

Сергій ДЕВ'ЯТКІН¹, Анатолій ОМЕЛЬЧУК¹, Олександр АНДРІЙКО²

КОРОЗИЯ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ У РОЗПЛАВЛЕНИХ ФТОРИДНИХ СУМІШАХ

¹*Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського НАН України
пр. Палладіна 32/34, м. Київ-142, 03680. E-mail: devyatkin@yahoo.com*

²*Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
пр. Перемоги, 37, м. Київ, 03056. E-mail: andriiko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua*

Sergei DEVYATKIN¹, Anatolii OMELCHUK¹, Olexandr ANDRIIKO²

CORROSION OF TRANSITION METALS IN FLUORIDE MELTS

¹*V.I.Vernadskii Institute of General and Inorganic Chemistry of the NAS of Ukraine
32/34, Palladina Ave., 03680 Kyiv 142, Ukraine. E-mail: devyatkin@yahoo.com*

²*National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute”
37, Peremogy Ave., Kyiv, 03056, Ukraine. E-mail: andriiko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua*

ABSTRACT

Corrosion resistance of transition metals (Mo, Ni, Fe, Nb and Cr) in a molten eutectic sodium fluoride-zirconium fluoride mixture were investigated by cyclic voltammetry. The investigations carried out show that corrosion with a passivation is typical for Mo, Ni, Fe, Nb and without passivation for Cr.

KEY WORDS: *corrosion, molten salts, transition metals.*

Сольові розплави отримали широке практичне використання в найрізноманітніших галузях науки та техніки. Їх використовують для отримання низки стратегічних металів, таких, як алюміній, магній, натрій, цирконій, титан, берилій тощо. Без них неможлива реалізація низки інших технологічних процесів, зокрема, електрохімічного синтезу інтерметалідів тугоплавких металів для створення функціональних матеріалів різного призначення. Останнім часом розплавлені суміші металів із невеликим перетином захвату теплових нейтронів рекомендовані до використання як носії ядерного палива в атомних реакторах наступного покоління. Однак широке практичне використання розплавлених солей в якості реакційних середовищ обмежене їх високою окисно-відновною активністю по відношенню до конструкційних матеріалів, зокрема до металів і сплавів. З огляду на це дослідження механізму та кінетики високотемпературної корозії таких матеріалів, прогнозування їх стійкості в розплавах різного складу за різних умов є актуальною науко-технічною проблемою.

Виконані останнім часом дослідження показали [1, 2], що суттєвого прогресу у вирішенні проблеми енергозабезпечення, ліквідації накопичених запасів відпрацьованого ядерного палива та збройового плутонію слід очікувати від розробки керованих прискорювачем ядерних реакторів, які працюють на розплавлених сольових паливних композиціях. Порівняно з діючими нині реакторами вони характеризуються більш високою екологічною безпечністю, значно меншою кількістю радіоактивних відходів, працюють не лише в енергогенеруючому режимі, але й здатні “допалювати” накопичене сучасними АЕС відпрацьоване ядерне паливо та збройовий плутоній. Згідно з існуючою інфраструктурою ядерно-енергетичного комплексу найбільш доцільно в ядерних реакторах такого типу в якості носія ядерного палива використовувати розплавлену суміш NaF–ZrF₄ (у співвідношенні ~1:1 mol.), а конструкційних матеріалів – сплави на основі перехідних металів.

У даній статті наведені результати дослідження корозійної тривкості перехідних металів у розплавленій суміші NaF–ZrF₄ при 650°C методами вольтамперометрії, сканівної ефектронної мікроскопії, рентгенофазового та наноінденторного аналізів.

У таблиці 1 зведені результати термодинамічних розрахунків можливих реакції перехідних металів із ZrF₄ при 650°C. На основі проведених обчислень можна зробити висновок, що мінімальне значення для енергії Гіббса характерно для хрому. Термодинамічний розрахунок виконували на підставі даних, наведених у довіднику [3].

Таблиця 1. Результати розрахунків термодинамічних характеристик реакцій при 900 К
Table 1. Results of thermodynamic calculation of reactions at 900 K

Реакція	$\Delta G^0_{900\text{ K}}/\text{kJ}$
$\text{Ni} + \text{ZrF}_4 = \text{NiF}_2 + \text{Zr}$	300
$\text{Cr} + \text{ZrF}_4 = \text{ZrF}_2 + \text{CrF}_2$	139.5
$\text{Fe} + \text{ZrF}_4 = \text{ZrF}_2 + \text{FeF}_2$	215.3
$2\text{Nb} + 5\text{ZrF}_4 = 5\text{ZrF}_2 + 2\text{NbF}_5$	1087

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вольтамперометричні дослідження виконували в герметичних реакторах із нержавіючої сталі в атмосфері сухого аргону в триелектродній електрохімічній комірці методом циклічної вольтамперометрії на електронному потенціостаті PC Controlled Potentiostat “Electroflex” type EF453. У якості електроліту використовували розплав наступного складу, mass. %: ZrF₄ (49,5) – NaF (50,5). Розплав поміщали в тигель із скловуглецю, що служив допоміжним електродом. Робочим електродом служили досліджувані зразки. Швидкість розгортки потенціалу на робочому електроді складала 10 mV/sec. Потенціал робочого електроду реєстрували відносно неполяризованого скловуглецевого електроду. Розрахунок струмів корозії визначали за методикою, наведеною у пріці [4], шляхом побудови корозійних діаграм Еванса.

РЕЗУЛЬТАТИ Й ОБГОВОРЕННЯ

Виконані дослідження показали, що практично на всіх вольтамперограмах в катодній області реєструється хвиля, що передує розряду іонів цирконію (рис. 1), тому під час розрахунків швидкості корозії досліджуваних зразків використовували ділянку вольтамперної кривої (*ac*), що відповідає катодному процесу при найбільш позитивному потенціалі. Оскільки досліди виконували в інертній атмосфері, то єдиним катодним депольризатором (окисником) у досліджуваному фторидному розплаві можуть бути іони одного з компонентів сплаву, що переходять у розплав у результаті реакцій обміну $z\text{M}_x^0 + a\text{ZrF}_4 \rightarrow z\text{M}_x\text{F}_a + a\text{ZrF}_{4-z}$

В анодній області на всіх вольтамперограмах реєстрували хвилю розчинення досліджуваного зразку (ділянка *ab*), після якої реєстрували спад струму (ділянка *bd*) і наступний підйом (ділянка *df* – характерна для утворення піттів). Для розрахунку струмів корозії використовували початкову ділянку вольтамперної кривої (*ab*) (рис. 2).

Виконані дослідження показали, що підйом струму на анодній гілці (*ab*) вольтамперограм нікель–молібденових сплавів спостерігається в області потенціалів, які відповідають іонізації нікелю у фторидних розплавах [5], а кількість електронів, що приймає участь в електродному процесі, дорівнює двом. Про пасивацію поверхні металів свідчить і форма вольтамперограм (рис. 1). Відмічено, що ділянка *df*, яка характеризує наявність пітингової корозії, реєструється не на всіх вольтамперограмах.

Результати розрахунків швидкостей корозії перехідних металів в розплаві ZrF₄–NaF при 650°C наведено у таблиці 2. Виявлено, для низки перехідних металів, серед яких Mo, Ni Fe та Nb в даному розплаві притаманна пасивація поверхні. Про це свідчать ділянки вольтамперограм, на яких після досягнення певного потенціалу, реєструється різкий спад струму (рис. 1). На циклічних вольтамперних характеристиках хрому, ділянки, що свідчать про наявність пасивації поверхні, не виявлені. Це відповідним чином зумовлює й більш високу швидкість корозії даного металу в евтектичному розплаві ZrF₄–NaF.

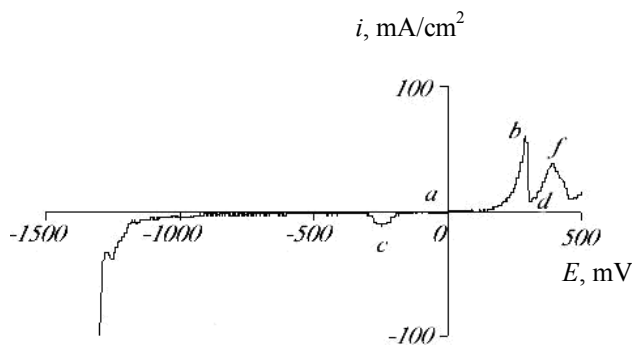


Рис. 1. Вольтамперограма Ni електрода в розплавленій евтектичній суміші фторидів натрію та цирконію при 650 С.

Fig. 1. Voltammogram of a Ni electrode in a molten eutectic sodium fluoride-zirconium fluoride mixture at 650 С.

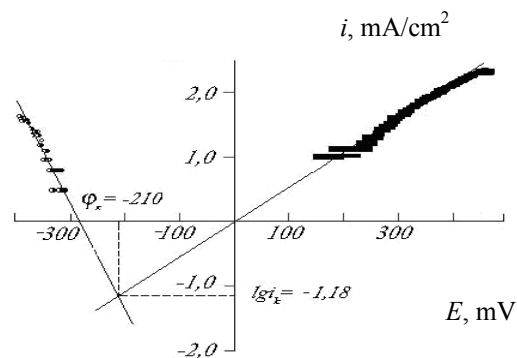


Рис.2. Розрахунок густини струму корозії Ni у розплавленій евтектичній суміші фторидів натрію та цирконію при 650 С.

Fig. 2. Calculation of the corrosion current density of Ni in a sodium fluoride-zirconium fluoride mixture at 650 С.

Таблиця 2. Швидкість корозії тугоплавких металів в розплавленій суміші NaF-ZrF₄ при 650⁰С
Table 2. Corrosion rate of transition metals in NaF-ZrF₄ at 650⁰С

Метал	Густина струму корозії $i_k, \text{mA/cm}^2$	швидкість корозії	
		$K_M, \text{g/m}^2 \cdot \text{h.}$	$K_K, \text{mm/year}$
молібден	0.0016	0.0095	0.008
нікель	0.025	0.27	0.27
залізо	5.2	54.2	60.37
ніобій	9.5	107.0	67.47
хром	1000	6466.3	7911.3

ВИСНОВКИ

Виконані дослідження показали, що для низки перехідних металів (Mo, Ni Fe и Nb) характерна пасивація в розплавленій евтектичній суміші ZrF₄-NaF, що дозволяє використовувати ці метали для виготовлення конструкційних сплавів на їх основі, придатних до експлуатації в даних середовищах при високих температурах.

Хром не пасивується в розплавлених фторидах, що не дозволяє рекомендувати його для використання у конструкційних матеріалах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Gudovski W. Transmutation of isotopes – ecological and energy production aspects // Acta Physica Polonica B. – 2000. – V.31. – № 1. – P. 107–122.
2. Bowman C.D. Sustained Nuclear Energy without Weapons or Reprocessing Using Accelerator-Driven System // Proceeding of the III Intern. Confer. of Accelerator-Driven Transmutation Technologies. - Praha, June 7–11, 1999. – P. 20.
3. Varin I. Thermodynamic data of pure substances. – Weinheim: VCH, 1993. – 1739 p.
4. Киш Л. Кинетика электрохимического растворения металлов. – М.: “Мир”, 1990. – 272 с.
5. Robin A. and de Lepinay J. Electrochemical study of the anodic dissolution of Iron and Nickel in molten LiF-NaF-KF eutectic at 600 °C using convolutional voltammetry // Electrochimica Acta. – 1992. – 37. – № 13. – P. 2433–2436.