

Е.В. Никитина^{1,2}, Н.А. Казаковцева¹,
Э.А. Карфидов^{1,2}, С.С. Хвостов^{2,3}

¹Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения
Российской Академии Наук, Екатеринбург,

²Уральский федеральный университет им. первого Президента Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург,

³АО «Институт реакторных материалов», Заречный

КОРРОЗИЯ СТАЛИ ЭП823 В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ДОБАВКИ CeCl_3 , NdCl_3 И PbCl_2 .

В течение последнего времени в вопросах переработки отработанного ядерного топлива остро встает проблема коррозии используемых конструкционных материалов в высокотемпературных солевых расплавах. Использование галогенидных расплавов щелочных металлов, обуславливая высокую эффективность технологических процессов, приводит к разрушению материалов.

Коррозия металла в расплавленных солях определяется степенью разрушения металла в данной среде при заданных условиях. Особый интерес представляет качественная характеристика процесса коррозии: характер разрушения металлической фазы, природа образовавшихся продуктов, их распределение в поверхностном слое и в окружающей среде и т.п.

Пирохимическая схема переработки нитридного отработанного ядерного топлива предполагает использование жидкого свинца в различных технологических операциях. Жидкий свинец, образующийся при температуре проведения технологических операций из хлорида свинца в результате реакции замещения, представляет собой коррозионную среду, значительно более агрессивную, чем расплавы галогенидов щелочных металлов.

В качестве материала для топливного элемента «БРЕСТ-ОД-300» предлагается использовать ферритно-мартенситную сталь ЭП823, которая обладает высокой радиационной стойкостью. Гетерогенность исходного материала обуславливает селективную коррозию.

В качестве электролита выбран расплав хлоридов лития и калия, с добавлением хлоридов церия, неодима и свинца.

Для проведения коррозионных испытаний применяли очищенную зонной плавкой эвтектическую смесь $50\text{KCl}-50\text{LiCl}$ (мол. %). Концентрация добавок CeCl_3 , NdCl_3 и PbCl_2 составляла 0.1 – 1

мол. %. Все эксперименты проводили в атмосфере высокочистого аргона при температуре 773 К.

Растровую электронную микроскопию и микрозондовый рентгеноспектральный анализ проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU.

Скорость коррозии образцов стали ЭП823 в расплавленных солях с добавлением 0.1 мол. % CeCl_3 составила 27.8 ± 0.2 г/ч·м², а при добавлении 1 мол.% CeCl_3 – 2.1 ± 0.1 г/ч·м². Т.е. скорость коррозии уменьшается на порядок при увеличении концентрации трихлорида церия. Аналогичные результаты получены в экспериментах с добавками NdCl_3 . Скорости коррозии составили при 0.1 мол. % – 19.48 ± 0.2 , при 1 мол. % – 4.15 ± 0.1 г/ч·м².

Полученные данные указывают на то, что с увеличением концентрации добавок трихлоридов церия или неодима скорость коррозии стали уменьшается, что объясняется образованием слоев оксихлоридов на поверхности образцов, препятствующих дальнейшей коррозии стали. Трихлорид церия оказывает более сильное ингибирующее воздействие за счет адсорбционных эффектов по сравнению с трихлоридом неодима. С термодинамической точки зрения образование твердых растворов компонентов исследуемой стали с церием и неодимом в данных условиях невозможно.

Хлорид свинца оказывает активирующее действие на коррозию стали в расплаве хлоридов лития и калия. Характер разрушения поверхности образцов после выдержки сплошной неравномерный.

Скорость коррозии стали при концентрации PbCl_2 равной 0.1 мол. % составляет 24.2 ± 0.2 г/ч·м², а при 1 мол. % – 59.7 ± 0.2 г/ч·м².

На рис.1 приведены микрофотографии образцов после выдержки в расплаве.

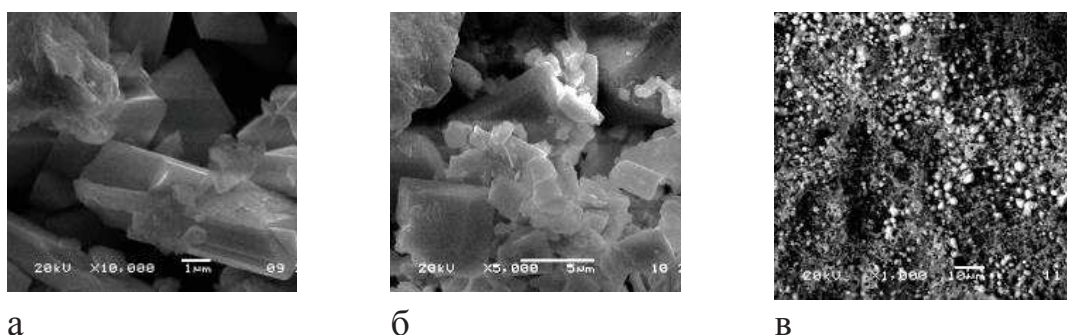


Рисунок 1 – Микрофотография поверхности стального электрода, выдержанного 8 ч в контакте со смесью LiCl-KCl , содержащей 1 мол. % а) CeCl_3 ; б) NdCl_3 ; в) PbCl_2 .

Было обнаружено, что введение 1 мол. % $PbCl_2$ в расплав $2KCl-3LiCl$ приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП823, которая возрастает на два порядка при $500^\circ C$. Происходит растворение компонентов материала в расплаве и образование новых химических соединений в жидкой, твердой и газовой фазах. Рассматривается коррозионный механизм воздействия жидкого свинца на сталь ЭП823 в расплаве хлоридов лития и калия.

Причиной локализации коррозионных процессов является образование вторичных фаз вдоль границ зерен. Скорость их образования зависит от температуры выдержки. Как правило, процессы выделения вторичных фаз интенсифицируются при температурах выше $500^\circ C$. По этой причине отличается характер разрушения поверхности стали ЭП823 после выдержки при $500^\circ C$.

Содержание железа в солевом расплаве после 100-часовой выдержки в расплаве составляет 0.053 масс. %, содержание хрома составляет 0.014 масс. % при температурах $500^\circ C$. Концентрация основного компонента – железа и электроотрицательных компонентов) с увеличением времени выдержки стали в расплаве возрастает по линейному закону, что подтверждается атомно-абсорбционным анализом проб расплава, отобранных через определенные промежутки времени.

Установлено, что скорость коррозии оксидной пленки примерно в 3.5 раза выше, чем скорость коррозии основного металла стали. Содержание легирующих элементов Cr, V, Mn, Ni, Nb, Mo, W в поверхностном слое стали находится в пределах исходного состояния материала. Выявлено обеднение поверхности образца по железу с ~84 до ~79 % масс. и обогащение по кремнию, содержание которого увеличилось почти в два раза.

Добавки $PbCl_2$ оказывают ускоряющее влияние на растворение компонентов стали ЭП823, оказывая селективное влияние на их переход в расплав солей с образованием летучих соединений, содержащих хром и железо.

Показано, что наличие оксидной пленки на поверхности стали ЭП-823 практически не оказывает замедляющего влияния на растворение стали в расплавах $2KCl-3LiCl$ с добавками $PbCl_2$.

Абсолютно невозможно использовать сталь как конструкционный материал в расплавах, содержащих хлорид свинца и жидкий свинец.

Представляет интерес изучение возможностей нанесения защитных покрытий на данный материал бестоковым способом для повышения коррозионной стойкости основного материала. При этом

необходимо учесть, что повышение температуры отрицательно сказывается на фазовой стабильности материала. Отдельный интерес представляет анализ влияния радиационного воздействия на коррозионные свойства стали ЭП823.

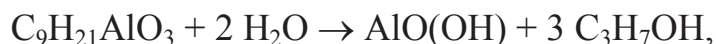
УДК 544.6

Е.П. Гришина¹, д-р техн. наук,
Н.О. Кудрякова², канд. техн. наук,
Л.М. Раменская², канд. хим. наук
¹ИХР РАН, ИПСА, Иваново,
²ИХР РАН, Иваново

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ Al₂O₃- ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НИЗКОЛЕГИРОВАННОЙ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ

В ряду методов получения антикоррозионных покрытий особое место занимает золь-гель метод, который позволяет сформировать оксидно-металлические (керамические) покрытия на любом металле. При этом керамическое покрытие обладает способностью защищать металл как от высокотемпературной, так и от электрохимической коррозии [1, 2]. Одним из вариантов получения коллоидных систем, пригодных для нанесения тонкослойных керамических покрытий является процедура, предложенная Йолдасом [3].

В данной работе процедура Йолдаса применена для формирования антикоррозионного оксидно-алюминиевого покрытия на низколегированной стали 08кп. Сущность процедуры Йолдаса применительно к данному покрытию заключается в проведении гидролитической поликонденсации алкоксида алюминия (в данной работе - изопророксида алюминия C₉H₂₁AlO₃ (Acros organics, 98%), рис.1) по реакции:



в результате чего образуется золь бемита.

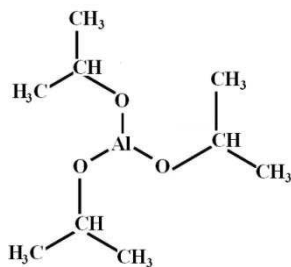


Рисунок 1 Структурная формула изопророксида алюминия