

Н.А. Казаковцева, Э.А. Карфидов,
Е.В. Никитина, Л.М. Бабушкина
(ИВТЭ УРО РАН, г. Екатеринбург)
(УрФУ им. Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург)

КОРРОЗИЯ МОЛИБДЕНА В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl, С ДОБАВКАМИ CeCl₃ И NdCl₃

Механизм процесса коррозии индивидуальных металлов и сплавов в расплавленных солевых электролитах, в частности в галогенидных расплавах, до настоящего времени не установлен окончательно, хотя исследования в этой области ведутся регулярно [1–3]. Задачей исследования является всестороннее изучение коррозии молибдена в расплаве эвтектики LiCl-KCl, которая содержит добавки CeCl₃ и NdCl₃. Выбор компонентов системы обусловлен тем, что состав расплавов близок к составу реальных электролитов, которые используются при обработке нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Ионы церия и неодима в этом случае являются имитаторами ионов плутония и урана, соответственно.

Молибден является основным легирующим компонентом коррозионностойких и жаропрочных сталей, но его особенностью является то, что оксид MoO₃ при температурах свыше 600°C является летучим. Это свойство оксида может сильно повлиять на коррозионные характеристики сплавов, в которых содержится молибден.

Скорость коррозии образцов молибдена определяли гравиметрическим методом. Для этого в электрохимическую ячейку помещали алундовый тигель со смесью солей. Все соли были предварительно очищены методом зонной плавки и высушены [4]. В тигель опускали образец молибдена и выдерживали в течение заданного времени. Ячейку продували очищенным аргоном. Для очистки газа использовался геттер с циркониевой стружкой, находящийся в отдельной печи с рабочей температурой 400°C.

Электрохимические коррозионные исследования проводили в трехэлектродной ячейке. Рабочим электродом служила пластинка молибдена (1 x 1 x 0.1 см²), которая предварительно была обработана наждачной бумагой, отшлифована, отмыта в ацетоне и просушена в сушильном шкафу.

В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали давление аргона, которое контролировалось манометром. Образцы выдерживали от 1 часа до 50 часов в опытах с церий-содержащими и

неодим-содержащими композициями. В ряде опытов во время выдержки образцов в расплаве измеряли их потенциалы коррозии относительно хлорсеребряного электрода сравнения при помощи потенциостата BioLogik SP-50 (Франция).

Для определения значений потенциалов коррозии молибдена проведено измерение потенциалов молибдена относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 8 ч выдержки в LiCl–KCl, содержащем ионы редкоземельных металлов при 500°C.

После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (вода, 0.1М соляная кислота).

Поверхность образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа «GEOL SM-5900 LV» с возможностью энергодисперсионного рентгеновского анализа поверхности изучаемого образца.

В табл. 1 приведены результаты скорости коррозии по результатам гравиметрического анализа и потенциалы коррозии молибдена в зависимости от концентрации добавленного трихлорида церия и неодима при температуре 773 К и выдержки в расплаве 4 часа.

Таблица 1 – Скорость коррозии и потенциалы коррозии молибдена в зависимости от концентрации трихлорида церия и неодима

C, мол, %	t, ч	CeCl ₃		NdCl ₃	
		Скорость коррозии, г·м ² /ч	φ _к , В	Скорость коррозии, г·м ² /ч	φ _к , В
0.2	4	3.27	-0.95	3.52	-0.97
0.5	4	2.17	-0.78	1.92	-0.85
1.0	4	0.79	-0.5	0.36	-0.77
2.0	4	0.66	-0.5	0.31	-0.70
5.0	4	0.51	-0.5	0.25	-0.70

Результаты гравиметрического анализа указывают на уменьшение скорости коррозии с ростом концентрации трихлоридов неодима и церия. С увеличением времени выдержки скорость коррозии также уменьшается (от 0.92 до 0.32 г·м²/ч при 2 и 50 часах выдержки, соответственно, в расплаве с добавлением CeCl₃). Церий-содержащий расплав является более агрессивной средой, чем неодим-содержащий.

Микрофотографии поверхности образцов молибдена после выдержки в расплаве в течение 4 часов приведены на рис. 1. Поверхность образцов ровная, без видимых коррозионных поражений,

покрыта плотным слоем из продуктов коррозии, который легко отмывается в дистиллированной воде.

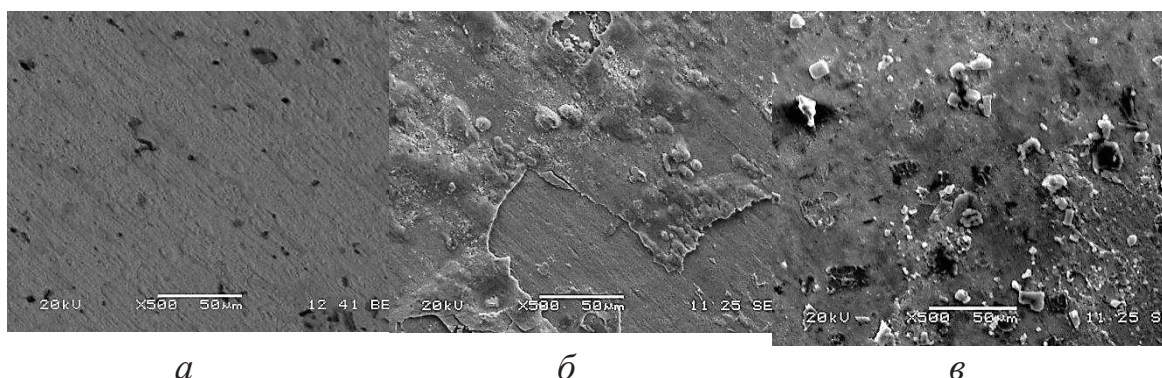
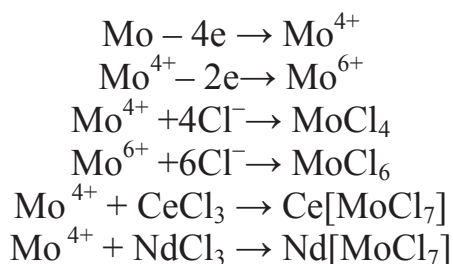


Рисунок 1. Микрофотография поверхности образца молибдена, выдержанного 4 часа в расплаве LiCl-KCl *a*) без добавок; *б*) + 1 мол. % CeCl₃; *в*) + 1 мол. % NdCl₃

Были проведены микрорентгеноспектральный анализ поверхности и Рамановская спектроскопия, по данным которых удалось определить, что поверхность молибдена покрыта оксидом молибдена MoO₃ со следами оксихлоридов церия и неодима. Эволюция образующихся продуктов коррозии на молибдене в хлоридном расплаве требует дополнительного изучения и анализа состава образующихся газов, т.к. возможен переход хлоридов молибдена различного состава в газовую фазу.

Коррозия молибдена в расплаве LiCl-KCl идет с участием следующих реакций:



Коррозия молибдена в смеси LiCl-KCl, содержащей добавки трихлорида неодима и трихлорида церия, при 500°C равномерная, сопровождающаяся образованием плотного слоя из продуктов коррозии.

Эволюция образующихся продуктов коррозии на молибдене в хлоридном расплаве требует дополнительного изучения и анализа состава образующихся газов, возможен переход хлоридов молибдена различного состава в газовую фазу.

Предложены механизмы влияния галогенидов лантаноидов на коррозию стали и молибдена, ключевым моментом является то, что

такие добавки в расплав действуют как экранирующие ингибиторы анодного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-33-00582 мол_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ch. Jagadeeswara Rao, P.Venkatesh, S.Ningshen. Corrosion assessment of 9Cr-1Mo steel in molten LiCl-KCl eutectic salt by electrochemical methods // Journal of Nuclear Materials. 2019. Vol. 514, P. 114-122.
2. Ch Jagadeeswara Rao, S.Ningshen, C.Mallika, U. Kamachi Mudali. Molten salt corrosion behavior of structural materials in LiCl-KCl-UCl₃ by thermogravimetric study // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 501, P. 189-199.
3. Yamamura T., Mehmood M., Maekawa H., Sato Y. Electrochemical processing of rare-earth and rare metals by using molten salts // Chemistry for Sustainable Development. 2004. № 12. P. 105-111.
4. Шишкин В.Ю., Митяев В.С. Очистка галогенидов щелочных металлов методом зонной плавки. // Изв. АН СССР, неорганические материалы. 1982. 18. № 2. С. 1917-1918.