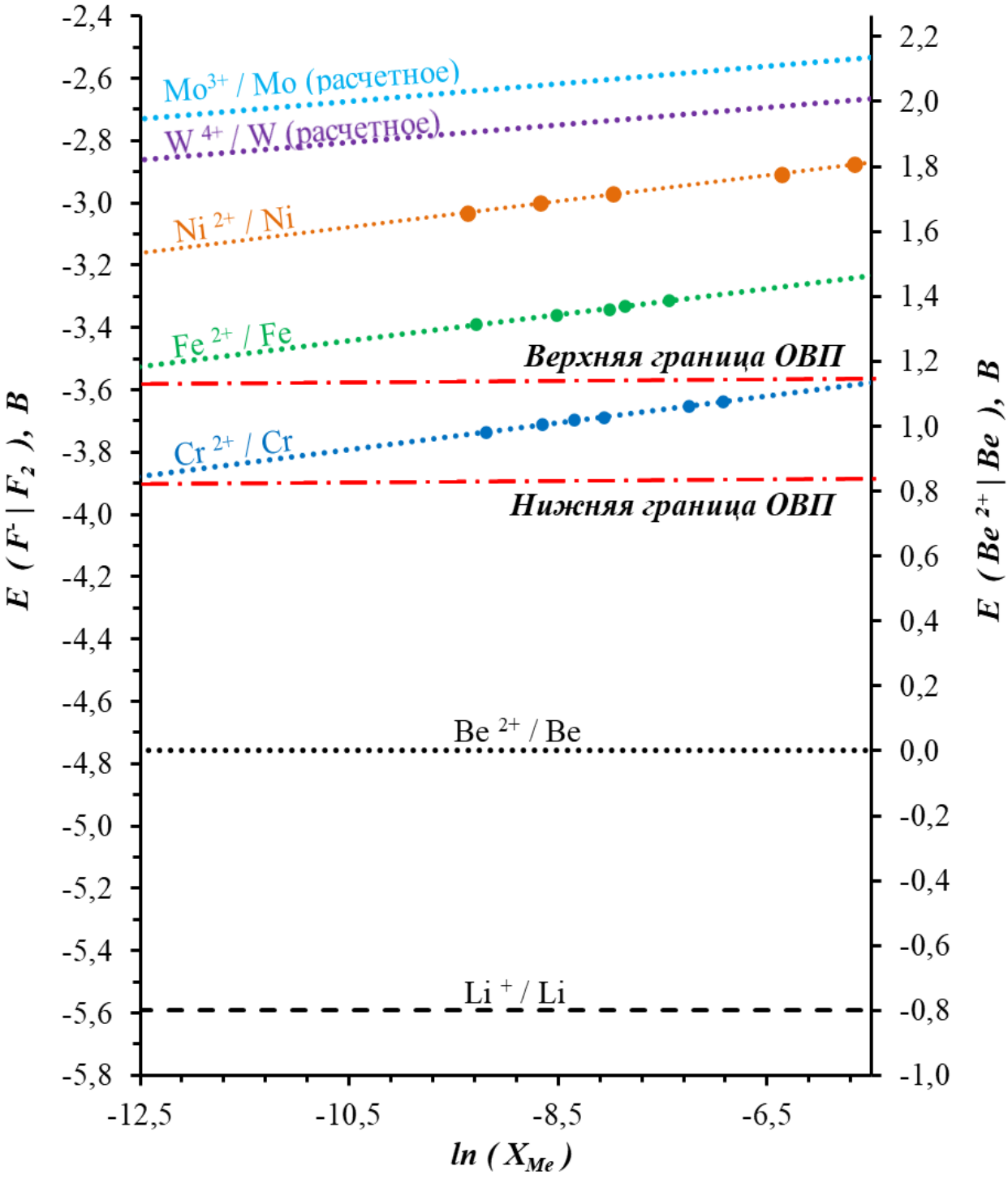


Рисунок 4.7 – Изотермы равновесных потенциалов Mo, W, Ni, Fe, Cr, Be, Li в расплаве 0,66 LiF-0,34 BeF_2 при T = 700 °C

Таблица 4.4 – Ряд напряжений металлов в расплаве 0,66 LiF-0,34 BeF_2

Элемент	$-E^*$, В		
	650 °C	700 °C	750 °C
Li^+ / Li (расчет)	5,616	5,591	5,559
Be^{2+} / Be (расчет)	4,650	4,612	4,675
Cr^{2+} / Cr	3,375	3,350	3,326
Fe^{2+} / Fe	3,024	3,003	2,981
Pb^{2+} / Pb	2,831	2,803	2,772
Ni^{2+} / Ni	2,680	2,659	2,636
W^{4+} / W (расчет)	2,541	2,512	2,485
Mo^{3+} / Mo (расчет)	2,416	2,381	2,343
F^{2} / F^{-}	0	0	0

Термодинамический анализ вероятности протекания коррозионного процесса в расплаве 0,66 LiF-0,34 BeF_2

С точки зрения ОВП, коррозионный процесс можно обосновать стремлением солевой системы прийти к термодинамическому равновесию с контактирующим с ним металлом. В том случае, когда концентрации ионов корродирующего металла и ионов окислителя, растворенных в расплаве малы, подобное равновесии можно записать в виде:

$$E^*_{Me^{n+}/Me} + \frac{RT}{nF}\ln\left[Me^{n+}\right] = E^*_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF}\ln\left[\frac{Ox}{Red}\right], \qquad (4.28)$$

где $E^*_{Me^{n+}/Me}$ – условный стандартный потенциал материала индикаторного электрода, В;

$E^*_{Ox/Red}$ – условный формальный потенциал исследуемой системы, В.

Интенсивный коррозионный процесс будет наблюдаться в том случае, когда правая часть уравнения (4.28) отрицательнее его левой части, т.е. равновесный потенциал металла, входящего в контакт с солевой системой, отрицательнее ОВП этой системы.

В случае ЖСР, в контакте с расплавами 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2 будут находиться многокомпонентные сплавы наподобие Inconel, INOR-8, Hastelloy N, ХН62М и др. В начальный момент контакта таких сплавов с расплавленной смесью фторидов лития и бериллия каждый компонент сплава начинает обмениваться электронами с электролитом в соответствии с его активностью в сплаве:

$$Me_1 \leftrightarrow Me_1^{n+} + n\bar{e}. \quad (4.29)$$

$$Me_1 \leftrightarrow Me_2^{m+} + m\bar{e}. \quad (4.30)$$

Равновесие на электроде из сплава достигается тогда, когда выполняется равенство:

$$E^0_{Me1^{n+}/Me1^0} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me1^{n+}}}{a_{Me1^0}} = E^0_{Me2^{m+}/Me2^0} + \frac{RT}{mF} \ln \frac{a_{Me2^{m+}}}{a_{Me2^0}}. \quad (4.31)$$

При этом в равновесии со сплавом заданного состава будет существовать электролит, имеющий определенное соотношение активностей всех ионов, принимающих участие в установлении равновесий между реакциями (4.29–4.30). Из анализа уравнения (4.31) можно сделать вывод о том, что в условиях равновесия потенциал сплава в расплаве будет определяться активностью наиболее электроотрицательного металла, входящим в состав сплава, в случае Inconel, INOR-8, Hastelloy N и ХН62М парой Cr(II)/Cr(0).

Исходя из зависимости, представленной на рисунке 4.7 следует, что основными окислителями по отношению к никелю, железу и хрому будут являться металлы, распложенные в ряду напряжений положительнее окислительно-

восстановительных пар Ni(II)/Ni(0), Fe(II)/Fe(0), Cr(II)/Cr(0). В том случае если ОВП среды имеет крайне положительное значение процесс растворения основных компонентов конструкционного материала может быть описан следующими химическими уравнениями:

$$2MoF_{3(Ж)}+3Ni_{(тв.)}= 2NiF_{2(Ж)}+3Mo_{(тв.)} \quad (4.32)$$
$$2MoF_{3(Ж)}+3Fe_{(тв.)}= 2FeF_{2(Ж)}+3Mo_{(тв.)} \quad E^{ox}/_{red} > -2{,}8В. \quad (4.33)$$
$$2MoF_{3(Ж)}+3Cr_{(тв.)}= 2CrF_{2(Ж)}+3Mo_{(тв.)} \quad (4.34)$$

$$NiF_{2(Ж)}+Fe_{(тв.)}= FeF_{2(Ж)}+Ni_{(тв.)} \quad -2{,}8В<E^{ox}/_{red}<-3{,}1В. \quad (4.35)$$
$$FeF_{2(Ж)}+Cr_{(тв.)}= CrF_{2(Ж)}+Fe_{(тв.)} \quad (4.36)$$

$$FeF_{2(Ж)}+Cr_{(тв.)}= CrF_{2(Ж)}+Fe_{(тв.)} \quad -3{,}1В<E^{ox}/_{red}<-3{,}3В. \quad (4.37)$$

В случае если ОВП среды лежит в диапазоне потенциалов отрицательнее значений окислительно-восстановительной пары Cr(II)/Cr(0), в расплаве будут отсутствовать примеси способные окислить металлические хром, железо и никель. Однако чрезмерное снижение значений ОВП среды нежелательно, поскольку в таком случае в роли деполяризаторов могут выступать катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Be^{2+}, Li^{+}), восстанавливаясь до субионов:

$$Me+2nLi^{+}_{(распав)} \leftrightarrow Me^{n+}_{(расплав)}+nLi^{+}_{2(расплав)} \quad (4.38)$$

Реакции подобные (4.38) протекают даже с электроположительными металлами такими как серебро [127] и платина [128]. И прекращаются лишь в том случае, когда достигается равенство (4.31). Снизить коррозию металла, вызванную реакцией (4.38), удаётся при помощи добавления в расплав небольшого количества ионов соответствующего металла. Поэтому при использовании конструкционных материалов, включающих в свой состав хром, для снижения коррозионных процессов, оптимальным решением будет поддерживать ОВП среды в диапазоне потенциалов системы Cr^{2+}/Cr, в пределах от -3,6 до - 3,9 В по отношению к

потенциалу фторного электрода или от 0,8 до 1,1 В по отношению равновесному потенциалу бериллия.

Термодинамический анализ вероятности протекания коррозионного процесса в расплаве 0,73 LiF-0,27 BeF_2

Для анализа вероятности протекания коррозионного процесса в топливной соли ЖСР, ряд напряжений, представленный в таблице 4.4 следует дополнить условными стандартными потенциалами окислительно-восстановительных пар U^{4+}/U^{3+} и U^{3+}/U (таблица 4.5).

Таблица 4.5 – Ряд напряжений металлов в расплаве 0,73 LiF-0,27 BeF_2

Элемент	$-E^*$, В		
	650 °C	700 °C	750 °C
Li^+ / Li (расчет)	5,616	5,591	5,559
Be^{2+} / Be (расчет)	4,650	4,612	4,675
U^{3+} / U	4,375	4,301	4,215
U^{4+} / U^{3+}	3,659	3,634	3,607
Cr^{2+} / Cr	3,375	3,350	3,326
Fe^{2+} / Fe	3,024	3,003	2,981
Pb^{2+} / Pb	2,831	2,803	2,772
Ni^{2+} / Ni	2,680	2,659	2,636
W^{4+} / W (расчет)	2,541	2,512	2,485
Mo^{3+} / Mo (расчет)	2,416	2,381	2,343
F^2 / F^-	0	0	0

Из зависимости, представленной на рисунке 4.6 видно, что логарифм отношения мольнодолевых концентраций валентных форм урана имеет положительное значение. Поэтому для корректного отображения линии U^{3+}/U^{4+}

на рисунке 4.8 равновесные значения гальванического элемента (4.14) были построены в зависимости от изменения логарифма мольнодолевой концентрации трехвалентного урана в системе 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3.

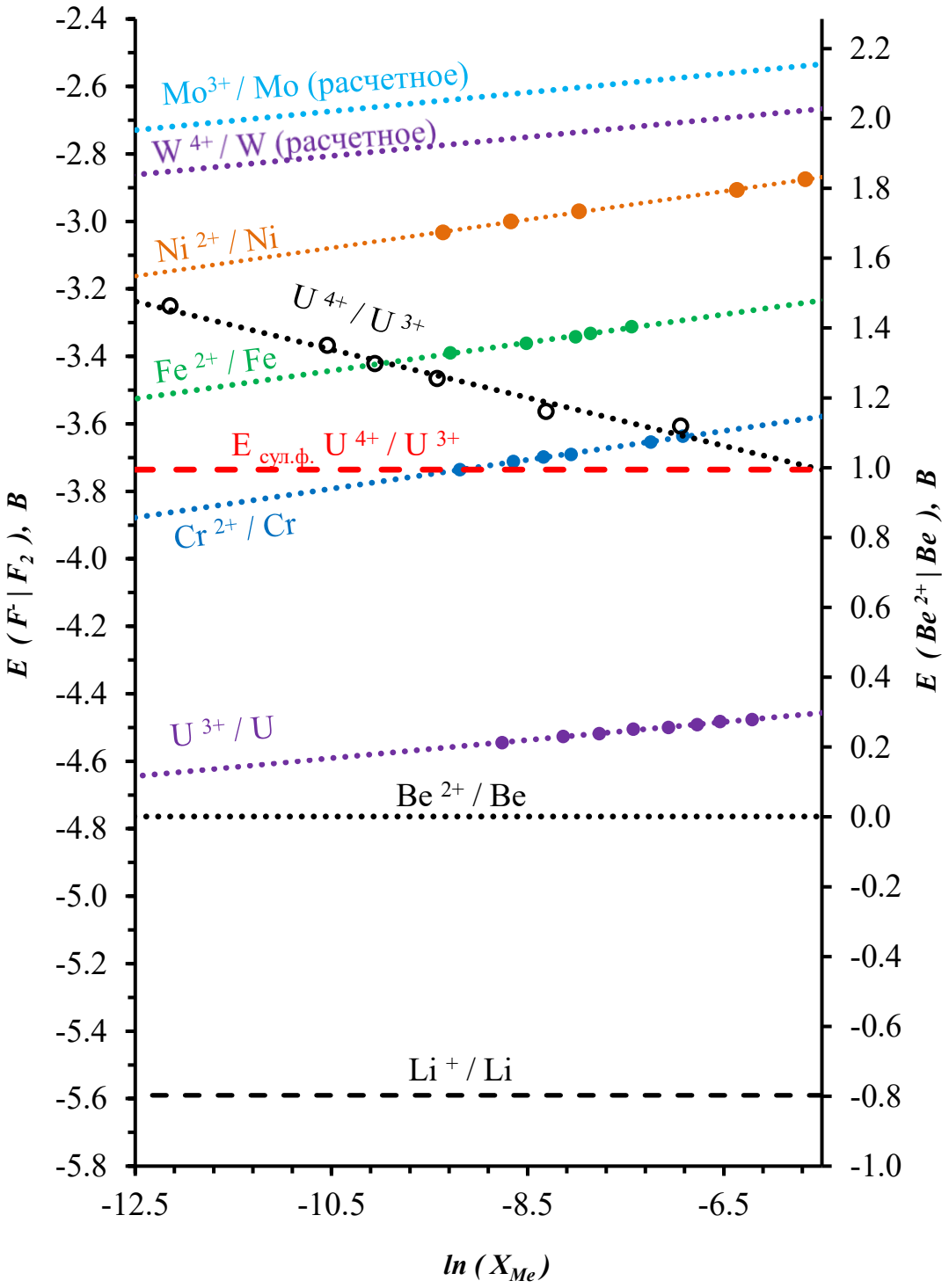


Рисунок 4.7 – Изотермы равновесных потенциалов Mo, W, Ni, Fe, Cr, U, Be, Li в расплаве 0,73 LiF-0,27 BeF_2 при T = 700 °C

В этом случае по экспериментально измеренным значениям равновесных потенциалов окислительно-восстановительной пары U^{4+}/U^{3+} можно произвести расчет условного стандартного потенциала системы U^{3+}/U в соответствии с уравнением [50]:

$$E^{*}_{U^{3+}/U} = E_{U^{4+}/U^{3+}} + \frac{RT}{3F}\ln[X_i C_U], \qquad (4.39)$$

где X_i – Доля ионов трёхвалентного урана в расплаве;

C_U – Общая концентрация урана в расплаве.

Результаты расчетов приведены в таблице 4.5

Таблица 4.5 – Результаты расчета условного стандартного потенциала системы U^{3+}/U выполненные по уравнениям (3.11) и (4.39)

T, °C	$E^{*}_{U^{3+}/U}$ (3.11), В	$E^{*}_{U^{3+}/U}$ (4.39), В
650	-4,375	-4,371
700	-4,301	-4,289
750	-4,215	-4,201

Высокая сходимость величин условного стандартного потенциала пары U^{3+}/U, выполненных по уравнениям (3.11) и (4.39), подтверждает достоверность данных, касающихся отношения валентных форм урана в расплавах 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 приготовленных в предыдущем разделе.

Стоит отметить, что в рамках данной работы добавка UF_4/UF_3 к топливной соли ЖСР рассматривается только как буферная пара, предназначенная для снижения коррозионной активности солевой системы. Опираясь на данные, полученные в предыдущих разделах, следует, что даже небольшие концентрации электроактивных металлов могут значительно степени влиять на ОВП среды.

Поэтому можно предположить, что для контроля коррозионной активности топливной солевой композиции ЖСР не потребуется вводить в ее состав значительных концентраций урана. В том случае если их величины будут находиться в диапазоне от 1-2 мас.%, при расчетах можно будет перейти к мольнодолевым концентрациям потенциалопределяющих компонентов.

Предполагаемый процесс взаимодействия конструкционных сплавов ЖСР с солевой композицией 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 будет в значительной степени отличаться от процессов, протекающих в расплаве 0,66LiF-0,34BeF_2. Во многом это обусловлено тем, что при добавлении ионов трёхвалентного урана в расплав в нем будет происходить восстановление катионов электроположительных металлов с образованием тетрафторида урана:

$$2UF_3 + NiF_2 = 2UF_4 + Ni_{(тв.)} \quad (4.40)$$

$$2UF_3 + FeF_2 = 2UF_4 + Fe_{(тв.)} \quad (4.41)$$

$$2UF_3 + CrF_2 = 2UF_4 + Cr_{(тв.)} \quad (4.42)$$

Стоит отметить, что реакции подобные (4.40–4.42) будут протекать с ионами всех металлов, обладающих более электроположительным потенциалом по отношению к условному формальному окислительно-восстановительному потенциалу системы U^{4+}/U^{3+}. В то же время ввиду присутствия в расплаве значительного количества потенциалопределяющего компонента протекание таких реакции как (4.38), будет сильно затрудненно. Исходя из этого можно заключить, что единственным активным деполяризатором, способным окислить компоненты конструкционного материла ЖСР в солевой системе 0,73LiF-0,27BeF_2-UF_4/UF_3 будут являться ионы четырёхвольтного урана.

В том случае если доля ионов трёхвалентного урана в расплаве мала, а ОВП среды принимает крайне положительные значения, взаимодействие металлического никеля, железа и хрома с расплавленной средой можно описать следующими химическими уравнениями:

$$2UF_{4(ж.)}+Ni_{(тв.)}= NiF_{2(ж.)}+2UF_{3(ж.)} \qquad (4.43)$$
$$2UF_{4(ж.)}+Fe_{(тв.)}= FeF_{2(ж.)}+2UF_{3(ж.)} \qquad E^{ox}/_{red} > -2{,}8В. \qquad (4.44)$$
$$2UF_{4(ж.)}+Cr_{(тв.)}= CrF_{2(ж.)}+2UF_{3(ж.)} \qquad (4.45)$$

$$2UF_{4(ж.)}+Fe_{(тв.)}= FeF_{2(ж.)}+2UF_{3(ж.)} \qquad -2{,}8В<E^{ox}/_{red}<-3{,}4В. \qquad (4.46)$$
$$2UF_{4(ж.)}+Cr_{(тв.)}= CrF_{2(ж.)}+2UF_{3(ж.)} \qquad (4.47)$$

$$2UF_{4(ж.)}+Cr_{(тв.)}= CrF_{2(ж.)}+2UF_{3(ж.)} \qquad -3{,}4В<E^{ox}/_{red}<-3{,}6В \qquad (4.48)$$

Необходимо обратить внимание на то, что вследствие протекания реакции (4.43–4.48) в расплаве будут появляться ионы никеля, железа и хрома способные окислять ионы трёхвалентного урана до четырёхвалентного состояния по реакциям (4.40–4.42). В том случае если скорости этих реакций сопоставимы это будет приводить к нарастанию концентрации деполяризатора в расплаве и усугублению коррозионного процесса. Исходя из этого можно заключить, что оптимальный диапазон ОВП топливной соли ЖСР будет находиться ниже значений условного формального окислительно-восстановительного потенциала пары U(IV) /U(III), а именно отрицательнее -3,7В по отношению к фторному электроду или положительнее 0,97В по отношению равновесному потенциалу бериллия. В этих условиях в ряду напряжений (рисунок 4.8) ОВП среды будет находиться отрицательнее линии равновесных потенциалов системы Cr(II)/Cr(0), следовательно равновесие реакций (4.40–4.42) будет сдвинуто в сторону продуктов реакции, т.е. взаимодействие металлического никеля, железа и хрома с растворенными в расплаве ионами четырёхвалентного урана будет сильно затрудненно, что в свою очередь снизит коррозионное воздействие среды $0{,}73LiF\text{-}0{,}27BeF_2\text{-}UF_4/UF_3$ на конструкционный материал ЖСР.

Тем не менее известно, что вследствие реакции трансмутации минорных актинидов (Pu, Am) в топливном соли ЖСР могут накапливаться примеси электроположительных по отношению к конструкционному материалу металлов. Это может привести к активации коррозионных процессов, протекающих по реакциям (4.43–4.48), поэтому своевременный контроль и корректировка ОВП

солевой смеси является обязательным условием для эффективной и безопасной эксплуатации жидкосолевого ядерного реактора.

4.5 Выводы по главе 4.

1. Проведены измерения ОВП систем 0,66LiF-0,34BeF_2, содержащих добавки NiF_2, FeF_2, CrF_2 в интервале температур от 650–750 °C и широкой области концентраций потенциалопределяющих ионов относительно молибденового электрода сравнения. Установлено, что на поверхности молибденового индикаторного электрода реализуется ОВП среды, численно равный потенциалам окислительно-восстановительных пар Ni^{2+}/Ni, Fe^{2+}/Fe, Cr^{2+}/Cr.

2. Измерены ОВП системы UF_4/UF_3 в расплаве 0,73LiF-0,27BeF_2 в диапазоне температур 650–750 °C, методом фиксации равновесных ЭДС относительно никелевого капсулированного электрода сравнения в интервале соотношений UF_4/UF_3 от 7,1–376,6. Экспериментальные значения ОВП линейно меняются с изменением отношения мольно-долевых концентраций системы UF_4/UF_3 во всем исследуемом интервале. Уменьшение концентрации ионов четырехвалентного урана приводит к сдвигу ОВП в область более отрицательных значений относительно фторного электрода сравнения. Определена температурная зависимость условного формального потенциала системы UF_4/UF_3.

3. На основании экспериментальных и расчетных данных выполнен термодинамический анализ коррозионных процессов в зависимости от ОВП среды. Металлы в ряду напряжений расположились в следующем порядке: Li^{+1}/Li, Be^{2+}/Be, U^{3+}/U, Cr^{2+}/Cr, Fe^{2+}/Fe, Ni^{2+}/Ni, W^{3+}/W, Mo^{3+}/Mo.

4. Определено оптимальное значение ОВП расплава 0,66LiF-0,34BeF_2, при использовании в качестве конструкционного материала ЖСР сплавов Inconel, INOR-8 и Hastelloy N. Если величина ОВП будет находиться в диапазоне 0,8 до 1,1 В по отношению к равновесному потенциалу бериллия, то коррозия будет сведена к минимуму.

5. Определено оптимальное значение ОВП расплава 0,73LiF-0,27BeF_2, при использовании в качестве конструкционного материала ЖСР сплавов Inconel,

INOR-8 и Hastelloy N. Если величина ОВП будет находиться в диапазоне положительнее 0,97 В по отношению к равновесному потенциалу бериллия, то коррозия этих сплавов будет значительно замедлена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

7. На основании экспериментальных и расчетных данных выполнен термодинамический анализ коррозионных процессов в зависимости от ОВП среды. Ряд напряжений металлов составлен в следующем порядке: Li(I), Be(II), U(III), Cr(II), Fe(II), Ni(II), W(IV), Mo(III). Определено оптимальное значение ОВП расплавов 0,66LiF-0,34BeF_2 и 0,73LiF-0,27BeF_2, содержащем U^{3+}/U^{4+}, при использовании в качестве конструкционного материала ЖСР сплавов, содержащих никель, железо и хром, например, Inconel, INOR-8 и Hastelloy N.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Введение

1. Status and trends in spent fuel and radioactive waste management : IAEA Nuclear Energy Series № NW-T-1.14 / Международное агентство по атомной энергии. – Vienna : IAEA, 2018.

2. Энергетические рынки в период глобальных перемен: сборник статей по итогам Круглого стола «Энергетические рынки в период глобальных перемен» / отв. ред.: Н.В. Тоганова, Ю.Д. Квашнин. – М.: ИМЭМО РАН, 2015. – 121 с.

3. Locatelli, G. Generation IV nuclear reactors: Current status and future prospects / G. Locatelli, M. Mancini, N. Todeschini // Energy Policy. – 2013. – V. 61. – P. 1503–1520.

4. Kelly, J.E. Generation IV International Forum: A decade of progress through international cooperation / J.E. Kelly // Progress in Nuclear Energy. – 2014. – V. 77. – P. 240–246.

5. Pioro, I.L. Generation IV international forum (GIF) / I.L. Pioro, G.H. Rodriguez // Handbook of Generation IV Nuclear Reactors. – 2023. – P. 111–132.

6. Bourg, S. Generation IV international forum / S. Bourg, Y. Lee, J. Křepel // Global Progress on Molten Salt Reactors. – 2024. – P. 201–212.

7. Зайков, Ю.П. Некоторые проблемы химии жидкосолевых ядерных реакторов нового поколения / Ю.П. Зайков, С.В. Волков, В.А. Хохлов, А.А.

Омельчук, В.К. Афоничкин // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов, 16–20 сентября 2013. – Екатеринбург, 2013. С. 87–88.

8. Пономарев, Л.И. Трансмутация Np, Am, Cm в разных типах реакторов / Л. И. Пономарев, М.Н. Белоногов, И.А. Волков, В.А. Симоненко, У.Ф. Шереметьева // Атомная энергия. – 2019. – Т. 126, № 3. – С. 132-137.

9. Bahri, C.N.A.C.Z. Characteristic of molten fluoride salt system LiF-BeF_2 (FLiBe) and LiF-NaF-KF (FLiNaK) as coolant and fuel carrier in molten salt reactor (MSR) / C.N.A.C.Z. Bahri, W.M. Al-Areqi, M.I.F.M. Ruf, A.A. Majid // AIP Conference Proceedings. – 2017. V. 1799. – P. 040008.

10. Ignat’ev, V.V. Accident resistance of molten-salt nuclear reactor / V.V. Ignat’ev, S.A. Subbotin, O.S. Feinberg // Atomic Energy. – 2018. – V. 124. – P. 371–378.

11. Лизин, А.А. Выбор несущей соли для жидкосолевого реактора с быстрым спектром нейтронов / А.А. Лизин, Л.И. Пономарёв, С.В. Томилин // Вопросы атомной науки и техники. серия: материаловедение и новые материалы. – 2016. – Т. 3, № 86. – С. 80–99.

12. Tkacheva, O.Yu. The viscosity of molten salts based on the LiF–BeF_2 system / O.Yu. Tkacheva, A.V. Rudenko, A.A. Kataev, P.N. Mushnikov, A.S. Kholkina, Yu.P. Zaikov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2022. – V. 63, №. 3. – P. 276–283.

13. Redkin, A. Density and heat capacity of some molten mixtures in system LiF-BeF_2-UF_4 / A. Redkin, A. Khudorozhkova, E. Il’ina, S. Pershina, P. Mushnikov, A. Isakov, Yu. Zaikov, A. Kataev, M. Laptev // Journal of Molecular Liquids. – 2021. – V. 341. – P. 17215.

14. Bobrova, K.O. Thermophysical properties of several molten mixtures of the LiF–BeF_2–UF_4 system / K.O. Bobrova, V.N. Dokutovich, P.N. Mushnikov // Russian Metallurgy (Metally). – 2023. – V. 2023, №. 2. – P. 126–135.

15. Игнатьев, В.В. Реактор с циркулирующим топливом на основе расплавов фторидов металлов для сжигания Np, Am, Cm / В.В. Игнатьев, С.С. Абалин, М.Ю. Гуров, Р.Я. Закиров, С.В. Игнатьев, С.А. Конаков, А.В. Мерзляков, А.И. Суренков, О.С. Фейнберг // Атомная энергия. – 2020. – Т. 129, №. 3. – С. 130–134.

16. Игнатьев, В.В. Аварийная устойчивость жидкосолевого ядерного реактора / В.В. Игнатьев, С.А. Субботин, О.С. Фейнберг // Атомная энергия. – 2018. – Т. 124, №. 6. – С. 314–321.

17. Лизин, А.А. Выбор несущей соли для жидкосолевого реактора с быстрым спектром нейтронов / А.А. Лизин, Л.И. Пономарёв, С.В. Томилин // Вопросы атомной науки и техники. серия: материаловедение и новые материалы. – 2016. – Т. 3, № 86. – С. 80–99.

18. Jiang, S. Competitive coordination of chloride and fluoride anions towards trivalent lanthanide cations (La^{3+} and Nd^{3+}) in molten salts / S. Jiang, J. Lan, L. Wang, Ya.

Liu, Yu. Zhong, Yi. Liu, L. Yuan, L. Zheng, Z. Chai, W. Shi // Chemistry–A European Journal. – 2021. – Т. 27, №. 45. – С. 11721–11729.

19. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea / D. LeBlanc // Nuclear Engineering and design. – 2010. – V. 240, №. 6. – P. 1644–1656.

20. Holdsworth, A.F. et al. Spent nuclear fuel—waste or resource? The potential of strategic materials recovery during recycle for sustainability and advanced waste management // Waste. – MDPI, 2023. – V. 1, №. 1. – P. 249–263.

21. Haynes, A.M.D. Pyroprocessing as a Solution for Green, Sovereign Energy in Southeast Asia / A.M.D. Haynes, D. Chen // Journal of Nuclear Materials Management. – 2023. – V. 50, №. 4. – P. 5–15.

22. Пономарев, Л.И. Выбор топливной соли для жидкосолевого реактора / Л.И. Пономарев, М.Б. Серегин, А.П. Паршин, С.А. Мельников, А.А. Михаличенко, Л.П. Загорец, Р.Н. Мануйлов, А.А. Ржеуцкий // Атомная энергия. – 2013. – Т. 115, №. 1. – С. 6–11.

23. Никитина, Е.В. Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосолевых реакторов / Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов, Ю.П. Зайков // Расплавы. – 2021. – №. 1. – С. 21–45.

24. Суренков, А.И. Коррозионная и механическая стойкость никелевых сплавов в жидкосолевых ядерных реакторах / А.И. Суренков, В.В. Игнатьев, С.С. Абалин, С.А. Конаков, В.С. Углов // Атомная энергия. – 2018. – Т. 124, №. 1. – С. 34–39.

25. Sandhi, K.K. Analysis of corrosion of hastelloy-N, Alloy X750, SS316 and SS304 in molten salt high-temperature environment / K.K. Sandhi, J. Szpunar // Energies. – 2021. – V. 14, №. 3. – P. 543.

26. Keiser, J.R. Interaction of beryllium with 316H stainless steel in molten Li_2BeF_4 (FLiBe) / J.R Keiser, P.M. Singh, M.J. Lance, H.M. Meyer, K.G. Myhre, T.M. Lowe, D. Sulejmanovic, E. Cakmak, V.A. Cox, C.S. Hawkins, A.W. Willoughby // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 565. – P. 153698.

27. Raiman, S.S. Corrosion of 316H stainless steel in flowing FLiNaK salt / S.S.

Raiman, J.M. Kurley, D. Sulejmanovic, A. Willoughby, S.Nelson, K. Mao, C. Parish, M.S. Greenwood, B. Pint // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 561. – P. 153551.

28. Olson, L.C. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt / L.C. Olson, J.W. Ambrosek, K. Sridharan, M.H. Anderson, T.R. Allen // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – V. 130, №. 1. – P. 67–73.

29. Zheng, G. High-temperature corrosion of UNS N10003 in molten Li_2BeF_4 (FLiBe) salt / G. Zheng, B. Kelleher, L. He, G. Cao, M. Anderson, T. Allen, K. Sridharan // Corrosion. – 2015. – V. 71, №. 10. – P. 1257–1266.

30. Wang, Ya. Electrochemical study of the corrosion of a Ni-based alloy GH3535 in molten (Li, Na, K) F at 700 C / Ya. Wang, H. Liu, G. Yu, J. Hou, C. Zeng // Journal of Fluorine Chemistry. – 2015. – V. 178. – P. 14–22.

31. Kondo, M. Corrosion characteristics of reduced activation ferritic steel, JLF-1 (8.92 Cr–2W) in molten salts FLiBe and FLiNaK / M. Kondo, T. Nagasaka, Qi Xu, T. Muroga, A. Sagara, N. Noda, D. Ninomiya, M. Nagura, A. Suzuki, T. Terai, N. Fujii // Fusion Engineering and Design. – 2009. – V. 84, №. 7–11. – P. 1081–1085.

32. Koger, J.W. Chromium depletion and void formation in Fe-Ni-Cr alloys during molten salt corrosion and related processes / J.W. Koger // Advances in Corrosion Science and Technology. – 1974. – V.4. – P. 245–318.

33. Zhang, J. Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation / J. Zhang, C.W. Forsberg, M.F. Simpson, S. Guo, S.T. Lam, R.O. Scarlat, F. Carotti, K.J. Chan, P.M. Singh, W. Doniger, K. Sridharan, J.R. Keiser // Corrosion Science. – 2018. – V. 144. – P. 44–53.

34. Garcia-Diaz, B.L. Active Redox Control of Molten Salts for Fusion Blankets / B.L. Garcia-Diaz. – Savannah River National Laboratory (SRNL), Aiken, SC (United States), 2024. – №. SRNL-STI-2024-00280.

35. Afonichkin, V.K. Dynamic reference electrode for investigation of fluoride melts containing beryllium difluoride / V.K. Afonichkin, A.L. Bovet, A.V. Panov, V.G. Subbotin, A.D. Toropov, A.L. Zherebtsov, V.V. Ignatiev, A.I. Surenkov // Journal of Fluorine Chemistry. – 2009. – V. 130, №. 1. – P. 83–88.

36. Лизин, А.А. Исследования топливных солей и конструкционных материалов жидкосолевого реактора-сжигателя младших актинидов // Научный годовой отчет АО «ГНЦ НИИАР» (отчет об основных исследовательских работах, выполненных в 2019 г.). – 2020. – С. 122–124.

37. Victor I., Aleksandr S. Voltammetric measurements on the [U (IV)]/[U (III)] couple and embrittlement of high nickel alloys in fuel LiF-BeF_2-UF_4 salt with tellurium addition in application to molten salt reactor / I. Victor, S. Aleksandr // Corrosion Science. – 2019. – V. 160. – P. 108164.

38. Surenkov, A. Effect of the [U (IV)]/[U (III)] ratio on selective chromium corrosion and tellurium intergranular cracking of Hastelloy N alloy in the fuel LiF-BeF_2-UF_4 salt / A. Surenkov, V. Ignatiev, M. Presnyakov, J. Wang, Z. Li, X. Yang, Z. Dai // EPJ Nuclear Sciences & Technologies. – 2020. – V. 6. – P. 12.

Глава 1

39. Doniger, W.H. Application of voltammetry for quantitative analysis of chromium in molten 2LiF-BeF_2 (FLiBe) salt / W.H. Doniger, K. Sridharan // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – V. 838. – P. 73–81.

40. Blood, C.M. Solubility and stability of structural metal difluorides in molten fluoride mixtures: Technical Memorandum / C.M. Blood. – Oak Ridge National Laboratory. Oak Ridge, Tennessee, 1964. – № ORNL–TM–760.

41. Carotti, F. et al. An electrochemical study of hydrogen in molten 2LiF-BeF_2 (FLiBe) with addition of LiH / F. Carotti, E. Liu, D.D. Macdonald, R.O. Scarlat // Electrochimica Acta. – 2021. – V. 367. – P. 137114.

42. Straka, M. Electrochemistry of selected lanthanides in FLiBe and possibilities of their recovery on reactive electrode / M. Straka, L. Szatmáry // Procedia Chemistry. – 2012. – V. 7. – P. 804–813.

43. Gunnell, E. et al. Investigation of a U (IV)/U (III) Thermodynamic reference electrode for high-temperature molten fluoride salts // Journal of The Electrochemical Society. – 2025. – V. 172, №. 1. – P. 016501.

44. Straka, M. Electrochemistry of samarium in lithium-beryllium fluoride salt mixture / M. Straka, M. Korenko, F. Lisý, L. Szatmáry // Journal of Rare Earths. – 2011. – V. 29, №. 8. – P. 798–803.

45. Пат. 2781870 Российская Федерация, МПК G21C19/42. Способ получения солевой композиции на основе LiF-BeF_2 / Зайков Ю.П., Холкина А.С., Мушников П.Н., Исаков А.В., Архипов П.А., Потапов А.М., Муллабаев А.Р., Архипов С.П.; патентообладатель Российская Федерация, от имени которой выступает Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (Госкорпорация «Росатом»). – № 2022101619; заявл. 24.01.2022; опубл. 29.08.2022, Бюл. № 25. – 6 с.

46. Пат. 2778908 Российская Федерация, МПК G21C19/42. Способ получения топливной соли на основе LiF-BeF_2 для жидкосолевых ядерных реакторов / Зайков Ю.П., Исаков А.В., Катаев А.А., Вахромеева А.Е., Архипов С.П., Халимуллина Ю.Р.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие «Горно-химический комбинат» (ФГУП «ГХК»). – № 2022112746; заявл. 06.05.2022; опубл. 19.10.2022, Бюл. № 29. – 7 с.

47. Уайт, Д. Бериллий: пер. с англ. / Д. Уайт, Дж. Берк; под ред. [и с предисл.] канд. хим. наук М. Б. Рейфмана. – М.: Изд-во иностр. лит., 1960. – 616 с.

48. Yaws, C.L. The Yaws handbook of vapor pressure: Antoine coefficients / C.L. Yaws. – Gulf Professional Publishing, 2015 – 327 p.

49. Бучинская, И.И. Дифторид свинца и системы с его участием / И.И. Бучинская, П.П. Федоров // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, №. 4. – С. 404–434. 50 Baes, C.F.J. Reactor chemistry division annual progress report for period ending December 31 / C.F.J. Baes. – Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1966. – №. ORNL–3789.

51. Shaffer, J. H. Preparation and handling of salt mixtures for the molten salt reactor experiment / J. H. Shaffer. – Oak Ridge, TN, USA: Oak Ridge National Laboratory, 1971. – № ORNL–4616.

52. Ивановский, Л.Е. Анодные процессы в расплавленных галогенидах / Л.Е. Ивановский, В.А. Лебедев, В.Н. Некрасов. – М.: Наука, 1983. – 268 с

53. Nikolaev, A. Electrochemical sensor for monitoring the alumina dissolution and concentration in a cryolite-alumina melt / A. Nikolaev, O. Pavlenko, A. Suzdaltsev, Yu. Zaikov // Journal of the Electrochemical Society. – 2020. – V. 167, №. 12. – P.126511.

54. Massot, L. On the use of electrochemical techniques to monitor free oxide content in molten fluoride media / L. Massot, L. Cassayre, P. Chamelot, P. Taxil // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2007. – V. 606, №. 1. – P. 17–23.

55. Shen, M. Use of square wave voltammeter for online monitoring of O_2^- concentration in molten fluorides at 600 °C / M. Shen, H. Peng, M. Ge, Y. Zuo, L. Xie // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2015. – V. 748. – P. 34–39.

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

57. Пат. 2778908 Российская Федерация, МПК G01N 33/202. Способ определения концентрации кислородосодержащих примесей в расплаве LiF-BeF_2 и боксированная установка для его осуществления / Масленникова А.А., Мушников П.Н., Зайков Ю.П., Ткачева О.Ю., Архипов С.П., Холкина А.С., Любимов А.С., Останин М. А., Перевозщиков С. М., Овечкин И. Г.; Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (ИВТЭ УрО РАН) (RU), Общество с ограниченной ответственностью Научно-производственное объединение «Эксан». – № 2023112016; заявл. 11.05.2023; опубл. 24.05.2024, Бюл. № 15. – 12 с.

Глава 2

58. MacInnes, D.A. Reference Electrodes. Theory and practice / D.A. MacInnes // Journal of the American Chemical Society. – 1962. – V. 84, №. 3. – C. 503–504.

59. Смирнов, М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. – М.: Наука, 1973. – 247 с.

60. Inzelt, G. Handbook of reference electrodes / G. Inzelt, A. Lewenstam, F. Scholz. – SpringerVerlag Berlin Heidelberg, 2013. – 351 p.

61. Алабышев, А.Ф. Электроды сравнения для расплавленных солей / А.Ф. Алабышев, М.Ф. Лантратов, А.Г. Морачевский. – М.: Металлургия, 1965. – 130 с.

62. Bard, A.J. Electrochemical methods: Fundamentals and applications / A.J. Bard, L.R. Faulkner. – 2-nd ed. – New York: John Wiley & Sons, 2001. – 833 p.

63. Степанов, В.П. Основные вопросы электрохимии расплавленных солей / В.П. Степанов. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2012. – 290 с.

64. Piontelli, R. Reference electrodes and overvoltage measurements in molten salts / R. Piontelli // Annals of N.Y. Academy of Sciences. – 1960. – V. 79. – P. 1025–1072.

65. Li, M. A Corundum Membrane Ni/Ni^{2+} reference electrode for high-temperature fluoride molten salt / M. Li, M. Yang, R. Liu, M. Zhang, C. Huang, W. Han // Journal of The Electrochemical Society. – 2024. – V. 171, №. 1. – P. 012503.

66. Hitch, B.F. EMF study of LiF-BeF_2 solutions / B.F. Hitch. – Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1968. – №. ORNL–4257.

67. Черепанов, В.Б. Анодные процессы на стеклоуглероде во фторидсодержащих расплавах: дис. … канд. хим. наук: 02.00.05 / Черепанов Владимир Борисович. – Екатеринбург, 1985. – 139 с.

68. Jenkins, H.W. E.M.F. measurements on the nickel-nickel(II) couple in molten fluorides / H.W. Jenkins, G. Mamantov, D.L. Manning // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1968. – V. 19, № 4. – P. 385–389.

69. Winand, R. Etat actuel des recherchers visant a la mise au point d’une electrode utilizable dans les fluorudes fondus / R. Winand // Electrochimica Acta. – 1972. – V. 17. – P. 251–254.

70. Huang, W. Electrochemical Behavior of Europium(III)-Europium(II) in LiF-NaF-KF Molten Salt / W. Huang, L. Tiana, C. Shea, F. Jiang, H. Zheng, W. Li, G. Wua, D. Long, Q. Li // Electrochimica Acta. – 2014. – V. 147. – P. 114–120.

71. Qin, Y. Corrosion inhibition of 316L stainless steel in FLiNaK-CrF_3/CrF_2 redox buffering molten salt system / Y. Qin, Y. Zuo, M. Shen // Journal of the Chinese Society of Corrosion and Protection. – 2020. – V. 40, № 2. – P. 182–190.

72. Qiu, J. Galvanic corrosion of Type 316L stainless steel and graphite in molten fluoride salt / J. Qiu, A. Wu, Y. Li, Y. Xu, R. Scarlat, D.D. Macdonald // Corrosion Science. – 2020. – V. 170. – P. 108677.

73. Kontoyannis, C.G. Pyrolytic boron nitride coated graphite as a container of reference electrodes for molten fluorides / C.G. Kontoyannis // Electrochimica acta. – 1995. – V. 40, №. 15. – P. 2547–2551.

74. Gale, R.J. Molten salt techniques: Volume 2. / R.J. Gale, D.G. Lovering. – Springer Science & Business Media, 2013. – 257 p.

75. Bronstein, H.R. Lanthanum trifluoride as a membrane in a reference electrode for use in certain molten fluorides / H.R. Bronstein, D.L. Manning // Journal of the Electrochemical Society. – 1972. – V. 119, №. 2. – P. 125.

76. Carotti, F. Characterization of a thermodynamic reference electrode for molten LiF-BeF_2 (FLiBe) / F. Carotti, H. Wu, R.O. Scarlat // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164, № 12. – P. H854.

77. Carotti, F. Characterization of a thermodynamic reference electrode for molten LiF-BeF_2 (FLiBe): Part II. Materials analysis / F. Carotti, A. Laudenbach, H. Wu, M. Straka, R.O. Scarlat // Journal of The Electrochemical Society. – 2019. – V. 166, №. 15. – P. H835.

78. Bamberger, C.E. Experimental techniques in molten fluoride chemistry / C.E. Bamberger // Advances in Molten Salt Chemistry: Volume 3. – Boston, MA: Springer US, 1975. – P. 177–248.

79. Ward, W.T. Solubility relations among rare-earth fluorides in selected molten fluoride solvents / W.T. Ward. – Oak Ridge National Laboratory, 1959.

80. Cho, S.K. The evaluation of polarized dynamic reference electrode (p-Dyn RE) for LiCl-1 Wt% Li_2O molten salt at 650° C: Li^+/Li p-Dyn RE versus O_2/O_2^- p-Dyn RE / S.K. Cho, S.K. Lee, E.Y. Choi, J.M .Hur //Journal of The Electrochemical Society. – 2016. – V. 163, №. 10. – P. E308.

81. Suzdaltsev, A.V. Reduction of solid Al_2O_3 with electrolysis of $CaCl_2$-based melt / A.V. Suzdaltsev, A.P. Khramov, Yu.P. Zaikov, A.A. Pankratov, E.G. Vovkotrub, B.D. Antonov // Journal of The Electrochemical Society. – 2017. – V. 164, №. 8. – P. H5183.

82. Durán-Klie, G. Dynamic reference electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature / G. Durán-Klie, D. Rodrigues, S. Delpech // Electrochimica Acta. – 2016. – V. 195. – P. 19–26.

83. Keiser, J.R. Corrosion resistance of type 316 stainless steel to Li_2BeF_4. / J.R. Keiser, J.H. DeVan, D.L. // Manning – Oak Ridge National Lab., 1977. – №. ORNL/TM–5782.

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

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

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

87. Kelleher, B. Observed redox potential range of Li_2BeF_4 using a dynamic reference electrode / B. Kelleher, K. Dolan, M. Anderson, K. Sridharan // Nuclear Technology. – 2016. – V. 195, №. 3. – P. 239–252.

88. Лебедева, М.И. Химия элементов (часть 3) / М.И. Лебедева, И.А. Анкудимова, М.А. Свиряева. – Тамбов: Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2014. – 133 с.

89. Лякишев, Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Н.П. Лякишев. – М.: Машиностроение, 1996. – 991 с.

90. Baes, Jr.C.F. The chemistry and thermodynamics of molten salt reactor fluoride solutions / Jr.C.F. Baes. – Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1965. – №. ORNL-P-1428; CONF-650704-6.

91. Уикс, К.Е. Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитритов / К.Е. Уикс, Ф.Е. Блок.: перевод с англ. П.П. Арсентьева. – М.: Металлургия, 1965. – 240 с.

92. Kaptay, G. On the tendency of solutions to tend toward ideal solutions at high temperatures / G. Kaptay // Metallurgical and materials transactions A. – 2012. – V. 43. – P. 531–543.

93. Kaptay, G. On the abilities and limitations of the linear, exponential and combined models to describe the temperature dependence of the excess Gibbs energy of solutions / G. Kaptay // Calphad. – 2014. – V. 44. – P. 81–94.

94. Kaptay, G. The exponential excess Gibbs energy model revisited / G. Kaptay // Calphad. – 2017. – V. 56. – P. 169–184.

Глава 3

95. Afonichkin, V. Salts purification and voltammetric study of the electroreduction of U (IV) to U (III) in molten LiF–ThF_4 / V. Afonichkin, A. Bovet, V. Shishkin // Journal of nuclear materials. – 2011. – V. 419, №. 1-3. – P. 347–352.

96. Mamantov, G. Voltammetry and related studies of uranium in molten lithium fluoride-beryllium fluoride-zirconium fluoride / G. Mamantov, D.L. Manning // Analytical Chemistry. – 1966. – V. 38, №. 11. – P. 1494–1498.

97. Jenkins, H.W. EMF and voltammetric measurements on the U (IV)/U (III) couple in molten LiF-BeF_2-ZrF_4 / H.W. Jenkins, G. Mamantov, D.L. Manning, J.P. Young // Journal of The Electrochemical Society. – 1969. – V. 116, №. 12. – P. 1712.

98. Manning, D.L. Studies on the electroreduction of uranium (IV) in molten LiF-BeF_2-ZrF_4 by square wave voltammetry / D.L. Manning, G. Mamantov // Electrochimica Acta. – 1974. – V. 19, №. 4. – P. 177–179.

99. Baes, Jr C. F. The chemistry and thermodynamics of molten salt reactor fuels / Jr C.F. Baes // Journal of Nuclear Materials. – 1974. – V. 51, №. 1. – P. 149–162.

100. Straka, M. Electrochemistry of uranium in LiF–BeF_2 melt / M. Straka, M. Korenko, F. Lisý // Journal of radioanalytical and nuclear chemistry. – 2010. – V. 284. – P. 245–252.

101. Hamel, C. Reduction process of uranium (IV) and uranium (III) in molten fluorides / C. Hamel, P. Chamelot, A. Laplace, E. Walle, O. Dugne, P. Taxil // Electrochimica Acta. – 2007. – V. 52, №. 12. – P. 3995–4003.

102. Gibilaro, M. A way to limit the corrosion in the molten salt reactor concept: the salt redox potential control / M. Gibilaro, L. Massot, P. Chamelot // Electrochimica Acta. – 2015. – V. 160. – P. 209–213.

103. Jiang, F. Electrochemical behavior and electrowinning of uranium (IV) from FLiNaK molten salt / F. Jiang, W. Huang, H. Zheng, T. Zhu, C. She, S. Gao, D. Long, Yu Gong, Q. Li // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2017. – V. 311. – P. 1891–1897.

104. Korenko, M. Electrochemical separation of uranium in the molten system LiF–NaF–KF–UF_4 / M. Korenko, M. Straka, L. Szatmáry, M. Ambrová, J. Uhlíř // Journal of nuclear materials. – 2013. – V. 440, №. 1–3. – P. 332–337.

105. Geran, S. Electrochemistry of uranium in molten LiCl-LiF / S. Geran, P. Chamelot, J. Serp, M. Gibilaro, L. Massot // Electrochimica Acta. – 2020. – V. 355. – P. 136784.

106. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А.Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 279 с.

107. Nourry, C. Electrochemistry of uranium in molten LiF–CaF_2 / C. Nourry, P.Soucek, L. Massot, R. Malmbeck, P. Chamelot, J-P. Glatz // Journal of nuclear materials. – 2012. – V. 430, №. 1–3. – P. 58–63.

108. Haynes, W.M. CRC handbook of chemistry and physics / W.M. Haynes. – CRC press, 2016.

Глава 4.

109. Richardson, L.S. Corrosion by molten fluorides. Interim Report / L.S. Richardson, D.C. Vreeland, W.D. Manly. – Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1952. – №. ORNL–1491.

110. DeVan, J.H. Effect of alloying additions on corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures / J.H. DeVan. – 1960.

111. McCoy, H.E. The inor-8 story / H.E. McCoy. – Oak Ridge National Lab., Tenn., 1969.

112. Игнатьев, В.В. Экспериментальное исследование теллуровой коррозии никельмолибденовых сплавов в расплаве солей фторидов лития, бериллия и урана / В.В. Игнатьев, А.И. Суренков, И.П. Гнидой, В.С. Углов, С.А. Конаков // Атомная энергия. – 2016. – Т. 120, №. 6. – С. 326–330.

113. Thoma, R.E. Chemical aspects of msre operations / R.E. Thoma. – Oak Ridge National Lab.(ORNL), Oak Ridge, TN (United States), 1971. – №. ORNL–4658.

114. Rosenthal, M.W. Molten-salt reactor program semiannual progress report: For period ending August 31, 1968 / M.W. Rosenthal. – Oak Ridge National Laboratory, 1969. –№ ORNL–4344.

115. Zhang, J. Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation / J. Zhang, C.W. Forsberg, M. F. Simpson, S. Guo, S.T. Lam, R.O. Scarlat, F.Carotti, K.J. Chan, P.M. Singh, W.Doniger, K. Sridharan, J.R. Keiser //Corrosion Science. – 2018. – V. 144. – P. 44–53.

116. Cheng, Z. A new method for monitoring the redox potential of fuel salt based on the deposition of 95Nb on Hastelloy C276 / Z. Cheng, Z. Zhao, J. Geng, X. Wang, J. Hu, J. Chen, X. Cai, W. Li, Q. Dou, Q. Li // Radiochimica Acta. – 2021. – V. 109, №. 5. – P. 357–365.

117. Zuo, Y. et al. Electrochemical study of Eu (III)/Eu (II) in LiF-BeF_2 molten salt / Y. Zuo, H. Peng, N. Ji, W.Huang, Yu Gong // Journal of The Electrochemical Society. – 2023. – V. 170, №. 1. – P. 013502.

118. Zhao Z. Control and surveillance of redox potential for 233 Pa dissolution in 2LiF–BeF_2 molten salt / Z. Zhao, J. Geng, Z. Cheng, W. Li, Q. Dou, L. Zhang, Q. Li // RSC advances. – 2024. – V. 14, №. 23. – P. 15994–16000.

119. Jenkins, H.W. EMF measurements on the nickel-nickel (II) couple in molten fluorides / H.W. Jenkins, G. Mamantov, D.L. Manning // Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. – 1968. – V. 19, №. 4. – С. 385–389.

120. Пат. 2782179 Российская Федерация, МПК G01N17/02, G01N27/30 Устройство измерения окислительно-восстановительного потенциала расплавленных солей / Чуйкин А.Ю., Зайков Ю.П., Исаков А.В., Суздальцев А.В., Архипов С.П., Мушников П.Н., Холкина А.С.; патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие Горно-химический комбинат (ФГУП «ГХК»). – № 2022102551; заявл. 02.02.2022; опубл. 21.10.2022, Бюл. № 30. – 11 с.

121. Пат. 2774309 Российская Федерация, МПК G01N17/02, G01N27/06 Устройство измерения окислительно-восстановительного потенциала расплавленных смесей на основе системы LiF-BeF_2 / Артомонов А.С., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В., Архипов С.П., Шелан В.А., Мушников П.Н., Чуйкин А.Ю., Хмельницкий Д.В., Исаков А.В.; патентообладатель Акционерное общество «Наука и инновации» (RU). – № 202127433; заявл. 17.09.2021; опубл. 17.06.2022, Бюл. № 17. – 12 с.

122. Guo, S. Measurement of europium (III)/europium (II) couple in fluoride molten salt for redox control in a molten salt reactor concept / S. Guo, N. Shay, Y. Wang, W. Zhou, J. Zhang // Journal of Nuclear Materials. – 2017. – V. 496. – P. 197–206.

123. Sankar, K.M. Evaluation of corrosion behavior of various Fe-and Ni-based alloys in molten Li_2BeF_4 (FLiBe) / K.M. Sankar, J.R. Keiser, D. Sulejmanovic, T.M. Lowe, P.M. Singh // Nuclear Technology. – 2024. – V. 210, №. 3. – P. 391–408.

124. Laurenty, B. The LM-LS experiment: investigating corrosion control, in liquid fluoride salts, by liquid alkali metal / B. Laurenty, P.F. Peterson // Master's dissertation, University of California Berkeley, CA, USA. – 2006.

125. Carotti, F. Electrochemical Studies for Tritium Transport in Graphite and Molten FLiBe / F. Carotti. – The University of Wisconsin-Madison, 2019. – 233 p.

126. Janz, G.J. Corrosion in molten salts: An annotated bibliography / G.J. Janz, R.P.T. Tomkins // Corrosion. – 1979. – V. 35, №. 11. – P. 485–504.

127. Littlewood, R. Electrochemical studies of the behaviour of metals in fused chlorides / R. Littlewood, E.J. Argent // Electrochimica Acta. – 1961. – V. 4, №. 2-4. – P. 155–169.

128. Littlewood, R. A reference electrode for electrochemical studies in fused alkali chlorides at high temperatures / R. Littlewood // Electrochimica Acta. – 1961. – V. 3, №. 4. – P. 270–278.

129. Kruizenga, A.M. Corrosion mechanisms in chloride and carbonate salts / A.M. Kruizenga. – Sandia National Laboratories (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA (United States), 2012. – №. SAND2012–7594.

130. Patel, N.S. High-temperature corrosion behavior of superalloys in molten salts–a review / N.S. Patel, V. Pavlík, M. Boča // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2017. – V. 42, №. 1. – P. 83–97.

131. Kane, R.D. Molten salt corrosion / R.D. Kane. – Oak Ridge: Oak Ridge National Laboratory, 2003.

132. Sridharan, K. Corrosion in molten salts / K. Sridharan, T.R. Allen // Molten salts chemistry. – 2013. – P. 241–267.

133. HSC Chemistry for Windows. Chemical Reaction and Equilibrium Software with extensive Thermochemical Database [Электронный ресурс] / Outotec Research on Information Service, Finland. – URL: https://www.metso.com