

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина»  
Физико-технологический институт  
Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

Карпов Вячеслав Викторович

Электрохимическое поведение и коррозионная активность хлоралюминатных  
цирконийсодержащих расплавов

2.6.8. Технология редких, рассеянных и радиоактивных элементов

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель  
доктор химических наук, профессор  
Ребрин Олег Ириархович

Екатеринбург – 2022

## Оглавление

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	5
<b>1.1 Фазовые равновесия в хлоралюминатных солевых смесях</b> .....	16
<b>1.2 Растворимость хлоридов переходных металлов в хлоралюминатных расплавах</b> .....	22
<b>1.3 Электрохимическое поведение хлоралюминатных расплавов</b> .....	25
<b>1.4 Структура хлоралюминатных расплавов</b> .....	32
<b>1.5 Коррозия конструкционных материалов в расплавленных солевых средах</b> .....	34
<b>ГЛАВА 2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВОВ</b> .....	45
<b>2.1 Электрохимические методы контроля состава хлоралюминатных расплавов</b> .....	45
<b>2.1.1 Приготовление хлоралюминатных электролитов</b> .....	45
<b>2.1.2 Потенциометрические и вольтамперометрические методы</b> .....	46
<b>2.1.3 Подбор материалов индикаторных электродов</b> .....	49
<b>2.1.4 Потенциометрический контроль мольного отношения основных компонентов расплава <math>KCl-AlCl_3</math></b> .....	51
<b>2.1.5 Вольтамперометрические исследования хлоралюминатного расплава</b> .....	54
<b>2.1.6 Вольтамперометрические исследования хлоралюминатного расплава, содержащего тетрахлорид циркония</b> .....	59
<b>2.1.7 Вольтамперометрические исследования хлоралюминатного расплава, содержащего ионы примесных d-элементов</b> .....	63
<b>2.2 Растворимость хлористых соединений примесных элементов в хлоралюминатных расплавах</b> .....	72

<b>2.2.1 Методика выполнения экспериментов .....</b>	<b>72</b>
<b>2.2.2 Влияние состава электролита на растворимость хлористых соединений примесных элементов.....</b>	<b>74</b>
<b>2.2.3 Способы очистки расплава хлоралюмината калия от шламовых примесей продуктов коррозии конструкционных материалов.....</b>	<b>79</b>
<b>ГЛАВА 3 КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.....</b>	<b>84</b>
<b>3.1 Методика проведения экспериментов .....</b>	<b>84</b>
<b>3.1.1 Подготовка образцов сплавов .....</b>	<b>84</b>
<b>3.1.2 Гравиметрический метод исследования коррозии .....</b>	<b>85</b>
<b>3.1.3 Аналитические методы исследования коррозии .....</b>	<b>87</b>
<b>3.1.4 Металлографический и рентгеновский микроанализ .....</b>	<b>87</b>
<b>3.2 Коррозия сталей и сплавов в хлоралюминатных расплавах.....</b>	<b>89</b>
<b>3.2.1 Характеристика особенностей исследуемых материалов.....</b>	<b>89</b>
<b>3.2.2 Выбор состава рабочего электролита для проведения коррозионных испытаний.....</b>	<b>94</b>
<b>3.2.3 Взаимодействие сталей и сплавов с хлоралюминатными расплавами при температуре 550 °С.....</b>	<b>98</b>
<b>3.2.4 Коррозионное поведение никелевых сплавов в хлоралюминатном расплаве .....</b>	<b>113</b>
<b>3.2.5 Коррозионное поведение никелевых сплавов в хлоралюминатном расплаве содержащем хлорид циркония .....</b>	<b>115</b>
<b>3.2.6 Структурные изменения в никелевых сплавах при контакте с хлоралюминатным расплавом .....</b>	<b>116</b>
<b>ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ДАТЧИКА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ .....</b>	<b>125</b>
<b>4.1 Контроль концентрации хлоридов калия и алюминия .....</b>	<b>125</b>

<b>4.2 Контроль содержания тетрахлорида циркония в хлоралюминатном расплаве .....</b>	<b>133</b>
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>	<b>144</b>
<b>Список использованных источников .....</b>	<b>148</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность работы**

Расплавленные солевые смеси широко применяются в различных технологических областях. Прежде всего, это электролитическое производство таких металлов как алюминий, магний, кальций, литий, цирконий, гафний и ряд других. В производстве алюминия традиционно используются расплавы на основе фторалюмината натрия и оксида алюминия. Попытки сделать процесс получения алюминия более энергоэффективным и экологичным были связаны с использованием расплавов, содержащих хлориды алюминия и щелочных металлов. Такие расплавы отличаются достаточно широким интервалом термической стабильности и зависимое от состава изменение ряда физико-химических свойств, что определяет их применимость для различных технологических процессов.

С использованием расплавленных солевых композиций связано и развитие перспективного направления в ядерной энергетике, так называемых, жидко-солевых реакторов (ЖСР). С использованием ЖСР возможно организовать ядерный топливный цикл, характеризующийся улучшенными характеристиками по ядерно-энергетической безопасности, ресурсопотреблению и нераспространению делящихся материалов. На данный момент рассматривается несколько вариантов создания ЖСР с использованием фторидных или хлоридных солевых расплавов как в виде топлива, так и в качестве теплоносителя. Одним из возможных вариантов таких солевых композиций называют и хлоралюминатные расплавы.

В настоящее время на АО «Чепецкий механический завод» (АО «ЧМЗ», г.Глазов) в рамках программы реконструкции циркониевого производства внедряется ректификационная технология разделения хлоридов циркония и гафния, которая предполагает использование хлоралюминатных расплавов на основе  $KCl-AlCl_3$ . Данные электролиты для этого процесса обладают необходимыми свойствами, такими как низкая температура плавления, высокая теплопроводность и низкая стоимость.

Однако наряду с достоинствами использование расплавленных солевых смесей имеет и ряд недостатков, главным из которых является высокая коррозионная активность таких сред, в особенности при повышенных температурах. В этой связи, выбор стойкого к коррозии конструкционного материала, вместе с разработкой способов снижения коррозионной активности расплава, имеет особую актуальность для проектирования и реализации технологических процессов.

### **Степень разработанности темы исследования**

Подробные сведения о строении, физико-химических, термодинамических свойствах и электрохимическом поведении хлоралюминатных расплавов обобщены в монографии Ивановского Л.Е., Хохлова В.А. и Казанцева Г.Ф., вышедшей в 1993 году [1]. В последующие годы исследования хлоралюминатных расплавов были продолжены в связи с новыми областями их применения, такими как ионные жидкости, в которых хлоралюминат выступает в качестве аниона для органических катионов.

Исследования физико-химических свойств расплавленных солевых смесей, содержащих хлориды алюминия, калия и циркония были выполнены и в связи с использованием таких композиций для разделения тетрахлоридов циркония и гафния. Была изучена плотность, электропроводность, вязкость, упругость пара солевых расплавов в зависимости от содержания компонентов, окислительно-восстановительные свойства электролитов.

Наибольший интерес для выбора кандидатных коррозионностойких сталей и сплавов представляют исследования, выполненные в Окриджской национальной лаборатории (ORNL, США) в процессе создания жидкосолевых ядерно-энергетических установок. Была изучена коррозия нержавеющей сталей и сплавов на основе никеля в среде расплавленных фторидов лития, бериллия, циркония и урана при температурах 650–700 °С.

Сплавы на основе никеля (ХН65МВУ, Hastelloy С-276) были использованы в качестве конструкционных материалов в ходе начальных

испытаний отдельных частей технологической схемы разделения хлоридов циркония и гафния на АО «ЧМЗ». Была установлена повышенная коррозия и износ аппаратов и трубопроводов, изготовленных из этих материалов. Выявление причин и установление механизмов коррозии являются необходимым условием ее предотвращения, что обеспечит устойчивый технологический процесс. Следует отметить, что данные по изучению коррозии сталей и сплавов в хлоридных расплавах немногочисленны, зачастую противоречивы, а в ряде случаев (например, для расплавленных хлоралюминатных электролитов) вообще отсутствуют. Систематических исследований стойкости конструкционных материалов в хлоридных электролитах не проводилось, а сам механизм взаимодействия конструкционных материалов с расплавленными галогенидами остается нераскрытым. Известно, что максимальной стойкостью в галогенидных расплавах обладают металлы, характеризующиеся высоким значением равновесного потенциала. Однако использование в качестве конструкционных материалов электроположительных металлов ограничено их высокой стоимостью, сложностью механической обработки, проблемами при последующей технологии производства аппаратуры (сварка, изгиб, термическая обработка и другие).

В этой связи сохраняют свою перспективность для использования в качестве конструкционных материалов стали и сплавы. Эти материалы достаточно доступны, обладают привлекательными механическими и физическими свойствами, легкостью металлообработки. Ограничением применения сплавов и сталей в агрессивных высокотемпературных средах является опасность их коррозионного разрушения при контакте с расплавленными солями. Минимизировать риск, контролировать процесс коррозии, прогнозировать ресурс службы конструкционных материалов можно лишь на основе представлений о механизмах коррозии различных материалов, о влиянии на скорость этого процесса температуры, состава электролита, концентрации примесных компонентов и других факторов.

## Цель и задачи работы

Выбор коррозионностойкого материала для изготовления аппаратуры процесса разделения хлоридов циркония и гафния на основе исследований электрохимического поведения и коррозионной активности цирконийсодержащих хлоралюминатных расплавов.

Для достижения цели решали следующие задачи:

- изучить влияние состава хлоралюминатного расплава, в том числе содержащего хлориды циркония и переходных d-элементов, являющихся компонентами конструкционных материалов (Fe, Cr, Ni, Mo), на его электрохимическое поведение и коррозионную активность;
- определить условия наименьшей растворимости продуктов коррозии - примесных переходных d-элементов, для возможной очистки хлоралюминатного расплава;
- определить скорости коррозии и механизмы взаимодействия исследуемых сталей и сплавов с хлоралюминатными электролитами, в том числе содержащими хлорид циркония;
- исследовать влияние температуры на коррозионную устойчивость в хлоралюминатных, в том числе содержащих хлорид циркония расплавах, перспективных для изготовления аппаратуры сталей и сплавов;
- рекомендовать конструкционный материал и условия его использования в расплавленных хлоралюминатных цирконийсодержащих электролитах;
- разработать способ и конструкцию аппаратуры экспрессного контроля состава электролита, что позволит своевременно корректировать содержание компонентов расплавленной солевой смеси, снижая ее коррозионную активность.

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны следующие материалы:

- расплавленные солевые смеси  $KCl-AlCl_3$  с различным мольным соотношением компонентов;
- расплавленные солевые смеси  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ ;
- расплавленные солевые смеси  $KCl-AlCl_3-MoCl_3/FeCl_n/NiCl_2/CrCl_n$ ;
- ферритные и ферритно-мартенситные стали - 12X13, 08X17T, 16X12МВСФБР;
- аустенитные стали - 316L (аналог 03X16Н15М3), 12X18Н10Т, 06ХН28МДТ;
- сплавы на основе никеля различных классов из семейств Хастеллой, Инконель, Никрофер: Hastelloy N, Hastelloy X, Hastelloy S, Haynes 230, Hastelloy G-35, Hastelloy C-2000, Hastelloy C-4 и его аналог Nicrofer 6616 hMo, а также Inconel 600, Inconel 625 и их аналоги Nicrofer 7216, Nicrofer 6020 hMo, соответственно.

### **Научная новизна работы**

1. На основании электрохимических исследований показано, что коррозионная активность хлоралюминатных расплавов определяется мольным отношением содержания хлоридов калия и алюминия, оптимальным является состав, мольное соотношение хлоридов калия и алюминия в котором поддерживается в интервале от 0,94 до 1,06.
2. Показана возможность определения в хлоралюминатном расплаве концентрации соединений примесных d-элементов, являющихся продуктами коррозии конструкционных материалов, по величине тока пика циклических вольтамперограмм.
3. Впервые определены области растворимости продуктов коррозии компонентов конструкционных материалов (Fe, Cr, Ni, Mo) в хлоралюминатном расплаве в интервале изменения мольного соотношения хлоридов калия и алюминия от 0,7 до 1,1 и температурах 350 и 500 °С

4. На основании анализа микроструктуры коррозионного слоя и химического анализа электролита установлено, что главными продуктами коррозии перспективных конструкционных материалов различных классов (ферритные и ферритно-мартенситные стали; аустенитные стали; сплавы на основе никеля семейств Хастеллой, Инконель, Никрофер) являются наиболее электроотрицательные компоненты исследуемых сплавов, что указывает на электрохимическую природу коррозионных процессов.
5. Впервые определены основные механизмы взаимодействия исследуемых конструкционных материалов с хлоралюминатными электролитами:
- электрохимическое растворение наиболее электроотрицательных компонентов ферритных, ферритно-мартенситных и аустенитных сталей;
  - формирование по границам зерен вторичных фаз и последующим растворением их анодных зон в сплавах Hastelloy X, Hastelloy S, Haynes 230, Hastelloy N, Nicrofer 7216 и их аналогов.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Показано, что метод циклической вольтамперометрии может быть эффективно использован для получения информации о кислотно-основных свойствах хлоралюминатных систем и существующих ионных равновесиях.
2. Определены процессы изменения микроструктуры сталей и сплавов в результате контакта с высокотемпературными хлоралюминатными расплавами различного состава, что позволило построить диаграммы «время-температура-осаждение (выпадение вторичных фаз)», пользуясь которыми можно прогнозировать структурные изменения в зависимости от условий эксплуатации материала и выдерживать оптимальные режимы.

3. Рекомендованы конструкционные материалы пригодные для создания аппаратуры для реализации высокотемпературных технологических процессов в солевых расплавах.
4. Разработаны и испытаны в заводских условиях конструкции датчиков экспресс-контроля соотношения хлоридов калия и алюминия и концентрации хлорида циркония в хлоралюминатном расплаве.
5. Предложен способ снижения концентрации коррозионноактивных примесей в хлоралюминатном расплаве путем перевода их в шламовую фракцию с последующим её отделением.

### **Методология и методы исследования**

При выполнении работы использованы апробированные методики изучения коррозии конструкционных материалов, современная аппаратура и способы электрохимических исследований, приборы и методы анализа структуры образцов. Для интерпретации полученных результатов привлечены проверенные и общепризнанные методологические и теоретические подходы.

Так как процессы коррозии в расплавленных электролитах являются сложными, многостадийными и многофакторными, для получения объективных и однозначных данных по механизмам и природе взаимодействия сплавов с хлоридными расплавами использовали разноплановые методы исследования. В качестве независимых методов исследования выбрали гравиметрический метод определения скорости коррозии, масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой для аналитического контроля состава электролитов, металлографический анализ поверхности сплавов и рентгеновский элементный микроанализ материалов, потенциометрические и вольтамперометрические методы исследования.

Сущность гравиметрического метода заключается в определении изменения массы образца исследуемого материала, подвергаемого воздействию какой-либо расплавленной солевой среды в определенных условиях.

Аналитические методы являются хорошим дополнением к гравиметрическому, позволяя судить о скорости процесса по изменению химического состава расплава. В настоящей работе использовали рентгенофлуоресцентный анализ (волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр марки ARL ADVANT`X Intellipower™ 4200 XFR Uniquantometer) и метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Elan 9000, Perkin Elmer), определяя в застывшей пробе электролита концентрации элементов, перешедших в расплав с поверхности образцов в процессе коррозии.

Поверхность образцов сплавов после выдержки в расплаве исследовали с помощью металлографического анализа и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

Структурные методы изучения сплавов и, прежде всего, методы микроскопического анализа очень широко применяют в металлургической и других отраслях промышленности. Главное их преимущество заключается в том, что между структурой сплава и его свойствами в большинстве случаев существует достаточно надежная связь, пользуясь которой можно судить о том, в каком направлении изменяются механические, физические или химические свойства при тех или иных изменениях в структуре и объяснить причины этих изменений.

Электрохимический контроль состава рабочих хлоридных расплавов осуществляли с помощью потенциометрических и вольтамперометрических методов при помощи потенциостата/гальваностата Autolab PGStat 302 N, сопряженного с персональным компьютером.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Зависимость электрохимического поведения и коррозионных свойств хлоралюминатного расплава от соотношения хлоридов алюминия и калия, концентрации хлорида циркония, а также от наличия и концентрации соединений примесных d-элементов, переходящих в

расплав в результате разрушения конструкционных материалов технологических установок.

2. Результаты коррозионных исследований различных классов сталей и сплавов в высокотемпературных хлоралюминатных солевых расплавах, включая определение скорости и механизмов коррозии, изменения структурных свойств.
3. Принципы действия, конструкции и результаты испытаний датчиков мольного соотношения исходных компонентов хлоридов алюминия и калия и хлорида циркония в расплаве для оперативного контроля состава электролита установки разделения хлоридов циркония и гафния на АО «ЧМЗ».

#### **Личный вклад автора**

Представленные в работе экспериментальные данные получены и обработаны лично соискателем. Постановка цели и задач, выбор объектов и методик исследования, обсуждение и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н., профессором О.И. Ребриным. Публикации подготовлены при участии соавторов.

#### **Степень достоверности и апробация результатов**

Использованные приборы и аппаратура известных мировых производителей выпущены не более 5–7 лет назад, регулярно проходят техническое обслуживание и поверку компетентных специалистов. Особое внимание в работе было посвящено подготовке и контролю состава солевых гигроскопичных солевых компонентов, и поддержанию инертной атмосферы в процессе исследований. Экспериментальные данные хорошо воспроизводились и соответствовали результатам аналогичных исследований других авторов. На этом основании можно сделать вывод о достоверности представленных в работе сведений о коррозии конструкционных материалов, электрохимических и коррозионных свойствах солевых расплавов.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях:

1. XV Российская конференция по физической химии и электрохимии расплавленных и твёрдых электролитов (г. Нальчик, 2010);
2. XXII, XXIII, XXV, XXVI Российские молодёжные научные конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (г. Екатеринбург, 2012; 2013; 2015; 2016);
3. Конференция «Химия в федеральных университетах» (г. Екатеринбург 2013);
4. III Международная конференция по химии и химической технологии (г. Ереван, 2013);
5. 247 конференция Американского химического общества (г. Даллас, США, 2014);
6. I, II и III Международная молодежная научная конференция «Физика, технологии инновации» (г. Екатеринбург, 2014; 2015);
7. Русско-китайский форум и симпозиум молодых ученых по передовым материалам и технологиям обработки (г. Циндао, КНР, 2014);
8. 18 и 19 Международный симпозиум по расплавленным солям и ионным жидкостям (г. Гонолулу, США, 2012, г. Канкун, Мексика, 2014);
9. 15 Международная конференция ЮПАК по химии высокотемпературных материалов (г. Новый Орлеан; США, 2016);
10. 231 встреча электрохимического сообщества (г. Новый Орлеан, США, 2017).

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 9 статей в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ и входящих в международные базы данных цитирования Scopus и Web of Science. Получен патент Российской Федерации.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка литературы, включающего 129 наименований. Работа изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 93 рисунка, 21 таблиц.

# ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРНЫХ ДАННЫХ О СТРОЕНИИ И СВОЙСТВАХ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВОВ И КОРРОЗИИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЕВЫХ СРЕДАХ

## 1.1 Фазовые равновесия в хлоралюминатных солевых смесях

Хлоралюминаты представляют интерес для изучения как с точки зрения ионного строения, так и технологического использования. Значительная часть работ, посвященных исследованию строения и свойств расплавленных солевых смесей хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов с хлоридом алюминия (соответствующих хлоралюминатов), выполнена в 70–80 годы прошлого века. Наиболее полный обзор полученных сведений представлен в работе [1].

Современным примером практического применения хлоралюминатов является технология ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния [2-4]. Процесс ректификации предполагает наличие обменивающихся массой двух фаз: парообразной (газовой) и жидкой. Так как индивидуальные хлориды циркония и гафния при их нагревании сублимируют, при атмосферном давлении смесь хлоридов циркония и гафния методом ректификации разделить практически невозможно. Поэтому предложено вести ректификацию под давлением [5] или создавать жидкую фазу с помощью расплава, в котором растворяются хлориды циркония и гафния [2, 3, 6–8]. Последний вариант с точки зрения технологии представляется более предпочтительным и позволяет осуществлять процесс ректификационного разделения циркония и гафния при атмосферном давлении и температурах от 350 до 500 °С. В качестве растворителя используют хлоралюминатные расплавы  $KCl-AlCl_3$ . Выбор конкретной солевой композиции определяется ее физико-химическими свойствами и, прежде всего, фазовыми равновесиями в соответствующих системах.

В системе  $KCl-AlCl_3$  имеется дистектика (50 мол. %  $AlCl_3$ , 256 °С) и две эвтектики (49 мол. %  $AlCl_3$ , 250 °С и 67 мол. %  $AlCl_3$ , 128 °С) [9] (рисунок 1).

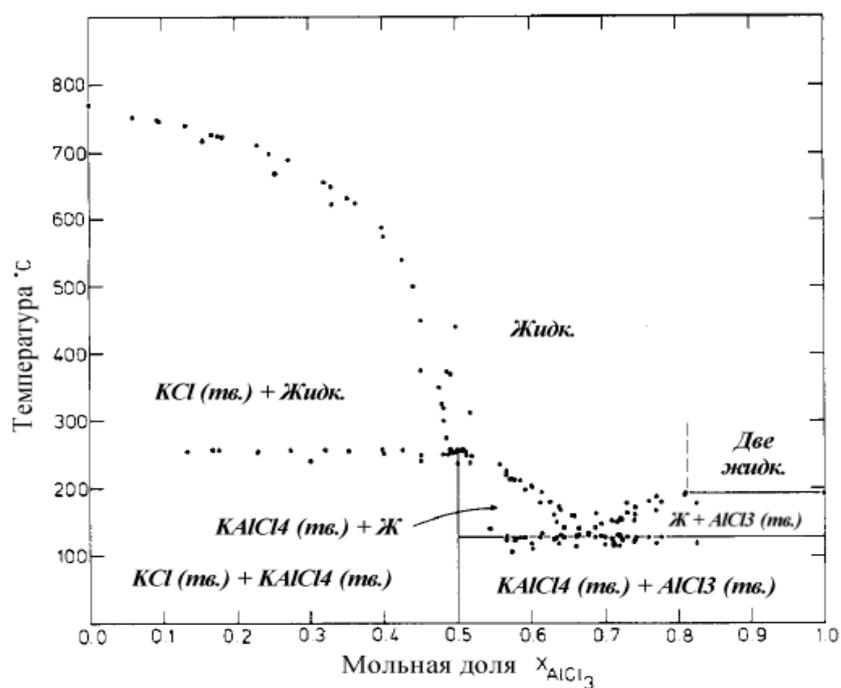


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма двойной системы KCl-AlCl<sub>3</sub>

Вертикаль, соответствующая эквимольному составу смеси и образованию соединения KAlCl<sub>4</sub>, условно разделяет диаграмму на две области, составы, принадлежащие которым, существенно отличаются по свойствам. Левая, примыкающая к хлориду калия часть, характеризуется достаточно резким подъемом линии ликвидус от температуры эвтектики (250 °C) до температуры плавления хлорида калия (776 °C). Снижение температуры расплава ниже температуры линии ликвидус приводит к появлению в системе твердой фазы – хлорида калия. Проведённые для расплавов KCl-AlCl<sub>3</sub> измерения [10, 11] показали, что в области небольших избыточных концентраций хлорида калия (по отношению к эквимольному составу) произведение его растворимости является функцией температуры. Регрессионный анализ экспериментальных данных приводит к следующей зависимости:

$$-\text{p}P_{\text{KCl}} = -1030(\pm 34)/T + 2,45(\pm 0,06). \quad (1)$$

В расплавленном состоянии солевые смеси этой части фазовой диаграммы характеризуются достаточно низкими значениями упругости пара.

В области составов, в которых содержание хлорида алюминия превышает эквимольное соотношение, температуры плавления солевых смесей значительно ниже и изменяются от температуры плавления  $\text{KAlCl}_4$  (256 °С) до температуры плавления второй эвтектики 67 мол. %  $\text{AlCl}_3$ , 128 °С. Однако расплавы этой концентрационной области обладают существенно более высокими значениями упругости пара.

Два отмеченных фактора, связанных с температурным интервалом, ограничивают эффективное использование хлоралюминатных смесей: образование твердого хлорида калия в доэквимольных составах, с одной стороны, и высокая упругость пара в заэвтектических смесях, с другой. Эти ограничения фактически определили концентрационный интервал использования хлоралюминатных расплавов во внедряемой на АО «ЧМЗ» технологии ректификационного разделения циркония и гафния. В качестве соли-растворителя было предложено использовать смеси, близкие по составу к эвтектике хлоридов алюминия и калия, содержащей 51 мол. %  $\text{AlCl}_3$ , что соответствует мольному соотношению хлоридов калия и алюминия равному 0,96. Данный электролит обладает определенными селективными свойствами по отношению к растворенным в нем хлоридам металлов:

- повышает парциальное давление хлоридов циркония и гафния над раствором;
- понижает парциальное давление хлорида железа в результате перехода его в форму  $\text{KFeCl}_4$  при избытке хлорида калия в растворе;
- хорошо растворяет хлориды металлов.

Введение в хлоралюминатный расплав тетрахлорида циркония оказывает заметное влияние на растворимость хлорида калия. Согласно результатам работ [12, 13] система  $\text{ZrCl}_4\text{--KAlCl}_4$  содержит простую бинарную эвтектику (рисунок 2). В [14] приводится диаграмма состояния  $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{ZrCl}_4$  (рисунок 3). Из рисунков видно, что введение в хлоралюминатный

расплав тетрахлорида циркония приводит к повышению растворимости хлорида калия, величина которой определяется температурой и концентрацией тетрахлорида циркония.

Следует отметить особенности методики изучения авторами [13] системы  $ZrCl_4-KAlCl_4$ . Исследования проводили в герметичных ампулах, которые помещали в зону равномерного нагрева с постоянной температурой. При этом в ампулах создавалось повышенное давление равное суммарной упругости паров солей. Построенная таким образом диаграмма значительно отличается от диаграммы состояния при обычном давлении (рисунок 2). В данном случае повышение давления приводит к изменению положения эвтектической точки и снижению растворимости хлорида калия.

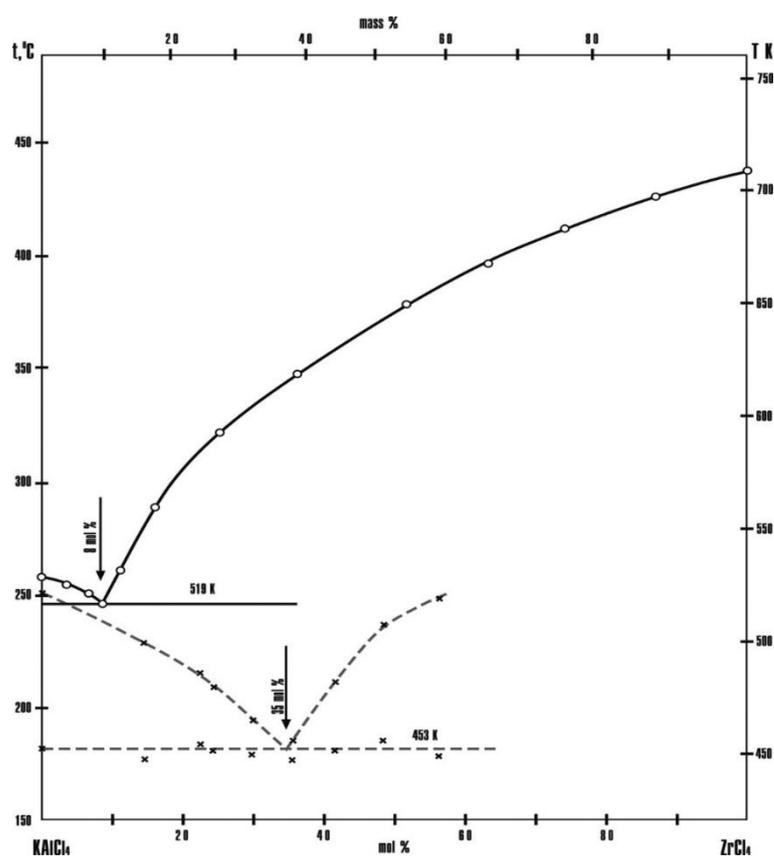


Рисунок 2 – Диаграмма плавкости системы  $ZrCl_4-KAlCl_4$  (× - по данным [12]; ○ – по данным [13])

В любом случае, необходимо учитывать, что возникновение неблагоприятных условий, таких, например, как повышение в результате

гидролиза мольного соотношения хлоридов калия и алюминия в расплаве или изменение давления в системе (при передавливании электролита из одного аппарата в другой) может приводить к выделению твердой фазы, состав которой будет зависеть от температуры и соотношения всех компонентов расплава.

Изменения состава расплава может происходить не только в результате протекания химических реакций, но и за счет уноса легколетучих солей в газовые коммуникации при проведении технологических операций (например, изменение концентрации хлоридов алюминия или циркония).

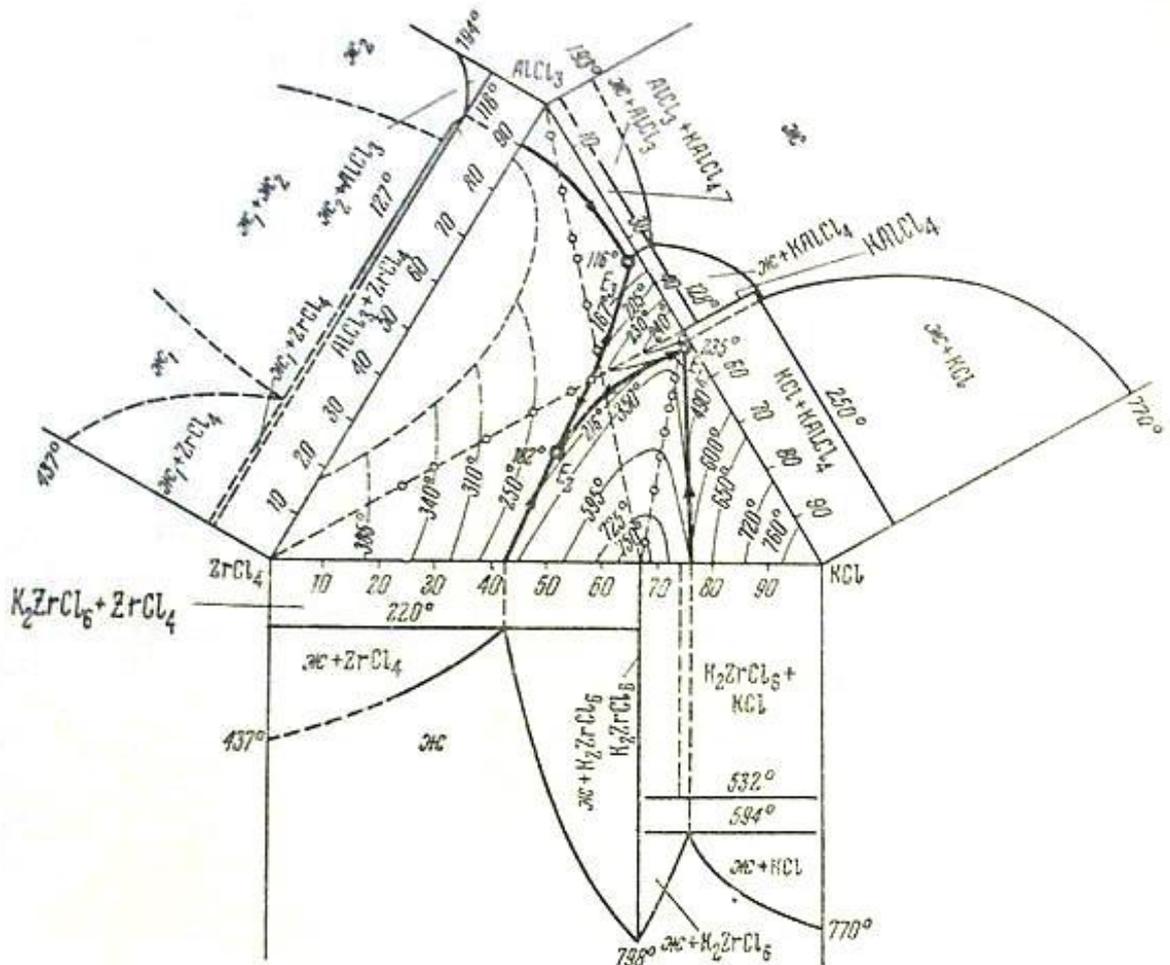


Рисунок 3 – Диаграмма плавкости системы KCl – AlCl<sub>3</sub> – ZrCl<sub>4</sub>

В работе [11] указывается, что давление паров над расплавом KCl–AlCl<sub>3</sub> строго эквимольного состава очень незначительно, даже при температуре

350 °С оно составляет менее 0,026 кПа. Однако уже при малом отклонении от эквимольного состава давление паров становится заметным. Результаты экспериментальных измерений упругости пара над расплавами с небольшим избыточным относительно эквимольного состава содержанием хлорида алюминия приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Давление паров солей над расплавами  $KCl-AlCl_3$

Мольная доля $KCl$	Мольное отношение $KCl/AlCl_3$	Давление паров, кПа.			
		275 °С	300 °С	325 °С	350 °С
0,499	0,996	0,093	0,093	0,080	0,120
0,495	0,980	0,160	0,227	0,280	0,320
0,490	0,961	0,440	0,493	0,963	0,800
0,485	0,942	0,840	1,040	1,440	1,946
0,480	0,923	1,320	1,720	2,320	2,960
0,475	0,905	2,146	2,813	3,813	5,120
0,470	0,887	3,373	4,653	6,600	8,653
0,465	0,869	5,160	7,253	10,146	> 11,572

Внесение в систему тетрахлорида циркония значительно меняет состав газовой фазы. Авторами [8] проведены измерения давления паров  $ZrCl_4$  над соевым расплавом  $KCl-AlCl_3$  (мольное соотношение  $KCl/AlCl_3 = 0,96$ ) в интервале температур от 212 до 354 °С, содержащим тетрахлорид циркония. Концентрацию последнего варьировали в интервале от 16,5 до 30 мол. % (при более высокой концентрации циркония давление паров было очень велико). Авторы отметили высокую растворимость  $ZrCl_4$  (более 40 мас. %) в исследованном интервале температур. Полученные в работе [8] результаты представлены в виде зависимостей на рисунке 4. Видно, что кривые испарения при содержании  $ZrCl_4$  выше 23,4 мол. % (40 мас. %) совпадают с кривыми для чистого тетрахлорида циркония в интервале температур от 202 до 250 °С. Кроме того, авторами показано, что уже при 250 °С тетрахлорид циркония практически полностью переходит в газовую фазу, при этом в образующихся

возгонах хлорид калия и хлорид алюминия не фиксируются. Следовательно, введение в систему тетрахлорида циркония подавляет испарение  $KCl$  и  $AlCl_3$ .

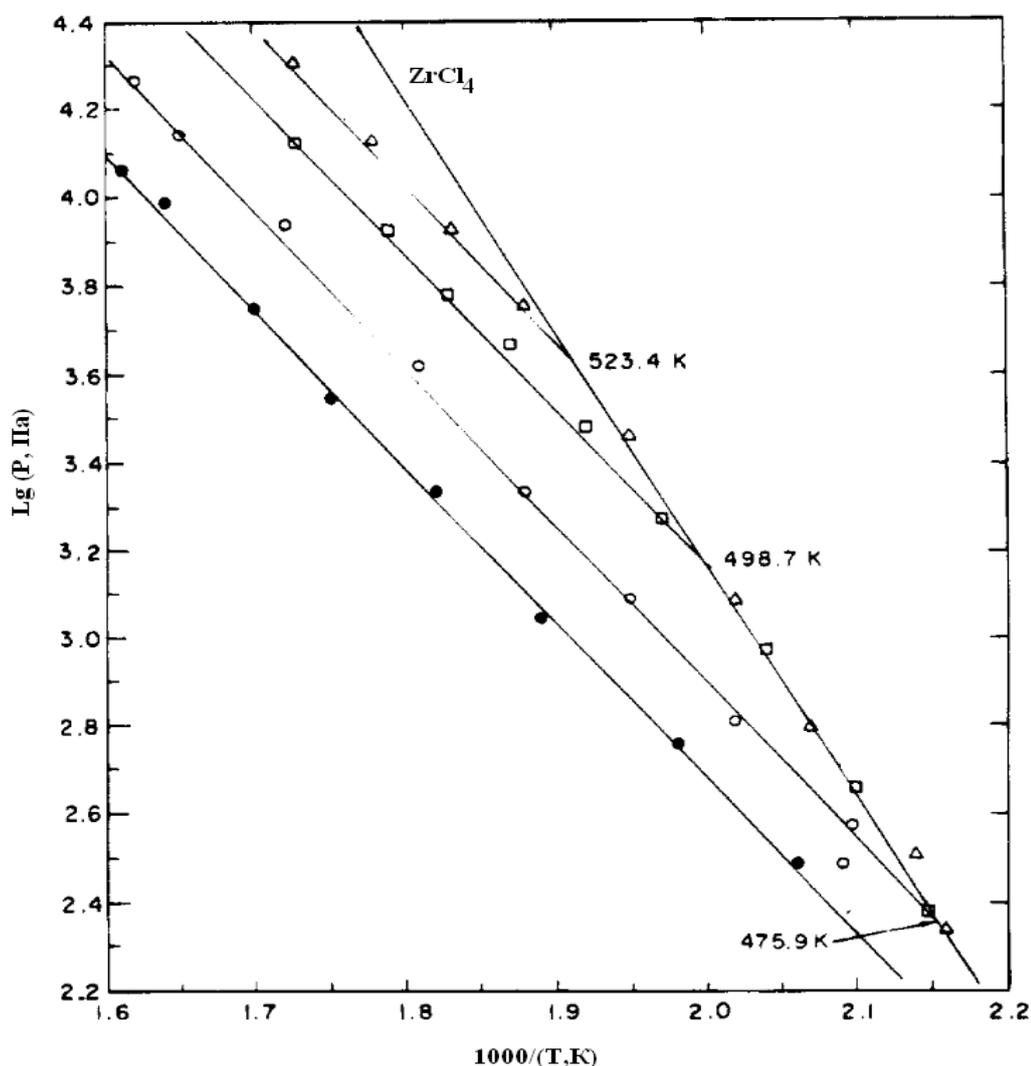


Рисунок 4 – Давление паров  $ZrCl_4$  над расплавом  $KCl-AlCl_3$ , содержащим  $ZrCl_4$ :  $\Delta$  - 30,0 мол. %;  $\square$  - 26,2 мол. %;  $\circ$  - 23,4 мол. %;  $\bullet$  - 16,5 мол. %

## 1.2 Растворимость хлоридов переходных металлов в хлоралюминатных расплавах

Исследование поведения появляющихся в хлоралюминатных расплавах в результате коррозии конструкционных материалов соединений переходных металлов является важным направлением совершенствования ректификационной технологии получения тетрахлорида циркония.

В литературе [15, 16] отмечается низкая растворимость хлоридов переходных металлов (никеля, кобальта, ванадия и др.) в хлоралюминатах щелочных металлов. При строго эквимольном соотношении хлоридов алюминия и калия в интервале температур 175–210 °С растворимость  $\text{NiCl}_2$  составляет  $1,14 \cdot 10^{-2}$  г/л. Однако область составов с низкой растворимостью хлорида никеля очень узка. Уже при избыточной по отношению к эквимольному составу концентрации хлорида алюминия равной 0,02 г/л растворимость  $\text{NiCl}_2$  повышается до 1,3 г/л.

Кроме того, установлено [15, 16], что введение в расплавы  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  и  $\text{CsCl}-\text{AlCl}_3$  избытка хлорида щелочного металла ( $\text{KCl}$  или  $\text{CsCl}$ ) в количестве достаточном для образования двойного хлорида при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{NiCl}_2$  равном или превышающем 1:1, приводит к растворению хлорида никеля. К такому же эффекту приводит повышение температуры до 700 °С. Эксперименты проводили в относительно разбавленных по содержанию хлорида никеля расплавах, содержащих около 0,13 г/л  $\text{NiCl}_2$ . Для более концентрированных по хлориду никеля расплавов его растворимость будет определяться диаграммой состояния, т.е. температурой и количеством избыточного относительно эквимольного состава хлорида калия.

Экспериментально было показано, что присутствие в расплаве кислородсодержащих примесей к образованию оксида никеля ( $\text{NiO}$ ) не приводит.

Растворимость железа в  $\text{NaAlCl}_4$  изменяется в интервале температур 200–500 °С от 0,2 до 0,4 мас. % [17].

О растворимости хлоридов других элементов конструкционных сплавов в  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ , в т.ч. в присутствии тетрахлорида циркония, ввиду отсутствия данных можно судить лишь косвенно, например, по плавкости систем. В литературе имеются сведения [14] о плавкости систем  $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3$  (рисунок 5),  $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{MoCl}_5$  (рисунок 6),  $\text{KCl} - \text{FeCl}_3 - \text{ZrCl}_4$  (рисунок 7). В перечисленных системах имеются широкие области составов с температурой плавления ниже 300 °С. Там же приводятся данные об

образовании непрерывного ряда твердых растворов без экстремумов в системе  $\text{KCl} - \text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_3$  по сечению  $\text{KAlCl}_4$  (254 °C) –  $\text{KFeCl}_4$  (251 °C).

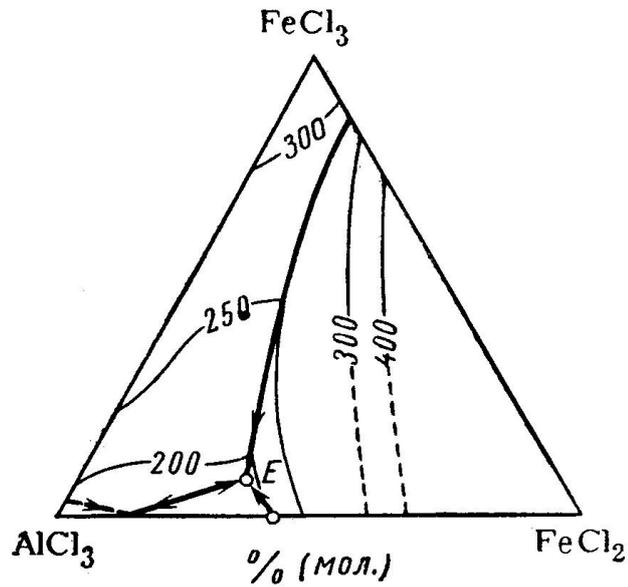


Рисунок 5 – Диаграмма плавкости системы  $\text{AlCl}_3 - \text{FeCl}_2 - \text{FeCl}_3$

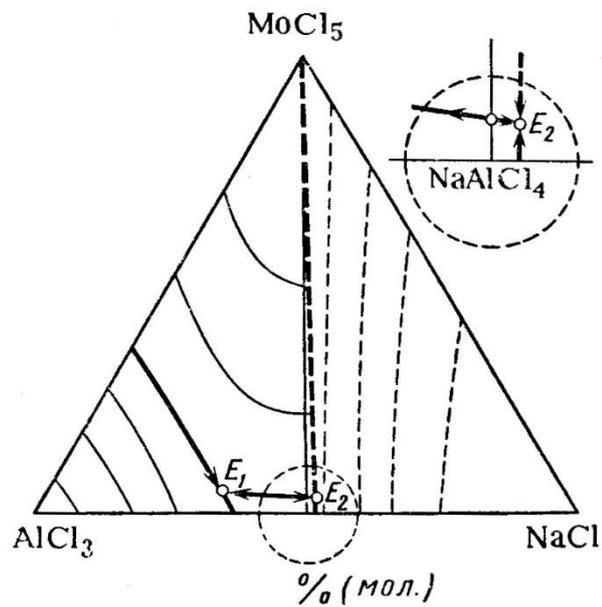


Рисунок 6 – Диаграмма плавкости системы  $\text{NaCl} - \text{AlCl}_3 - \text{MoCl}_5$

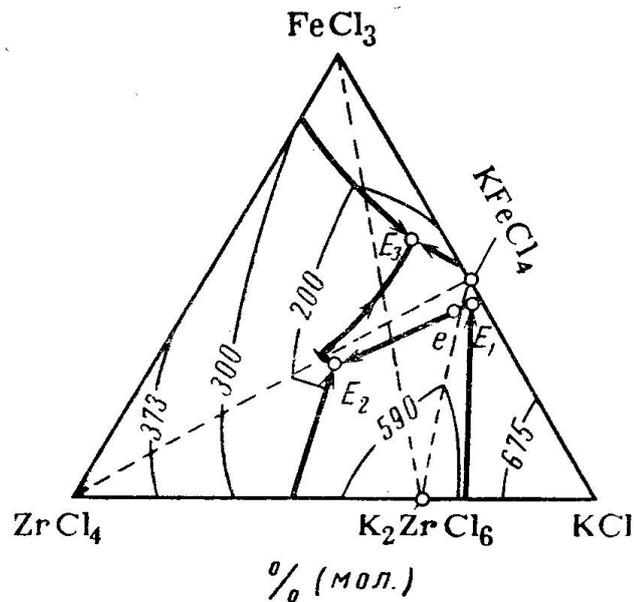


Рисунок 7 – Диаграмма плавкости системы  $\text{KCl} - \text{FeCl}_3 - \text{ZrCl}_4$

Исходя из этих данных, можно справедливо предположить, что хлориды элементов конструкционных сплавов (продукты коррозии), имеют определенную растворимость в хлоралюминатных расплавах, зависящую от температуры и состава электролита и при изменении этих параметров могут выделяться из расплавов в виде твердой фазы (шламов).

### 1.3 Электрохимическое поведение хлоралюминатных расплавов

Коррозионная активность расплавленных солевых электролитов определяется их электрохимическими свойствами, которые, в свою очередь, связаны с составом расплава. Так, эквимольный состав расплавленных смесей хлоридов алюминия и калия определяет точку перехода кислотно-основных свойств этих сред, которая фиксируется, например, при потенциометрических измерениях с использованием различных электродов.

Электроды, чувствительные к потенциалоопределяющим ионам, можно использовать для контроля состава электролита, в частности, для определения эквимольного соотношения компонентов. Индифферентные электроды дают

информацию об окислительно-восстановительном потенциале среды, определяющем скорость коррозии технологического оборудования.

Отдельные работы посвящены измерению потенциалов индивидуальных металлов. Так, в работе [18] измерены равновесные электродные потенциалы ряда металлов, в т.ч. приведенных в таблице 2, в расплаве  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$  (соответственно 20–14–66 мол. % - т.е. состав  $\text{MeAl}_2\text{Cl}_7$ ) относительно насыщенного по хлориду щелочного металла алюминиевого электрода сравнения. Из представленных данных (таблица 2) видно, что без учета эффектов сплавообразования при электрохимическом растворении последовательность перехода элементов в расплав изменяется. Очевидно, что ионы водорода, которые в значительном количестве могут появляться в расплаве в результате гидролиза и накопления растворенного хлористого водорода (при работе в атмосфере воздуха), будут восстанавливаться элементами конструкционных сплавов до элементарного состояния.

Таблица 2 – Равновесные потенциалы элементов в расплаве  $\text{NaCl-KCl-AlCl}_3$  [8]

Элемент	Температура, °С	Концентрация, мол. %,	Потенциал, В
$\text{H}^+/\text{H}_2$	156	1	1,05
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	156	1	0,80
	218	1	0,79
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	156	1	0,47
$\text{W}^{3+}/\text{W}$	218	2	0,39
$\text{Mo}^{3+}/\text{Mo}$	218	1	0,31
$\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}$	218	1	0,16
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	156	1	-0,02
	218	1	-0,03

В работе [15] измерен равновесный потенциал никеля в расплаве  $\text{NaCl-AlCl}_3$  очень близкого по составу к эквимольному ( $p_{\text{Cl}} = 5,8$ ) при температуре 175 °С относительно насыщенного алюминиевого электрода сравнения.

Получена концентрационная зависимость равновесного потенциала:

$$E_{\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}} = 1,443 + 0,044 \lg[\text{Ni}^{2+}], \text{ В} \quad (2)$$

где  $[\text{Ni}^{2+}]$  – концентрация ионов  $\text{Ni}^{2+}$ , моль/кг

В соответствии с уравнением (2) при концентрации никеля в расплаве 1 мол. % потенциал составит 1,355 В. Из сравнения с данными, представленными в таблице 2 видно, как интенсивно меняется потенциал основного металла конструкционных сплавов в зависимости от состава электролита. Об этом же свидетельствуют исследования авторов работы [19]. В работе измерены потенциалы хлорного электрода в расплавах  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  различного состава при температуре 300 °С относительно хлорного электрода сравнения, помещённого в насыщенный при данной температуре по  $\text{KCl}$  хлоралюминатный расплав. Состав насыщенного при температуре 300 °С хлоралюминатного расплава соответствует мольному отношению  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1,076$ . Опытные данные представлены графически на рисунке 8.

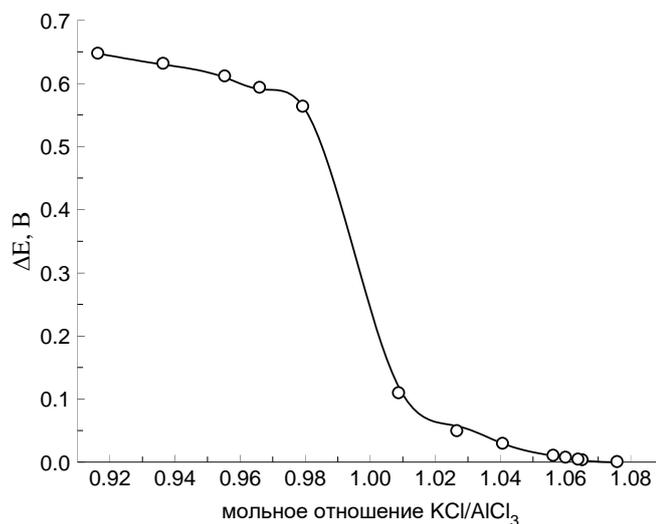


Рисунок 8 – Разность потенциалов между хлорным электродом, помещённым в расплав  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  с различными мольными отношениями хлорида калия к хлориду алюминия и хлорным электродом, помещённым в расплав  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ , насыщенный по хлориду калия (мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1,076$  /  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 0,924$ ) [20]

Л. Боксол, Х. Джоунс и Р. Остерянг измеряли потенциалы алюминиевого электрода в расплавах на основе  $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$  в зависимости от состава электролита вблизи точки, соответствующей эквимольному составу, относительно насыщенного по хлориду натрия алюминиевого электрода сравнения [17]. Полученные авторами данные представлены на рисунке 9. Видно, что потенциал алюминиевого электрода резко падает при сверхстехиометрических (по отношению к  $\text{NaCl}$ ) количествах хлорида алюминия.

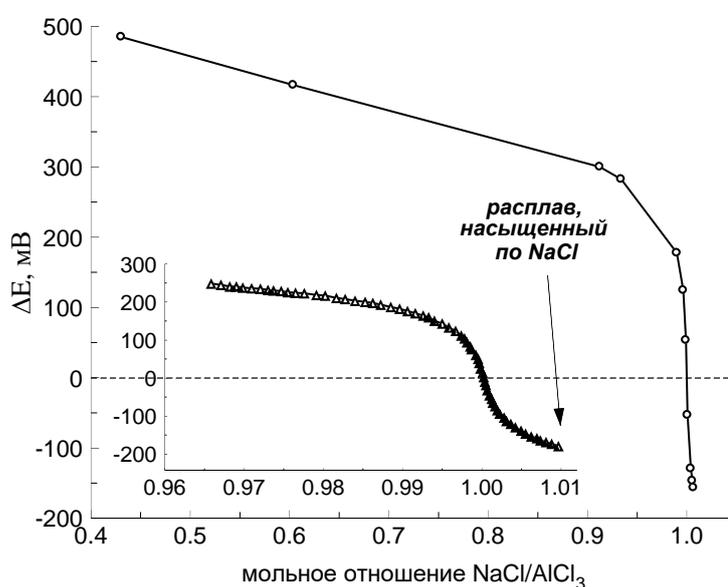


Рисунок 9 – Изменение потенциала алюминиевого электрода в расплаве  $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$  в зависимости от состава электролита при температуре  $175\text{ }^\circ\text{C}$  относительно алюминиевого электрода, помещённого в расплав  $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$ , строго эквимольного состава (мольное отношение  $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3 = 1,0$ ).  $T = 175\text{ }^\circ\text{C}$ . [17]. На врезке увеличена область близкая к эквимольному составу расплава

Таким образом, свойство металлических электродов резко изменять потенциал (до  $0,5\text{ В}$ ) в узкой зоне изменения состава хлоралюминатного электролита ( $\text{MeCl}/\text{AlCl}_3 = 0,98-1,02$ , где  $\text{Me} - \text{Na}$  или  $\text{K}$ ) может быть использовано для индикации изменения состава расплава. В случае, когда изменение состава вызвано взаимодействием с кислородом или гидролизом, по потенциалу индикаторного электрода можно судить о начале выпадения

твердой фазы - хлорида калия. Вместе с тем в литературе отсутствуют данные о влиянии наиболее существенных для технологии параметров (температуры, состава солевого электролита, присутствующих примесей) на свойства как хлоралюминатных расплавов, так и контактирующих с ними сплавов. Нами не обнаружено информации о влиянии присутствия ионов циркония в электролите на потенциал индикаторных электродов, что представляет несомненный интерес с технологической точки зрения. Перспективы использования потенциометрического метода для контроля состава электролита, содержащего продукты коррозии конструкционных материалов, также не изучены.

Несомненный интерес для исследования свойств хлоралюминатных расплавов представляет применение современных способов электрохимического анализа, в частности, циклической вольтамперометрии. Полученная этим способом информация может быть использована для определения состава и концентрации примесных компонентов. В частности, авторы работ [20–27] с использованием метода построения циклических вольтамперограмм изучали чистые хлоралюминатные расплавы [21–24] (рисунки 10; 11), а также среды содержащие ионы примесных переходных d-элементов [25–27] (рисунки 12–14).

Видно, что результаты работ [21; 23] практически идентичны, пик тока восстановления формы  $Al_2Cl_7^-$  проявляется при потенциалах  $-0,01 - (-0,20)$  В, а для формы  $AlCl_4^-$  в районе от  $-0,5$  до  $(-0,6)$  В, относительно алюминиевого электрода сравнения. При этом анодные пики тока данных форм располагаются в интервале  $-0,45 \dots 0,2$  В.

Добавление в хлоралюминатные расплавы различных примесных компонентов (рисунок 12–14), приводит к появлению дополнительных анодных и катодных пиков. Они проявляются достаточно отчетливо и зависят от концентрации изучаемых элементов в расплаве.

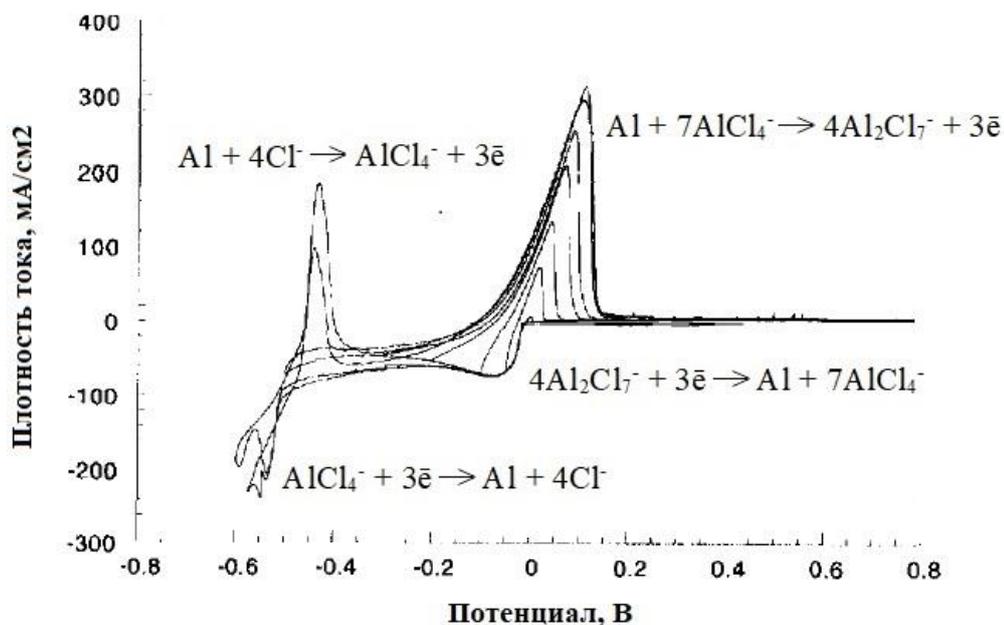


Рисунок 10 – ЦВА расплава  $\text{AlCl}_3\text{:NaCl}$  с соотношением 52:48 снятые при скорости развертки 100 мВ/сек при температуре 190 °С. Рабочий электрод – полированная вольфрамовая проволока площадью 0,005 см<sup>2</sup> [21]

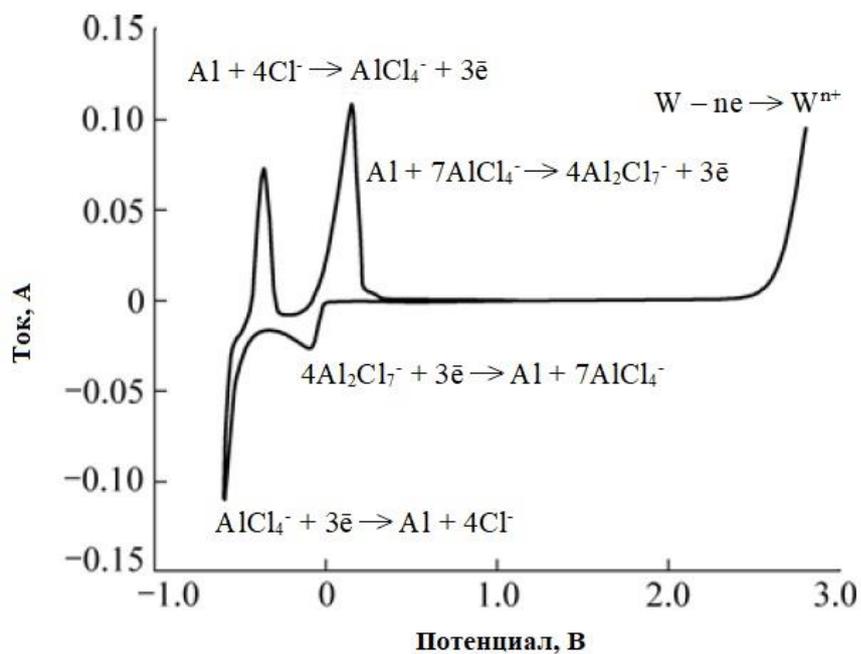


Рисунок 11 – ЦВА расплава  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  с мольным соотношением 52:48 снятые на вольфрамовом рабочем электроде при скорости развертки 100 мВ/сек. Температура 200 °С [23]

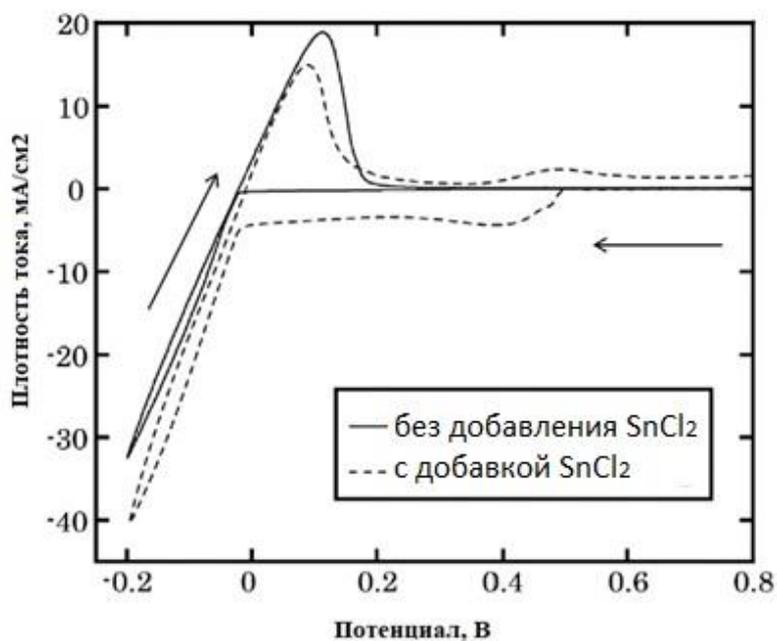


Рисунок 12 – ЦВА чистого расплава  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  с мольным соотношением 61:26:13 и с добавлением 0,05М хлорида олова снятые на стеклоглеродном рабочем электроде при скорости развертки 5 мВ/сек. Температура 150 °С [25]

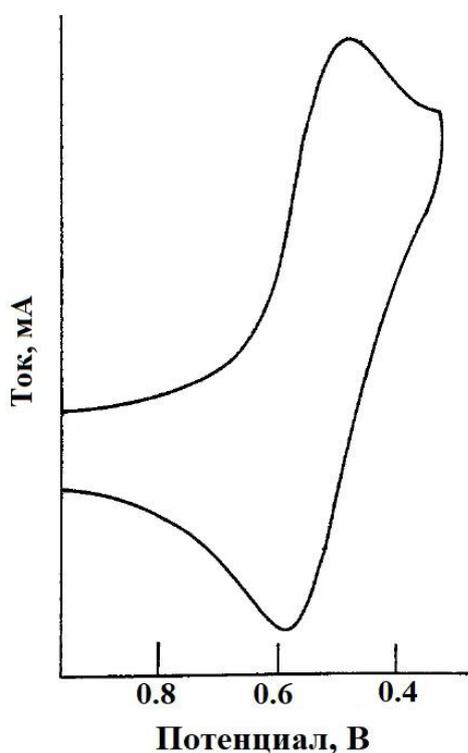


Рисунок 13 – ЦВА восстановления Nb (V) на вольфрамовом рабочем электроде в расплаве  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  с мольным соотношением 63:37 при скорости развертки 200 мВ/сек. [26]

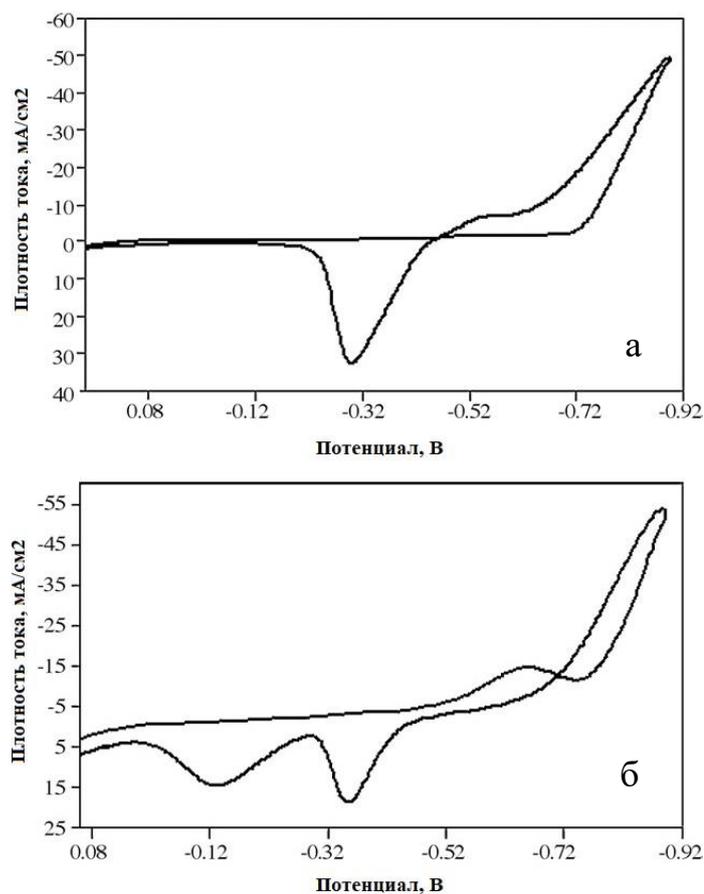


Рисунок 14 – ЦВА чистого расплава  $\text{AlCl}_3\text{--NaCl--KCl}$  с массовым соотношением 66:20:14 (а) и с добавлением 0,6 мас. % хлорида свинца  $\text{PbCl}_2$  (б) снятые на алюминиевом рабочем электроде при скорости развертки 200 мВ/сек. Температура 180 °С [27]

Таким образом, можно сделать вывод о том, что метод ЦВА позволяет с достаточной точностью определять наличие избыточного количества хлорида алюминия в расплаве, а также примесных элементов, переходящих в расплав в результате коррозии конструкционных материалов.

#### 1.4 Структура хлоралюминатных расплавов

Наиболее надежные сведения о комплексном составе расплавленных солевых смесей хлоридов калия и алюминия получены спектральными методами исследования. В работе [1] приведены результаты анализа структуры расплавов на основе данных инфракрасной спектроскопии, спектров комбинационного рассеяния света и ядерного магнитного резонанса. Показано, что наиболее вероятными формами существования ионов алюминия

в хлоралюминатных расплавах с хлоридами щелочных металлов являются комплексные анионы  $AlCl_4^-$  и  $Al_2Cl_7^-$ . Общая формальная схема изменения анионного состояния представлена на рисунке 15.

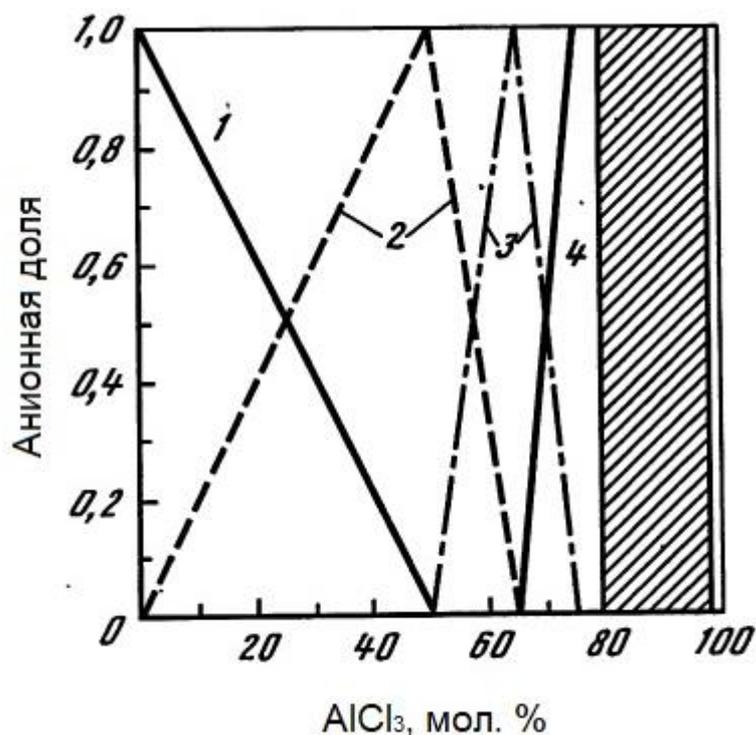
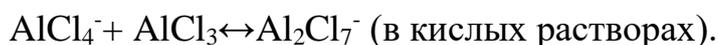
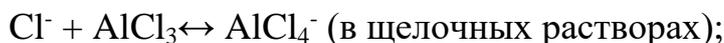


Рисунок 15 – Анионный состав расплавов  $MeCl-AlCl_3$ : 1 -  $Cl^-$ ; 2 -  $AlCl_4^-$ ; 3 -  $Al_2Cl_7^-$ ; 4 -  $Al_3Cl_{10}^-$

Структурные изменения расплавленных солевых смесей хлоридов калия и алюминия происходящие вблизи эквимольных составов определяются равновесиями:



Эти изменения отражаются на физико-химических, электрохимических и термодинамических свойствах. Так, изменение парциальной энергии Гиббса образования трихлорида алюминия в расплаве  $KCl-AlCl_3$  в интервале 48 – 59 мол. %  $AlCl_3$  (рисунок 16) составляет почти 560 кДж/моль. Такое изменение свидетельствует об уменьшении силы связей внутри структурных

единиц расплава, что, в итоге, может стать причиной повышенной коррозионной активности кислых расплавов хлоридов калия и алюминия.

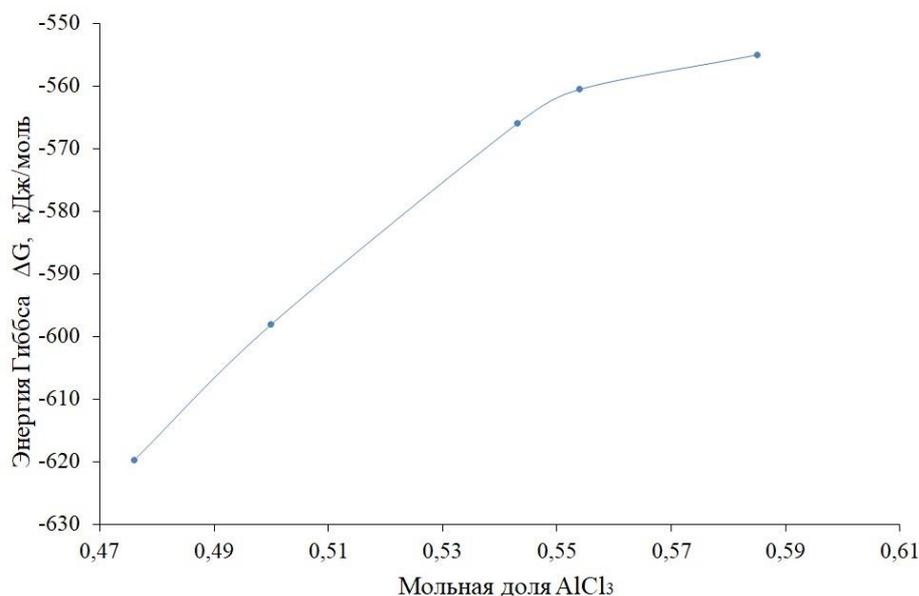


Рисунок 16 – Изменения энергии Гиббса при образовании AlCl<sub>3</sub> в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при температуре 450 °C

### 1.5 Коррозия конструкционных материалов в расплавленных солевых средах

Известно, что одним из факторов, осложняющих использование хлоралюминатных сред, является низкая коррозионная стойкость конструкционных материалов в расплавах KCl–AlCl<sub>3</sub>.

Коррозия нержавеющей стали в хлоридных расплавах изучалась рядом исследовательских групп [29–46], однако единого мнения относительно механизма процесса достигнуто не было. Общеизвестно, что одной из причин возникновения общей коррозии нержавеющей стали в хлоридных расплавах является присутствие окислителей [47]. В роли окислителей могут выступать катионы среды, примеси, содержащиеся в расплаве, а также компоненты конструкционных материалов, контактирующих с расплавом.

Например, авторы работ [44, 46, 48] показали, что в присутствии кислорода на поверхности хромосодержащих сталей возможно химическое взаимодействие оксида хрома с хлоридами щелочных металлов:



В дальнейшем образующиеся хлор и хромат-ионы сами выступают как окислители, интенсифицируя коррозию сталей.

Хлор в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов может также образовываться по реакции обмена:



Равновесие реакции (5) сильно смещено влево и при температурах 700 – 900 °С константа равновесия составляет  $10^{-25} \dots 10^{-20}$  [45, 46]. Однако присутствие в расплаве катионов поливалентных металлов, таких как  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$ , которые образуют малорастворимые оксиды, смещает равновесие (5) в сторону образования свободного хлора, который впоследствии может выступать в качестве непосредственного окислителя [48 - 50].

Наряду с общей коррозией нержавеющей стали в хлоридных расплавах могут быть подвержены воздействию межкристаллитной коррозии (МКК). Аустенитные стали приобретают склонность к МКК после длительного нагрева в интервале 450–850 °С [42; 51]. Наиболее обоснованной причиной возникновения МКК аустенитных сталей следует считать снижение содержания хрома на границах зерен вследствие выделения в этих зонах карбидов хрома [51–54].

Важно подчеркнуть, что механизм коррозии сталей в расплавленных галогенидах в отсутствие окислителей до настоящего времени остается нераскрытым.

Исследованию коррозии материалов в хлоралюминатных расплавах посвящено относительно небольшое число работ [55–57]. Эксперименты проводили в расплавах  $\text{NaCl}-\text{AlCl}_3$  [55, 56],  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  [56] и  $\text{LiCl}-\text{AlCl}_3$  [57]. Общеизвестно, что хлоралюминатные расплавы весьма агрессивны. В частности, в работе [56] отмечено, что расплавленный  $\text{NaAlCl}_4$  реагирует с металлами энергичнее, чем газообразный хлор. Сильную агрессивность хлоралюминатных расплавов авторы объясняют способностью  $\text{AlCl}_3$  образовывать легкорастворимые в расплаве продукты коррозии.

Данные по коррозионным свойствам стали марок Ст3 и X18H10T приведены в таблице 3. Коррозия углеродистой, хромистой и хромоникелевой сталей, а также никеля, свинца и некоторых чугунов происходит равномерно. Вместе с тем, в работе [56] отмечено, что разрушение алюминия, меди и некоторых нержавеющей сталей имеет локальный характер. Объяснения наблюдаемым явлениям в литературе отсутствуют.

Наиболее высокой коррозионной стойкостью в хлоралюминатных расплавах обладают титан, ниобий, тантал, молибден, а также сплавы типа  $\text{Cr}-\text{Ni}-\text{Mo}$  [52–54]. Именно последние были выбраны в качестве конструкционного материала, контактирующего с цирконийсодержащим хлоралюминатным расплавом, при внедрении хлоридной технологии производства ядерно-чистого металлического циркония.

Таблица 3 – Скорость коррозии некоторых сталей в хлоралюминатных расплавах, мм/год

Добавка, мас. %	Мольное соотношение $\text{MeCl}/\text{AlCl}_3$	Время, ч / температура, °C	Марка стали	
			Ст. 3	X18H10T
19 % KCl	0,419	11 / 200	65,0	73,8
19 % NaCl	0,535	11 / 200	48,2	49,0
18 % LiCl	0,698	6 / 150	24,6	11,7
		6 / 300	59,8	22,6

Известно, что сплавы на основе системы Ni–Cr–Mo обладают максимальной стойкостью против общей коррозии в гомогенном состоянии [58]. Гетерогенизация структуры (при технологических нагревах и прежде всего при сварке), обусловленная присутствием карбидных и интерметаллидных фаз приводит к снижению коррозионной стойкости сплавов. Температурно-временные интервалы склонности к межкристаллитной коррозии сплавов систем Ni–Cr–Mo и Ni–Cr–Mo–W определяются содержанием в них углерода, кремния, железа и вольфрама, ускоряющих распад  $\gamma$ -твёрдого раствора в процессе технологических нагревов. Увеличение содержания углерода расширяет температурный интервал подверженности сплава межкристаллитной коррозии. Отрицательное влияние углерода на стойкость сплава против межкристаллитной коррозии усугубляется присутствием в нём вольфрама, инициирующим выделение  $\mu$ -фазы. Развитие межкристаллитной коррозии сплавов системы Ni–Cr–Mo обусловлено выделением карбидных и интерметаллидных фаз, обогащённых молибденом и хромом, по границам зёрен в виде взаимосвязанных выделений [52].

Механизм коррозии никельхромомолибденовых сплавов может определяться не только химическим взаимодействием с расплавом и газовой фазой, но и соотношением электрохимических свойств сплава и солевого электролита. Электрохимическое поведение последнего характеризуется окислительно-восстановительным потенциалом, который в свою очередь определяется наличием в расплаве окислителей (растворенных газов, или ионов металлов в высших степенях окисления).

На окислительно-восстановительный потенциал среды в хлоралюминатных расплавах и, следовательно, коррозионные процессы может оказывать влияние присутствие в электролите других металлов. Так, в присутствии металлического алюминия скорость коррозии сталей в хлоралюминатах снижается в 3–4 раза [57]. Кроме того, металлический алюминий может быть использован для весьма эффективной очистки

электролитов методом цементации от электроположительных примесей, в частности ионов железа [59].

Необходимо отметить, что на основании литературных данных объяснить повышенную, по сравнению с ожидаемой, скорость коррозии хромникельмолибденовых сплавов в расплавах  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  представляется невозможным. Требуется проведение дополнительных исследований процессов коррозии в хлороалюминатных расплавах в зависимости от состава солевой и газовой фазы с целью получения данных о коррозионной стойкости сплавов на основе системы Cr–Ni–Mo. Необходимо также определить условия, приводящие к повышенной коррозии конструкционных материалов участков солевой очистки технического тетраоксида циркония, и скорости коррозии конструкционных материалов в различных условиях. Несомненный интерес представляет изучение вопросов определения возможности коррозионного износа и повышения скорости коррозии в динамических условиях в соответствии с данными работы [56].

Наиболее детально изучено взаимодействие индивидуальных металлов с хлоридными расплавами, не содержащими ионов переходных металлов. Большой цикл исследований в данной области был проведен в 1970–1980 годах под руководством М.В. Смирнова в ИВТЭ УрО РАН [32, 47, 60–61]. Показано, что окислителями могут выступать растворенные в солях газы - кислород, хлор, хлороводород, пары воды и ионы более электроположительных металлов [61].

Было сделано предположение, что в случае незначительного содержания подобных примесей в системе роль деполяризаторов могут выполнять катионы щелочных и щелочноземельных металлов, которые предположительно восстанавливаются до субионов [61–63].



где  $Me_{\text{сплав}}$  - компонент стали,  $A^+$  - катион щелочного и щелочноземельного металла.

М.В. Смирнов утверждал [32, 47, 60–62], что подобные обменные реакции протекают с любыми металлами, в том числе и такими как серебро и платина. Реакция прекращается тогда, когда достигается равновесие между металлической и солевой фазами, при котором электродные потенциалы металлов становятся равными окислительно-восстановительному потенциалу контактирующей с ними солевой среды.

Изучению коррозионных процессов металлов и сплавов в хлоридных расплавах посвящены исследования В.П. Кочергина с соавторами [31, 64–67]. Ими детально изучено влияние примесей воды на коррозию металлов в расплавленных солевых средах [67] и определены скорости коррозии никеля и стали марки Ст3 в эквимольной смеси NaCl–KCl [31].

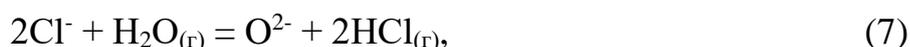
В 50-х годах XX века в Брукхейвенской Национальной Лаборатории в рамках проекта Liquid Metal Reactor Experiment (LMR) был поставлен ряд экспериментов, направленных на изучение коррозии конструкционных материалов в расплавах  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{MgCl}_2$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  [68]. В ходе проводимых тестов исследованию подвергали как нержавеющие стали различных классов, так и никелевые суперсплавы Hastelloy C, Hastelloy N и Inconel (аналог Inconel 600), причем часть экспериментов была проведена в динамических условиях. Авторы [68] отмечают преимущественное накопление электроотрицательных элементов, в частности хрома, в солевом электролите. Кроме того, из представленных в [68] результатов очевиден межкристаллитный и транскристаллитный характер протекающих коррозионных процессов.

С. Эделеану и Дж. Гибсон при исследовании коррозии стали X18H8T в эквимольном расплаве NaCl–KCl в атмосфере воздуха при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  [69] обнаружили, что коррозионные процессы интенсифицированы вдоль границ зерен, результатом чего является МКК. Они предположили, что причина разрушения такого типа заключается в избирательном растворении хрома, как наиболее электроотрицательного компонента стали [32, 30]. Дальнейшее развитие эта теория нашла в работах С.И. Степанова [29–30, 70–71]. Он

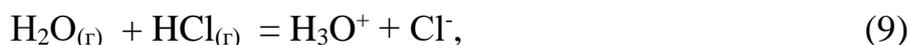
установил, что действие расплавов хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на системы Fe–Cr–Ni приводит к разрушению поверхностного слоя сплавов с образованием пустот. Причиной образования пустот авторы [29–30, 70–71] называют селективное растворение хрома.

Как показали результаты дальнейших исследований, коррозия в хлоридных электролитах значительно интенсифицируется при наличии примесей влаги и кислорода, как в молекулярной, так и в ионной форме [72–79].

Действительно присутствие паров воды может обуславливать коррозию вследствие появления газообразного хлороводорода:



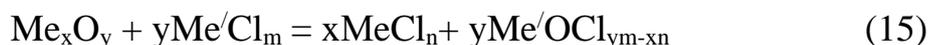
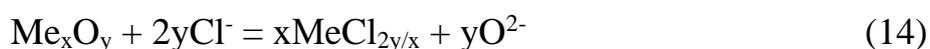
ионов гидроксония (в присутствии образовавшегося хлороводорода):



или гидроксид-ионов (в присутствии оксид-ионов):



Присутствие в системе кислорода в молекулярной форме приводит к образованию оксидов, которые не образуют пассивный слой, а, в свою очередь, могут переходить в хлоридные [76, 77], оксихлоридные [85], и шпинель-подобные соединения [76–79, 81, 82]:



Кроме того, показано, что коррозионные процессы сплавов интенсифицируются при наличии в электролите примесей более электроположительных металлов [68]:



Также скорость коррозии конструкционных материалов может увеличиваться в случае наличия ионов поливалентных металлов в высших степенях окисления за счет процессов перезаряда [72]:



Значительный цикл работ по исследованию коррозионной стойкости металлов, сталей и сплавов различных классов в расплавах на основе хлоридов натрия и калия (в том числе содержащих ионы d- и f-элементов) выполнен на кафедре редких металлов и наноматериалов УрФУ [83–88]. Установлено, что характер разрушения коррозионностойких аустенитных сталей в ходе выдержки в расплаве NaCl–KCl при 750 °С является межкристаллитным. Продукты коррозии сплавов присутствуют в хлоридных расплавах в виде комплексов  $\text{CrCl}_4^{2-}$ ,  $\text{NiCl}_4^{2-}$ ,  $\text{MoCl}_6^{3-}$ ,  $\text{MnCl}_4^{2-}$ ,  $\text{TiCl}_6^{3-}$ . Показано, что движущей силой коррозии в данных условиях являются процессы окисления анодных зон

микрогальванопар, образованных в коррозионнотойких сталях. Образование новых интерметаллидных и карбидных фаз в структуре сталей и сплавов вызвано термовлиянием и последующим изменением их микроструктуры, что является неизбежным в ходе контакта с высокотемпературными электролитами.

На примере фторидных систем многочисленными исследованиями показано, что использование никелевых суперсплавов позволяет существенным образом снизить скорость коррозии конструкционных материалов. Однако в хлоридных расплавах большинство работ по исследованию коррозионной стойкости выполнено на воздухе [75, 76, 78; 79; 87; 89–91] или в присутствии кислорода в газовой фазе, о чем свидетельствуют результаты микроанализа поверхности материалов [74, 81, 92, 93]. Экспериментальная информация по коррозионной стойкости никелевых суперсплавов в хлоридных расплавах в условиях инертной атмосферы чрезвычайно ограничена, причем механизмам процессов коррозии какого-либо внимания уделено не было.

Так, в работах [93, 94] представлены результаты изучения коррозионной стойкости сплавов семейства Hastelloy (Hastelloy C-276, Hastelloy C-22 и Hastelloy N) и нержавеющей стали AISI 304 с использованием потенциодинамического и гравиметрического методов в расплавах  $\text{NaCl-KCl-ZnCl}_2$  с мольным содержанием 13,4–33,7–52,9 %, соответственно, и эквимольной смеси  $\text{NaCl-KCl}$ . В случае потенциодинамических измерений система была не свободна от примесей кислорода, следствием чего явилось значительное увеличение скоростей коррозии стали и сплавов даже при 500 °С. Отмечено, что большему коррозионному разрушению среди никелевых суперсплавов был подвержен сплав Hastelloy N, в то время как Hastelloy C-276 и Hastelloy C-22 имели относительно низкие скорости коррозии. Таким образом, прямой перенос результатов по изучению коррозионной стойкости материалов во фторидных расплавах на хлоридные электролиты не является очевидным.

За счет использования инертной атмосферы авторам [94] удалось значительно снизить потерю массы материалов. Минимальные значения скоростей коррозии отмечены для сплава Hastelloy C-276 – в расплаве NaCl–KCl–ZnCl<sub>2</sub> при 400 и 800 °С. Значения скоростей коррозии не превышали 0,005 и 0,01 мм/год, соответственно.

Требующие особого внимания результаты были получены при рассмотрении коррозионных процессов при 850 °С в течение 100 ч в расплавленной эвтектической соли KCl–MgCl<sub>2</sub>, которая рассматривается как один из кандидатов в качестве вторичного теплоносителя в ядерных энергетических системах [95]. В качестве конструкционных материалов апробированы никель марки Ni-201, сплавы на его основе (Hastelloy X, Hastelloy N, Inconel 800H, Inconel 718, Inconel 625, Inconel 600 и Inconel 617), а также нержавеющая сталь AISI 316. Коррозионное разрушение для большинства выбранных сплавов протекало преимущественно вдоль границ зерен и сопровождалось растворением хрома. При этом наибольшую коррозионную стойкость показали сплавы Haynes 230, Hastelloy X и Hastelloy N, что не согласуется с данными [92]. В то же время тенденция преимущественного вытравливания хрома из поверхностного слоя тестируемых материалов была аналогична явлениям, наблюдаемым во фторидных электролитах. Авторами [95] сделан вывод, что в хлоридных расплавах сплавы на основе никеля менее устойчивы к коррозии, чем во фторсодержащей соли FLiNaK, что, возможно, объясняется образованием растворимого в расплаве хлорида никеля. Кроме того, по мнению авторов, повышенное коррозионное разрушение, наблюдаемое в сплавах, может быть вызвано реакцией между SiO<sub>2</sub> (из кварцевых контейнеров) и солью KCl–MgCl<sub>2</sub>, что создает дополнительную окислительную среду. Полученные результаты при экстраполяции до интегральной годовой скорости коррозии указывают на величину коррозионного разрушения от нескольких десятков микрометров до миллиметров в год [96].

Более привлекательно использование хлоралюминатных электролитов в качестве теплоносителя второго контура ЖСР. Подобные среды наиболее перспективны с позиции хорошо изученных физико-химических свойств, более низкой температуры плавления, а также относительно невысокой стоимости [1]. Кроме того, хлоралюминатные расплавы могут быть востребованы также для электрохимической технологии получения и электролитического рафинирования алюминия и ряда других переходных металлов, в гальванографии, в ходе каталитических превращений [1].

Однако на сегодняшний день, в научно-технической литературе отсутствует какая-либо информация о скоростях коррозии сталей и сплавов в расплавах на основе  $KCl-AlCl_3$ , механизмах коррозионных процессов в данных средах, а также о влиянии на коррозионное разрушение материалов кислотно-основных свойств расплавов или присутствия ионов других переходных металлов, содержащихся в электролите.

Таким образом, представляется актуальной задача систематического исследования коррозии металлических конструкционных материалов различных классов в зависимости от состава электролита и температуры процесса.

## **ГЛАВА 2 ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И КОРРОЗИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВОВ**

Анализ имеющихся в литературе сведений о связи состава расплавленных солевых смесей хлоридов алюминия и калия с их строением и свойствами, в том числе и влияющими на их коррозионную активность, определяет важность решения задачи оперативного контроля мольного отношения  $KCl/AlCl_3$ .

Обычно используемые для определения содержания компонентов хлоралюминатных расплавов методы химического анализа позволяют определить только общее содержание калия и алюминия в расплаве, не учитывая их фазовое состояние и ионные формы. Кроме того, определение состава электролита, включающее отбор проб, выполнение измерений и обработку результатов – достаточно длительный процесс. За время выполнения анализа может произойти изменение состава расплава, например, за счет испарения хлорида алюминия или его гидролиза. Своевременная же корректировка состава хлоралюминатного расплава требует актуальной информации о мольном соотношении компонентов расплавленной смеси.

Для решения этой задачи в настоящем исследовании были предложены и испытаны для экспресс-контроля мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  электрохимические методы: потенциометрия (с алюминиевым рабочим электродом) и циклическая вольтамперометрия (с вольфрамовым рабочим электродом). Для уточнения фазового состава аналитических проб плавов выполнен также рентгеноструктурный анализ закаленных электролитов.

### **2.1 Электрохимические методы контроля состава хлоралюминатных расплавов**

#### ***2.1.1 Приготовление хлоралюминатных электролитов***

Воспроизводимость получаемых результатов и сопоставимость данных различных исследований во многом определяется чистотой используемых

реагентов. Для солевых смесей, включающих хлорид алюминия, задача усложняется высокой гигроскопичностью и склонностью соли к сублимации. Варианты способов приготовления таких электролитов описаны в обзорных [1] и патентных источниках [6].

В настоящей работе использовали электролиты на основе хлоралюмината калия, приготовленные сплавлением высокочистых хлорида калия (марка «ХЧ», Реахим) и хлорида алюминия производства Acros (марка 99 %, безводный) в инертном боксе MBraun Unilab, в котором поддерживается атмосфера сухого и очищенного аргона. Мольное соотношение хлорида алюминия к хлориду калия варьировали в диапазоне от 0,3 до 1,35.

Хлорид калия KCl высушивали в круглодонной ячейке в течение 4 часов при температуре  $(350 \pm 5)^\circ\text{C}$ , далее плавил при температуре  $(850 \pm 5)^\circ\text{C}$ . Хлорид алюминия производства Acros дополнительной очистке не подвергался.

Смешение хлорида калия и трихлорида алюминия проводили в инертном боксе, а плавление непосредственно в ячейке во время экспериментов, что позволяло снизить адсорбцию влаги солью и избежать лишних операций.

### ***2.1.2 Потенциометрические и вольтамперометрические методы***

Электрохимический контроль состава рабочих хлоридных расплавов осуществляли с помощью потенциометрических и вольтамперометрических методов. Измерения проводили в кварцевых ячейках (рисунки 17; 18) с различным набором электродов при температурах от 350 до 450 °C в атмосфере высокочистого аргона (99,999 %).

Потенциометрические исследования, основанные на измерении потенциала индикаторного электрода (ИЭ) с изменением концентрации определяемого вещества, проводили с использованием двухэлектродной схемы (рисунок 17). В качестве ИЭ и электрода сравнения (АлЭС)

использовали алюминиевый стержень. АлЭС был отделен от анализируемого расплава кварцевым чехлом с диафрагмой из асбеста, в который предварительно был внесен расплав  $KCl-AlCl_3$ , насыщенный по  $KCl$ .

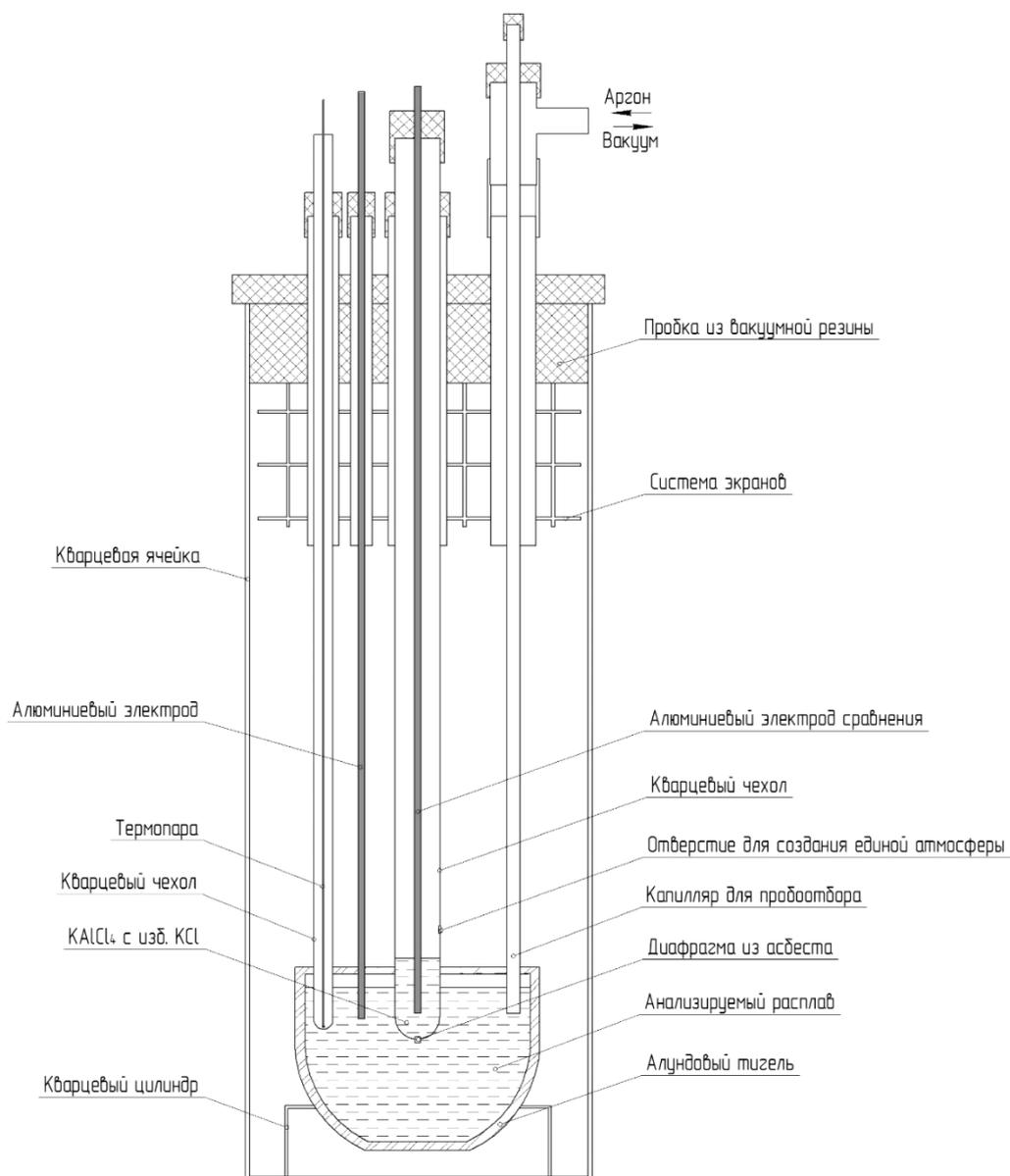


Рисунок 17 – Эскиз лабораторной электрохимической ячейки для потенциометрического исследования

При вольтамперометрических исследованиях (измерение величины тока протекающего через ИЭ при изменении приложенного к электродам потенциала) применялась трехэлектродная схема (рисунок 18). При этом в качестве электрода сравнения также использовали АлЭС, рабочим электродом служил торцевой вольфрамовый электрод с площадью поверхности равной

7,065 мм<sup>2</sup>, а противоэлектродом (вспомогательным электродом) являлся вольфрамовый стержень с большой поверхностью по сравнению с рабочим электродом. Скорость развертки напряжения варьировали в интервале от 0,5 до 5000 мВ/с.

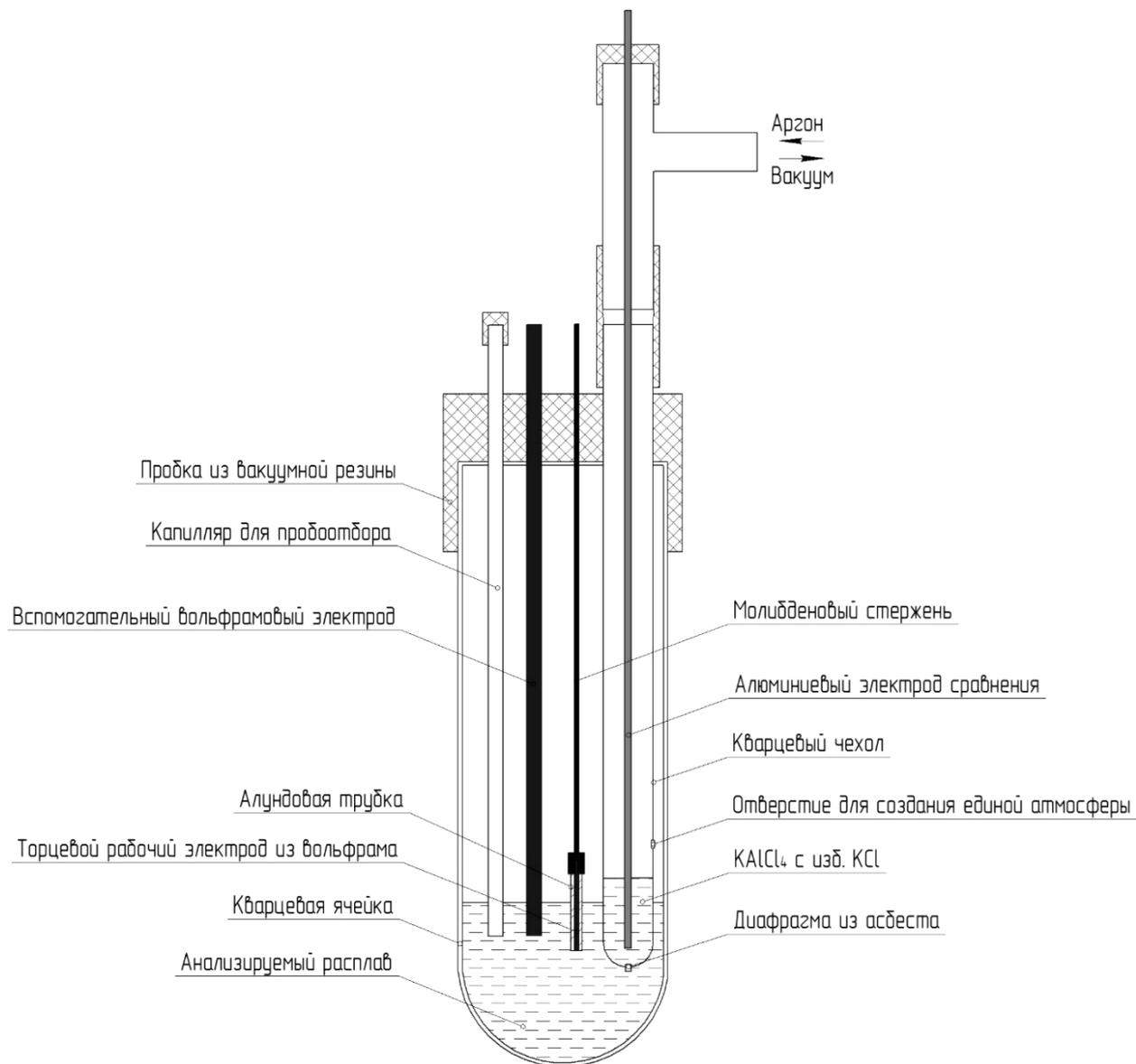


Рисунок 18 – Эскиз лабораторной электрохимической ячейки для вольтамперометрического исследования

Исследованиям подвергали как лабораторный хлоралюминатный расплав с различным мольным отношением KCl/AlCl<sub>3</sub>, так и расплавы на основе KCl–AlCl<sub>3</sub>, содержащие хлориды переходных d-элементов, являющихся компонентами конструкционных материалов.

Электрохимические исследования осуществляли при помощи потенциостата/гальваностата Autolab PGStat 302 N, сопряженного с персональным компьютером. Управление прибором, съемку и обработку данных проводили с использованием программы GPES 4.9.

### ***2.1.3 Подбор материалов индикаторных электродов***

Было исследовано влияние мольного отношения хлоридов калия и алюминия в диапазоне от 0,8 до 1,06 на потенциал электродов из вольфрама, алюминия и сплавов на основе хрома, никеля и молибдена (на примере сплава ХН65МВУ) в расплавах  $KCl-AlCl_3$  при температуре 350 °С.

Установлено, что при данных условиях в хлоралюминатном электролите все электроды можно рассматривать как индикаторные. Увеличение количеств хлорида калия свыше стехиометрического приводит к резкому снижению потенциала электродов. Так, потенциал алюминиевого индикаторного электрода (АлИЭ) снижается с 0,76 В при мольном отношении  $KCl/AlCl_3$  равном 0,95 до 0,06 В при  $KCl/AlCl_3$  равном 1,04, а потенциалы вольфрамового электрода и электрода из сплава ХН65МВУ в аналогичных интервалах мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  изменяются от 2,07 до 1,34 В и от 1,78 до 1,16 В, соответственно (рисунок 19). Наилучшая воспроизводимость при потенциометрических измерениях в свободных от примесей хлоралюминатных расплавах получена при использовании вольфрамового индикаторного электрода (ВИЭ). Однако вследствие того, что ВИЭ фактически фиксирует окислительно-восстановительный потенциал среды, присутствие в расплавах ионов примесных переходных металлов изменяет картину (опыты 1 и 2, таблица 4). На результаты измерений влияет как количество примесного хлорида (опыты 3 и 4, таблица 4), так и элементный состав (опыты 4 и 5, 6 и 7 таблица 4).

Итак, в случае появления в расплавленном хлоралюминате калия хлоридов примесей потенциал ВИЭ, как и потенциал электрода, выполненного

из сплава ХН65МВУ, зависит не только от мольного отношения хлоридов калия и алюминия, но и от концентрации и природы примесных элементов, что исключает возможность воспроизводимого контроля мольного отношения  $KCl/AlCl_3$ .

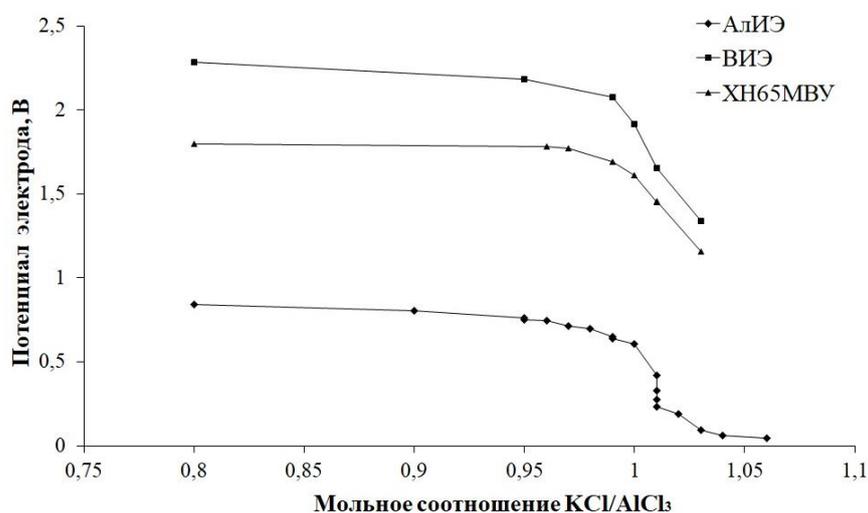


Рисунок 19 – Потенциалы электродов из алюминия, вольфрама и сплава ХН65МВУ в хлоралюминатном расплаве  $KCl-AlCl_3$  (350 °C).

Таблица 4 – Стационарные потенциалы электродов из вольфрама и сплава ХН65МВУ в хлоралюминатных расплавах при 350 °C (относительно АлЭС)

№ опыта	Состав расплава	Мольное отношение, $KCl/AlCl_3$	Потенциал вольфрама, В	Потенциал сплава ХН65МВУ, В
1	$KCl-AlCl_3$	0,96	2,150	1,780
2	$KCl-AlCl_3-FeCl_n$ (0,87 мас. % Fe)	0,96	1,823	1,195
3	$KCl-AlCl_3-MoCl_3$ (0,20 мас. % Mo)	1,24	1,477	1,192
4	$KCl-AlCl_3-MoCl_3$ (0,26 мас. % Mo)	1,06	1,589	1,472
5	$KCl-AlCl_3-CrCl_n$ (0,28 мас. % Cr)	1,12	1,184	1,192
6	$KCl-AlCl_3-NiCl_2$ (0,40 мас. % Ni)	1,13	1,263	1,168
7	$KCl-AlCl_3-NiCl_2-ZrCl_4$ (0,38 мас. % Ni, 5,5 мас. % Zr)	1,13	1,495	1,212

Вследствие того, что алюминиевый индикаторный электрод полностью обратим к ионам алюминия в расплаве при помощи этого электрода возможна воспроизводимая фиксация мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  вне зависимости от присутствия ионов примесных переходных металлов.

#### **2.1.4 Потенциометрический контроль мольного отношения основных компонентов расплава $KCl-AlCl_3$**

Экспресс-способ определения мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  основан на резком изменении потенциала индикаторного алюминиевого электрода при отклонении состава расплава от стехиометрического соотношения хлоридов калия и алюминия. Такой характер изменения потенциала с составом расплава был отмечен ранее [17] для системы  $NaCl-AlCl_3$  (рисунок 9).

В ходе потенциометрических исследований нами получена градуировочная зависимость, связывающая потенциал АИЭ с концентрацией основных компонентов расплава при температуре 350 °С (рисунок 20). Из графика видно, что потенциал АИЭ скачкообразно уменьшается вблизи эквимольного состава, отражая резкий переход от кислых свойств расплава к основным.

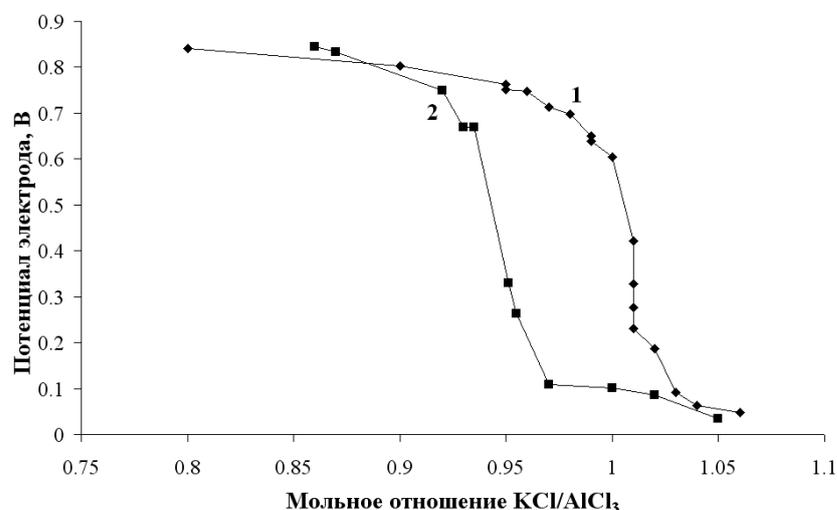


Рисунок 20 – Зависимость потенциала АлИЭ в расплаве  $KCl-AlCl_3$  (350 °С). Мольное отношение  $KCl/AlCl_3$  определяли в ходе анализа застывших (1) и закаленных (2) плавов хлоралюмината калия

В процессе исследований было показано, что для корректного построения градуировочной зависимости потенциала индикаторного электрода от состава электролита следует обратить внимание на методику отбора проб солевой смеси. Отбор пробы из объема застывшего после эксперимента электролита может привести к заниженному по отношению к расплавленному состоянию определению концентрации хлорида алюминия. Мы связываем этот факт с обогащением внешней части застывшего расплава по хлориду калия в процессе охлаждения, что определяется характером кривой ликвидус диаграммы состояния системы  $KCl-AlCl_3$  (рисунок 1).

Для получения корректных результатов химического анализа нами был использован метод закалки. Он заключается в закаливании пробы расплава в тонком кварцевом капилляре, в который резко втягивался электролит под действием созданного при помощи шприца разряжения. В этом случае, состав закаленного плава более однороден, поскольку процесс обогащения более холодных слоев пробы по  $KCl$  минимизирован за счет малого диаметра капилляра.

Отдельная серия экспериментов была посвящена сравнению результатов, полученных при использовании синтезированных в лабораторных условиях электролитов и расплавов, приготовленных из хлоридов калия и алюминия, полученных от АО «ЧМЗ» (г. Глазов), где они используются в технологической цепочке по ректификационному разделению хлоридов циркония и гафния.

Из представленных данных (рисунок 21) видно, что значения потенциалов АлИЭ в электролите, приготовленном из технических хлоридов калия и алюминия, и синтезированном в лабораторных условиях расплаве близки между собой. Таким образом, наличие в электролите незначительного

количества примесей, которые присутствуют в технологических расплавах, практически не влияет на потенциометрические показания.

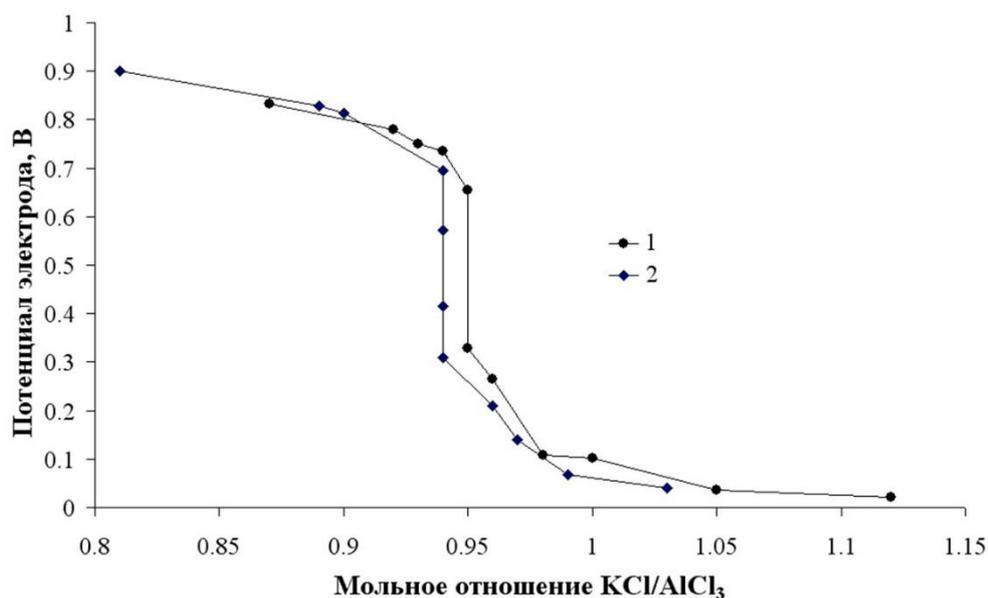


Рисунок 21 – Зависимость потенциала алюминиевого рабочего электрода в расплаве  $KCl-AlCl_3$  приготовленного из (1) технических хлоридов калия и алюминия, и (2) синтезированных в лабораторных условиях от мольного соотношения хлорида калия к хлориду алюминия

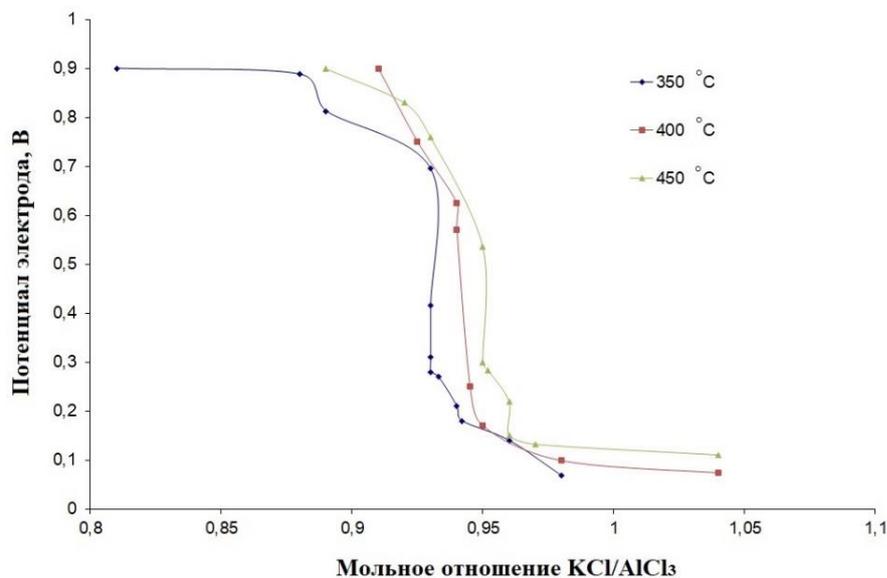


Рисунок 22 – Температурная зависимость потенциала алюминиевого рабочего электрода в расплаве  $KCl-AlCl_3$ . Измерения выполнены относительно АлЭС

В процессе исследований также было изучено влияние температуры на зависимость потенциала от мольного отношения  $KCl/AlCl_3$ . Построены градуировочные зависимости при рабочих температурах 350, 400 и 450 °С (рисунок 22). Зависимости потенциала электрода от состава электролита, полученные при различных температурах, имеют аналогичный вид.

Таким образом, полученная градуировочная зависимость, связывающая потенциал АлИЭ с концентрацией основных компонентов расплава при температуре 350 °С (рисунок 20, кривая 2), может быть использована для определения мольного отношения хлоридов калия и алюминия.

На основании выполненных исследований можно сделать вывод о принципиальной возможности использования экспрессного потенциометрического метода контроля мольного отношения основных компонентов хлоралюминатного расплава на стадиях приготовления исходного электролита  $KCl-AlCl_3$ , а также последующей корректировки его состава для снижения коррозионной активности электролита.

### ***2.1.5 Вольтамперометрические исследования хлоралюминатного расплава***

Электрохимическое поведение ионов алюминия в расплаве  $KCl-AlCl_3$  изучали методом циклической вольтамперометрии. В ходе исследования были получены циклические вольтамперограммы (ЦВА) чистой системы  $KCl-AlCl_3$  с соответствующими катодными и анодными пиками алюминия и вольфрама при температуре 350 °С. Все измерения проводили относительно алюминиевого электрода сравнения (АлЭС) в атмосфере аргона (рисунок 18).

При введении в электролит  $KCl-AlCl_3$  вольфрамового индикаторного электрода (ВИЭ) его потенциал достаточно быстро стабилизируется на уровне 1,77 В и в отсутствии влияния внешних факторов со временем не меняется (рисунок 23), что указывает на возможность его использования при проведении электрохимических измерений в рассматриваемых средах.

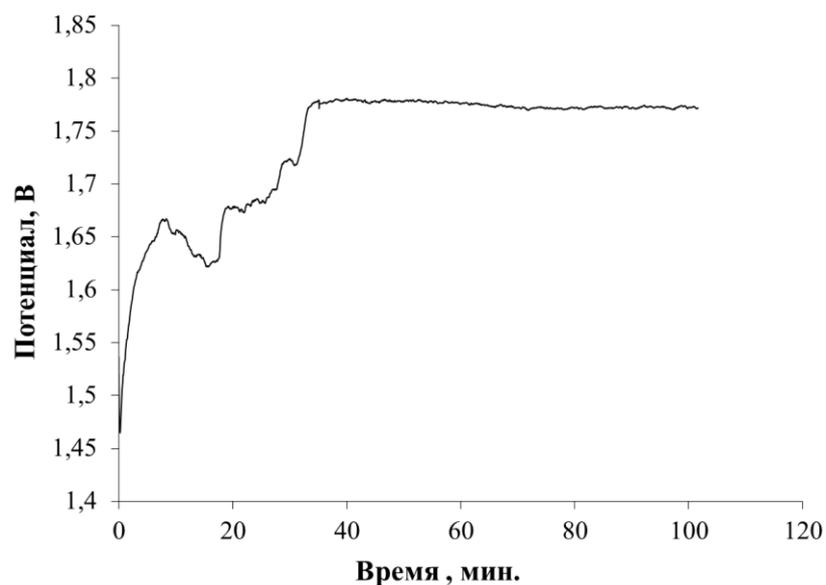
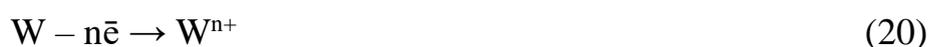


Рисунок 23 – Изменение потенциала ВИЭ в ходе выдержки в расплаве  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  с мольным отношением  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  равном 0,95 в инертной атмосфере относительно АлЭС. Температура – 350 °С

Типичная циклическая вольтамперограмма, полученная в основном хлоралюминате ( $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 > 1,0$ ), показана на рисунке 24. Вольтамперограмма содержит пики осаждения и растворения алюминия (реакция 19) и вольфрама (реакция 20) при 0-0,1 В и 2,3 В, соответственно.



Отсутствие других максимумов на циклической вольтамперограмме указывает на отсутствие промежуточных продуктов, образующихся при электровосстановлении алюминия, а также подтверждает чистоту расплава. Отсутствие электрохимически активных примесей подтверждается и видом вольтамперограммы снятой при суженном электрохимическом окне (сплошная линия на рисунке 24).

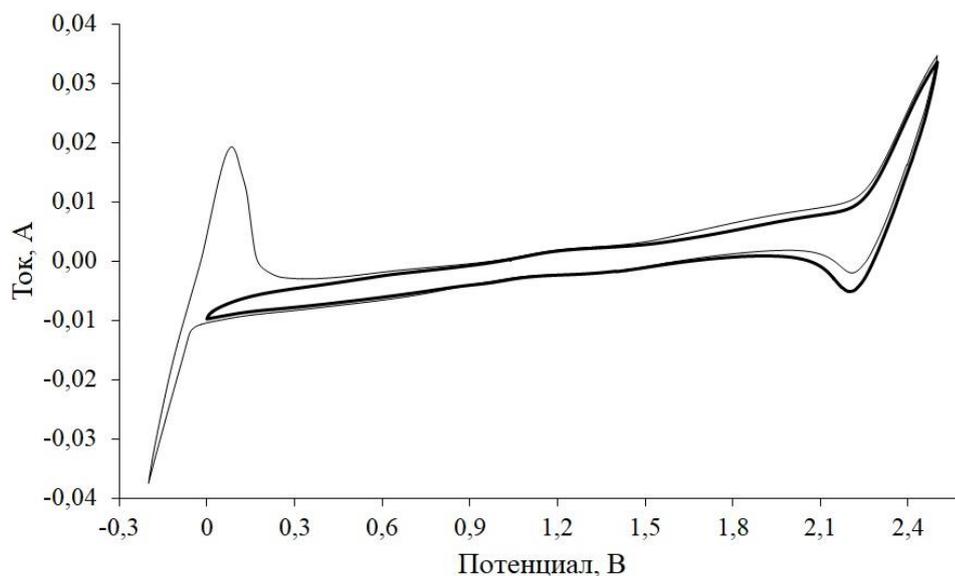


Рисунок 24 – ЦВА расплава  $\text{KCl-AlCl}_3$ , снятая в ходе поляризации вольфрамowego электрода при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере, относительного АлЭС. Скорость развертки потенциала –  $200\text{ мВ/сек}$ . Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3 = 1,48$

Расширение электрохимического окна, как в область положительных, так и в область отрицательных потенциалов, приводит к росту абсолютного значения величины пиков тока. Существенного изменения формы вольтамперометрической кривой и появления других пиков при этом не наблюдали (рисунок 25).

Таким образом, анионный состав основного расплава ( $\text{KCl/AlCl}_3 > 1,0$ ) определяется единственной потенциалопределяющей формой –  $\text{AlCl}_4^-$ , а ионное равновесие системы описывается уравнением:



Типичная вольтамперограмма, снятая в кислом хлоралюминатном расплаве ( $\text{KCl/AlCl}_3 < 1,0$ ), представлена на рисунке 26. Наличие избытка хлорида алюминия  $\text{AlCl}_3$  по сравнению с основным расплавом приводит к появлению дополнительного катодного перегиба в интервале потенциалов  $0,6 - 1,1\text{ В}$  и анодного максимума при  $1,0 - 1,7\text{ В}$  относительно АлЭС.

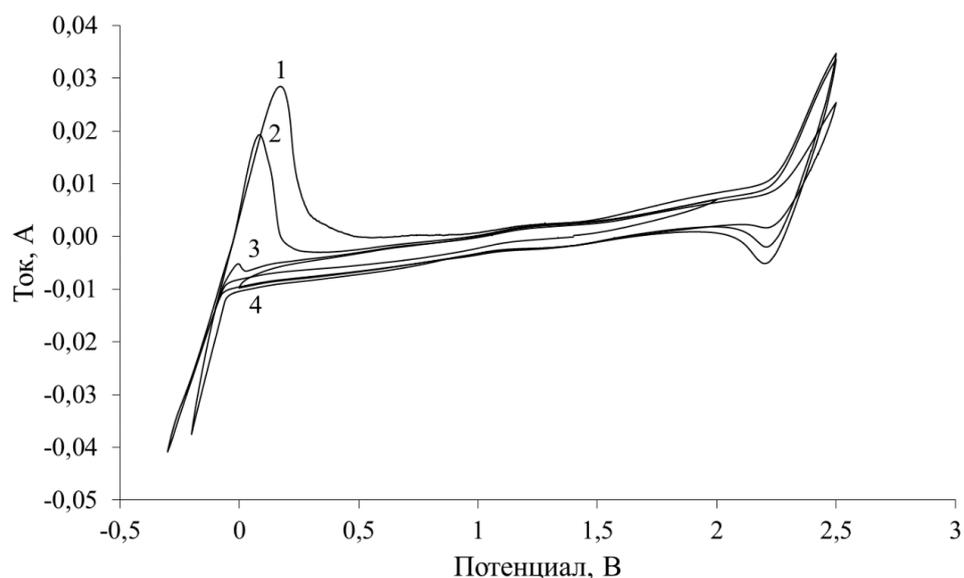


Рисунок 25 – ЦВА расплава  $\text{KCl-AlCl}_3$  с различным размером электрохимического окна снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере, относительного АлЭС. Скорость развертки потенциала –  $200\text{ мВ/сек}$ . Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3 = 1,48$ . Размер электрохимического окна для кривых 1; 2; 3; 4 –  $0,3\text{-}2,5\text{ В}$ ,  $-0,2\text{-}2,5\text{ В}$ ,  $-0,1\text{-}2,5\text{ В}$  и  $0\text{-}2,5\text{ В}$ , соответственно

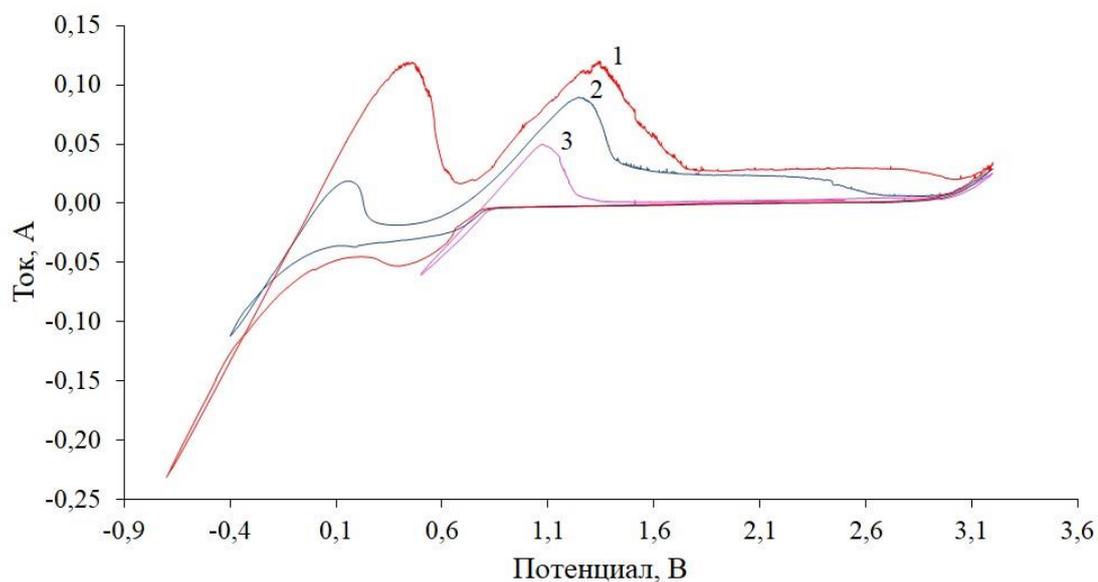


Рисунок 26 – ЦВА расплава  $\text{KCl-AlCl}_3$  с различным размером электрохимического окна снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере, относительного АлЭС. Скорость развертки потенциала –  $200\text{ мВ/сек}$ . Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3 = 0,76$ . Размер электрохимического окна для кривых 1; 2; 3 –  $-0,7\text{-}2,5\text{ В}$ ,  $-0,4\text{-}2,5\text{ В}$  и  $0,5\text{-}3,1\text{ В}$ , соответственно

Принимая во внимание литературные данные [1, 21–23, 97–99] и полученную в ходе исследования информацию, предположили, что процесс электроосаждения алюминия в кислом хлоралюминатном расплаве состоит из двух стадий:

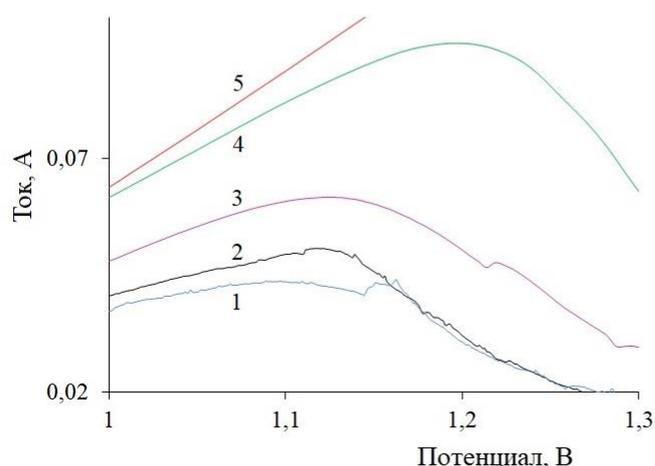
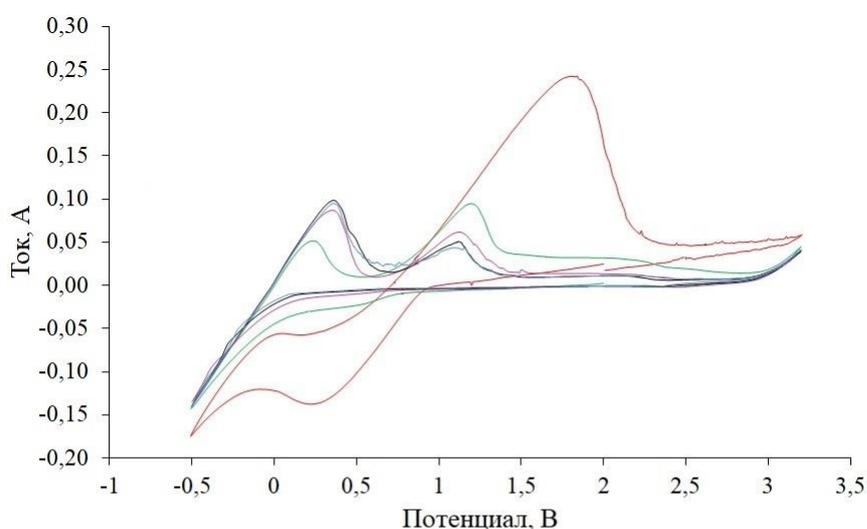
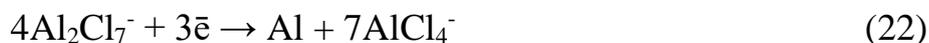


Рисунок 27 – ЦВА расплава  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ , снятые при разной скорости развертки в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере, относительного АлЭС. Мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 0,76$ . Скорость развертки мВ/сек.: 1 – 100; 2 – 200; 3 – 500; 4 – 2000; 5 – 3000

Показано, что увеличение скорости развертки от 0,05 до 3 В/с вызывает предсказуемый рост максимумов и не приводит к изменению профиля циклических вольтамперограмм (рисунок 27).

Последующее добавление избытка хлорида алюминия к расплаву не влияет на положение пиков тока, но сопровождается увеличением их высоты. Введение же в кислый расплав хлорида калия приводит к исчезновению как анодного, так и катодного пиков тока в интервале потенциалов 0,6–1,7 В, т.е. к ожидаемому подавлению реакции [20].

Следовательно, анионный состав кислого расплава определяется в основном двумя потенциалопределяющими формами –  $\text{AlCl}_4^-$  и  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , а их концентрации зависят от равновесий:



Таким образом, показано, что при построении и последующей расшифровке пиков тока циклических вольтамперограмм хлоралюминатного расплава метод циклической вольтамперометрии может быть эффективно использован для получения информации о кислотно-основных свойствах данных систем.

### ***2.1.6 Вольтамперометрические исследования хлоралюминатного расплава, содержащего тетрахлорид циркония***

Метод циклической вольтамперометрии был применен также для анализа электрохимического поведения расплавов хлоралюмината калия, содержащего тетрахлорид циркония.

Были получены вольтамперограммы, характеризующие поведение хлоралюминатного расплава при добавлении избыточного количества хлоридов алюминия и циркония (рисунок 28). В первую очередь была получена вольтамперограмма хлоралюмината калия с мольным отношением исходных хлоридов калия и алюминия  $KCl/AlCl_3=1,12$  (рисунок 28, кривая 1), подтверждающая отсутствие в системе посторонних компонентов. Далее последовательно были добавлены хлориды алюминия (рисунок 28, кривая 2) и циркония (рисунок 28, кривая 3). Видно, что пик анодного тока указывающий на появления комплексной формы  $Al_2Cl_7^-$  и пик анодного тока связанный с перезарядом ионов циркония довольно хорошо различимы и находится в интервале потенциалов 0,7–0,9 В и 1–1,2 В, соответственно.

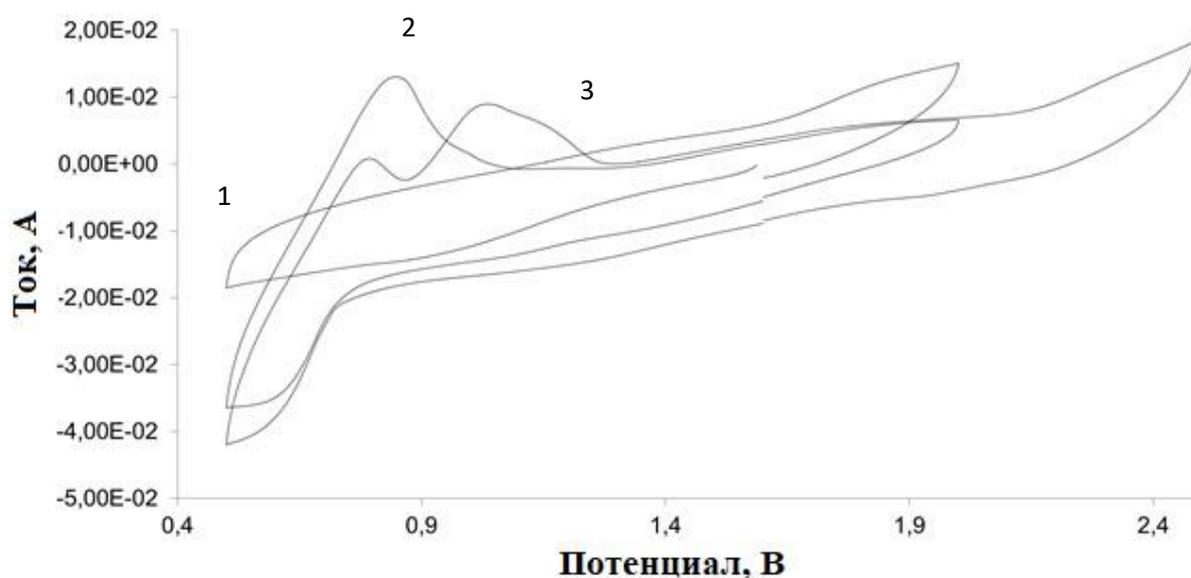


Рисунок 28 – Циклические вольтамперограммы, снятые в электролите  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ , относительного АлЭС. 1 – без добавления хлорида циркония, соотношение  $KCl/AlCl_3 = 1,12$ ; 2 – с добавлением  $AlCl_3$ ; 3 – с добавлением  $AlCl_3$  и  $ZrCl_4$

Высота тока пика, относящаяся к процессу перезаряда ионов циркония, увеличивается симбатно росту концентрации тетрахлорида циркония в электролите (рисунок 29).

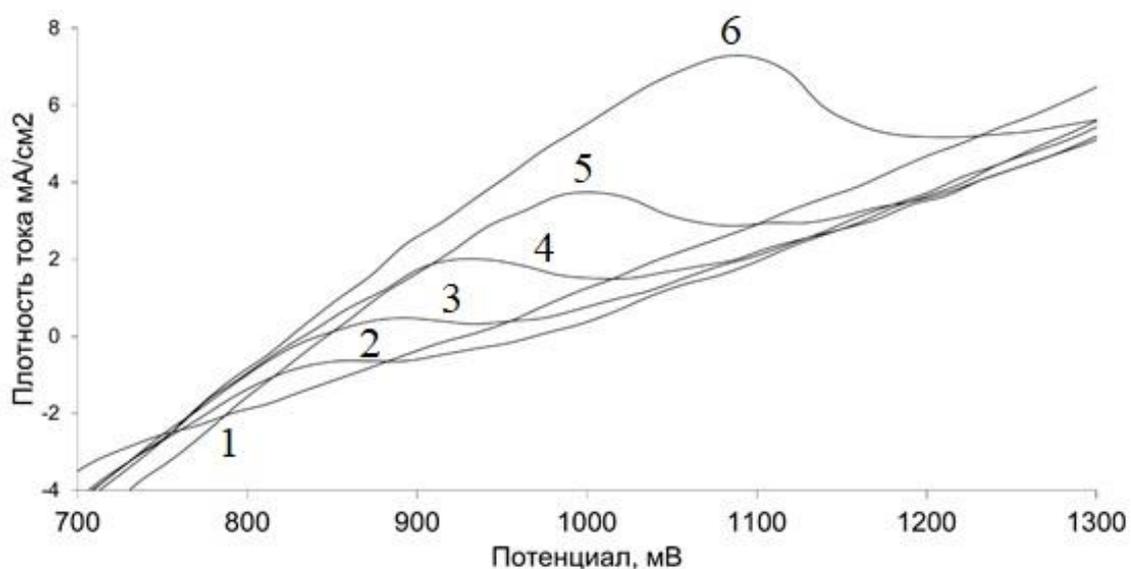


Рисунок 29 – Циклические вольтамперограммы, снятые относительно АлЭС в расплаве  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$  при последовательном добавлении хлорида циркония. С увеличением номера ЦВА, концентрация циркония увеличивается. Скорость развертки 200 мВ/сек

Уменьшение концентрации тетрахлорида циркония в расплаве, например, при его испарении в ходе выдержки электролита, также отражается на вольтамперограммах, которые периодически снимали для фиксации изменений (рисунок 30).

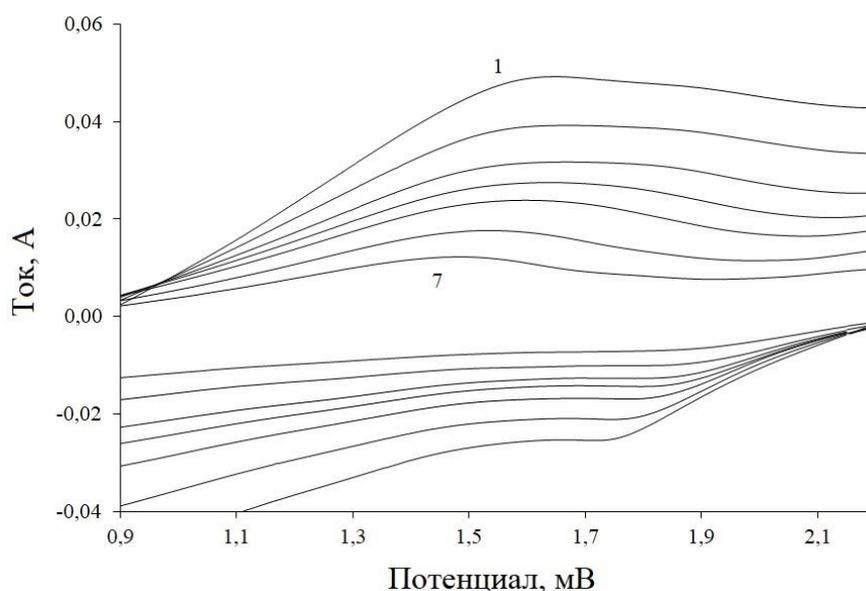


Рисунок 30 – Циклические вольтамперограммы, снятые относительно АлЭС в расплаве  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$  при снижении количества хлорида

циркония. С увеличением номера ЦВА, концентрация циркония уменьшается. Скорость развертки 200 мВ/сек

Пик плотности тока окисления ионов циркония на W электроде увеличивается со скоростью развертки потенциала, при этом потенциал пика тока не смещается с увеличением скорости развертки потенциала, что говорит о диффузионном контроле электродного процесса. Зависимость пика плотности тока окисления ионов циркония от корня квадратного из скорости развертки потенциала для расплава  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  при температуре 350 °С, показана на рисунке 31. Близкий к линейному вид зависимости свидетельствует о диффузионном контроле электродного процесса.

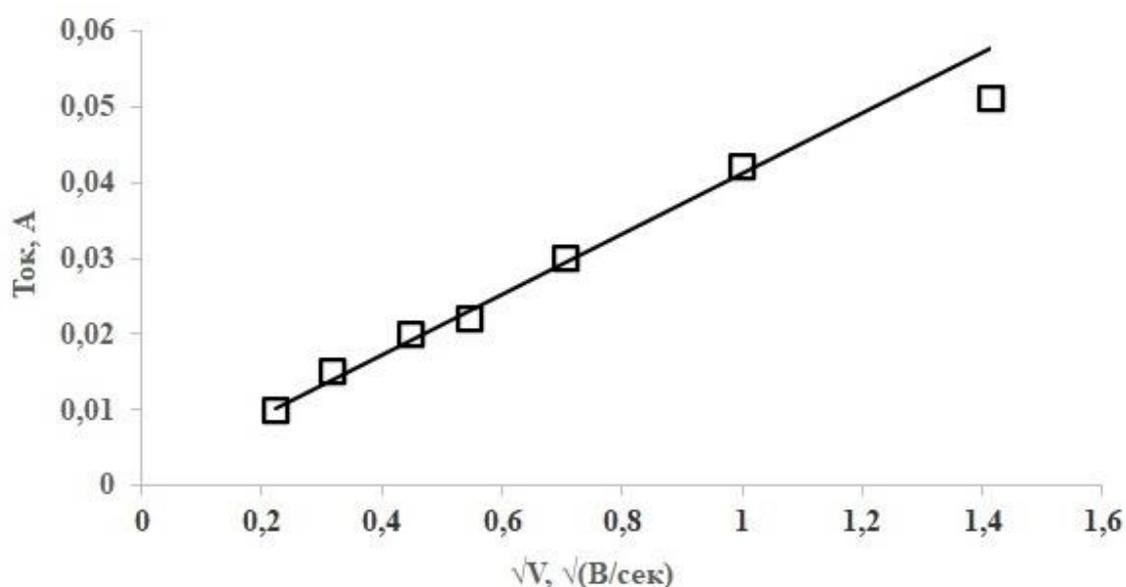


Рисунок 31 – Зависимость пика плотности тока окисления ионов циркония на вольфрамовом электроде от корня квадратного из скорости развертки потенциала в расплаве  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  при температуре 350 °С

Соотнесение величин пиков тока с аналитически определенными концентрациями тетрахлорида циркония в расплаве дает возможность построить градуировочную кривую, связывающую высоту пика тока перезаряда ионов циркония с его концентрацией в электролите (рисунки 32).

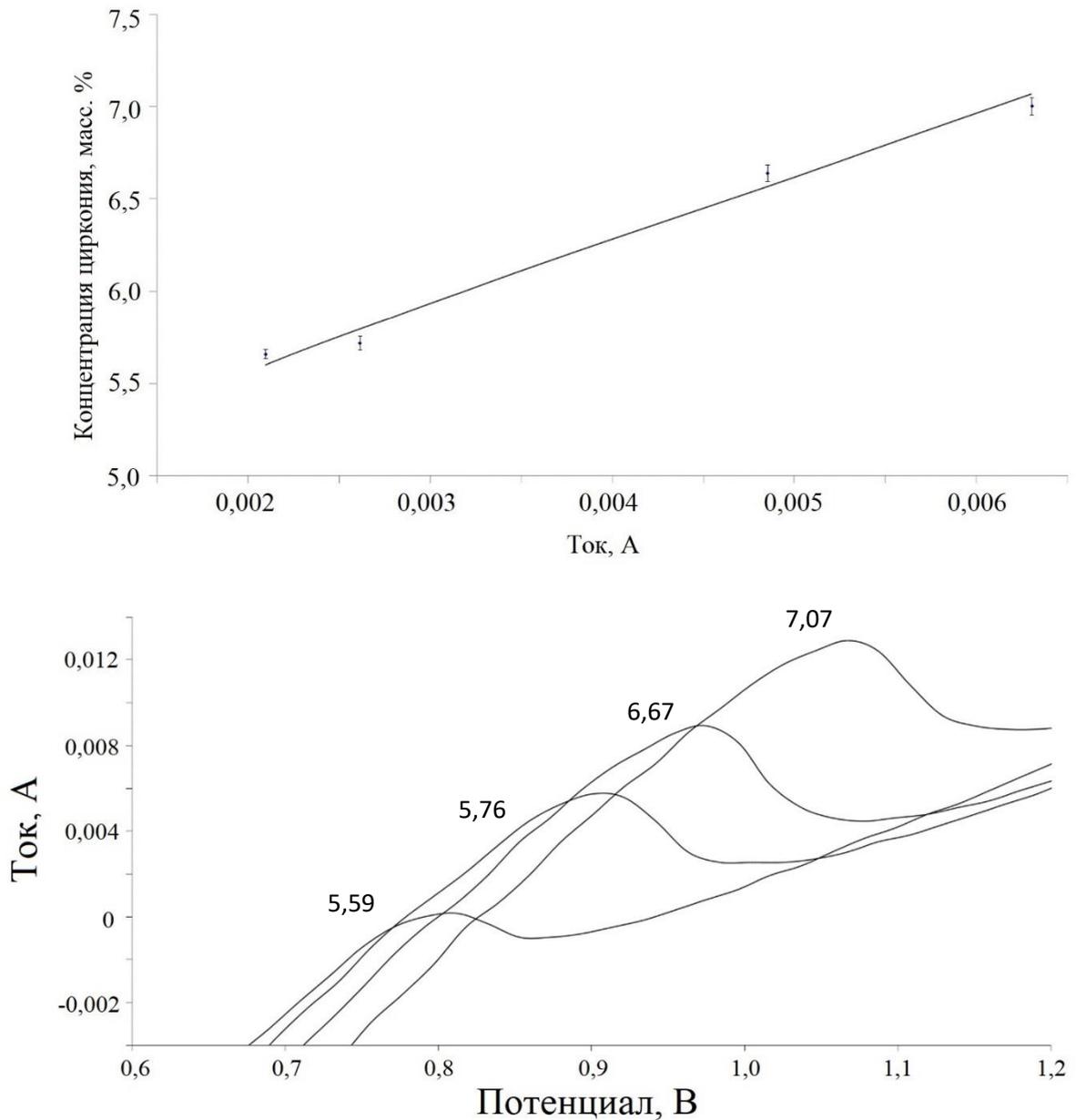


Рисунок 32 – Градуировочная зависимость высоты пика от концентрации хлорида циркония в хлоралюминатном расплаве. Зависимость построена на основе циклических вольтамперограмм, снятых относительно АлЭС в расплаве  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  при последовательном добавлении хлорида циркония. На рисунке указана концентрация циркония масс. %. Скорость развертки 200 мВ/сек

### 2.1.7 Вольтамперометрические исследования хлоралюминатного расплава, содержащего ионы примесных d-элементов

В процессе эксплуатации установки по ректификационному разделению хлоридов циркония и гафния (АО «ЧМЗ») конструкционные материалы подвергаются сплошной и межкристаллитной коррозии, в результате чего

продукты растворения сталей и сплавов накапливаются в электролите. Типичными примесями в хлоралюминатных расплавах являются ионы d-элементов - железа, никеля, хрома, молибдена. Увеличение содержания в жидкой фазе солей этих металлов, в свою очередь, интенсифицирует процесс коррозии. Загрязнение расплава продуктами коррозии может отрицательно сказаться на разделительной способности колонны и чистоте получаемого продукта. Контроль изменения содержания примесных компонентов позволит оценить качество электролита, эффективность мер по его очистке и интенсивность процесса коррозии конструкционных материалов.

Данные о концентрации примесных компонентов расплава и контроле изменения их содержания могут быть получены на основании сведений по электрохимическому поведению ионов d-элементов, являющихся типичными продуктами коррозии хром-никель-молибденовых сплавов. Основываясь на значениях характеристических потенциалов токовых максимумов и их величине, возможно составить градуировочные зависимости для определения концентраций различных компонентов в расплавах  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  и  $KCl-AlCl_3$ . Такая информация позволит оценить эффективность мер по очистке расплава от примесей и будет свидетельствовать о скорости коррозии конструкционных материалов.

Было изучено поведение ионов никеля в расплавах на основе  $KCl-AlCl_3$ , в том числе, содержащих ионы циркония, с использованием вольтамперометрии.

После растворения хлорида никеля в расплаве  $KCl-AlCl_3$  с высоким содержанием хлорида калия величина электродного потенциала вольфрамового рабочего электрода падает до 1,38 В относительно алюминиевого электрода сравнения. На циклических вольтамперограммах выявлены волны осаждения и растворения никеля при потенциалах около 0,84 и 1,26 В относительно алюминиевого электрода сравнения (рисунок 33). Увеличение концентрации хлорида никеля в электролите приводит к росту как катодного, так и анодного максимумов тока на вольтамперных зависимостях.

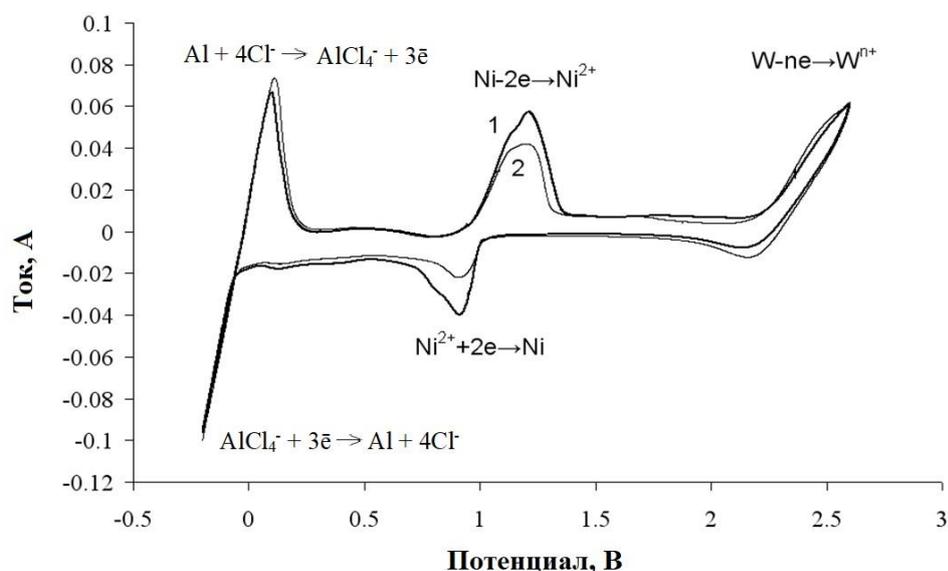


Рисунок 33 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-NiCl}_2$ , снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5$  °С в инертной атмосфере. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/сек. Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3=1,12$ . Содержание хлорида никеля, мас. %: 1 – 0,40; 2 – 0,21

Кроме этого, было изучено влияние изменения скорости развертки и концентрации никеля в электролите на величину пиков тока на циклических вольтамперограммах (рисунки 34; 35). Увеличение данных параметров приводит к росту как катодного, так и анодного максимумов тока.

Исходя из снятых циклических вольтамперограмм, были получены градуировочные зависимости, связывающие ток анодного максимума и концентрацию никеля в расплаве (рисунок 36). Диапазон варьирования потенциала составляет от 0,3–0,5 В до 2,2–2,3 В.

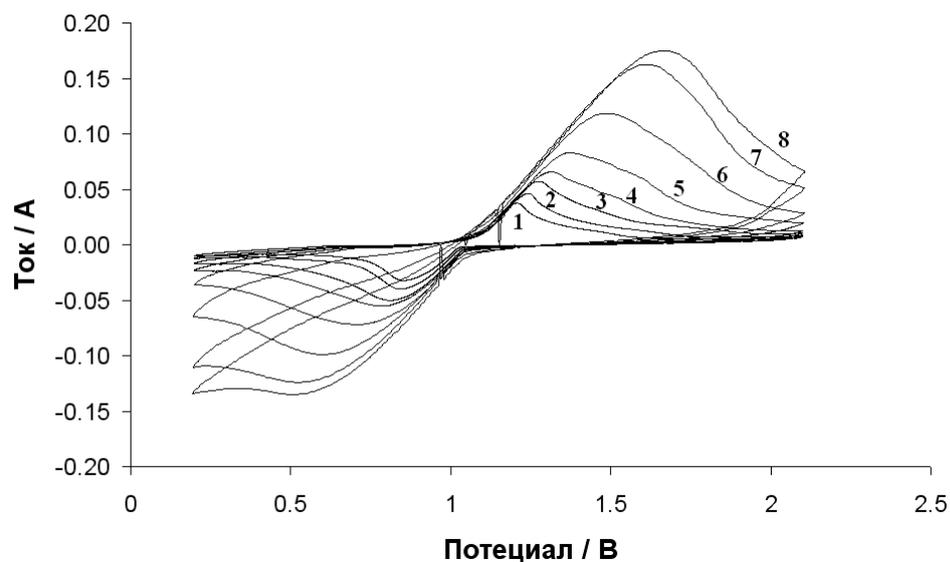


Рисунок 34 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-NiCl}_2$ , снятые при разной скорости развертки в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Концентрация никеля – 0,8 мас. %. Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3=1,07$ . Скорость развертки мВ/сек.: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 500; 6 – 1000; 7 – 2000; 8 – 3000

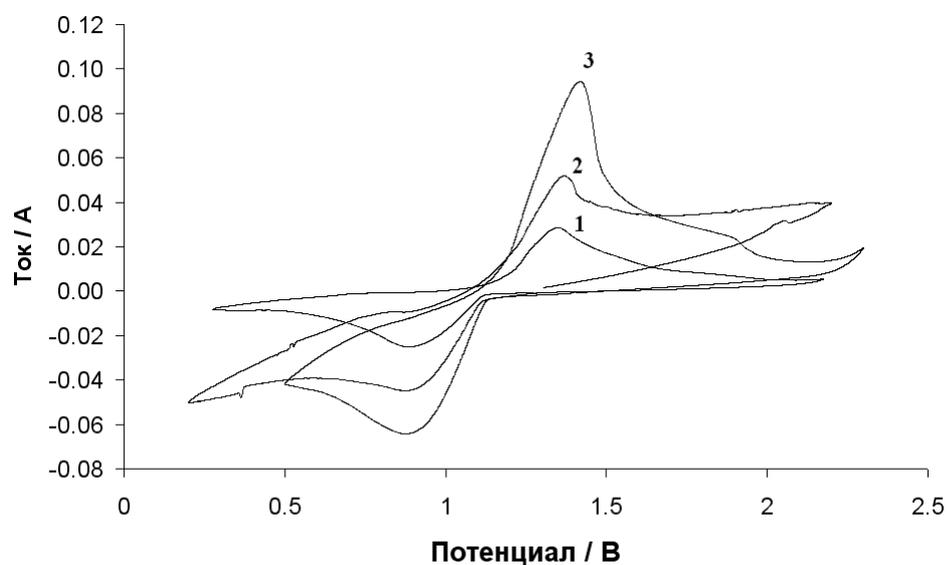


Рисунок 35 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-NiCl}_2$ , снятые при разной концентрации хлорида никеля в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$  со скоростью 200 мВ/с в инертной атмосфере. Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3=1,09$ . Концентрация хлорида никеля, мас. %: 1 – 0,19; 2 – 0,42; 3 – 0,66

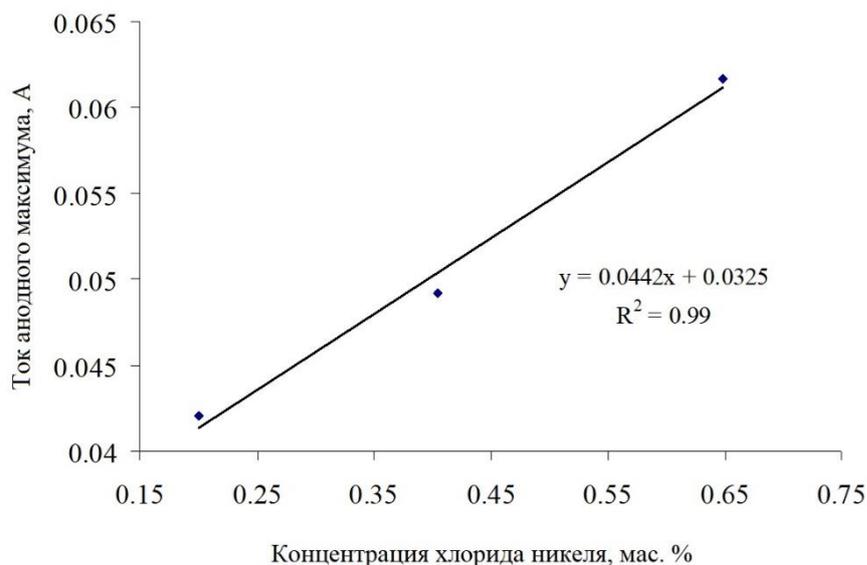


Рисунок 36 – Зависимость величины тока анодного максимума на циклических вольтамограммах в расплаве  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-NiCl}_2$ , в зависимости от концентрации хлорида никеля в электролите

На анодных частях циклических вольтамперограмм снятых в расплаве  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4\text{-NiCl}_2$  выявлены максимумы тока, связанные с перезарядом ионов циркония при 0,7–0,8 В и ионизацией никеля при 1,2–1,3 В (рисунок 37). Рассчитанные по градуировочным графикам концентрации хлоридов циркония и никеля соответствовали аналитически определенным.

Были исследованы системы, содержащие ионы железа, молибдена и хрома в хлоралюминатных расплавах и показана принципиальная возможность их обнаружения в подобных расплавах (рисунки 38, 40 и 42).

На типичных вольтамперограммах (рисунок 40) выделены четкие волны перезаряда  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  при 1,5–1,6 В и  $\text{Fe}^{2+} - e^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  при 1,7–1,8 В, разряда ионов железа (II) при 0,4–0,6 В, а также анодного растворения осажденного металла при 0,75–0,95 В. При этом потенциал вольфрамового индикаторного электрода в железосодержащих хлоралюминатных расплавах уменьшается до 1,8 В (таблица 4) относительно алюминиевого электрода сравнения. Все характеристические потенциалы даны относительно АлЭС.

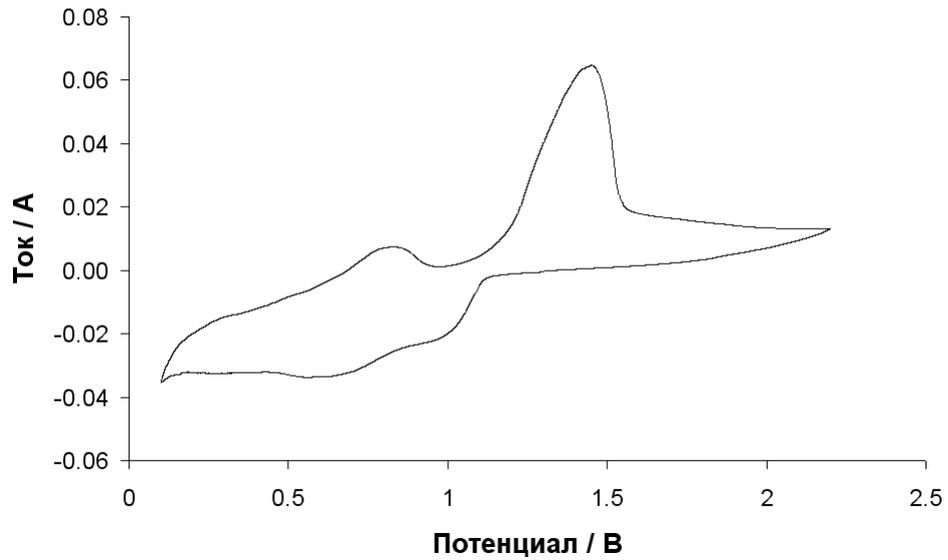


Рисунок 37 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{NiCl}_2-\text{ZrCl}_4$ , снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5$  °С со скоростью 200 мВ/с в инертной атмосфере. Мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,09$ . Концентрация хлорида никеля – 0,65 мас. %. Концентрация хлорида циркония – 2,8 мас. %

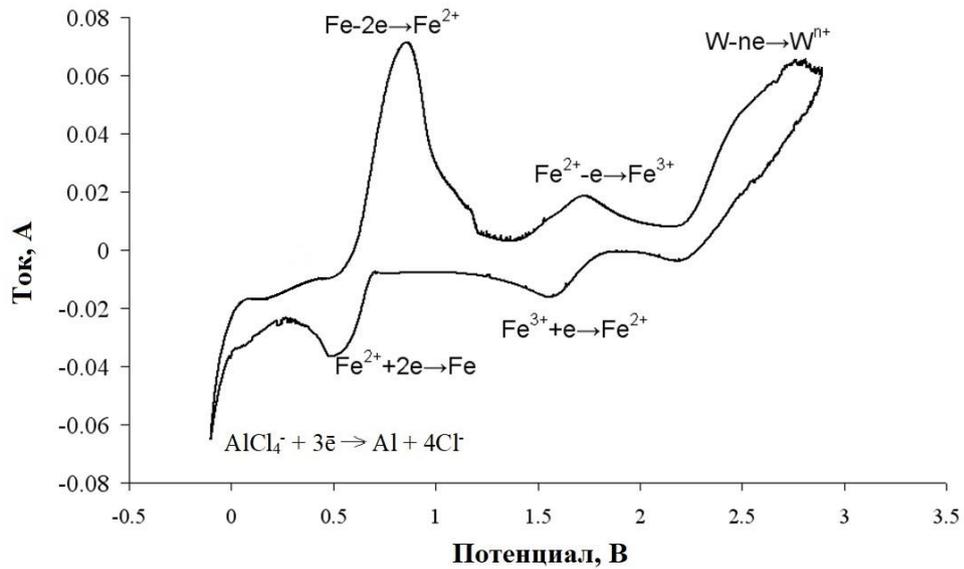


Рисунок 38 – Циклическая вольтамперограмма расплава  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{FeCl}_n$ , снятая в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре 350 °С в инертной атмосфере. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/сек. Мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,05$ . Содержание хлорида железа – 1,12 мас. %

Для определения содержания ионов железа возможно использовать участок вольтамперограммы, соответствующий перезаряду  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Показано, что увеличение скорости развертки потенциала приводит к росту как катодного, так и анодного максимумов на вольтамперных зависимостях (рисунки 39).

При введении в расплав  $\text{KCl-AlCl}_3$ , избыточного относительно эквимольного состава по хлориду калия, ионов молибдена (взятого в виде хлормолибдата калия  $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ , марка ХЧ) потенциал вольфрамового индикаторного электрода смещается в электроположительную сторону и достигает 1,5–1,6 В относительно алюминиевого электрода сравнения. На циклических вольтамперограммах выявлены волны осаждения и растворения молибдена при потенциалах около 1,45 и 1,87 В относительно АлЭС, а также перезаряда ионов молибдена  $\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{3+}$  при 2,3–2,6 В (рисунок 40).

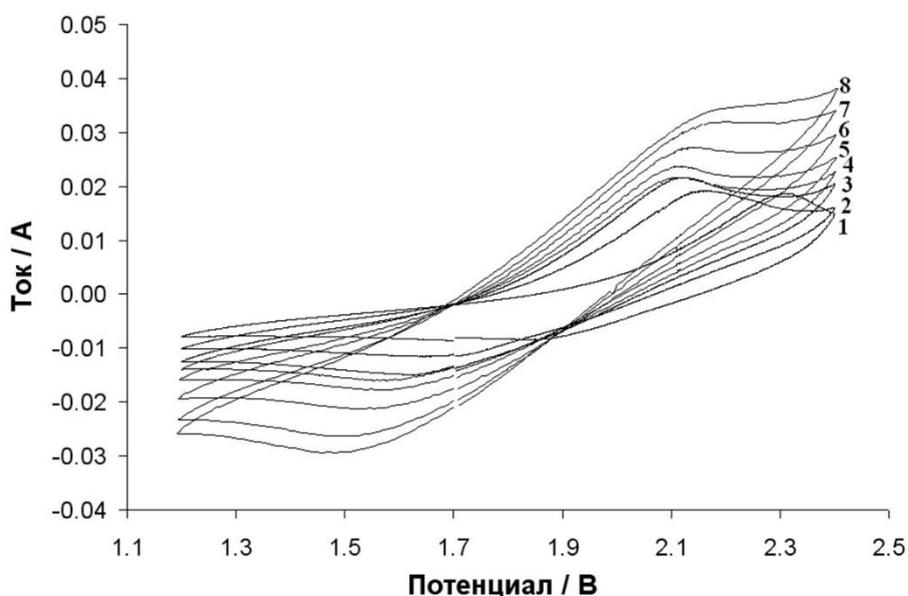


Рисунок 39 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-FeCl}_n$ , снятые при разной скорости развертки в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5$  °С в инертной атмосфере. Концентрация хлорида железа – 0,41 мас. %. Мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1,08 \pm 0,01$ . Скорость развертки мВ/сек.: 1 – 50; 2 – 100; 3 – 200; 4 – 300; 5 – 500; 6 – 1000; 7 – 2000; 8 – 3000

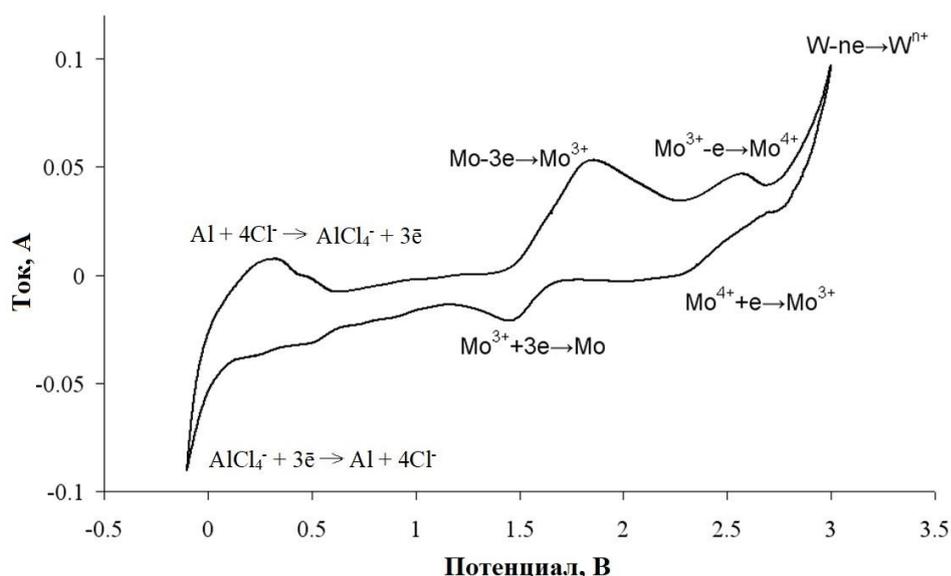


Рисунок 40 – Циклическая вольтамперограмма расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-MoCl}_n$ , снятая в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  в инертной атмосфере. Скорость развертки потенциала –  $200\text{ мВ/сек}$ . Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3=1,02$ . Содержание хлорида молибдена –  $0,32\text{ мас. \%}$

Нами предложено для определения содержания ионов молибдена использовать участки вольтамперограмм, соответствующие перезаряду  $\text{Mo}^{3+}\text{-e}^- \rightarrow \text{Mo}^{4+}$  или разряду молибдена  $\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}$ . Было показано, что увеличение концентрации ионов молибдена в электролите приводит к росту как катодного, так и анодного максимумов тока на вольтамперных зависимостях (рисунок 41).

На циклических вольтамперограммах снятых в расплавах  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-CrCl}_n$  выявлены волны осаждения и растворения хрома при потенциалах около  $0,25$  и  $0,5\text{ В}$  относительно АлЭС, а также перезаряда ионов хрома  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$  при  $1,08\text{--}1,20\text{ В}$  (рисунок 42). Интенсивность пиков тока на циклических вольтамперограммах зависит от концентрации ионов хрома в электролите.

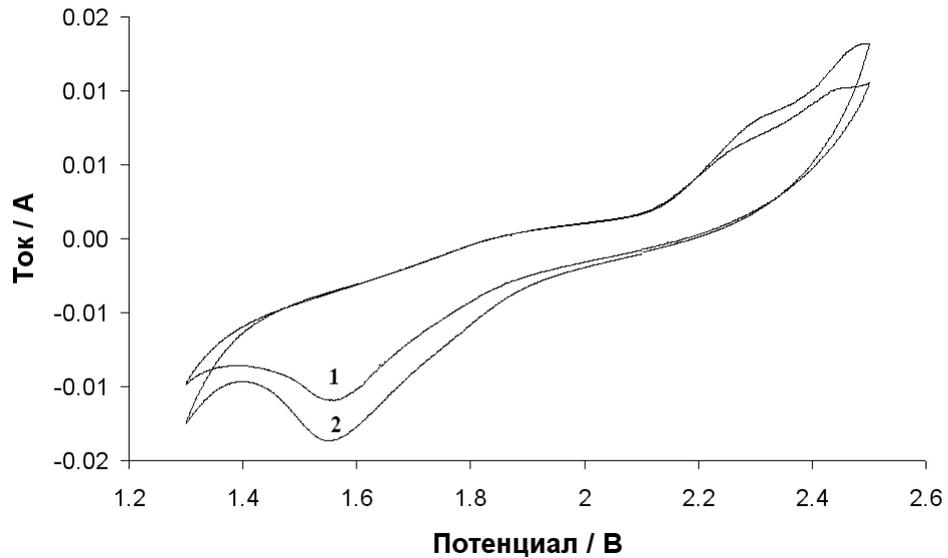


Рисунок 41 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-MoCl}_n$ , снятые при разной концентрации молибдена в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5$  °C со скоростью 200 мВ/с в инертной атмосфере. Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3 = 1,08 \pm 0,07$ . Содержание хлорида молибдена, мас. %: 1 – 0,14; 2 – 0,2

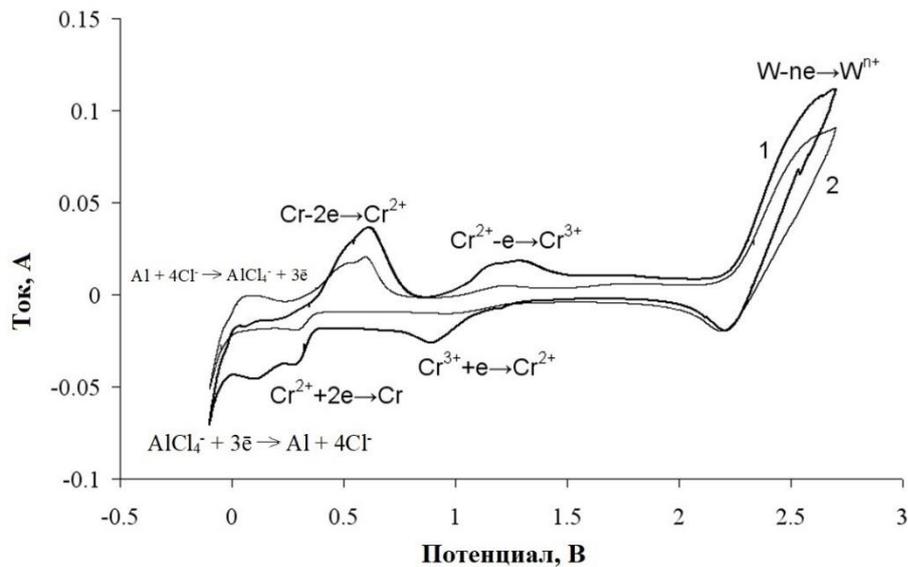


Рисунок 42 – Циклические вольтамперограммы расплава  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-CrCl}_n$ , снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре  $350 \pm 5$  °C в инертной атмосфере. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/сек. Мольное отношение  $\text{KCl/AlCl}_3 = 1,12 \pm 0,04$ . Содержание хлорида хрома, мас. %: 1 – 0,39; 2 – 0,11

Таким образом, зная характеристические потенциалы выделения и перезаряда ионов соответствующих металлов-примесей, а также получив

градуировочные зависимости между величиной тока максимума на вольтамперных кривых и аналитически определенной концентрацией соответствующих компонентов, можно судить о наличии примесей в хлоралюминатном расплаве, а также оценить их количество.

## **2.2 Растворимость хлористых соединений примесных элементов в хлоралюминатных расплавах**

Очевидно, что в процессе эксплуатации оборудования технологического процесса конструкционные материалы неизбежно будут подвергаться эрозии, сплошной и межкристаллитной коррозии, в результате чего продукты растворения сталей и сплавов накапливаются в электролите, интенсифицируя процесс коррозии, а при достаточно больших концентрациях могут переходить в шламовую фазу. Таким образом, определение величин растворимости соединений примесных элементов, как вероятных продуктов коррозии конструкционных материалов в технологических расплавах, важно для оценки процессов коррозии, шламообразования, а также организации возможных способов очистки электролитов.

### ***2.2.1 Методика выполнения экспериментов***

Измерение растворимости хлористых соединений выбранных металлов в расплавах хлоралюмината калия осуществляли при двух температурах (350 и 500 °С) в атмосфере аргона. Исходный расплав готовили смешением необходимых количеств хлоридов алюминия и калия, и соединения элемента, растворимость которого определяли. Исходный расплав готовили способом, описанным в разделе 2.1.1. Исходные соединения исследуемых элементов, методики их подготовки и способ введения в электролит представлены в таблице 5. Все манипуляции с хлоридом алюминия проводили в инертном перчаточном боксе.

Для приготовления рабочего электролита компоненты смешивали, помещали в пробирку из плавленого прозрачного кварца, которую закрывали пробкой с капиллярами для отбора проб расплава. Ячейку вакуумировали, заполняли аргоном и помещали в печь сопротивления, предварительно разогретую до необходимой температуры. После расплавления компонентов расплав выдерживали в течение 4-6 часов периодически перемешивая. Затем расплаву давали отстояться и отбирали пробу электролита, не содержащего шламовой фракции. Пробоотбор осуществляли без нарушения герметичности ячейки. В образцах замороженных плавов далее аналитически определяли содержание соединений алюминия, калия и исследуемого элемента.

Таблица 5 - Соединения, использованные для определения растворимости хлоридов переходных элементов в расплавах хлоралюмината калия

Элемент	Исходное соединение и способ его введения в расплав
Никель	Безводный хлорид никеля, $\text{NiCl}_2$ готовили обезвоживанием гексагидрата хлорида никеля («ЧДА») нагреванием на воздухе при $350\text{ }^\circ\text{C}$ до постоянного веса (суммарное время сушки 12 часов).
Молибден	Безводный гексахлоромолибдат(III) калия, $\text{K}_3\text{MoCl}_6$ готовили электролитическим восстановлением триоксида молибдена в присутствии хлорида калия в солянокислой среде с последующей сушкой.
Вольфрам	Поскольку величина низшей степени окисления вольфрама в хлоралюминатных расплавах неизвестна, то в качестве исходного соединения использовали безводный гексахлорид вольфрама (Aldrich) в смеси с порошком металлического вольфрама (Aldrich). Таким образом, в электролите получали ионы вольфрама устойчивые в контакте с металлом.
Хром	Принимая во внимание исключительную гигроскопичность безводного дихлорида хрома, его готовили непосредственно в

	<p>ячейке для измерения растворимости. Для этого был приготовлен безводный трихлорид хрома (обезвоживанием хлорного хрома («ЧДА») в парах тетрахлорида углерода), который вводили в хлоралюминатный расплав. К расплаву также прибавляли металлический алюминий («ЧДА»), который в присутствии трихлорида алюминия восстанавливает трихлорид хрома до дихлорида.</p> <p>В качестве альтернативного метода введения ионов хрома в расплав готовили смесь <math>KCl-CrCl_3</math> (хлорированием порошка металлического хрома хлором в расплаве хлорида калия при 850 °С. Замороженный плав использовали в качестве добавки к смеси <math>KCl-AlCl_3</math>.</p>
Железо	<p>В качестве исходного соединения использовали безводный трихлорид железа («ЧДА») или замороженный плав хлорида калия, содержащий продукты взаимодействия металлического железа с хлором при 850 °С. В хлоралюминатный расплав для восстановления ионов <math>Fe(III)</math> до <math>Fe(II)</math> вводили порошок железа или металлический алюминий.</p>

### ***2.2.2 Влияние состава электролита на растворимость хлористых соединений примесных элементов***

Растворимость хлоридов примесных элементов была измерена в расплавах различного состава – мольное отношение хлоридов калия и алюминия варьировали в диапазоне 0,7...1,1, измерения проводили при температурах 350 и 500 °С в атмосфере аргона.

Зависимость растворимости хлорида никеля  $NiCl_2$  от состава хлоралюминатного расплава представлена на рисунке 43. В целом, следует отметить, что хлорид никеля обладает относительно невысокой растворимостью в расплаве. При обеих температурах зависимость

растворимости от состава расплава имеет экстремальный характер, что согласуется с имеющимися в литературе сведениями [15, 16].

В экспериментах по изучению растворимости  $\text{NiCl}_2$  во всём интервале составов электролитов и температур перехода хлорида никеля в газовую фазу замечено не было.

По мере возрастания мольного отношения содержания хлоридов калия и алюминия растворимость  $\text{NiCl}_2$  вначале уменьшается, а затем возрастает. Минимум растворимости ( $< 0,02$  мас. %  $\text{NiCl}_2$ ) достигается при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  около 0,92 (350 °C) или 0,97 (500 °C). В расплавах богатых по хлориду алюминия (мольное отношение  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 < 1$ ) растворимость  $\text{NiCl}_2$  слабо зависит от температуры и составляет 0,1–0,3 мас. % при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 0,7–0,8$ , снижаясь до 0,008 – 0,004 мас. % при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 0,92–0,97$ . При дальнейшем увеличении мольного отношения  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  растворимость хлорида никеля возрастает до 1,1 мас. % при 350 °C и до 0,1 мас. % при 500 °C.

Таким образом, минимум растворимости хлорида никеля наблюдается в расплавах с незначительным избытком хлорида алюминия. Повышение растворимости при введении хлорида калия, по-видимому, обусловлено образованием тетрахлороникелат-ионов  $\text{NiCl}_4^{2-}$ . Об этом свидетельствует и интенсивная насыщенная синяя окраска расплава. В расплавах, содержащих значительный избыток хлорида алюминия и имеющих бледно-жёлтую или светло-жёлто-коричневую окраску, никель координирован с хлоралюминат-ионами и присутствует в виде шестикоординированных групп  $\text{NiCl}_6^{4-}$  в составе соединения  $\text{Ni}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_2$ , по аналогии с растворами хлорида никеля в расплаве индивидуального хлорида алюминия [100].

В области составов с мольным отношением  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 < 1$  растворимость хлорида никеля несколько возрастает с повышением температуры, а в области составов с мольным отношением  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 > 1$  растворимость хлорида никеля с ростом температуры значительно снижается. При переходе от 500 к 350 °C разница в растворимостях может достигать одного порядка величины.

Результаты измерения растворимости хлорида молибдена от состава электролита представлены на рисунке 44. Растворимость хлорида молибдена в расплавах при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  менее 0,95 невелика (составляет 0,015–0,03 мас. % в расчёте на  $\text{MoCl}_3$ ) и слабо зависит от температуры и состава расплава. С повышением содержания  $\text{KCl}$  растворимость хлорида молибдена возрастает и при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  около 1,1 растворимость  $\text{MoCl}_3$  достигает 1,1 мас. % при 350 °С и 0,7 мас. % при 500 °С.

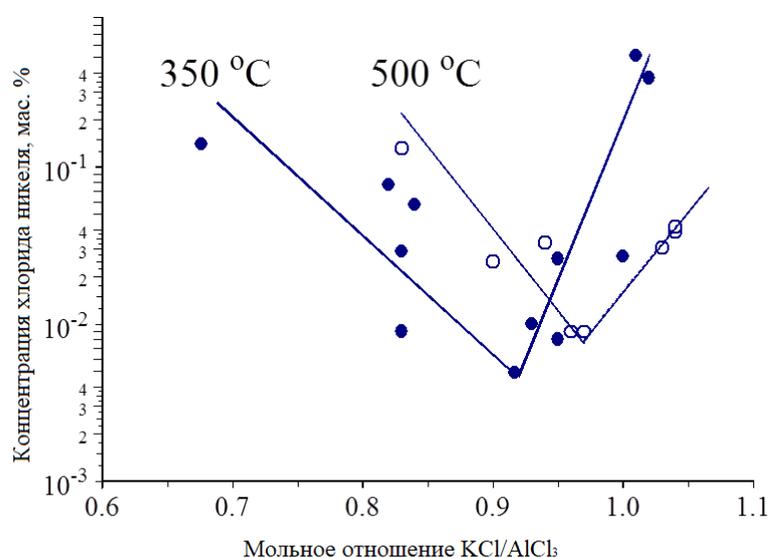


Рисунок 43 – Растворимость хлорида никеля в расплаве  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  при 350 и 500 °С

Для молибдена наблюдается частичная возгонка его хлорида из расплава. Следует отметить, что хлорид молибдена возгоняется только при мольном отношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 < 1$ . Характер кривых растворимости (рисунок 44) указывает, что растворение хлорида молибдена происходит за счёт образования комплексных хлоридных ионов.

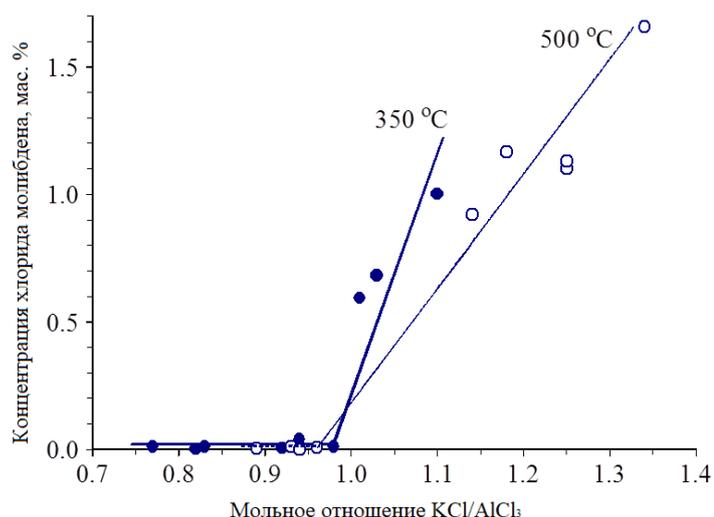


Рисунок 44 – Растворимость хлорида молибдена в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при 350 и 500 °C

Растворимость хлорида хрома в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> имеет сложную зависимость от состава электролита (рисунок 45). При мольных отношениях KCl/AlCl<sub>3</sub> < 0,9 она невелика, довольно слабо зависит от состава расплава и составляет менее 0,004 мас. % (в расчёте на CrCl<sub>3</sub>).

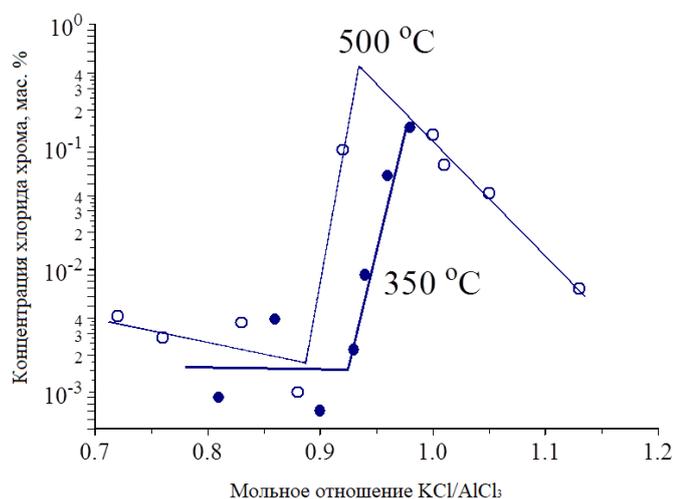


Рисунок 45 – Растворимость хлорида хрома в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при 350 и 500 °C

При дальнейшем увеличении содержания хлорида калия в электролите растворимость хлорида хрома начинает возрастать, достигая максимума при мольном отношении KCl/AlCl<sub>3</sub> около единицы, после чего проявляет

тенденцию к снижению, особенно ярко выраженную при 500 °С. Тем не менее, даже максимальная растворимость хлорида хрома невелика и составляет менее 0,15 мас. % (в расчёте на Cr).

Проведённые эксперименты также показали, что хлорид хрома обладает высоким сродством к хлориду калия и является серьёзным конкурентом для хлорида алюминия, особенно при низкой температуре (350 °С). Так, при исходной загрузке компонентов (хлоридов калия и алюминия) в расчёте на мольные отношения  $KCl/AlCl_3$  0,95; 1,0 и 1,1 и проведении экспериментов по растворимости хлорида хрома, в конечных расплавах соотношения  $KCl/AlCl_3$  составляли 0,90; 0,96 и 0,94, соответственно. При этом образующееся соединение, представляет собой, по-видимому, двойной хлорид хрома и калия, в хлоралюминатном расплаве растворяется слабо и образует осадок. При исходной загрузке хлоридов калия и алюминия в расчёте на мольное отношение  $KCl/AlCl_3$  около 1,05 при 350 °С электролит имеет пастообразную консистенцию и только после нагревания до 500 °С образуется жидкий фиолетовый расплав.

Растворимость хлорида железа в хлоралюминатном расплаве определяется растворимостью двойных хлоридов  $KFeCl_3$  и  $K_2FeCl_4$ , имеющих относительно высокие температуры плавления (399–406 и 374–380 °С, соответственно). Данные, полученные в экспериментах по определению растворимости хлорида железа (в присутствии металлического железа для стабилизации ионов низшей степени окисления), представлены на рисунке 46. Видно, что растворимость  $KFeCl_3$  и  $K_2FeCl_4$  в хлоралюминатных расплавах довольно велика и носит экстремальную зависимость от состава электролита. При насыщении расплава хлоридом калия до мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  1,05–1,15 наблюдается достижение максимальной величины растворимости равной 3,0 мас. % и 4,0 мас. % при 350 и 550 °С, соответственно. Дальнейшее добавление хлорида калия приводит к постепенному уменьшению растворимости хлорида железа и при мольном отношении  $KCl/AlCl_3$  около 1,3 наблюдается её двукратное уменьшение (при 550 °С).

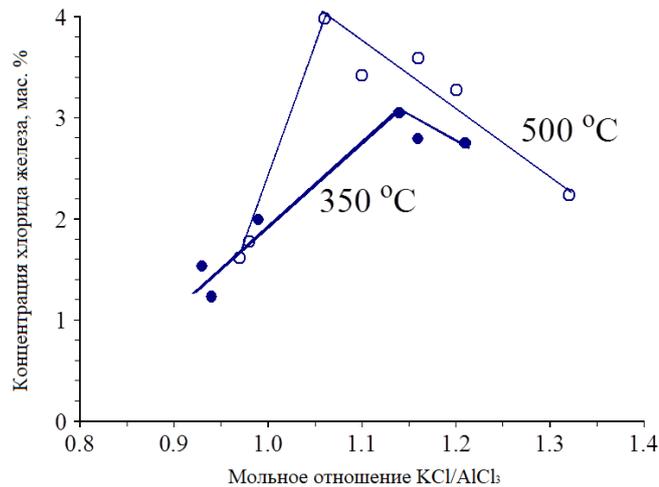


Рисунок 46 – Растворимость хлорида железа в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при 350 и 500 °C

### 2.2.3 Способы очистки расплава хлоралюмината калия от шламовых примесей продуктов коррозии конструкционных материалов

В ряде дополнительных экспериментов была проведена оценка возможного взаимного влияния компонентов на растворимость при их совместном присутствии. Полученные результаты представлены в таблице 6 и на рисунках 47–49. Эксперименты проводили в атмосфере аргона, сухого воздуха, а также в присутствии в расплаве металлического алюминия.

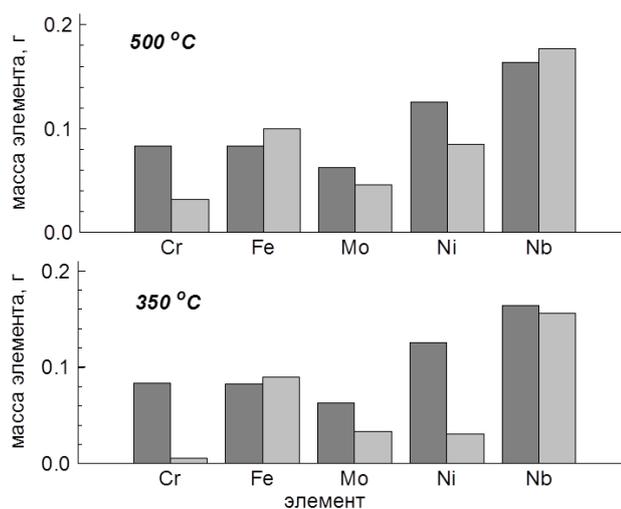


Рисунок 47 – Сопоставление введенных (в виде хлоридов) и аналитически определенных количеств примесных элементов в расплаве хлоралюмината калия в атмосфере аргона. Тёмным цветом показаны введенные количества (в пересчёте на элемент), светлым – аналитически определенные

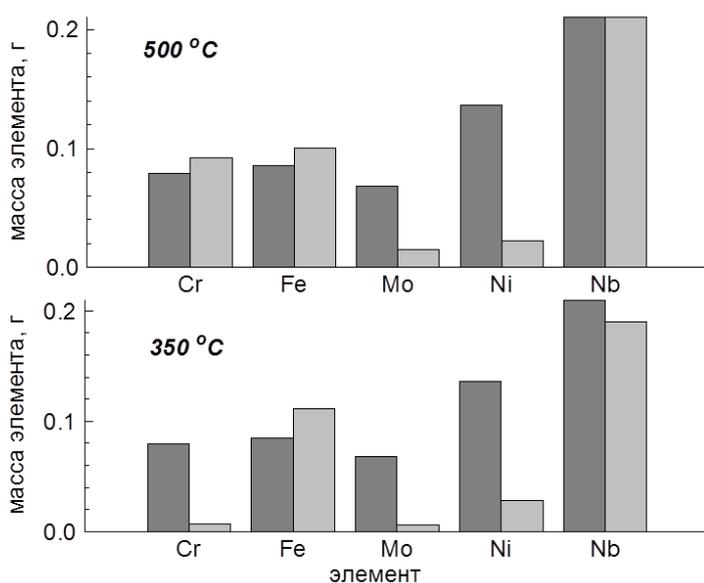


Рисунок 48 – Сопоставление введённых (в виде хлоридов) и аналитически определённых количеств примесных элементов в расплаве хлоралюмината калия под атмосферой аргона в присутствии металлического алюминия в электролите. Тёмным цветом показаны введённые количества (в пересчёте на элемент), светлым – аналитически определённые

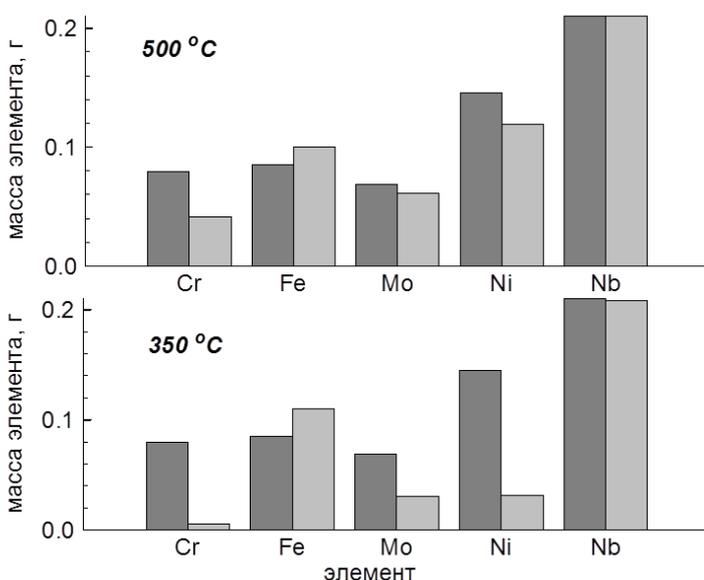


Рисунок 49 – Сопоставление введённых (в виде хлоридов) и аналитически определённых количеств примесных элементов в расплаве хлоралюмината калия в атмосфере сухого воздуха. Тёмным цветом показаны введённые количества (в пересчёте на элемент), светлым – аналитически определённые

Сопоставление введённых и аналитически определённых количеств хлоридов железа и ниобия показывает, что в пределах погрешности

определений (при расчёте не учитывали уменьшение массы электролита за счёт возгонки солей) хлориды данных элементов растворились полностью. Насыщения расплава по данным компонентам достигнуто не было. Интересно, что даже в присутствии металлического алюминия в расплаве не наблюдалось существенного снижения концентраций этих элементов. Определенные концентрации соединений хрома, никеля и молибдена достаточно хорошо согласуются с полученными нами ранее данными по растворимости индивидуальных соединений этих элементов в расплавах  $KCl-AlCl_3$ .

Из сравнения результатов анализа электролитов (таблица 6) видно, что в присутствии в расплаве твёрдой шламовой фракции из нерастворившихся хлоридов примесных элементов (введённых в избытке) металлический алюминий не приводит к снижению концентрации ионов примесных элементов в фазе электролита (исключением является только молибден). Хотя очистки электролита и не произошло, масса металлического алюминия уменьшилась и анализ показал, что на поверхности алюминиевых гранул выделились молибден, хром, цирконий, а также, в меньшей степени, железо, ниобий. По-видимому, по мере выведения ионов примесных элементов из электролита (за счёт восстановления до металлов) происходило их растворение из шламовой фракции нерастворившихся хлоридов. Следовательно, если в электролите произошло образование твёрдой шламовой фракции выпавших хлоридов, то эффективность очистки расплава с использованием металлического алюминия резко снижается.

Выполненные измерения показывают, что основным параметром, влияющим на растворимость хлористых соединений примесных элементов в хлоралюминатных расплавах, является состав электролита (мольное отношение  $KCl/AlCl_3$ ). Изменение мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  в пределах 0,8–1,1 способно привести к изменению растворимости хлоридов некоторых элементов более чем на порядок (таблица 7).

Таблица 6 – Взаимное влияние компонентов электролита на растворимость хлористых соединений

Мольное отношение KCl/AlCl <sub>3</sub>	t, °C	Концентрация элемента в расплаве, мас. %				
		Cr	Fe	Mo	Ni	Nb
исходный плав						
1,06		0,001	0,001	0	0,001	0
насыщенный расплав (над твёрдой фазой) под аргоном (рисунок 47)						
1,11	350	0,043	0,70	0,261	0,24	1,217
1,21	500	0,252	0,78	0,357	0,66	1,374
насыщенный расплав (над твёрдой фазой) в контакте с Al (рисунок 48)						
1,07	350	0,056	0,88	0,048	0,22	1,506
1,23	500	0,729	0,79	0,119	0,18	1,674
насыщенный расплав (над твёрдой фазой) под сухим воздухом (рисунок 49)						
1,07	350	0,041	0,88	0,247	0,25	1,664
1,20	500	0,329	0,80	0,491	0,95	1,792

Таблица 7 – Растворимость индивидуальных хлоридов примесных элементов в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при 350 °C

Мольное отношение KCl/AlCl <sub>3</sub>	Максимальная концентрация элемента в расплаве, мас. %				
	Ni	Mo	W	Nb	Cr
1,10	0,6	1,0	2,5	3,2	0,3
1,05	0,4	0,7	1,7	2,7	0,95
1,00	0,1	0,55	1,0	2,4	0,19
0,90	0,05	0,015	0,2	2,0	0,004
0,80	0,1	0,008	0,01	0,6	0,002

Таким образом, одним из потенциально возможных способов очистки расплава от растворённых примесей является изменение мольного отношения KCl/AlCl<sub>3</sub>. В области составов расплавов с мольным отношением KCl/AlCl<sub>3</sub> 0,8–0,9 достигаются условия для максимально полного перевода хлоридов элементов конструкционных сталей и сплавов в шламовую фракцию. После ее

отделения расплав может быть направлен на операцию корректировки состава и возвращён в технологический цикл.

При этом, учитывая растворимость хлоридов d-элементов в хлоралюминатных расплавах (рисунок 43–46), можно утверждать, что наиболее благоприятным интервалом для ведения технологических процессов является мольное отношение  $KCl/AlCl_3 = 0,94–1,06$ . В этом диапазоне мольного отношения практически отсутствует твердая фаза из хлоридов компонентов конструкционных материалов.

## ГЛАВА 3 КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

### 3.1 Методика проведения экспериментов

Так как процессы коррозии в расплавленных электролитах являются сложными, многостадийными и многофакторными, для получения объективных и однозначных данных о механизмах и природе взаимодействия сплавов с хлоридными расплавами целесообразно применение разноплановых методов исследования. В данной работе использованы такие независимые методы исследования как гравиметрический метод определения скорости коррозии, масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, металлографический анализ поверхности сплавов и рентгеновский элементный микроанализ материалов. Важными аспектами проведения коррозионных исследований является синтез расплавленной солевой среды, описанный в разделе 2.1.1 и подготовка образцов материалов для коррозионных испытаний.

#### *3.1.1 Подготовка образцов сплавов*

Образцы для коррозионных испытаний предварительно выравнивали, шлифовали и полировали на полуавтоматическом шлифовально-полировальном станке Struers TegraPol-15. Процесс обработки каждого образца состоял из двух этапов:

- выравнивание поверхности шлифа с целью достижения конечной плоскостности с разностью высот порядка 1 мкм на 1 см;
- плоское шлифование с повышением зернистости абразивных материалов (SiC) 80→220→600→1200 grit (число проволок сита на 1 дюйм).

Конечная шероховатость поверхности не превышала 0,4 мкм по параметру наибольшей высоты профиля  $R_a$ . После полировки образцы промывали дистиллированной водой, ацетоном марки ХЧ, сушили и измеряли размеры и массу.

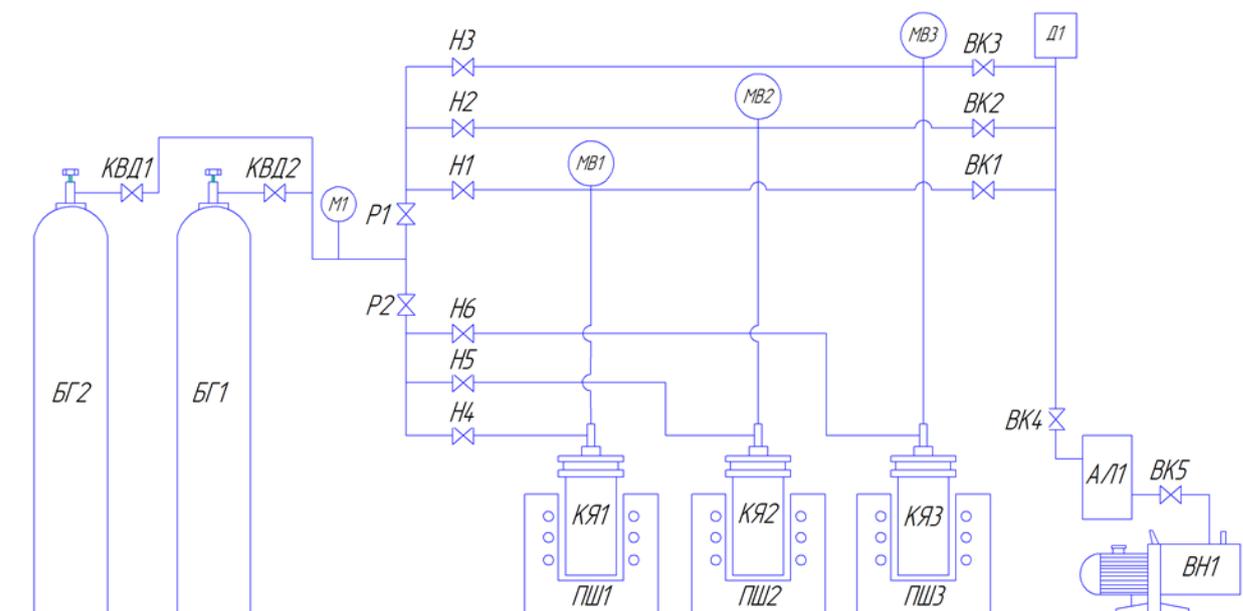
### ***3.1.2 Гравиметрический метод исследования коррозии***

Сущность гравиметрического метода заключается в определении изменения массы образца исследуемого металла, подвергаемого воздействию какой-либо расплавленной солевой среды в определенных условиях. При этом фиксируют исходную и конечную массу образца, площадь его поверхности и время контакта с расплавленной солью. Когда продукты коррозии полностью растворимы в солевой среде, убыль массы образца характеризует непосредственную скорость коррозионного разрушения металла. Такие измерения дают корректный результат лишь в тех случаях, когда при отмывке исследуемого образца от остатков соли не происходит какого-либо разрушения (в том числе и механического) поверхности, а также образования на ней продуктов взаимодействия с водой и другими растворителями, которыми обрабатывался образец перед взвешиванием.

Коррозионные испытания осуществляли на оригинальной установке для исследования коррозии в расплавленных солях, в которую помещали алундовый тигель с солью и заранее подготовленными образцами. Созданная, в ходе выполнения настоящей работы, установка позволяет проводить коррозионные тесты в атмосфере высокочистого аргона и получать воспроизводимые результаты при длительных испытаниях.

Установка состоит из 3 водоохлаждаемых герметичных металлических реторт (ячеек), размещаемых в вертикальных шахтных печах (рисунок 50). Реторты подключены независимо друг от друга к газовакуумной системе, полностью выполненной из нержавеющей стали на резьбовых соединениях. Подача газа (аргона высокой чистоты, 99,998 % по ТУ 6-21-12-94) в каждую реторту осуществляется через комплекс редукторов тонкой настройки. Вакуумирование системы проводится при помощи высокопроизводительного форвакуумного насоса 2НВР-5ДМ, связанного с азотной ловушкой. Для минимизации обратной диффузии воздуха во время экспериментов в ретортах поддерживается избыточное давление 0,005 МПа и осуществляется продув инертного газа через верхнюю часть ячеек. Давление в ходе вакуумирования

контролируется датчиком давления «ПМТ-6-3М-1» с электронным вакуумметром «Мерадат-ВИТ12Т2», а в ходе испытаний – независимыми мановакууметрами МВПЗ-УУХЛ1. Температура и продолжительность экспериментов фиксируется ПИД-регуляторами «Термодат-10К2».



БГ – баллон газовый, КВД – вентиль-клапан высокого давления, М – манометр, Р – редуктор, Н – вентиль-нагнетатель, МВ – мановакууметр, ВК – вакуумный вентиль-клапан, Д – датчик контроля давления «ПМТ-6-3М-1» с вакууметром «Мерадат-ВИТ12Т2», КЯ – коррозионная ячейка, ПШ – печь шахтная, АЛ – азотная ловушка, ВН – вакуумный насос

Рисунок 50 – Схема установки для проведения коррозионных испытаний

Выбор алунада в качестве конструкционного материала обусловлен его инертностью при контакте с хлоридными расплавами [61]. Образцы в тигле экранировали друг от друга алунодовой соломкой и размещали так, чтобы минимизировать площадь контакта образцов с дном и стенками тигля. Расплав в ячейке находился под атмосферой аргона высокой чистоты (99,999 %). Выдержку осуществляли при температуре 450, 550 и 650 °С. В зависимости от цели исследования время опытов составляло 6; 30 или 100 часов. Далее расплав охлаждали до комнатной температуры, извлекали образцы материалов, отмывали, сушили и взвешивали их. По изменению массы каждого образца рассчитывали скорость коррозии.

### ***3.1.3 Аналитические методы исследования коррозии***

Аналитические методы являются хорошим дополнением к гравиметрическому, позволяя судить о скорости процесса по изменению химического состава расплава. В настоящей работе использовали рентгенофлуоресцентный анализ (волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр марки ARL ADVANT`X Intellipower™ 4200 XFR UniQuantometer) и метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (Elan 9000, Perkin Elmer) для определения в застывшей пробе электролита концентрации элементов, перешедших в расплав с поверхности образцов в процессе коррозии.

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества для получения информации о его элементном составе. Метод РФА позволяет анализировать твердые пробы и основан на фиксации и последующем анализе спектра, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским излучением.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой применим, если продукты коррозии полностью растворимы в жидкой фазе. При этом нужно иметь в виду, что наряду с растворенными продуктами коррозии в расплаве могут находиться взвеси, отделившиеся от поверхности образца оксидные пленки, а также кусочки металла. В подобных случаях данный аналитический метод малоэффективен, что также необходимо учитывать при проведении анализа рабочего расплава. При этом погрешность определения содержания примесей в плаве составляет до 10 %.

### ***3.1.4 Металлографический и рентгеновский микроанализ***

Поверхность образцов сплавов после выдержки в расплаве исследовали с помощью металлографического анализа и методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS).

Структурные методы изучения сплавов и, прежде всего, методы микроскопического анализа широко применяют в металлургической и других областях промышленности. Главное их преимущество заключается в том, что между структурой сплава и его свойствами в большинстве случаев существует достаточно надежная связь, пользуясь которой можно судить о том, в каком направлении изменяются механические, физические или химические свойства при тех или иных изменениях в структуре и объяснить причины этих изменений.

Образцы после коррозионных испытаний промывали дистиллированной водой, ацетоном марки ХЧ, сушили и подвергали заливке на автоматическом электрогидравлическом прессе Cito-Press-1 для горячей запрессовки. В качестве прессовочной массы использовали термопластичную, электропроводящую смолу ConduFast на основе акрила с металлическим наполнителем (Fe) для электролитического полирования.

Выравнивание, шлифовку и полировку полученной заготовки шлифа проводили на полуавтоматическом шлифовально-полировальном станке TegraPol-15 с автоматическим устройством для шлифования и полирования TegraForce-1. Процесс обработки шлифа состоял из трех этапов:

- выравнивание поверхности шлифа с целью достижения конечной плоскостности с разностью высот порядка 1 мкм на 1 см;
  - плоское шлифование с повышением зернистости абразивных материалов (SiC) 220→600→1200→2400 grit (число проволочек сита на 1 дюйм);
  - механическое полирование представляющее собой микрогеометрическое сглаживание плоской металлической поверхности при одновременном удалении искаженного при предшествующей обработке слоя.
- Процедуру осуществляли с помощью специальных полировальных дисков фирмы Struers MD-Dac и MD-Chem различной упругости в комбинации с использованием алмазных и кремне-коллоидных суспензий. Конечная шероховатость поверхности шлифа не превышала 0,4 мкм.

Съемку поперечного среза поверхности шлифов проводили на инвертированном металлографическом микроскопе Olympus GX-71F. Полученные изображения обрабатывали и анализировали с помощью системы «SIAMS Photolab».

Рентгеновский микроанализ поверхностного слоя продуктов коррозии осуществляли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6490 с приставкой для микроанализа Oxford Inca. Энергодисперсионный спектральный анализ микроструктуры шлифов сталей позволяет определять элементный состав примесей с порогом чувствительности меньше 0,1 %.

## **3.2 Коррозия сталей и сплавов в хлоралюминатных расплавах**

### ***3.2.1 Характеристика особенностей исследуемых материалов***

В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны различные классы конструкционных материалов:

- ферритные и ферритно-мартенситные стали – 12X13, 08X17T, 16X12МВСФБР;
- аустенитные стали – 316L (аналог 03X16Н15М3), 12X18Н10Т, 06ХН28МДТ;
- сплавы на основе никеля из семейств Хастеллой, Инконель, Никрофер: Hastelloy N, Hastelloy X, Hastelloy S, Haynes 230, Hastelloy G-35, Hastelloy C-4 и его аналог Nicrofer 6616 hMo, а также Inconel 600, Inconel 625 и их аналоги Nicrofer 7216, Nicrofer 6020 hMo, соответственно.

Образцы исследуемых материалов до коррозионных испытаний были подвергнуты анализу с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Усредненные результаты анализа составов сплавов по сравнению с данными, декларируемыми производителями, приведены в таблице 8. Количественное определение углерода методом EDS на имеющемся оборудовании (растровый электронный микроскоп JSM 6490 с приставками для энергодисперсионного и волнового микроанализа Oxford Inca) имеет погрешность до 30 % и существенно зависит от чистоты

анализируемой поверхности, вследствие чего результаты анализа по содержанию углерода в сталях и сплавах не приводятся.

Анализ полученных данных по большинству основных компонентов сплавов свидетельствует о соответствии химического состава испытываемых образцов заявленному производителем. Кроме того, необходимо отметить, что химический состав сплавов-аналогов достаточно близок. Несущественное отличие заключается в наличии в материале Inconel 600 по сравнению со сплавом Nicrofer 7216 около 1 мас. % вольфрама, а также отсутствие в материалах Nicrofer 6616 hMo и Hastelloy 6020 hMo марганца.

Таблица 8 – Химический состав исследуемых материалов по данным производителей [101–107] (1) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, EDS (2), мас. %

Марка стали или сплава		Ni	Fe	Cr	Mo	W	Mn	C	Si	Другие
Hastelloy G-35	1	осн.	≤2,0	33,2	8,1	≤0,6	≤0,5	≤0,05	≤0,6	≤0,4 Al ≤1,0 Co
	2	57,0	1,0	34,0	8,0	—	—	—	—	0,3 Al
Hastelloy N	1	осн.	≤4,0	7,0	16,0	≤0,5	≤0,8	0,06	≤1,0	≤0,35 Cu ≤0,5 V
	2	71,0	4,0	8,0	16,0	—	0,7	—	0,4	—
Hastelloy C-4	1	осн.	≤3,0	16,0	16,0	—	≤1,0	≤0,01	≤0,08	2,0 Co 0,7 Ti
	2	67,7	0,9	15,8	14,5	—	0,4	—	0,2	0,2 Ti
Nicrofer 6616 hMo	1	осн.	≤3,0	14,5-17,5	10,0 - 17,0	—	≤1,0	≤0,009	≤0,05	≤2,0 Co ≤0,7 Ti
	2	67,6	0,8	16,9	14,6	—	—	—	0,1	—
Inconel 600	1	≥72,0	6,0 - 10,0	14,0 - 17,0	—	—	≤1,0	≤0,15	≤0,5	≤0,5 Cu ≤0,015 S
	2	72,3	9,2	16,5	—	1,0	0,4	—	0,2	—
Nicrofer 7216	1	≥72,0	6,0 - 10,0	14,0 - 17,0	—	—	≤1,0	≤0,15	≤0,5	0,5 Cu 0,03 Al
	2	72,9	9,3	16,8	—	—	0,3	—	0,4	—
Inconel 625	1	≥58,0	≤5,0	20,0 - 23,0	8,0 - 10,0	—	≤0,5	≤0,1	≤0,5	3,15-4,15 Nb+Ta
	2	60,9	4,0	22,2	8,4	—	0,2	—	0,3	3,5 Nb
Nicrofer 6020 hMo	1	≥58,0	≥5,0	21,0 - 23,0	8,0 - 10,0	—	≥0,5	≥0,03	≥0,4	3,2-3,8 Nb+Ta
	2	59,7	4,9	22,1	8,8	—	—	—	0,2	3,7 Nb

Продолжение таблицы 8

Марка стали или сплава		Ni	Fe	Cr	Mo	W	Mn	C	Si	Другие
Hastelloy X	1	осн.	18,0	22,0	9,0	0,6	≤1,0	0,1	≤1,0	0,5 Al 1,5 Co
	2	45,9	17,8	23,4	10,2	1,3	1,0	—	0,2	0,3 Al
Hastelloy S	1	осн.	≤3,0	16,0	15,0	≤1,0	0,5	≤0,02	0,4	0,25 Al ≤2,0 Co
	2	64,8	0,8	15,6	16,2	—	0,7	—	0,4	0,4 Al 1,1 Co
Haynes 230	1	осн.	≤3,0	22,0	2,0	14,0	0,5	0,1	0,4	≤0,5 Nb ≤5,0 Co
	2	58,3	1,2	21,7	1,1	14,3	0,1	—	—	0,3 Nb 3,0 Co
316L	1	10,0 - 14,0	осн.	16,0 - 18,0	2,0 - 3,0	—	≤2,0	≤0,03	≤1,0	≤0,03 S ≤0,5 Ti
	2	11,0	66,75	18,06	2,02	—	1,67	—	0,51	—
12X18H10T	1	9,0 - 11,0	осн.	17,0 - 19,0	—	—	≤2,0	≤0,12	≤0,8	≤0,8 Ti ≤0,02 S
	2	9,7	69,6	18,6	—	—	1,1	—	0,5	0,5 Ti
06ХН28МДТ	1	26,0 - 29,0	осн.	22,0 - 25,0	2,5- 3,0	—	≤0,8	≤0,06	≤0,8	2,5-3,5 Cu 0,5-0,9 Ti
	2	26,69	44,13	23,30	2,62	—	0,39	—	0,47	2,69 Cu 0,63 Ti
12X13	1	—	осн.	12,0 - 14,0	—	—	≤0,8	0,09- 0,15	≤0,8	≤0,03 P ≤0,025 S
	2	—	85,78	13,07	—	—	0,69	—	0,46	—
08X17T	1	—	осн.	16,0 - 18,0	—	—	≤0,8	≤0,08	≤0,8	≤0,025 S ≤0,8 Ti
	2	0,61	80,57	17,17	—	—	0,51	—	0,44	0,69 Ti
16X12МВСФ БР	1	0,5- 0,8	осн.	10,0 - 12,0	0,6- 0,9	0,5- 0,8	0,5- 0,8	0,14- 0,18	1,0- 1,3	0,2-0,4 V 0,2-0,4 Nb
	2	0,7	83,6	11,5	0,9	0,8	0,7	—	1,1	0,4 V 0,3 Nb

Для проведения коррозионных испытаний образцы сталей и сплавов различного сортамента (таблица 9) готовили в соответствии с методикой, изложенной в разделе 3.1.1.

Необходимо отметить, что при сравнительном анализе скоростей коррозии различных материалов нужно учитывать ряд факторов. Например, в

случае наличия межкристаллитной коррозии, оценка скорости по убыли массы образцов не учитывает потери той части материала, которая утратила свои свойства в силу межкристаллитного разрушения. Поэтому в данном случае оценка коррозионной стойкости материала должна осуществляться комплексно по ряду показателей, включая глубину проникновения коррозии и характер разрушения материала [108].

Таблица 9 – Сортамент исследуемых материалов

Марка стали или сплава	Тип сортамента	Марка стали или сплава	Тип сортамента
Nicrofer 7216	Лист	316L	Пруток
Nicrofer 6020 hMo	Лист	06XH28МДТ	Труба
Hastelloy C-4	Лист	12X18H10T	Пруток
Nicrofer 6616 hMo	Лист	12X13	Пруток
Hastelloy G-35	Лист	08X17T	Пруток
Hastelloy N	Лист	16X12МВСФБР	Труба
Hastelloy X	Лист	Inconel 625	Труба
Hastelloy S	Лист	Inconel 600	Труба
Haynes 230	Лист		

Также при анализе коррозионной стойкости необходимо принимать во внимание сортамент исследуемого материала. Например, в объеме труб вероятность содержания микро- и макродефектов, дислокаций, двойников и прочих нарушений кристаллической решетки выше, чем в листовых сплавах. С другой стороны, листы жаропрочных сплавов (Hastelloy X, Hastelloy S, Haynes 230) имели толщину 1,6 мм, тогда как толщина листов из остальных сплавов составляла 4–5 мм. В результате в упомянутых жаропрочных сплавах при металлографическом анализе уже в состоянии поставки выявляется ориентационная направленность зерен, значительно большее содержание двойников и избыточных фаз по прокату. Аналогичным образом особотонкостенная труба (толщина 0,5 мм) марки 16X12МВСФБР отличалась от остального трубного проката толщиной 3–5 мм. Описанные дефекты при

таким сортаменте неизбежны, что необходимо учитывать при сравнении характера и скоростей коррозии различных материалов.

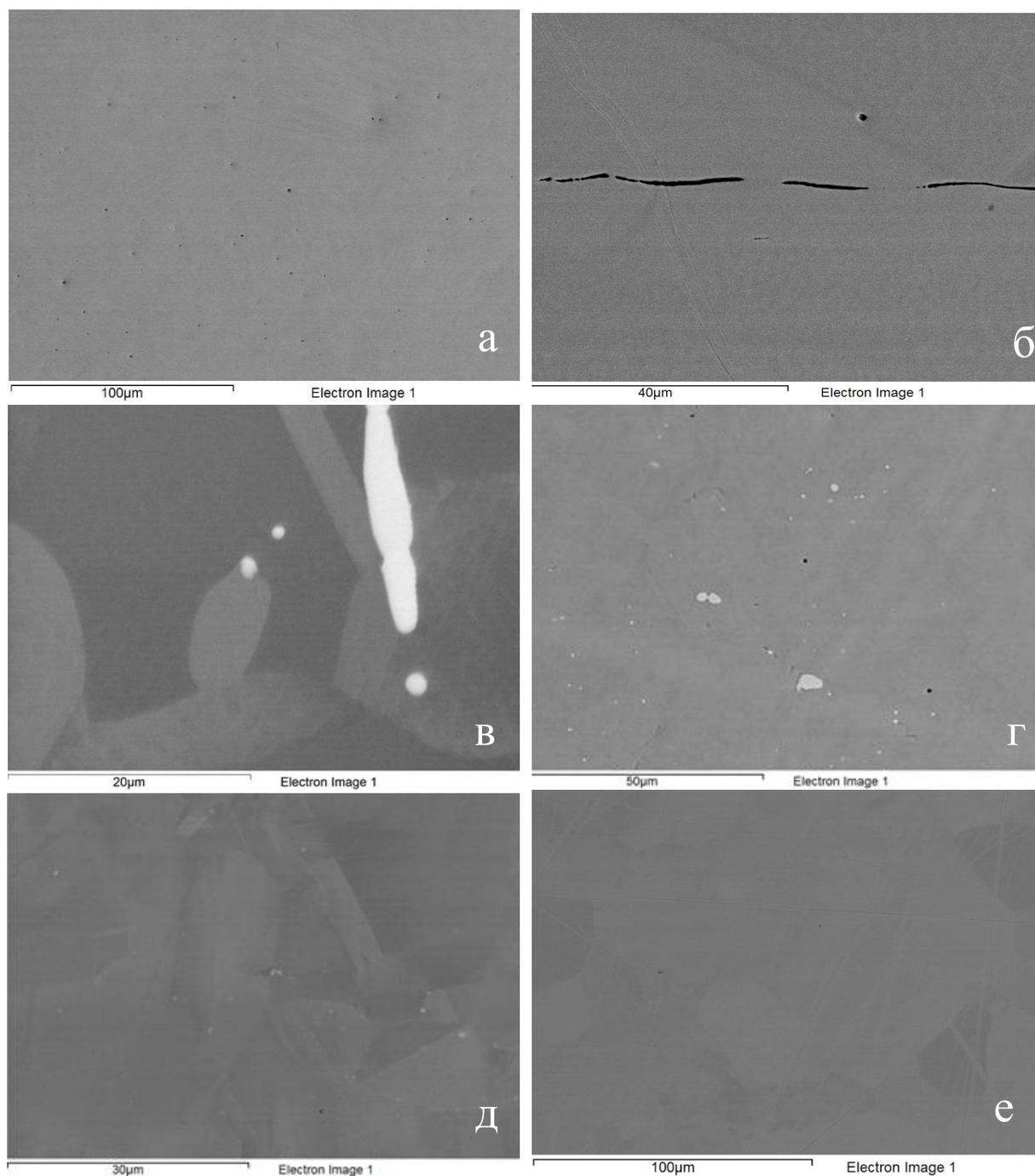


Рисунок 51 – Микроструктура исследуемых никелевых сплавов в состоянии поставки (а - 316L; б - Hastelloy C-6616; в - Hastelloy N; г - Hastelloy X; д - Nicrofer 6020 hMo; е – 08X17T)

Микроструктура исследуемых материалов в состоянии поставки также соответствует заявленным производителем данным. Аустенитные стали и сплавы систем Fe-Cr-Ni, Ni-Fe-Cr, Ni-Cr-Mo, Ni-Cr-Mo-Fe имеют однофазную

структуру ГЦК-твердого раствора на основе железа или никеля, полученного в ходе аустенизирующего отжига (рисунки 51а, 51б). В сплавах системы Ni-Mo прогнозируемо присутствует большое количество молибденсодержащих фаз (рисунок 51в), а в жаропрочных сплавах с карбидным упрочнением – первичных карбидов (рисунок 51г). Мелкие включения карбидов и карбонитридов титана и ниобия обнаружены в материалах, микролегированных данными элементами (рисунок 51д). Микроструктура ферритных и ферритно-мартенситных сталей системы Fe-Cr также отвечает ожиданиям (рисунок 51е) и обусловлена соответствующим режимом термической обработки, включающим отжиг или нормализацию при 960–1050 °С с последующим отпуском при 680–780 °С.

Таким образом, при оценке коррозионной стойкости материала помимо скоростей коррозии необходимо учитывать сортамент материала, способ его изготовления и термообработки, а также сам характер разрушения стали или сплава.

### ***3.2.2 Выбор состава рабочего электролита для проведения коррозионных испытаний***

Как было показано в главе 2, изменения концентрации  $AlCl_3$  в довольно узком интервале (относительно эквимольного состава), приводят к резкому изменению физико-химических свойств расплава  $KCl-AlCl_3$ .

Для изучения влияния состава хлоралюминатного расплава на его коррозионные свойства были выполнены эксперименты при различном соотношении исходных компонентов. Использовали два типа расплавов: с избытком хлорида алюминия, т.е. мольным отношением (МО)  $KCl/AlCl_3 < 1$  и избытком хлорида калия с МО  $KCl/AlCl_3 > 1$ .

Скорости коррозии сталей и сплавов определяли с помощью гравиметрического метода по уравнениям 26 и 27, измеряя массу образца до и после выдержки в хлоралюминатном расплаве.

$$K_m = (m_0 - m_1) / (s \cdot t), \quad \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч}) \quad (26)$$

где  $K_m$  – массометрический показатель,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

$m_0$  – масса образца до эксперимента, г

$m_1$  – масса образца после эксперимента, г

$s$  – площадь поверхности образца,  $\text{м}^2$

$t$  – время проведения эксперимента, ч

$$П = K_m \cdot 8,76 / \rho, \quad \text{мм}/\text{год}, \text{ где:} \quad (27)$$

где  $K_m$  – массометрический показатель,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$

$\rho$  – плотность образца,  $\text{г}/\text{см}^3$

В таблице 10 представлены скорости коррозии сплава Hastelloy G-35 после 30 часов выдержки при 550 °С в расплавах  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  при мольных отношениях  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=0,8$  и  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3=1,7$ . Данная серия экспериментов была выполнена в кварцевых ячейках с использованием пробок из вакуумной резины без продувки инертного газа. Поэтому в рассматриваемой системе нельзя исключить присутствия кислорода и влаги, что подтверждается повышенными скоростями коррозии материалов (таблица 10). Однако найденные и в подобных условиях величины позволяют делать выводы о влиянии кислотно-основных свойств электролита на интенсивность коррозионного разрушения сплавов.

Таблица 10 – Влияние кислотно-основных свойств хлоралюминатного расплава на скорости коррозии ( $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) никелевого сплава Hastelloy G-35 (температура – 550 °С, время теста – 30 часов)

Расплав	Скорости коррозии, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$
$\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ (МО $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 0,8$ )	$2,46 \pm 0,13$
$\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ (МО $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1,7$ )	$0,30 \pm 0,04$

Из полученных данных (таблица 10) видно, что в кислых солях (МО  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 < 1$ ) скорости коррозии при прочих равных условиях значительно превышают значения, полученные в результате контакта конструкционных

материалов с расплавом, насыщенным по хлориду калия. Данный вывод подтверждают и результаты металлографического микроанализа прокорродировавших образцов, выполненного методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) (рисунок 52). Видно, что поверхность материала, выдержанного в расплавах при МО  $KCl/AlCl_3 = 1,7$  была подвергнута значительно меньшему коррозионному разрушению. Для образцов после выдержки в хлоралюминатных расплавах при МО  $KCl/AlCl_3 = 0,8$  отмечены более интенсивные коррозионные поражения.

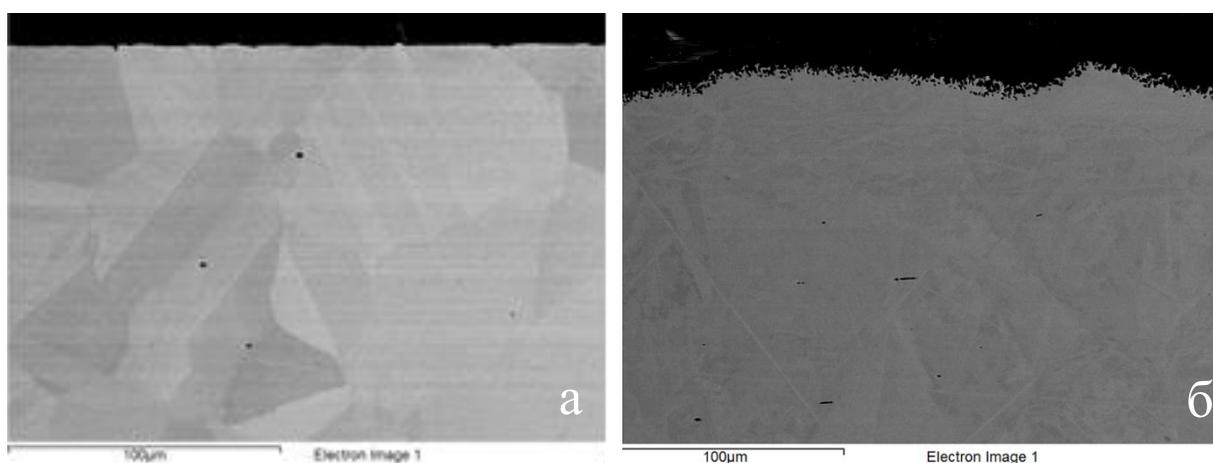
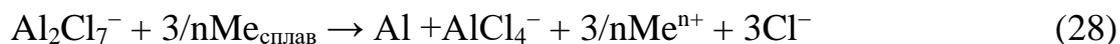


Рисунок 52 – Микрофотография поперечного сечения шлифа исследуемого никелевого сплава Hastelloy G-35 после 30 ч выдержки в  $KCl-AlCl_3$  при 550 °С при МО  $KCl/AlCl_3 = 1,7$  (а) и 0,8 (б)

Повышенные скорости коррозии в расплавах с избыточным относительно эквимольного состава содержанием хлорида алюминия можно объяснить следующим образом. При МО  $KCl/AlCl_3 \geq 1,0$ , ионы алюминия присутствуют в расплаве в виде комплексов  $AlCl_4^-$ . При этом их окислительная способность относительно низка. При избытке хлорида алюминия в расплаве образуются ионы  $Al_2Cl_7^-$  [1]. В этом случае наблюдается значительный сдвиг равновесного электродного потенциала в положительную область [109], т.е. окислительная активность расплава значительно увеличивается. Можно предположить, что в таких электролитах (МО  $KCl/AlCl_3=0,8$ ) основным процессом взаимодействия сталей и сплавов с расплавами солей является

восстановление избыточного хлорида алюминия в результате окисления наиболее электроотрицательных компонентов материалов:



При достижении МО  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 = 1$  процесс окисления значительно тормозится, т.к. изменяется комплексный состав электролита и, как следствие, его электрохимическая активность. При избытке же хлорида калия коррозионная активность ионов алюминия будет снижена, так как, во-первых, алюминий в расплаве будет присутствовать только в виде прочных комплексных ионов  $\text{AlCl}_4^-$ , а, во-вторых, процесс коррозии будет лимитироваться отводом алюминия из реакционной зоны:



Таким образом, повышенные скорости коррозии конструкционных сплавов при мольном соотношении  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3$  менее чем 0,8 объясняются образованием в расплаве кислых соединений алюминия, что в свою очередь приводит к сдвигу окислительно-восстановительного потенциала расплава в положительную область и соответственно к его большей коррозионной активности.

Важно отметить, что при МО  $\text{KCl}/\text{AlCl}_3 > 1$  согласно диаграмме состояния системы  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$  (рисунок 1, [10]) часть хлорида калия будет находиться в твердом виде. При статическом режиме работы оборудования или при выполнении ампульных коррозионных испытаний, это практически не скажется на получаемых результатах, однако в динамическом режиме нельзя исключать эрозионного воздействия твердых кристаллов хлорида калия на конструкционные материалы.

С учетом описанных выше результатов нами было принято решение о изучении коррозионных процессов в статических условиях в электролитах с

более высокой коррозионной активностью, т.е. при наличии в расплаве избыточного хлорида алюминия, а именно при  $MO\ KCl/AlCl_3=0,8$ .

### ***3.2.3 Взаимодействие сталей и сплавов с хлоралюминатными расплавами при температуре 550 °С***

На следующем этапе были выполнены эксперименты, по оценке коррозионной стойкости выбранных конструкционных материалов, результаты которых представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Скорости коррозии сталей и сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах в течение 30 часов при 550 °С и  $MO\ KCl/AlCl_3=0,8$

Марка стали	Скорость коррозии	
	г/(м <sup>2</sup> ·ч)	мм/год
Inconel 600	0,06	0,06
Nicrofer 7216	0,06	0,06
Inconel 625	0,03	0,03
Nicrofer 6020 hMo	0,08	0,08
Hastelloy C-4	0,06	0,06
Nicrofer 6616 hMo	0,05	0,05
Hastelloy G-35	0,05	0,05
Hastelloy N	0,09	0,09
Hastelloy X	0,36	0,38
Hastelloy S	0,25	0,25
Haynes 230	0,13	0,12
316L	0,49	0,53
12X18H10T	0,73	0,80
06XH28МДТ	0,32	0,35
12X13	3,21	3,64
08X17T	3,92	4,45
16X12МВСФБР	2,71	3,00

Видно, что скорости коррозии материалов разных классов достаточно различаются и лежат в интервале от 0,04 до 3,92 г/(м<sup>2</sup>·ч). С учетом полученных данных можно утверждать, что величина скорости коррозии зависит от состава и класса сталей и сплавов.

Самые высокие значения скоростей коррозии получены для ферритных, ферритно-мартенситных и аустенитных сталей, что может быть объяснено наличием в материалах большого количества электроотрицательных компонентов, таких как хром и железо, что, в свою очередь, приводит к электрохимическому неравномерному разрушению поверхности в результате окисления ионами  $Al_2Cl_7^-$  [109–111]. Данные выводы подтверждаются результатами металлографического микроанализа (рисунок 53).

При этом скорость коррозии аустенитных сталей в несколько раз ниже по сравнению с ферритными и ферритно-мартенситными сталями. Видно, что снижение содержания углерода в материале и повышение в нем концентрации более электроположительных элементов способствует повышению его коррозионной стойкости. Полученные скорости коррозии для стали 12X18H10T в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при 550 °С сравнимы с таковыми для сплава AISI 304 (аналог 08X18H10) в электролите NaCl–KCl–ZnCl<sub>2</sub> (0,38 мм/год) при 500 °С. Вместе с тем определенные нами значения по гравиметрическому контролю процесса коррозии стали 316L существенно ниже данных, представленных в работе [112] для расплава LiCl–KCl. Это, на наш взгляд, обусловлено методическими особенностями исследования – полученные при помощи гравиметрии и электрохимии авторами [112] скорости коррозии отличаются друг от друга существенным образом (16,4 и 0,87 мм/год, соответственно).

Принимая во внимание большие скорости коррозии данных сплавов уже при коротких 30-часовых выдержках, нами сделан вывод, что нержавеющие стали не рекомендуется применять в качестве конструкционных материалов оборудования для технологий с использованием расплавов KCl–AlCl<sub>3</sub> при температурах 550 °С и выше.

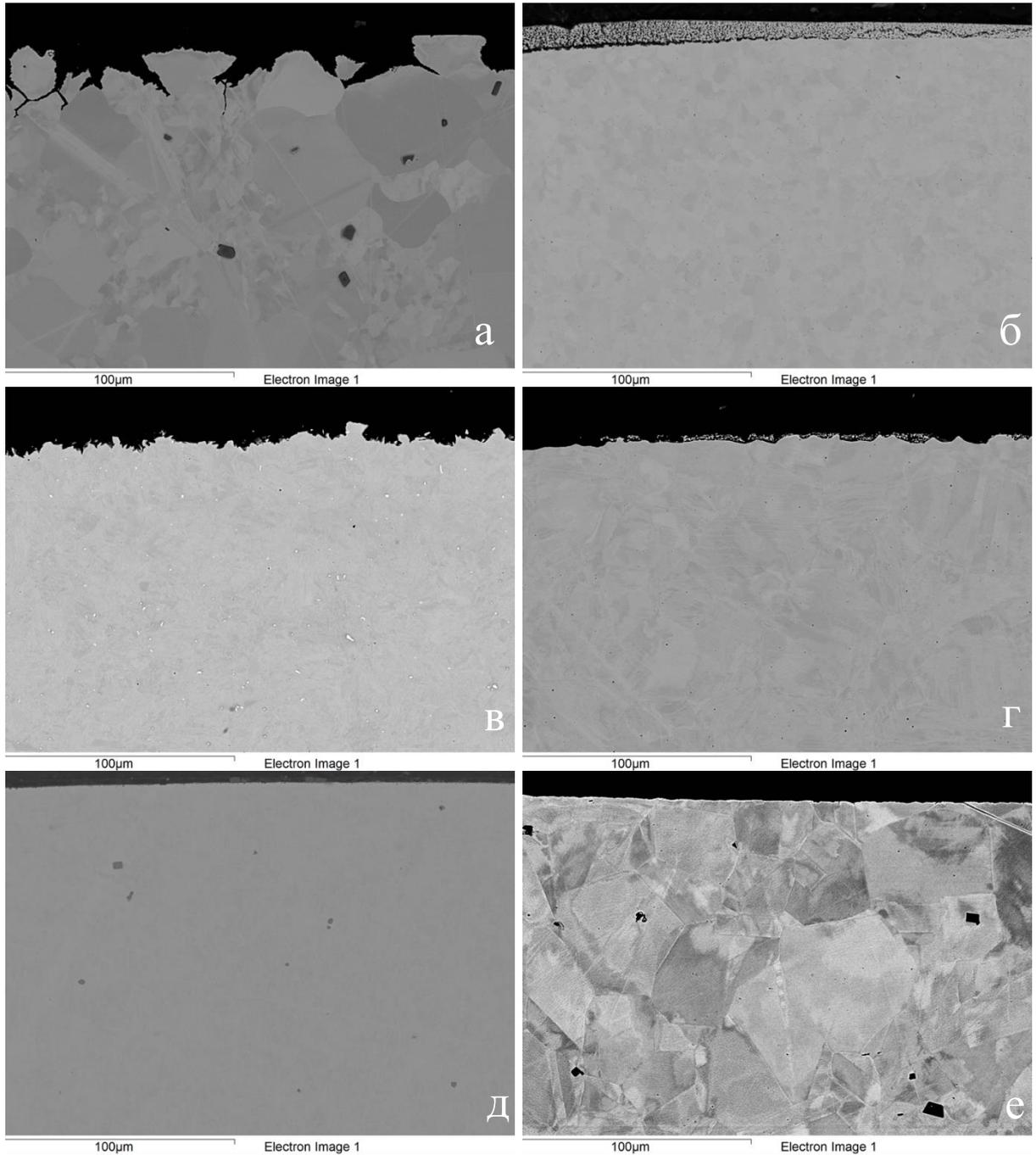


Рисунок 53 – Микрофотография поперечного сечения шлифов нержавеющей сталей после 30 ч выдержки в  $KCl-AlCl_3$  при  $550\text{ }^\circ C$  и  $MO\ KCl/AlCl_3 = 0,8$  (а – 08X17T; б – 12X13; в – 16X12МВСФБР; г – 316L; д – 12X18Н10Т; е – 06ХН28МДТ)

Относительно высокие скорости коррозии также показали жаропрочные никелевые сплавы Hastelloy X, Hastelloy S и Haynes 230 (таблица 11). Кроме того, было обнаружено, что данные материалы были подвержены

межкристаллитной коррозии (МКК) (рисунки 54а; 54в; 54д), а в продуктах коррозии преобладают электроотрицательные элементы хром и железо [110].

Полученный нами результат, на первый взгляд, плохо согласуется с данными авторов [97], которые исследовали коррозионное поведение большого числа никелевых сплавов в расплаве  $KCl-MgCl_2$  при  $850\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 100 ч, и установили, что наибольшей коррозионной устойчивостью обладают сплавы Haynes 230 и Hastelloy X, а скорость коррозионного разрушения сплавов Inconel 600 и Inconel 625 в 1,5–2 раза выше. Однако по представленным в работе [97] данным можно рассчитать скорости коррозии Haynes 230 и Hastelloy X – полученные величины ( $0,7$  и  $1,0\text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ ) существенно превосходят найденные нами значения ( $0,12$  и  $0,38\text{ г/м}^2\cdot\text{ч}$ ). Это, с одной стороны, не является удивительным, так как температура проведения коррозионных тестов в [97] была значительно выше, что приводит к существенной интенсификации процессов коррозии. С другой стороны, тенденция к более высокой коррозионной стойкости содержащего меньше электроотрицательных элементов Haynes 230 по сравнению с Hastelloy X прослеживается и в нашей работе, что, в свою очередь, подтверждает электрохимическую природу процессов. Однако, на наш взгляд, более существенным является то [97], что коррозионное разрушение жаропрочных сплавов носило межкристаллитный характер с глубиной проникновения коррозии  $160\text{--}180\text{ мкм}$ , в то время как сплавы Inconel 600 и Inconel 625 были подвержены сплошной коррозии. Данный экспериментальный факт хорошо коррелирует с полученными нами данными и объясняет описанные выше расхождения. Действительно, в случае протекания процессов МКК кажущаяся скорость коррозии замедляется вследствие диффузионных затруднений при отводе продуктов коррозии, а при сплошной коррозии площадь, подвергаемой разрушению поверхности сплава существенно выше, что в сочетании с воздействием высоких температур может приводить к росту определяемой в эксперименте скорости коррозии.

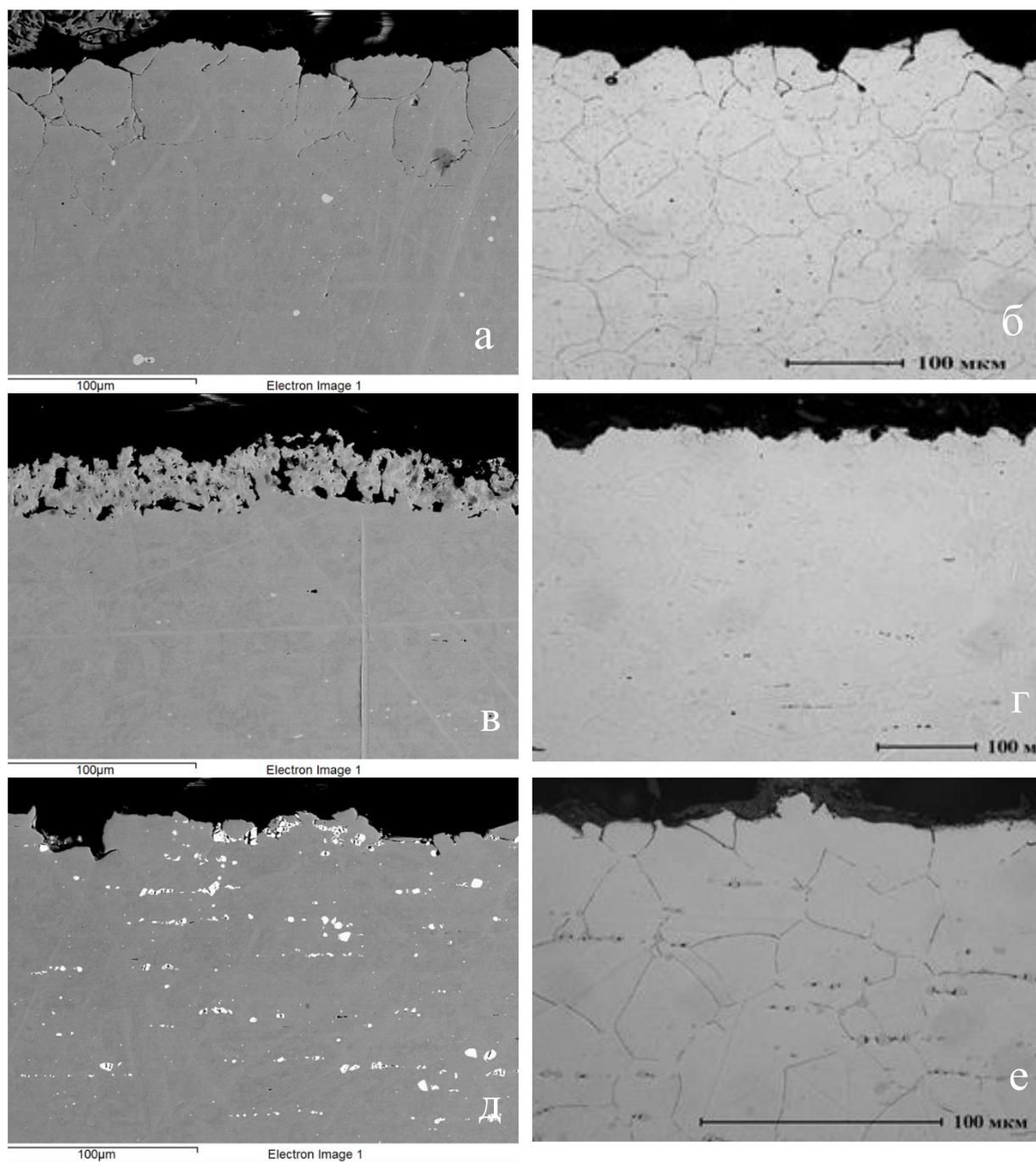


Рисунок 54 – Микрофотография поперечного сечения шлифов жаропрочных сплавов после 30 ч выдержки в  $KCl-AlCl_3$  при  $550\text{ }^\circ C$  и  $MO\ KCl/AlCl_3 = 0,8$  (а, б – Hastelloy X; в, г – Hastelloy S; д, е – Haynes 230). Слева – растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6490, справа – оптический микроскоп Olympus GX-71F

Необходимо особо отметить, что процессы МКК наиболее опасны так как снижают механические свойства, а глубина разрушения может составлять значительные величины, что может привести к выходу из строя корпусного оборудования и трубопроводов, особенно в сочетании с механическими

напряжениями (межкристаллитное растрескивание под напряжением, МКРН). Стоит отметить, что невозможно предсказать развитие МКК в материале, а следовательно, и определения реальной скорости коррозии с позиции ее проникновения внутрь того или иного сплава. В связи с этим критерий стойкости сплава к МКК явился основным при дальнейшем выборе конструкционных материалов для эксплуатации в контакте с хлоралюминатными электролитами.

На примере коррозии сталей в хлоридных расплавах [88, 113, 114] было показано, что процессы МКК развиваются в результате формирования на границе зерен избыточных карбидных интерметаллидных фаз, образованием микрогальванопар и последующим растворением их анодных зон. Межкристаллитная коррозия жаропрочных сплавов может быть объяснена аналогичным образом. Действительно, металлографический анализ выявил образование вторичных фаз вдоль границ зерен (рисунки 54б; 54г; 53е). При этом с помощью SEM и EDS, подтвердились сделанные выводы об обеднении по хрому зон у границ зерен (рисунок 55). Факт образования обедненных по хрому участков у границ зерен сплавов Haynes 230 и Hastelloy X отмечен в работе [97], однако интерпретация данного явления автором не проводилась.

Нами проведен анализ литературных данных, на основании которого сделаны выводы о природе образующихся зернограничных выделений. В сплавах Hastelloy X и Haynes 230 при температурах от 540 до 800 °С происходят процессы трансформации [80, 115–117] первичных скоагулированных карбидных фаз типа  $MeC$  и  $Me_6C$  в зернограничные карбиды  $Me_6C$  или  $Me_{23-n}Cr_nC_6$ . Действительно, в жаропрочных сплавах, эксплуатирующихся при высокой температуре в отсутствие жидкой фазы, образующиеся карбиды подавляют зернограничное проскальзывание, улучшая механические свойства материала. Однако в случае контакта с расплавленным электролитом выпадение вторичных карбидов по границам зерен приводит к иницированию процессов МКК.

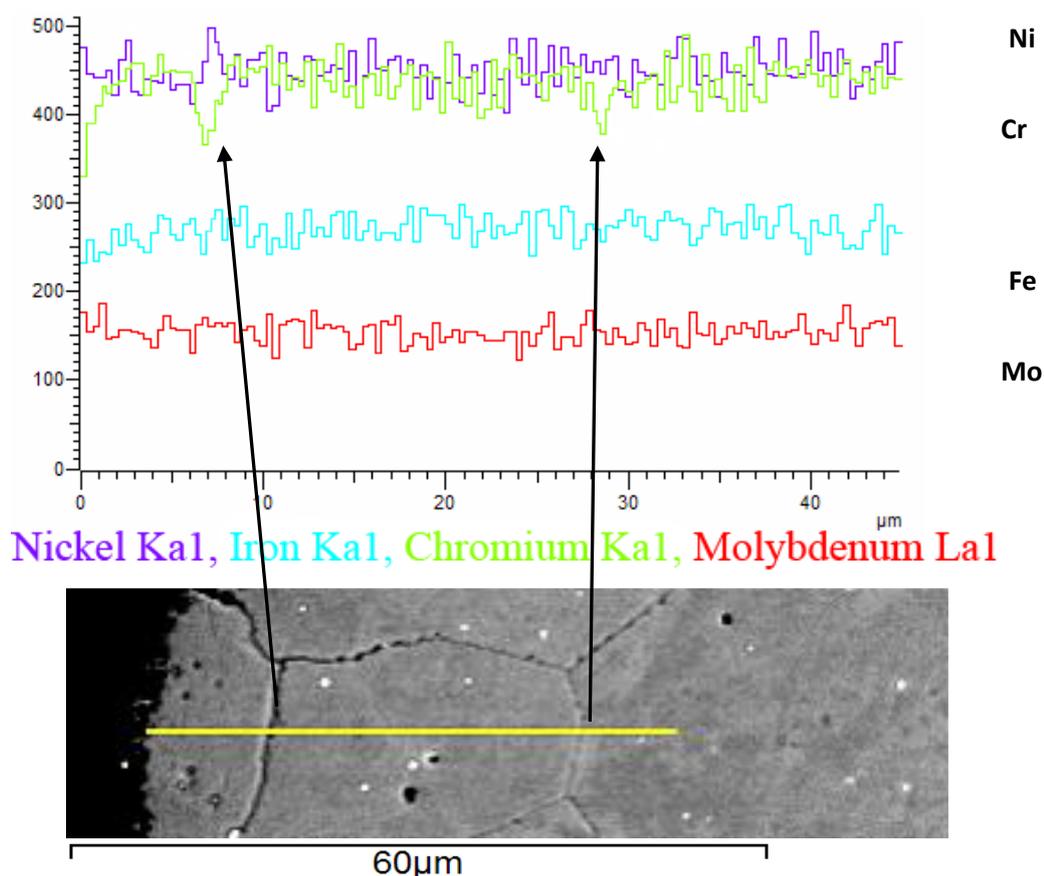


Рисунок 55 – Распределение элементов в приповерхностном слое прокорродировавшего образца Hastelloy X после 100 ч. контакта с хлоралюминатным расплавом  $KCl-AlCl_3$  ( $MO KCl/AlCl_3 = 0,8$ ) при температуре  $550\text{ }^{\circ}C$

Информации о фазовых превращениях в сплаве Hastelloy S при  $550^{\circ}C$  нам обнаружить не удалось. Тем не менее, образование вторичных фаз на границах зерен в ходе выдержки в течение 100 ч в расплаве  $KCl-AlCl_3$  ( $MO KCl/AlCl_3 = 0,8$ ) при температуре  $550\text{ }^{\circ}C$  нами зафиксировано. Согласно данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (таблица 12), они обогащены по молибдену и хрому. По информации производителя [104] данный сплав сохраняет механические и пластические свойства в диапазоне от  $427$  до  $871\text{ }^{\circ}C$ , что указывает на наличие процессов упрочнения. Также в работе [118] указано на образование карбидов типа  $(Cr,Mo)_mC_n$  в ходе выдержки в течение 300 ч при  $800\text{ }^{\circ}C$ . Принимая во внимание данные EDS (таблица 12) и отсутствие интерметаллидов в системе Cr-Mo, можно предположить, что в условиях проведения экспериментов по границам зерен

сплава Hastelloy S образуются карбидные соединения молибдена и хрома, провоцирующие процессы МКК.

Таблица 12 – Состав зернограничных выделений в сплаве Hastelloy S после 100 ч выдержки при 550 °С согласно данным EDS

Элемент	Al	Si	Cr	Ni	Mo
мас. %	0,13	0,14	17,49	9,42	72,82
ат. %	0,39	0,40	26,57	12,68	59,96

На основе обобщения полученных данных сделан вывод о том, что основной причиной межкристаллитной коррозии жаропрочных сплавов в хлоралюминатных расплавах является выпадение избыточных фаз по границам зерен. Данный процесс обуславливает обеднение по хрому областей близких к границам зерен, что ведет, в свою очередь, к распаду никелевого аустенита. В результате в контакте с соевым электролитом происходит образование микрогальванопар с последующим растворением их анодных зон. При этом осажденные карбидные соединения, насыщенные по хрому и молибдену, а также тело зерен сплава выступают в качестве катода. Следовательно, скорость коррозии определяется разностью потенциалов в этих зонах и зависит от площади поверхности контакта этих фаз с расплавом.

Таким образом, межкристаллитное разрушение поверхности и относительно высокая скорость коррозии сплавов Hastelloy X, Hastelloy S и Haynes 230 не позволяет использовать их в качестве конструкционного материала для работы с хлоралюминатными расплавами при температуре 550 °С и выше.

Полученные в данной серии экспериментов (550 °С, 30 ч, МО КСl/AlCl<sub>3</sub> = 0,8) результаты по изучению коррозионной стойкости остальных никелевых сплавов были признаны обнадеживающими (таблица 11). На следующей стадии было принято решение увеличить время коррозионных тестов до 100 ч (таблица 13).

При этом в виду схожего состава и близкого коррозионного поведения сплавов-аналогов (Hastelloy C-4 и Nicrofer 6616 hMo, Inconel 600 и

Nicrofer 7216, Inconel 625 и Nicrofer 6020 hMo) дальнейшее исследование их поведения осуществляли на примере одного из них. Исходя из позиции сравнения сплавов близкого сортамента, нами для изучения выбран листовой прокат из сплавов Nicrofer 6616 hMo, Nicrofer 7216, и Nicrofer 6020 hMo толщиной 4 мм.

В таблице 13 представлены значения скоростей коррозии после испытаний никелевых сплавов в расплаве  $KCl-AlCl_3$  в течение 100 часов при температуре 550 °C и  $MO KCl/AlCl_3 = 0,8$ , определенные гравиметрическим методом. Полученные нами данные существенно ниже, представленных в работе [97], что, по-видимому, объясняется более низкой температурой коррозионных тестов и методическими особенностями проведения экспериментов. Рассчитанные значения свидетельствуют о высокой коррозионной стойкости исследуемых сплавов, по шкале коррозионной стойкости все испытываемые сплавы относятся к III группе стойкости (балл стойкости от 4 до 5, «стойкие»). Однако, как было показано выше, наибольшую опасность представляет локализация коррозии с развитием процессов МКК, в связи с чем, особое внимание нами уделено анализу характера разрушения сплавов.

Проведенный микроанализ (рисунок 56) показал, что в большинстве случаев имеет место сплошное разрушение материала, однако для сплавов Hastelloy N и Nicrofer 7216 отмечена неравномерная коррозия межкристаллитного и язвенного характера. Глубина проникновения коррозии после испытаний в течение 100 часов при 550 °C для сплава Hastelloy N составляет 10–15 мкм, а для Nicrofer 7216 – 5–10 мкм. При этом для сплава Hastelloy N, основой которого являются электроположительные никель и молибден, в зонах МКК происходит подповерхностное растравливание пораженных участков, а для материала на основе системы Fe-Cr-Mo коррозионные процессы имеют язвенный характер с значительно большей площадью поражения.

Таблица 13 – Скорости коррозии никелевых сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах в течение 100 часов при 550 °С и МО  $KCl/AlCl_3=0,8$

Марка стали	Скорости коррозии	
	г/м <sup>2</sup> ·ч	мм/год
Nicrofer 7216	0,03	0,03
Nicrofer 6020 hMo	0,02	0,02
Nicrofer 6616 hMo	0,03	0,03
Hastelloy G-35	0,07	0,08
Hastelloy N	0,06	0,07

Проведённый с помощью микроскопии сверхвысокого разрешения энергодисперсионный анализ (ZEISS CrossBeam AURIGA с Oxford Inca) показал, что образующиеся вторичные выделения в сплаве Hastelloy N обогащены по молибдену, а в случае Nicrofer 7216 – по хрому (таблица 14). Принимая во внимание результаты анализа и литературные данные об образовании в сплаве Nicrofer 7216 при 400 – 800 °С зернограничных карбидов хрома [119–125], можно утверждать, что в ходе контакта сплава с хлоралюминатным расплавом в течение 100 часов при 550 °С происходит формирование на межзеренной границе вторичных фаз  $Me_7C_3$ , где  $Me = Cr (Fe, Ni)$ . Также на основе данных энергодисперсионного анализа (таблица 14) и литературных сведений об образовании в ходе высокотемпературного старения при 600–800 °С карбидов типа  $Me_{12}C$  (где  $Me = Mo, Ni$ ) [126–127], можно предположить, что и при 550 °С возможны процессы карбидной преципитации на границах зерен. Описанные процессы формирования вторичных фаз на границах зерен ведут к образованию микрогальванопар и последующему растворению их анодных зон, что вызывает межкристаллитное разрушение материала. Таким образом, сплавы Hastelloy N и Nicrofer 7216 не могут быть рекомендованы в качестве конструкционного материала для работы с хлоралюминатными расплавами при температуре 550 °С и выше.

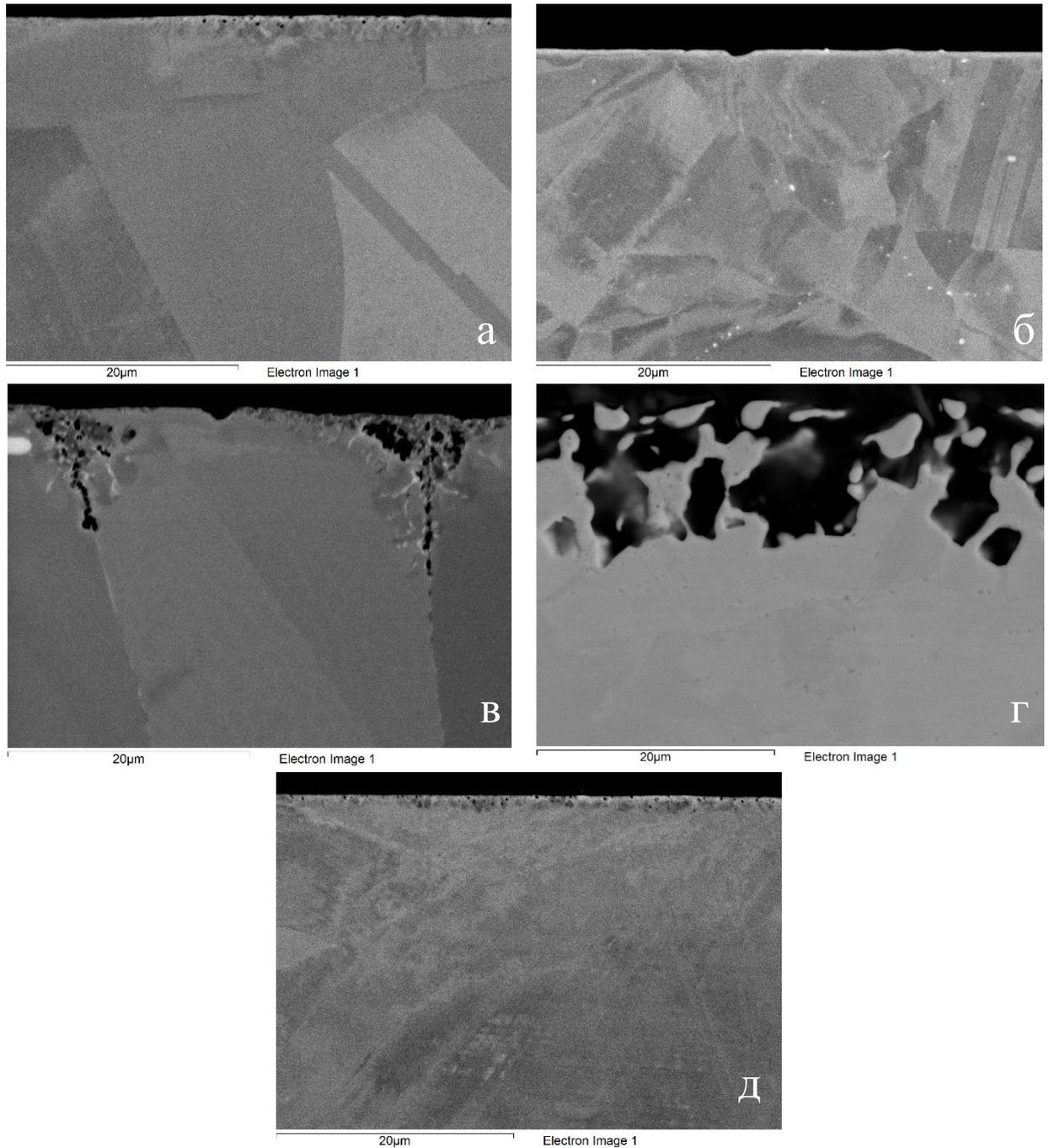


Рисунок 56 – Микрофотография поперечного сечения шлифов никелевых сплавов после выдержки в расплаве  $\text{KCl-AlCl}_3$  в течение 100 часов при  $550\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\text{MO KCl/AlCl}_3=0,8$  (а – Hastelloy G-35; б – Nicrofer 6020 hMo; в – Hastelloy N; г – Nicrofer 7216; д – Nicrofer 6616 hMo)

Ранее нами было показано, что межкристаллитное разрушение никелевых сплавов связано с формированием избыточных фаз по границам зерен материала. Исследование межзеренной границы показало, что в сплавах Hastelloy N и Nicrofer 7216 по границам зерен формируются цепочки вторичных фаз (рисунок 57).

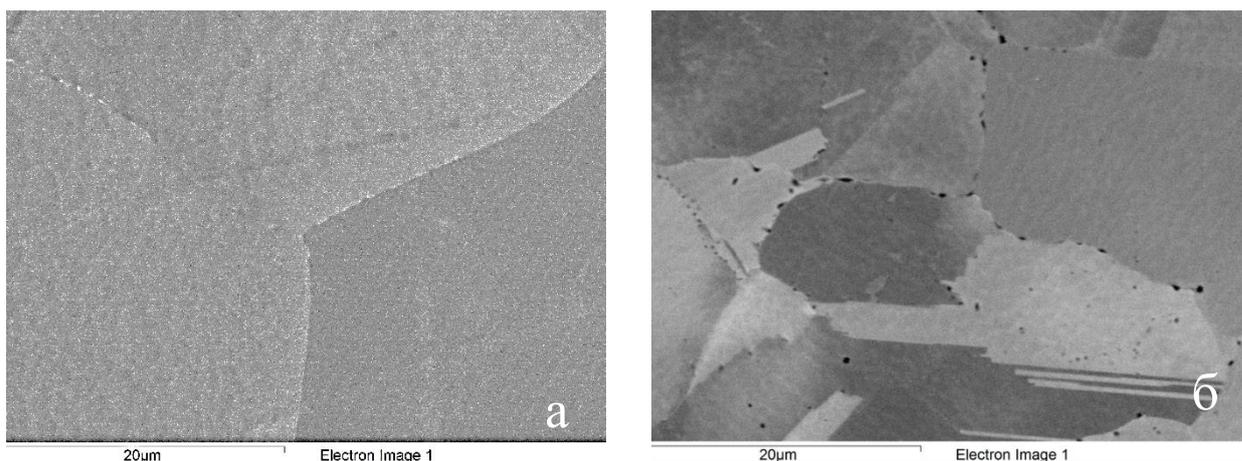


Рисунок 57 – Образование избыточных фаз в никелевых сплавах после контакта с хлоралюминатным расплавом в течение 100 часов при 550 °С и  $MO KCl/AlCl_3=0,8$  (а – Hastelloy N; б – Nicrofer 7216)

Таблица 14 – EDS избыточных фаз в никелевых сплавах Hastelloy N и Nicrofer 7216 после контакта с хлоралюминатным расплавом в течение 100 часов при 550 °С

Элемент	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Hastelloy N					
мас. %	2,3	5,2	1,6	28,3	62,6
ат. %	6,1	7,4	2,2	35,9	48,4
Nicrofer 7216					
мас. %	-	47,5	7,5	45,0	-
ат. %	-	50,3	7,4	42,3	-

В случае с другими сплавами (Nicrofer 6020 hMo, Nicrofer 6616 hMo, Hastelloy G-35) при аналогичных условиях (100 часов, 550 °С) выпадение вторичных фаз по границам зерен замечено не было (рисунок 58). Таким образом, скорость коррозии для этих сплавов по-прежнему определяется, главным образом, скоростью окислительно-восстановительных процессов, в результате которых ионы солевой среды окисляют наиболее электроотрицательные компоненты сплава, в частности хром и железо, что подтверждается данными EDS (рисунок 59, таблица 15).

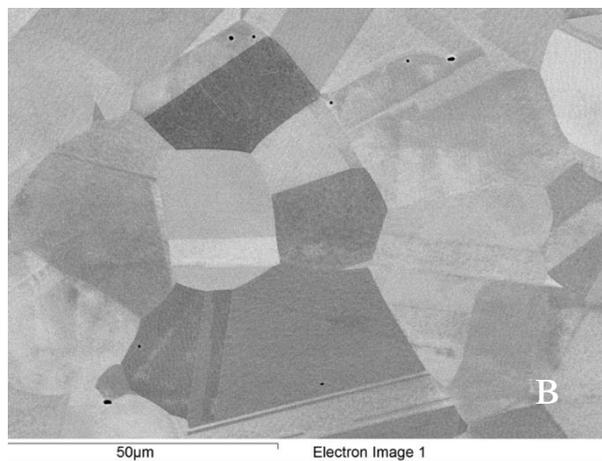
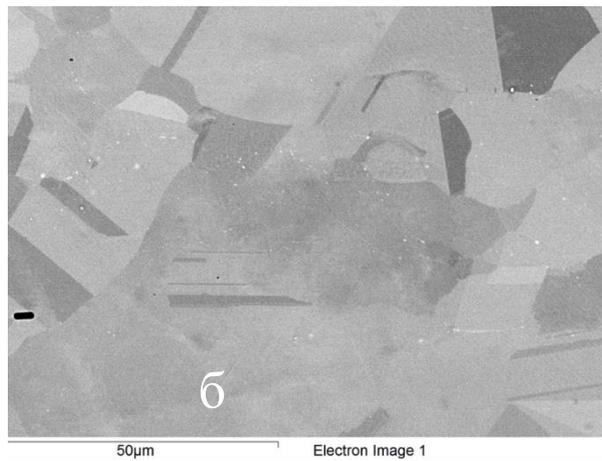
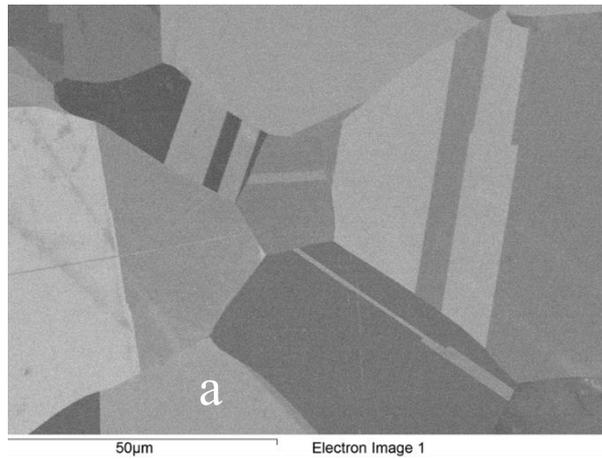


Рисунок 58 – Микроструктура никелевых сплавов после выдержки в расплаве  $KCl-AlCl_3$  в течение 100 часов при  $550\text{ }^\circ C$  и  $MO\ KCl/AlCl_3=0,8$  (а – Hastelloy G-35; б – Nicrofer 6020 hMo; в – Nicrofer 6616 hMo)

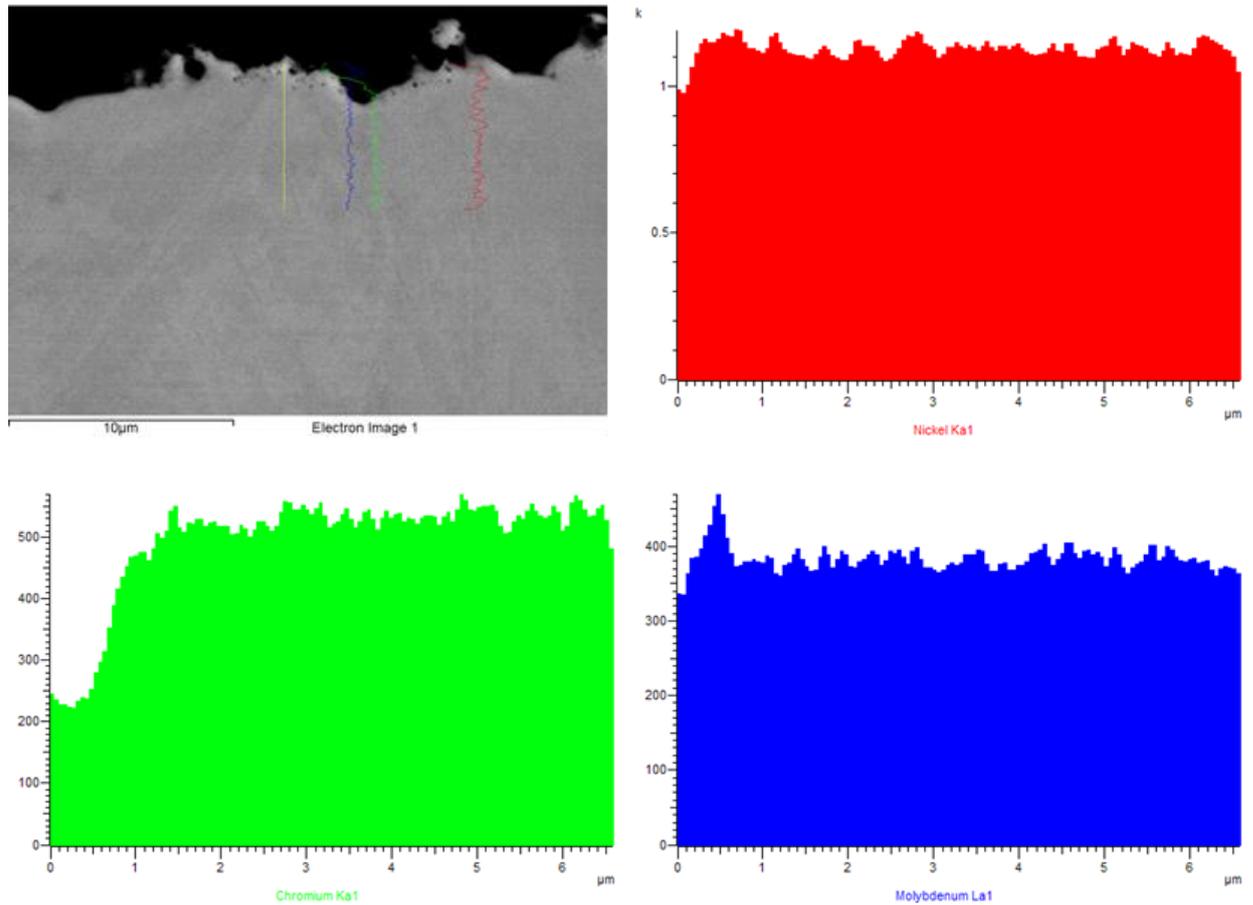


Рисунок 59 – Распределение элементов в приповерхностном слое прокорродировавшего образца Nicrofer 6616 hMo после 100 ч. контакта с хлоралюминатным расплавом  $KCl-AlCl_3$  ( $MO KCl/AlCl_3 = 0,8$ ) при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$

Таблица 15 – Результаты энергодисперсионного анализа содержания компонентов в сплавах после контакта с хлоралюминатным расплавом в течение 100 часов при  $550\text{ }^\circ\text{C}$

Элемент	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Hastelloy N						
Концентрация на поверхности сплава, мас. %	-	2,32	5,19	1,62	28,33	62,54
Концентрация в объеме сплава %	-	6,13	7,42	2,15	35,86	48,44
Nicrofer 7216						
Концентрация на поверхности сплава, мас. %	-	-	47,45	7,51	45,04	-
Концентрация в объеме сплава %	-	-	50,30	7,42	42,29	-

Продолжение таблицы 15

Элемент	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Mo
Nicrofer 6020 hMo						
Концентрация на поверхности сплава, мас. %	0,26	0,20	21,82	3,92	61,64	8,83
Концентрация в объеме сплава %	0,19	0,15	22,46	4,17	61,23	8,29
Nicrofer 6616 hMo						
Концентрация на поверхности сплава, мас. %	-	1,49	7,15	0,84	76,07	14,46
Концентрация в объеме сплава %	-	-	16,56	0,85	67,19	15,41
Hastelloy G-35						
Концентрация на поверхности сплава, мас. %	-	0,34	33,14	0,93	57,35	8,25
Концентрация в объеме сплава %	0,16	0,17	34,96	1,44	55,36	7,91

Таким образом, среди исследованных материалов перспективными являются сплавы на основе никеля, в которых не происходит выпадение вторичных фаз в результате термообработки. Вторичные фазы в большинстве случаев в своем составе имеют углерод. Следовательно, при выборе возможного конструкционного материала одним из определяющих факторов будет минимальное содержание углерода в его составе.

Данным критериям из рассматриваемых материалов отвечают только сплавы на основе никеля, а именно:

- Hastelloy G-35 - Haynes International (США);
- Nicrofer 6616 hMo (аналог Hastelloy C-4) - VDM Metals (Германия);
- Inconel 625 (аналог Nicrofer 6020 hMo) - VDM Metals (Германия).

Дальнейший поиск коррозионностойкого материала максимально устойчивого к воздействию хлоралюминатного расплава при высоких температурах проводился среди указанных выше сплавов.

### 3.2.4 Коррозионное поведение никелевых сплавов в хлоралюминатном расплаве

В первой серии экспериментов были определены скорости коррозии после контакта отобранных сплавов с хлоралюминатным расплавом ( $\text{MO KCl/AlCl}_3 = 0,8$ ). В таблицах 16 и 17 представлены скорости коррозии исследуемых сплавов после выдержки их в расплавах  $\text{KCl-AlCl}_3$  в течение 30 часов при температурах 450 - 650 °С (таблица 16), а также при температуре 650 °С в течение 6, 30 и 100 часов (таблица 17) для исследования кинетики процесса.

Таблица 16 – Скорости коррозии никелевых сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах в течение 30 часов с  $\text{MO KCl/AlCl}_3=0,8$  (г/(м<sup>2</sup>·ч))

Марка стали	Температура, °С		
	450	550	650
Inconel 625	0,02	0,03	0,16
Nicrofer 6616 hMo	0,03	0,05	0,10
Hastelloy G35	0,04	0,05	0,29

Таблица 17 – Скорости коррозии никелевых сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах при 650 °С с  $\text{MO KCl/AlCl}_3=0,8$  (г/(м<sup>2</sup>·ч))

Марка стали	Время выдержки, ч.		
	6	30	100
Inconel 625	0,45	0,16	0,09
Nicrofer 6616 hMo	0,54	0,10	0,05
Hastelloy G35	0,91	0,29	0,12

Анализируя полученные данные, можно заключить, что скорости коррозии сплавов при 450 и 550 °С приблизительно равны и не превышают 0,05 (г/(м<sup>2</sup>·ч)) (таблица 16). Полученные скорости коррозии можно объяснить низкими температурами выдержки и, как отмечалось ранее, отсутствием структурных изменений в материалах в ходе эксперимента. Основной причиной разрушения сплавов при данных условиях является

электрохимическое взаимодействие хлоралюминатного расплава с более электроотрицательными компонентами сплава, что приводит к сплошной неравномерной коррозии.

При этом видно, что увеличение времени выдержки при одной и той же температуре приводит к уменьшению скорости коррозии (таблица 17). На наш взгляд, это связано с возникновением диффузионных затруднений, связанных с отводом продуктов коррозии, по мере увеличения времени контакта материала с электролитом. Основываясь на полученных данных, были построены кинетические коррозионные кривые для всех типов сплавов (рисунок 60).

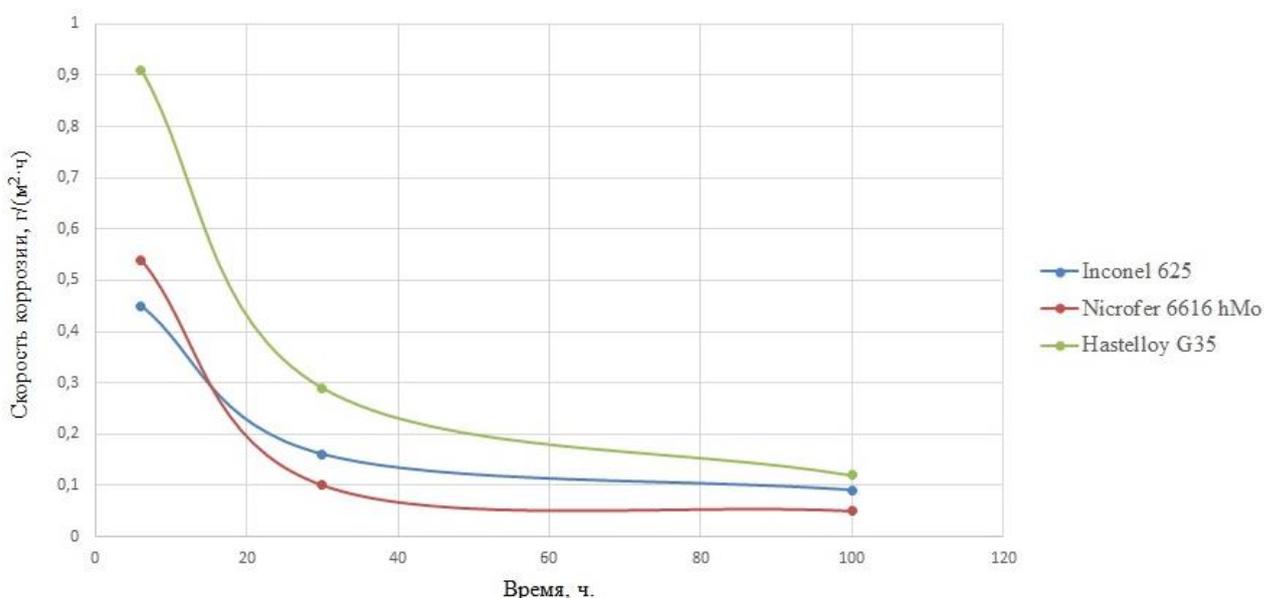


Рисунок 60 – Скорость коррозии исследуемых материалов после контакта с расплавом  $KCl-AlCl_3$  при  $650\text{ }^{\circ}C$

Повышение температуры до  $650\text{ }^{\circ}C$  приводит к существенному скачку скоростей коррозии (таблица 16), а поверхности сплавов подвергаются более интенсивному разрушению (рисунок 61). Можно выделить две причины такого ускорения. С одной стороны, скорость коррозии увеличивается с быстрым увеличением скорости окислительных процессов из-за отсутствия кинетических затруднений. Другой причиной увеличения скорости и изменения характера коррозии было образование вторичных фаз вдоль

границы зерен. Кроме того, при 650 °С было зафиксировано зарождение межкристаллитной коррозии, а ее интенсивность зависела от типа сплава.

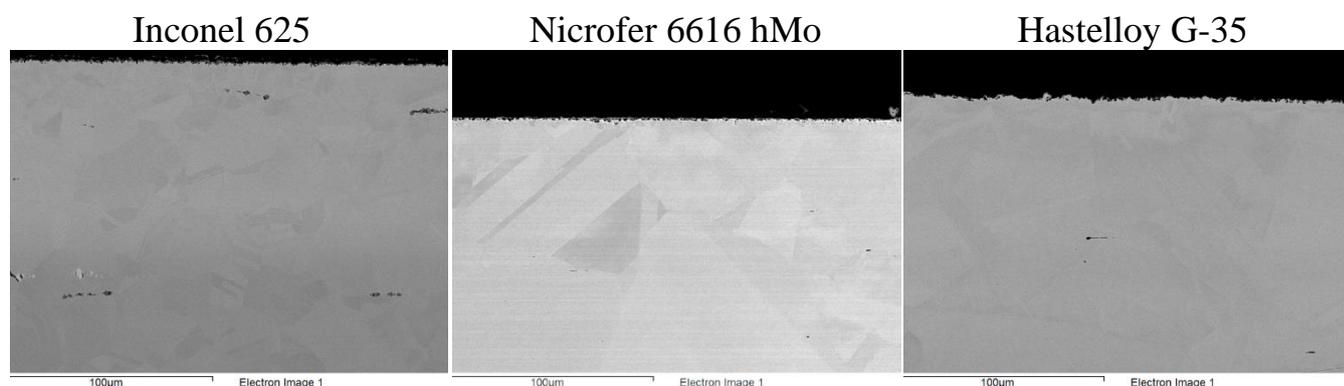


Рисунок 61 – Микрофотография поперечного сечения шлифов изученных сплавов после 100 часов контакта с расплавом  $KCl-AlCl_3$  ( $MО KCl/AlCl_3 = 0,8$ ) при 650 °С

### 3.2.5 Коррозионное поведение никелевых сплавов в хлоралюминатном расплаве содержащем хлорид циркония

При проведении коррозионных экспериментов были определены скорости коррозии после контакта отобранных сплавов с хлоралюминатным расплавом ( $MО KCl/AlCl_3 = 0,8$ ) содержащим хлорид циркония с массовой концентрацией 5%. В таблице 18 представлены полученные данные после выдержки исследуемых материалов в расплаве  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  в течение 100 часов при температурт 650 °С.

Таблица 18 – Скорости коррозии никелевых сплавов после выдержки в хлоралюминатном расплаве с  $MО KCl/AlCl_3=0,8$  содержащим хлорид циркония ( $\omega=5\%$ ) в течение 100 часов при 650 °С

Марка стали	Скорости коррозии	
	г/м <sup>2</sup> ·ч	мм/год
Inconel 625	0,11	0,11
Nicrofer 6616 hMo	0,05	0,05
Hastelloy G-35	0,17	0,18

Анализируя полученные данные, можно заключить, что скорости коррозии сплавов в хлоралюминатных расплавах, содержащих хлорид циркония (таблица 18) при 650 °С, незначительно превышают полученные

ранее данные в чистых хлоралюминатных расплавах (таблица 17). Таким образом, согласно литературным данным [128] рассматриваемые конструкционные материалы принадлежат к группе «стойких» материалов и имеют 4 либо 5 бал стойкости.

Однако добавление хлорида циркония в хлоралюминатный расплав приводит к существенно более интенсивному разрушению поверхности сплавов (рисунок 62). Полученные данные можно объяснить ускорением как окислительных процессов, так и зафиксированной ранее в чистых хлоралюминатных расплавах МКК в виду введения в расплав более агрессивного агента – хлорида циркония.

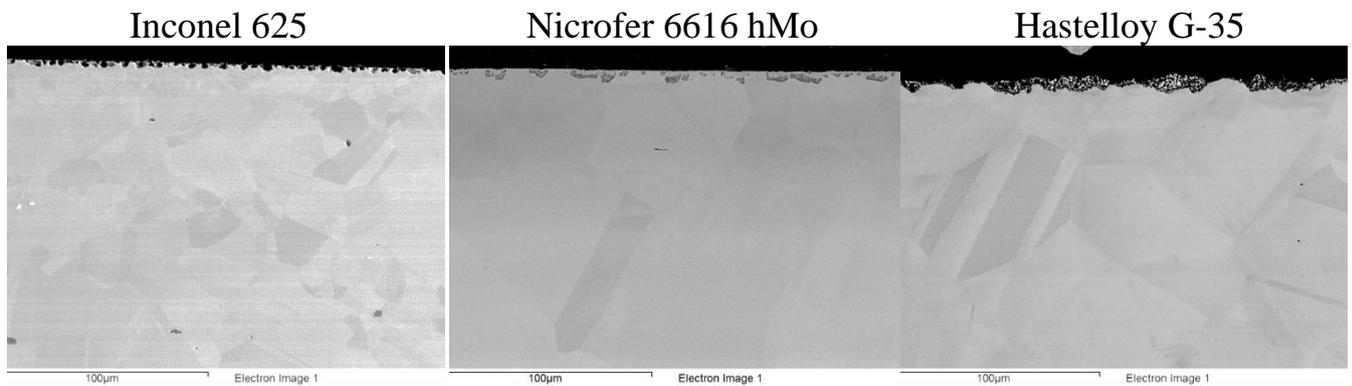


Рисунок 62 – Микрофотография поперечного сечения шлифов изученных сплавов после 100 часов контакта с расплавом  $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$  ( $MO\ KCl/AlCl_3 = 0,8$ ) при  $650\ ^\circ C$

### ***3.2.6 Структурные изменения в никелевых сплавах при контакте с хлоралюминатным расплавом***

Предположение об увеличении скорости коррозии в результате образования избыточного количества вторичных фаз подтвердилось при детальном рассмотрении структуры каждого сплава в отдельности.

Для упрощения изучения структурных изменений в исследуемых сплавах при высокотемпературных выдержках был использован метод состаривания образцов. Данный метод заключался во временной выдержке образцов сплавов от 1 до 100 часов в муфельном шкафу LOIP LF при

температуре от 350 до 550 °С в атмосфере воздуха. При этом искусственное старение образцов позволяло выделить вторичные фазы без контакта материала с хлоралюминатным расплавом и оценивать кинетику образования данных фаз, а также выполнить последующее определение их химического состава и морфологии.

При этом температура и время выдержки сохранялись без изменений и соответствовали условиям коррозионных испытаний, а довольно сложная процедура коррозионных тестов с использованием расплавленных солей не требовалась. После старения образцов их так же, как и прокорродировавшие сплавы, исследовали с помощью рентгеновского микроанализа.

Так, в случае с никельхромомолибденовым сплавом Inconel 625 причиной для интенсификации растворения сплава и зарождения МКК в расплавленных хлоралюминатах было образование избыточного количества интерметаллических сигма-фаз в результате термовлияния. Это предположение было подтверждено термодинамическим моделированием системы Ni–Cr–Fe с использованием программного комплекса Thermo-Calc 2021a (Thermo-Calc Software AB (рисунок 63).

Химический состав сплава Inconel 625 отличается низким содержанием углерода (таблица 8). В данном сплаве не происходит выпадение карбидов, но при относительно высоких температурах формируется интерметаллическая сигма-фаза на границах зерен (рисунок 64), что также инициирует МКК (рисунки 61, 62).

Термодинамическое поведение сплава Hastelloy G-35 еще более сложное. В сплаве наблюдалось образование различных вторичных фаз вдоль границ зерен как во время коррозионных тестов, так и при старении образцов (рисунок 65). На основе анализа включений был сделан вывод, что темные включения представляют собой осадок  $\alpha$ -хромовых фаз (рисунок 66), в то время как  $\sigma$ -фазы являются более светлыми на изображениях, полученных с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM). Образованные  $\sigma$ -фазные включения также были исследованы методом рентгеновского

дифракционного анализа (рисунок 67). Стоит отметить, что в сплаве Hastelloy G-35, как и в случае сплава Inconel 625, не наблюдалось образование карбидных фаз после коррозионных тестов при аналогичных условиях, что также скорее всего объясняется низким содержанием в нем углерода.

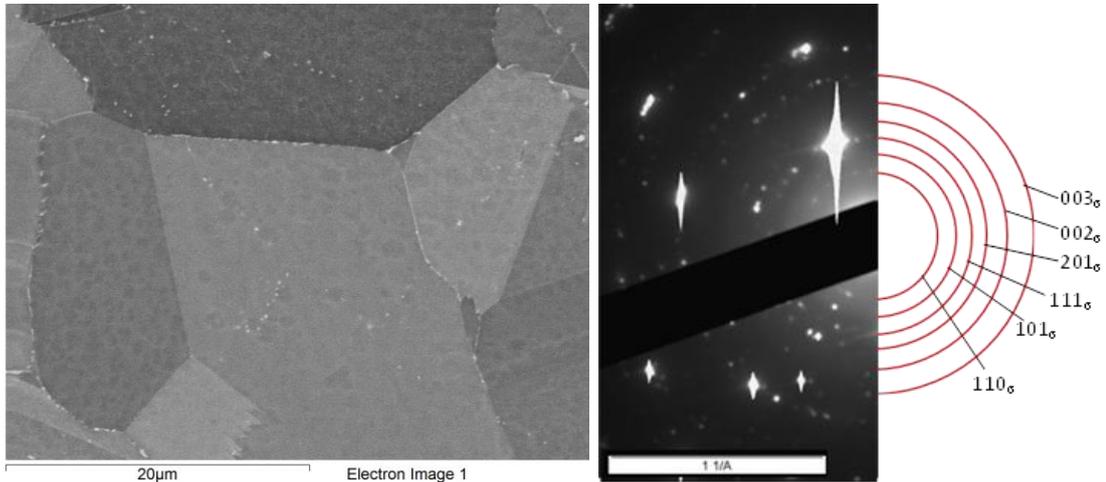


Рисунок 64 –  $\sigma$ - фазы, выпавшие в сплаве Inconel 625 после 200 часов выдержки при 650 °С в расплаве (левый – снимок SEM, правый – микродифракция и ее декодирование)

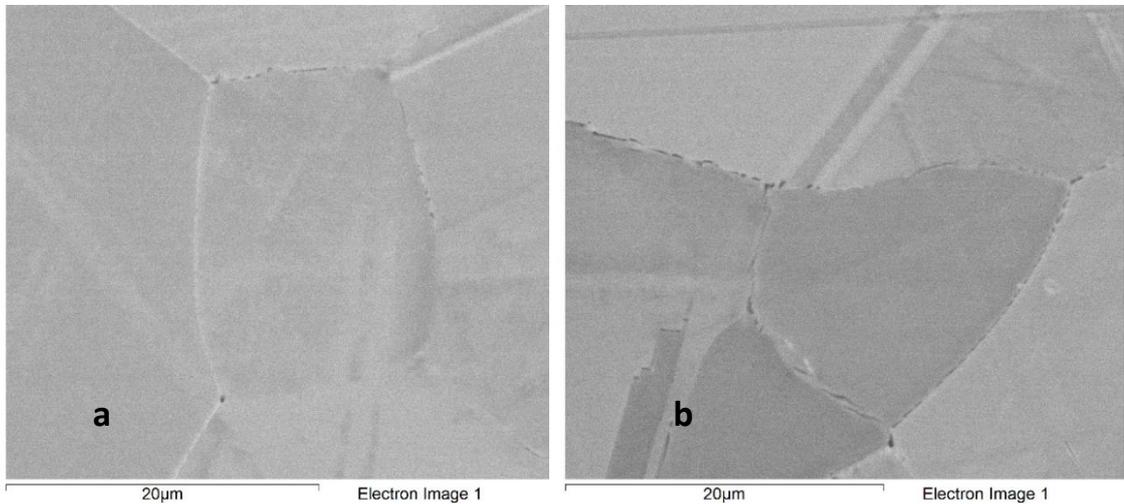


Рисунок 65 – Образование вторичных фаз в сплаве Hastelloy G-35 после 100 часов контакта с расплавом  $\text{KCl-AlCl}_3$  (a) и после 128 часов старения (b) при 650 °С

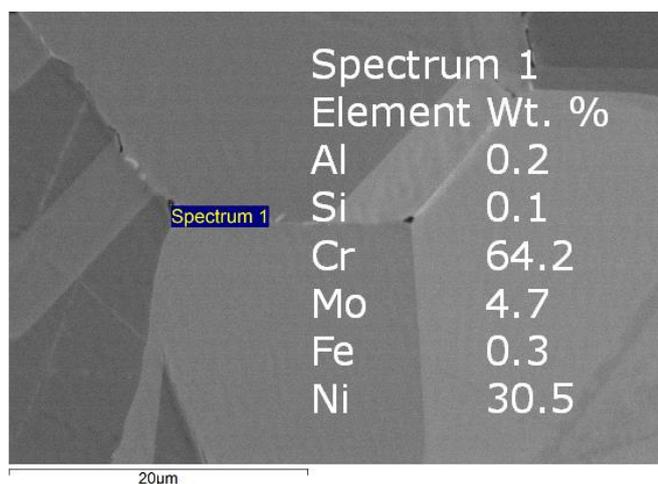


Рисунок 66 – Образование  $\alpha$ -хрома в сплаве Hastelloy G-35 после 32 часов старения при 750 °C

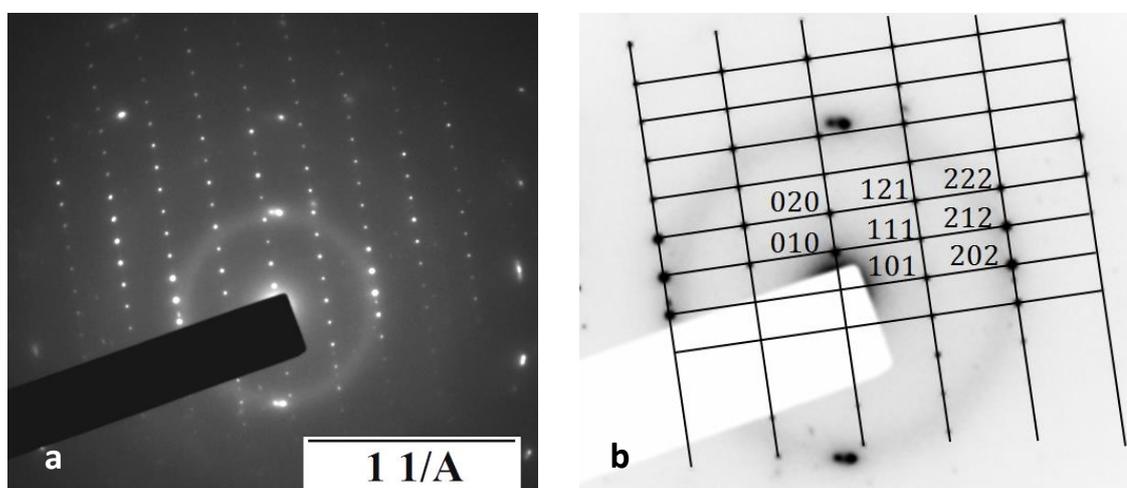


Рисунок 67 – Частицы  $\sigma$ -фазы в сплаве Hastelloy G-35 состаренным при 650° C в течении 128 часов (a – микродифракция; b – декодирование микродифракции)

Кроме того, для сплава Hastelloy G-35 была построена, так называемая, диаграмма «время – температура – осаждение (вторичных фаз)» с использованием результатов сканирующей электронной микроскопии (рисунок 68). Диаграмма фактически определяет пределы использования данного сплава. При этом видно, что вероятность появления МКК возрастает, когда начинают образовываться цепочки вторичных фаз. В таком случае образование микрогальванопар очень вероятно и этот процесс приводит к растворению их анодных зон во время контакта с солевыми расплавами.

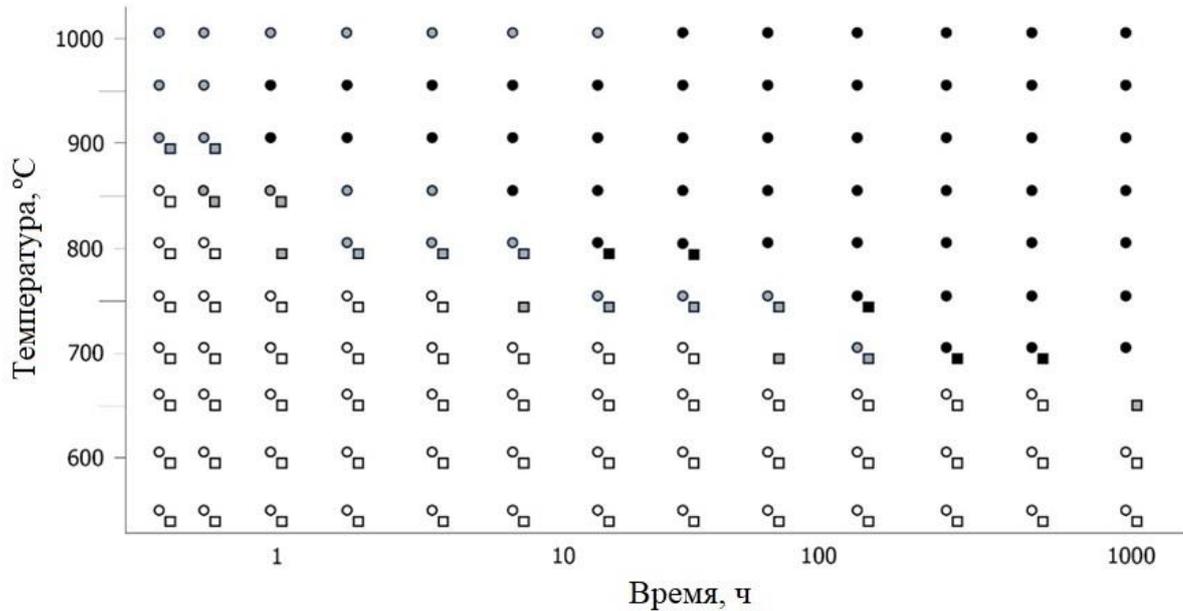


Рисунок 68 – Диаграмма «время-температура-осаждение» для сплава Hastelloy G-35 (тёмные точки – образование цепочек  $\sigma$ -фазы вдоль границ зерен, серые точки – последовательное выпадение  $\sigma$ -фазы, черные квадраты – образование цепочек  $\alpha$ -хрома, серые квадраты – последовательное выпадение  $\alpha$ -хрома)

Было установлено, что образование вторичных фаз влияет на механические свойства сплавов. Прочностные свойства (предел текучести  $\sigma_{0.2}$ , прочность при растяжении  $\sigma_B$ ) сплавов уменьшаются примерно на 10–15%, тогда как уменьшение пластичности (коэффициент удлинения или относительное удлинение  $\delta$  и относительное сжатие  $\psi$ ) было не столь значительным (таблица 19).

Таблица 19 – Механические свойства Hastelloy G-35

Состояние	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
В состоянии поставки	415	806	55	66
После 500 часов выдержки при 650 °С	371	715	54	63
После 1000 часов выдержки при 650 °С	373	696	52	61

В случае сплава Nicrofer 6616 hMo, было обнаружено, что он имеет наивысшую стабильность в случае формирования сигма фазы на границах зерен. Образования цепочек сигма-фаз не наблюдалось даже после старения в

ходе 1000 часов выдержки при 600 °С (рисунок 69). Полученные данные подтверждаются диаграммой «время-температура-осаждение» (рисунок 70).

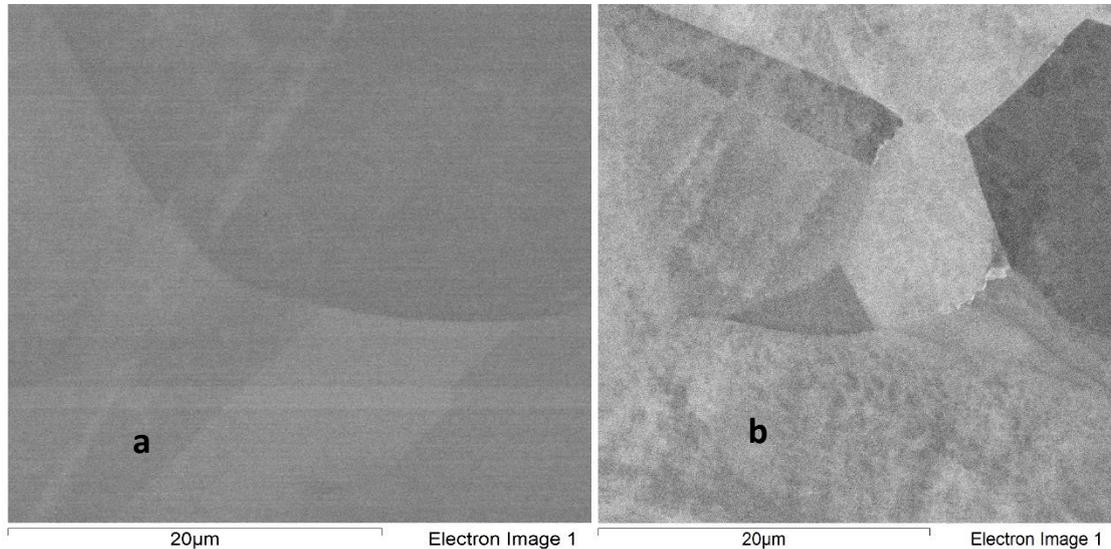


Рисунок 69 – Снимок СЭМ для сплава Niicrofer 6616 hMo после 1024 часов старения при 600 (а) и 650 °С (б)

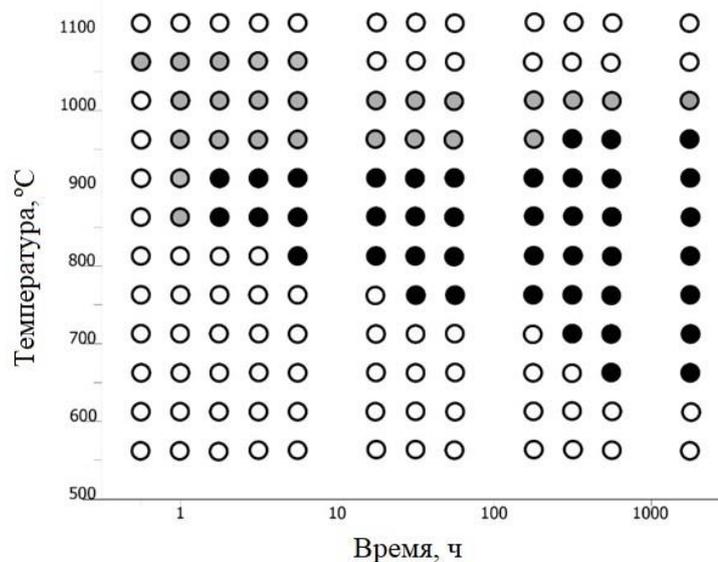


Рисунок 70 – Диаграмма «время-температура-осаждение» для сплава Niicrofer 6616 hMo (черные точки – образование цепочек  $\sigma$ -фаз вдоль границ зерен, серые точки – начало выпадения  $\sigma$ -фаз)

В результате исследований были определены термофизические и механические свойства сплава Niicrofer 6616 hMo. Исходя из полученных данных, можно констатировать существование перегиба при 600–650 °С в температурной зависимости теплофизических свойств материала (рисунок 71;

72). Полученный характер температурной зависимости показывает, что в материале происходит структурное преобразование.

Кроме того, пластичность материала резко уменьшалась, тогда как прочность на растяжение увеличивалась (таблица 20), а характер разрушения после взаимодействия с расплавом изменился с вязкого на хрупкий (рисунок 73). В то же время, с помощью сканирующей электронной микроскопии не обнаружено образование избыточных фаз в образцах сплава Nicrofer 6616 hMo после контакта с хлоралюминатным электролитом.

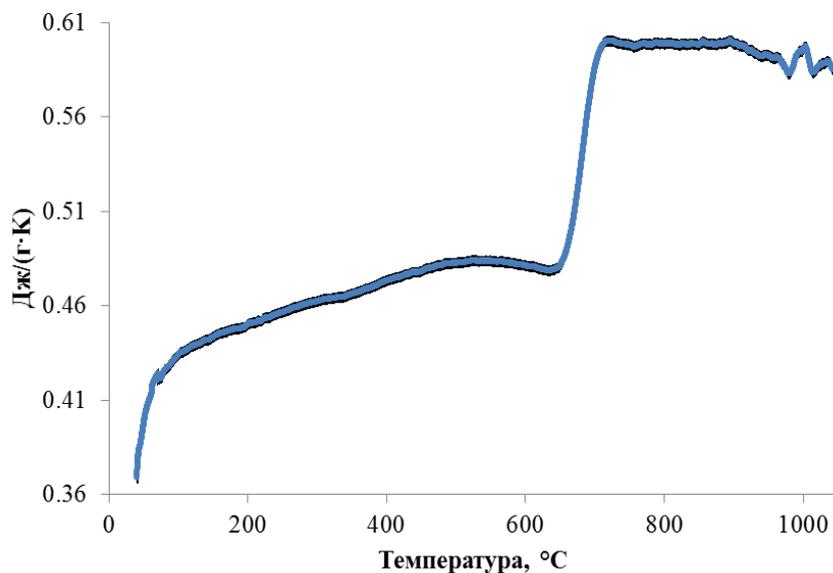


Рисунок 71 – Зависимость теплоемкости сплава Nicrofer 6616 hMo от температуры

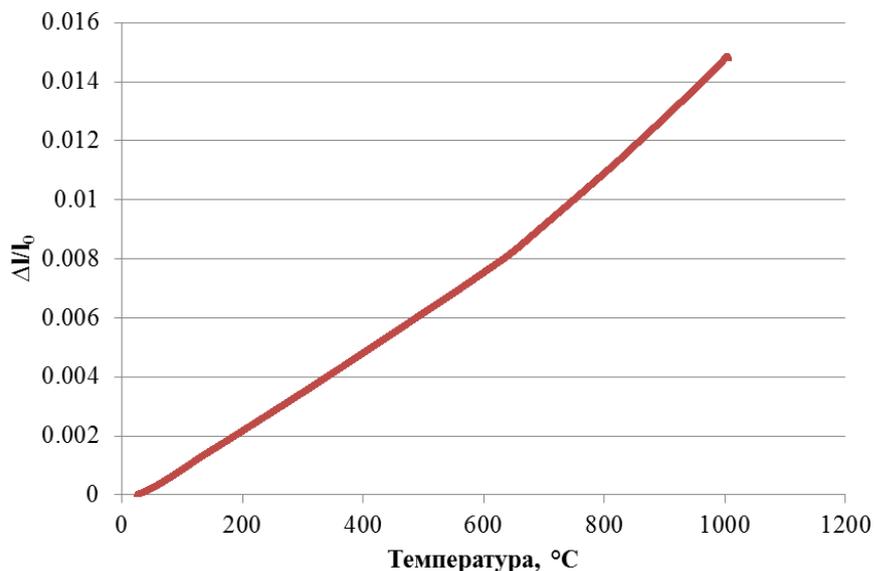


Рисунок 72 – Зависимость относительного удлинения сплава Nicrofer 6616 hMo от температуры

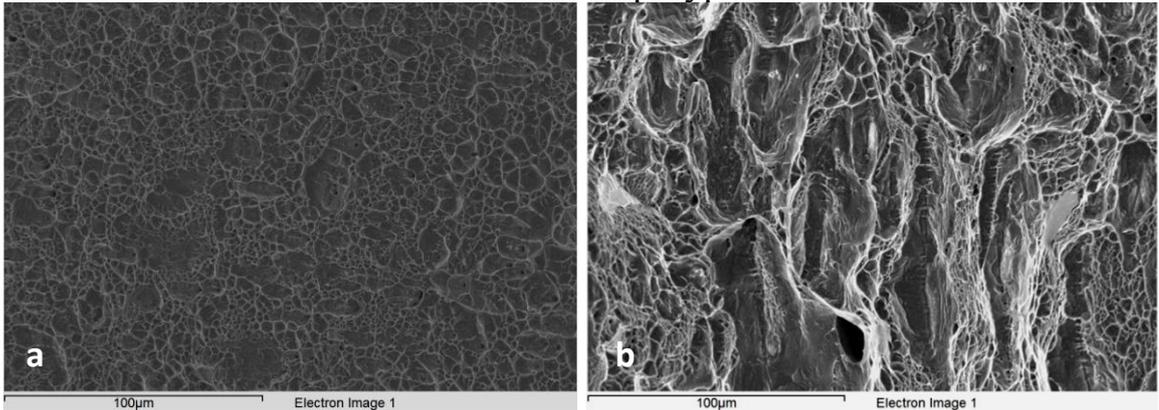


Рисунок 73 – Микрофотография сплава Nicrofer 6616 hMo до (a) и после (b) коррозионных тестов (KCl–AlCl<sub>3</sub>, около 600 °С, 1320 часов)

Было проведено электронное исследование состаренных материалов (рисунок 74). Измерения показали, что вторичная фаза Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) образовалась в сплаве Nicrofer 6616 hMo после длительного и относительно высокотемпературного воздействия в расплаве. Образование этой высокоупорядоченной фазы вызвало изменения его физико-механических свойств.

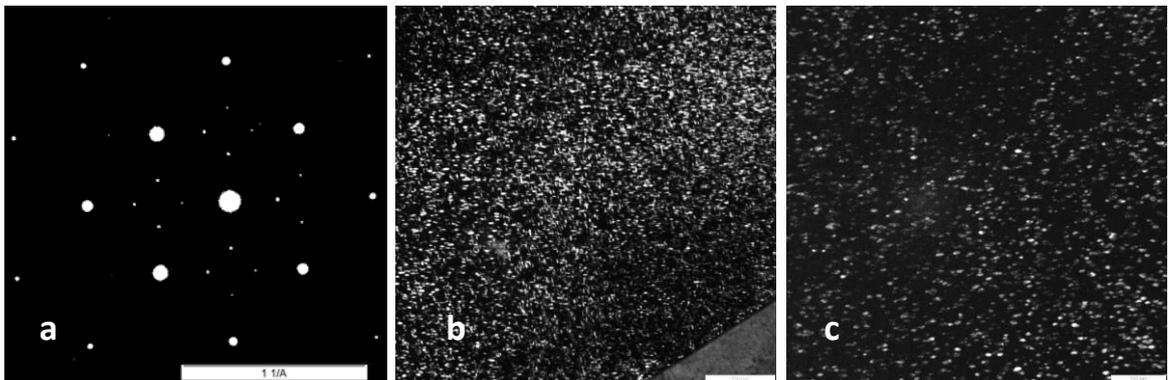


Рисунок 74 – Образование вторичных фаз Ni<sub>2</sub>(Cr,Mo) типа Pt<sub>2</sub>Mo в сплаве Nicrofer 6616 hMo после 1320 часов выдержки в расплаве KCl–AlCl<sub>3</sub> при 600–620 °С (a – электронная дифрактограмма, b – темное поле, c – светлое поле)

В результате проведенных исследований был сделан вывод, что деградация механических свойств сплава Nicrofer 6616 hMo имеет предел, т.е. процесс деградации должен завершиться, когда завершится процесс

упорядочения. Чтобы доказать это образцы сплава были подвергнуты воздействию критических температур продолжительное время. Какого-либо увеличения скорости деградации механических свойств сплава Nicrofer 6616 hMo замечено не было (таблица 20).

Таблица 20 – Механические свойства сплава Nicrofer 6616 hMo

Состояние	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\delta$ , %	$\psi$ , %
В состоянии поставки	390	795	53	50
После коррозионных тестов (KCl–AlCl <sub>3</sub> , около 600 °С, 1320 ч.)	710	1115	29	30
После 500 часов старения при 600 °С	642	1067	33	32
После 1000 часов старения при 600 °С	715	1140	33	31

Таким образом, в качестве конструкционного материала для установки ректификационного разделения хлоридов циркония и гафния с использованием хлоралюминатного расплава с регулируемым молярным соотношением концентраций хлоридов калия и алюминия, как и других технологий, где может быть использован этот электролит рекомендованными сплавами, в порядке предпочтения являются:

- Nicrofer 6616 hMo (аналог Hastelloy C-4);
- Hastelloy G-35;
- Inconel 625 (аналог Nicrofer 6020 hMo).

## ГЛАВА 4 РАЗРАБОТКА КОНСТРУКЦИИ ДАТЧИКА ДЛЯ ЭКСПРЕССНОГО КОНТРОЛЯ СОДЕРЖАНИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ В ХЛОРАЛЮМИНАТНЫХ РАСПЛАВАХ

### 4.1 Контроль концентрации хлоридов калия и алюминия

Ввиду существенного влияния мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  как на скорость и механизмы коррозии, так и на последующее поведение продуктов коррозии была поставлена задача разработки датчика, способного в режиме реального времени определять содержание хлоридов калия и алюминия в рабочем технологическом расплаве. В качестве принципа действия датчика выбран потенциометрический метод, в основе которого лежат измерения потенциала алюминиевого индикаторного электрода (АЛИЭ) по двухэлектродной схеме (рисунок 17). В ходе выполнения совместных научно-исследовательских работ с АО «ЧМЗ» (г. Глазов) была разработана конструкция датчика, которая включает рабочий электрод из металлического алюминия и алюминиевый электрод сравнения (АлЭС), отделенный диафрагмой от основного электролита. АлЭС представляет собой сборку из керамического чехла и алюминиевой проволоки, погруженной в находящийся в чехле хлоралюминатный расплав, насыщенный по хлориду калия.

По результатам исследований и консультаций со специалистами АО «ЧМЗ» предложена концентрическая конструкция (рисунок 75), состоящая из трубы алюминия марки АМГ-3, внутрь которой помещен полупроницаемый для электролита составной корундовый чехол (корунд марки КВТП-1, производство ОАО «Огнеупоры», г. Богданович), в который, в свою очередь, вводится алюминиевая проволока (алюминий марки АМГ-3). Разработанная конструкция уплотнений, связывающих элементы датчика, и специальная фланцевая сборка, обеспечивающая соединение датчика с корпусом аппарата без электрического контакта, более подробно представлены на рисунках 75–77.

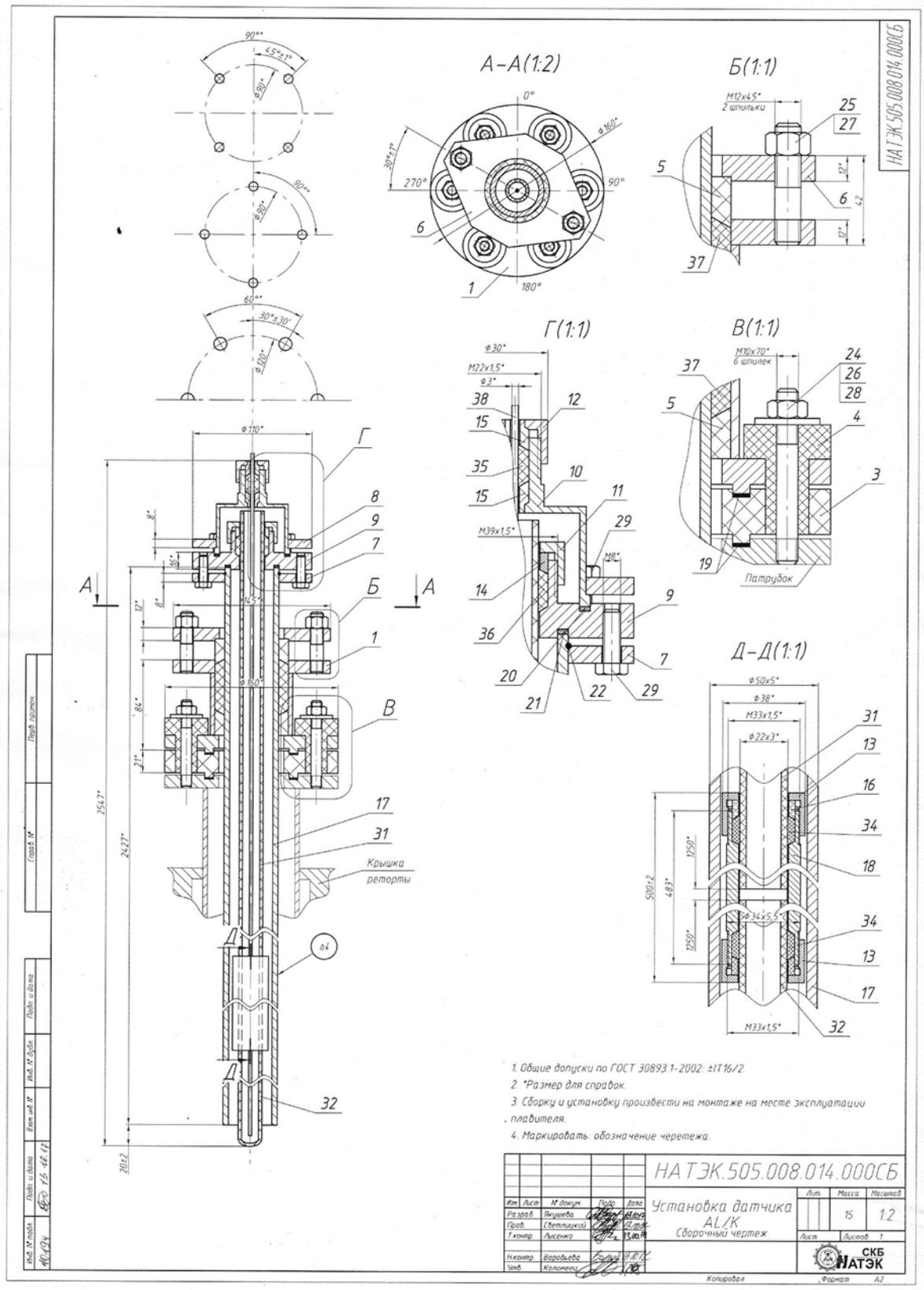


Рисунок 75 – Сборочный чертеж узла датчика по контролю мольного отношения  $KCl/AlCl_3$  в расплавах установки разделения тетрахлоридов циркония и гафния

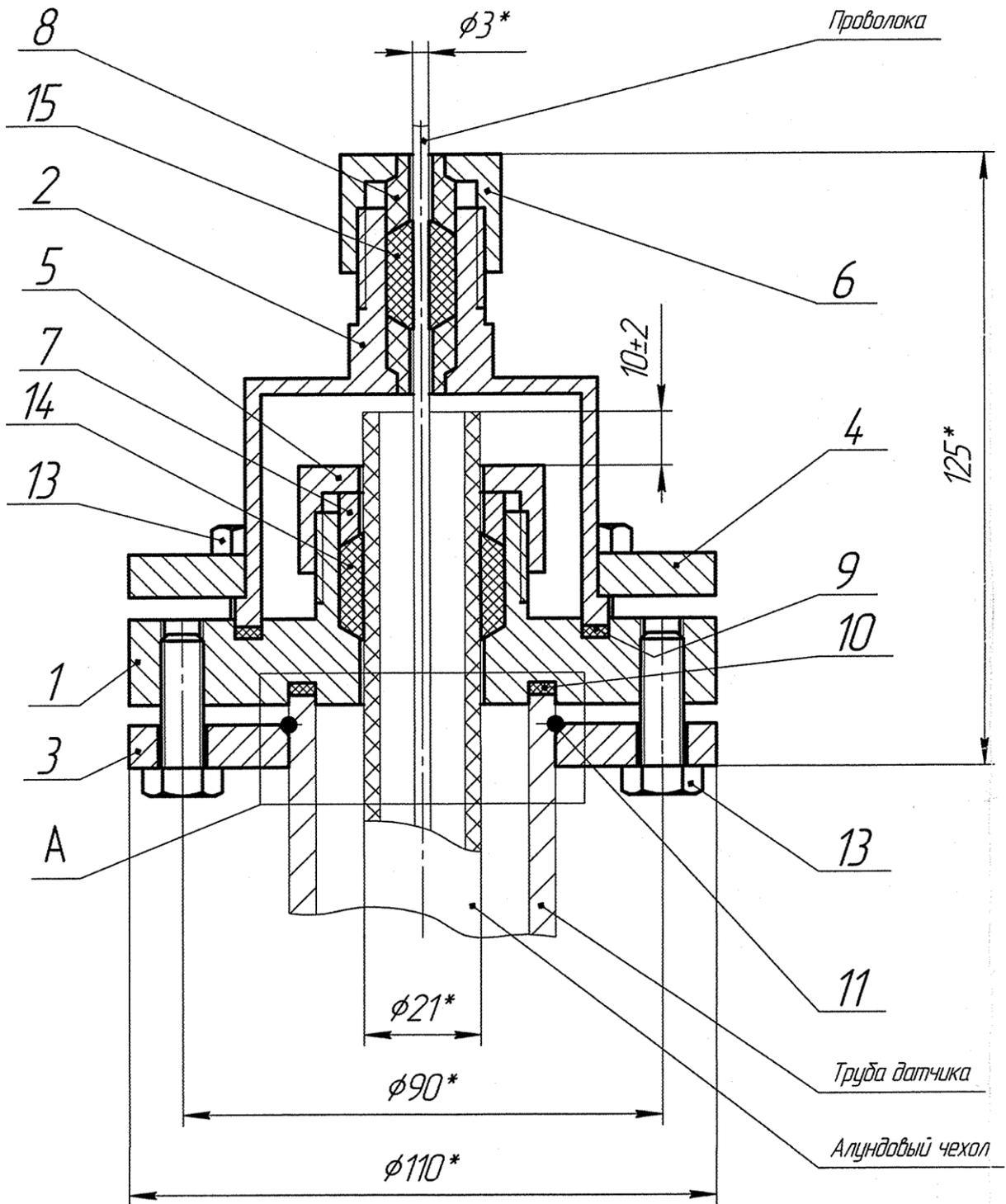


Рисунок 76 – Чертеж уплотнительной системы для датчика по определению соотношения основных компонентов расплава  $KCl-AlCl_3$

1 – корпус; 2 – крышка; 3, 4 – фланец; 5, 6 – гайка накидная; 7, 8 – втулка; 9, 10 – прокладка; 11 – кольцо; 13 – болт М8; 14, 15 – набивка с однослойным оплетением сердечника марки АС 5\*5

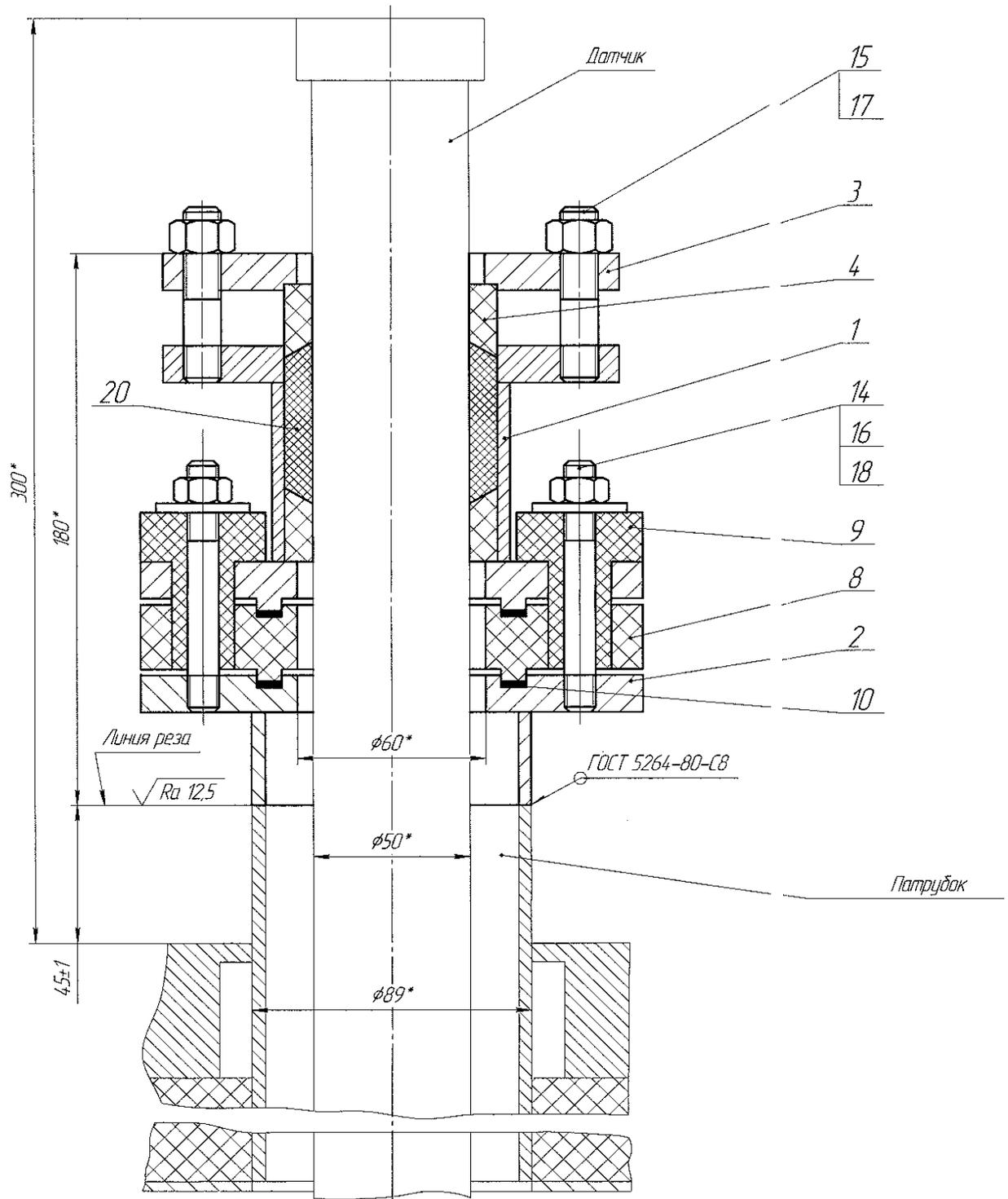


Рисунок 77 – Чертеж системы для ввода электродов датчика по определению соотношения основных компонентов расплава  $KCl-AlCl_3$   
 1, 2, 3 – фланец; 4 – втулка; 8, 9 – текстолитовая прокладка; 10 – прокладка;  
 14-18 – болт

В ходе проведенных промышленных испытаний на АО «ЧМЗ» получены показания датчика (потенциал электрода, В) при изменении

мольного отношения основных компонентов хлоралюминатного расплава, укладываемые в построенную ранее градуировочную зависимость (рисунок 78). Показано, что при добавлении хлорида калия в кислый хлоралюминатный расплав ( $AlCl_3/KCl^* > 1,1$ ) потенциал АлИЭ постепенно уменьшается. При достижении мольного отношения  $AlCl_3/KCl$  равного 1,06 потенциал АлИЭ резко падает с 0,7 В до 0,15 В, что связано с переходом к основным свойствам расплава ( $AlCl_3/KCl < 1,0$ ). При дальнейшем введении избытка хлорида калия потенциал индикаторного электрода изменяется незначительно, достигая значения 0,04 В. Использование предложенной капиллярной методики пробоотбора позволило получить данные хорошо согласующиеся с лабораторными испытаниями.

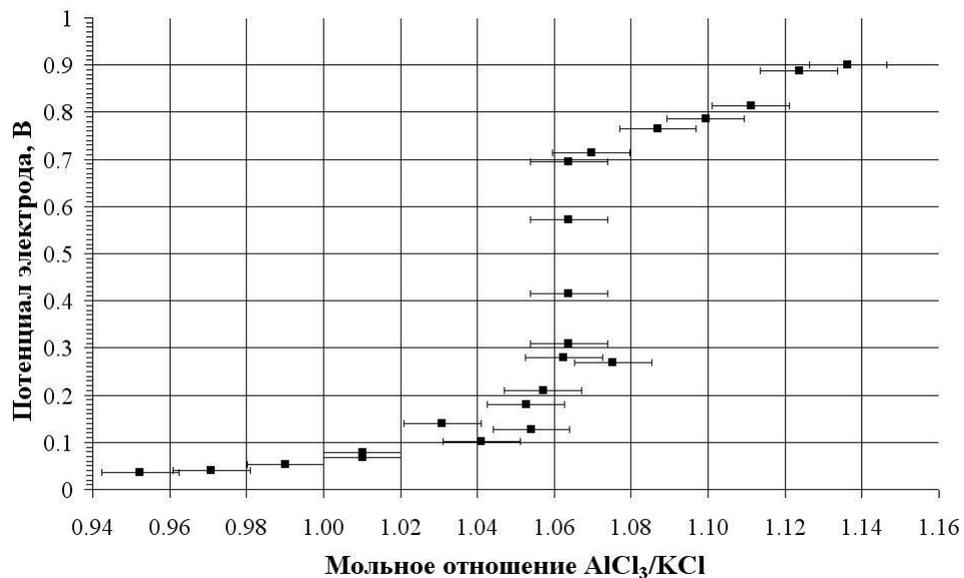


Рисунок 78 – Градуировочная кривая для определения мольного отношения  $AlCl_3/KCl$  по потенциалу датчика

*\*в главе 4, используется принятое на АО «ЧМЗ» обозначение соотношения основных компонентов  $AlCl_3/KCl$*

По окончании испытаний датчик был обследован на возможные изменения в его состоянии в результате контакта с расплавом. Отмечено уменьшение толщины алюминиевой трубы, что может быть объяснено

процессами восстановления примесных элементов расплава (никель, хром, железо, молибден и т.д.), попавших в расплав в результате коррозии и эрозионного износа конструкционных материалов. Изменений алундовой керамики, контактировавшей с агрессивным электролитом, выявлено не было.

Датчик контроля концентрации основных компонентов хлоралюминатного расплава был установлен в определенную регламентом технологическую ёмкость (плавитель, рисунки 78; 80). Электрод сравнения был заполнен приготовленным в лаборатории электролитом и выполнено подключение датчика к цифровому прибору съема показаний, разработанному специалистами АО «ЧМЗ». Показания датчика находились в интервале 600–650 мВ, что соответствует мольному отношению  $\text{AlCl}_3/\text{KCl}$  1,06 согласно градуировочной кривой (рисунки 78; 81).



Рисунок 79 – Датчик по определению соотношения основных компонентов расплава  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ , установленный в плавитель

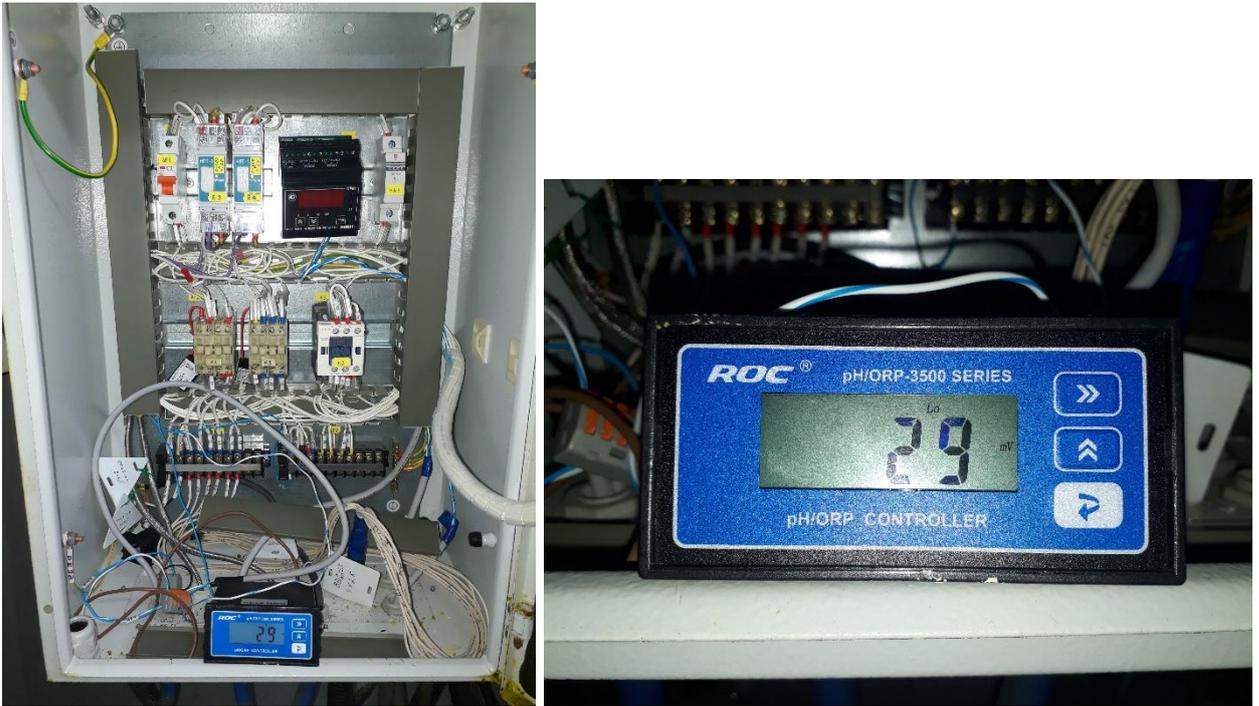


Рисунок 80 – Прибор съема показаний датчика в плавителе 2-3 и место его монтажа

Дата	Время отбора	Время передачи	Наряд	Партия	Место	Zr, %	Hf, %	Al, %	K, %	Fe, %	Ni, %	Cr, %	Ti, %	Mo, %	Nb, %	n/o, %	Hf/Zr, ppm	Al/K, моль/моль
18.09.2020	21:30	22:50	150		П 2-3	0,012		12,5	17,2									1,052
20.09.2020	19:30	20:50	228		П2-2	0,25		13,1	17,9									1,060
21.09.2020	0:30	1:30	238		П2-3	0,016		13,6	19,2									1,026
22.09.2020		8:20	291		П2-3			13,2	18,1									1,056
22.09.2020	14:00	14:30	300		П 2-1	0,21		12,6	17,1									1,067
23.09.2020	3:00	4:00	320		П2-3			13,1	18,1									1,048
24.09.2020	4:30	5:00	357		П2-3			12,8	17,4									1,065
24.09.2020		23:15	366		П 2-1	<0,001		13,6	17,8									1,106
27.09.2020		1:50	428		П 2-1	0,07		13,3	17,5									1,101
28.09.2020	16:00	22:00	454		П2-3	0,13		13,2	17,7									1,080

Рисунок 81 – Результаты анализа рабочих хлоралюминатных расплавов на мольное отношение  $AlCl_3/KCl$ , выполненные АО «ЧМЗ»

После трех дней работы датчик не имел признаков физических изменений в конструкции, не изменил своего положения и показал стабильную работу. Результаты также были дублированы с помощью мультиметра, информация совпала с показаниями цифрового прибора съема показаний, разработанного специалистами АО «ЧМЗ» (рисунок 82).

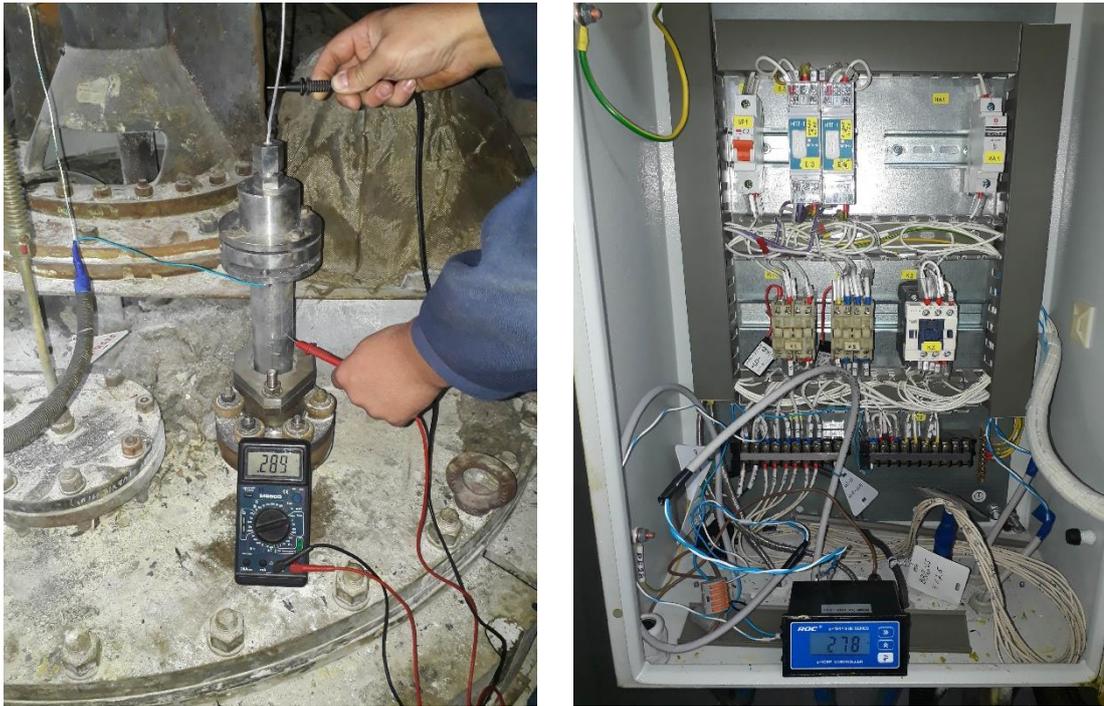


Рисунок 82 – Показания датчика по определению соотношения основных компонентов расплава  $KCl-AlCl_3$ , установленного в плавитель

Также были проведены работы по интеграции данных, полученных с плавителя, на пульт управления установкой оператором (рисунок 83) с возможностью записи в «тренды» (рисунок 84).

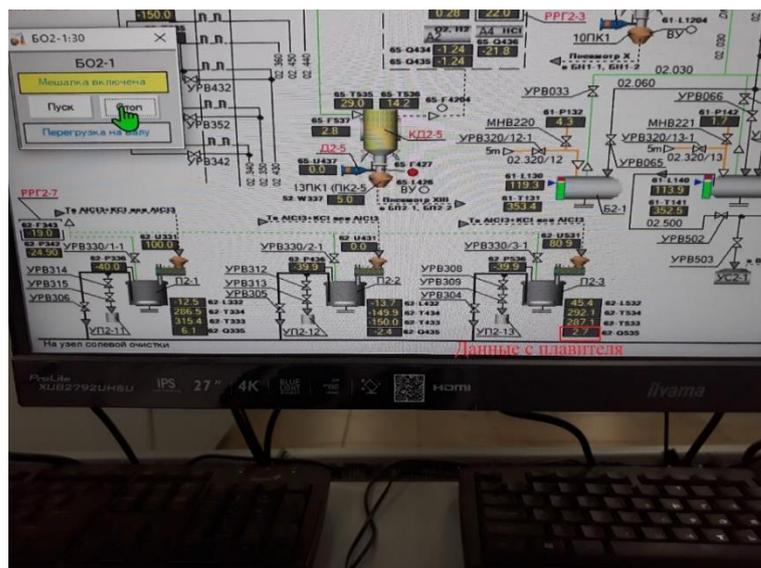


Рисунок 83 – Показания датчика по определению соотношения основных компонентов расплава  $KCl-AlCl_3$  на пульте оператора

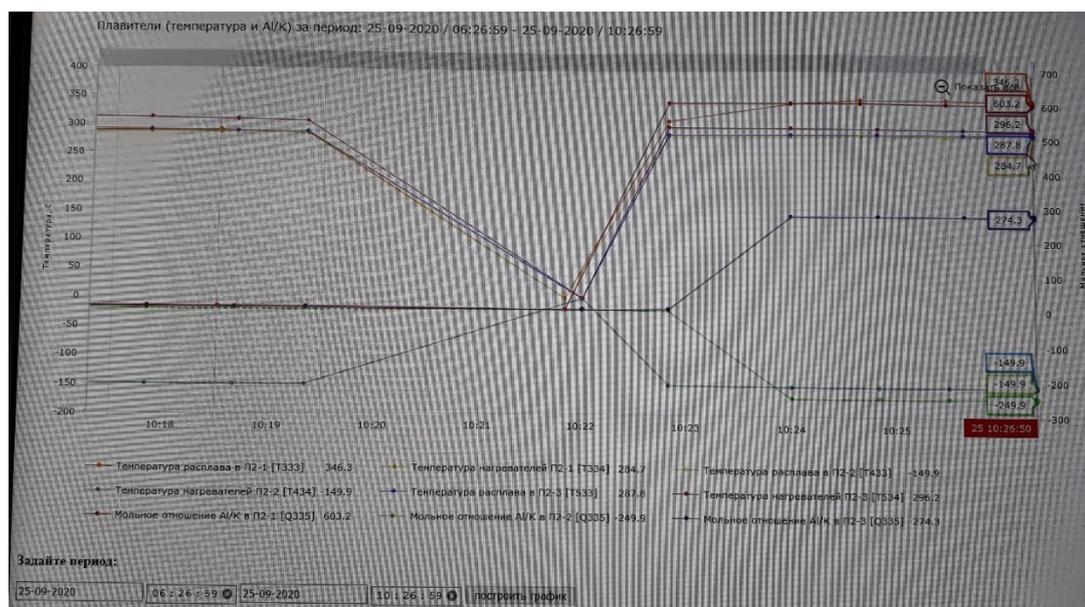


Рисунок 84 – Показания датчика по определению соотношения основных компонентов расплава  $KCl-AlCl_3$ , записываемые в тренды

Предложенный принцип контроля и его реализация защищены патентом Российской Федерации [129]. Устройство позволяет контролировать соотношение хлоридов калия и алюминия в рабочем технологическом растворе установки разделения тетрахлоридов циркония и гафния в реальном времени и информирует о необходимости его корректировки. Цифровая форма получаемой информации дает возможность автоматизировать операцию приготовления электролита заданного состава.

#### 4.2 Контроль содержания тетрахлорида циркония в хлоралюминатном расплаве

Включение в состав хлоралюминатного расплава тетрахлорида циркония отражается на характере соответствующих циклических вольтамперограмм, что дает возможность не только качественного, но и количественного анализа состава электролита (рисунки 28–31).

Для промышленных испытаний работоспособности предложенного способа был сконструирован мобильный прибор, позволяющий вести съемку циклических вольтамперограмм. Система измерения и регистрации

концентрации ионов циркония в расплаве создана на базе микроконтроллера ADAM 5510M фирмы Advantech и потенциостата. Потенциостат служит для формирования пилообразного напряжения и измерения тока рабочего электрода в трехэлектродной измерительной ячейке. Электрическая схема созданного потенциостата представлена на рисунке 85, а фотография заготовки электрической платы с блоком питания для съемки циклических вольтамперограмм в цирконийсодержащих расплавах – на рисунке 86.

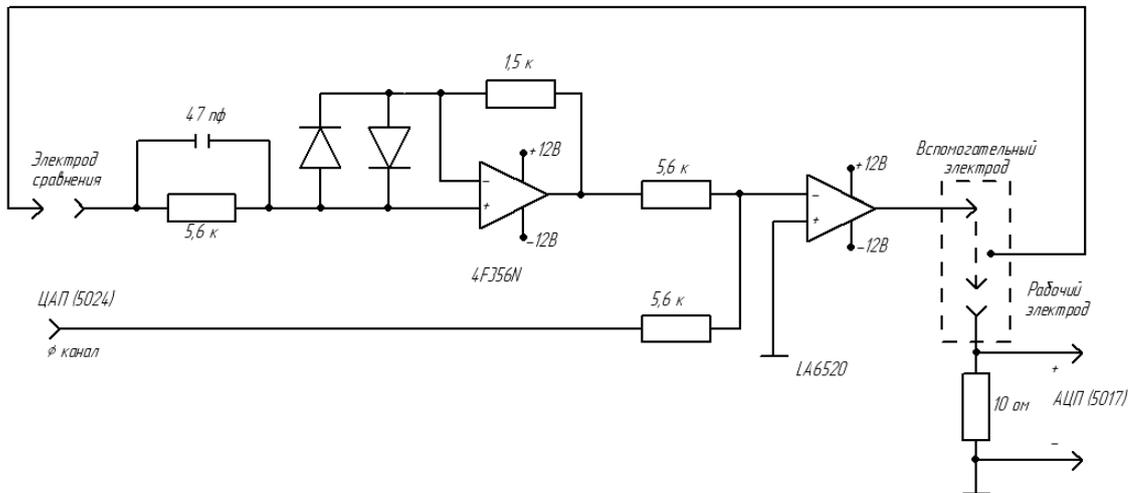


Рисунок 85 – Электрическая схема созданного потенциостата

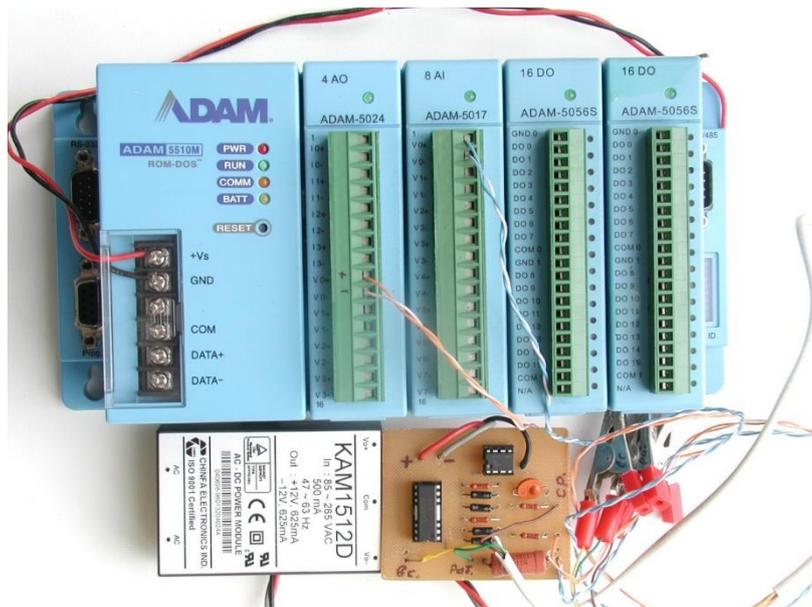


Рисунок 86 – Фотография заготовки электрической платы с блоком питания для съемки циклических вольтамперограмм в цирконийсодержащих расплавах

Основой потенциостата является мощный суммирующий инвертирующий усилитель LA6520 с защитой от короткого замыкания и перегрева. К его выходу подключен вспомогательный электрод (противоэлектрод) измерительной ячейки. На вход подается пилообразное напряжение от внешнего задатчика напряжения, которым служит цифро-аналоговый преобразователь ADAM 5024. На этот же вход через резистор и электрометрический усилитель (повторитель напряжения на базе LF356N) подается напряжение с электрода сравнения. Результирующее напряжение с входных резисторов поступает на инвертирующий вход усилителя и управляет его выходным током, поляризующим рабочий электрод ячейки до потенциала (т.е. напряжение относительно электрода сравнения), равного напряжению, подаваемому от внешнего задатчика (ЦАП 5024).

Электрометрический усилитель имеет малый входной ток (несколько пикоампер), протекающий через электрод сравнения, и малое выходное сопротивление (менее 0,1 Ом), благодаря чему устраняется поляризация электрода сравнения и обеспечивается полная передача напряжения от электрода сравнения на вход сумматора.

Падение напряжения на измерительном резисторе номиналом 10 Ом (ток рабочего электрода) регистрируется микроконтроллером с помощью аналого-цифрового преобразователя ADAM 5017. Амплитуда пика регистрируемого напряжения при восходящей ветви развертки пилообразного напряжения задатчика в районе 1,8–2 В пропорциональна концентрации ионов циркония в расплаве.

В состав потенциостата входят суммирующие резисторы с сопротивлением 5,6 кОм для генерации разности сигнала электрода сравнения, резистор сопротивлением 1,3 кОм для организации обратной связи, входной ограничитель сигнала и фильтр для сглаживания высоковольтной составляющей на базе конденсатора емкостью 47 пФ и резистора с сопротивлением 5,6 кОм.

Два встречно включенных диода КД 503А обеспечивают защиту входа электрометрического усилителя от перенапряжения.

Программа функционирования измерительной ячейки реализована в среде Turbo C++ 3.0 с использованием библиотечных функций микроконтроллера ADAM 5510M и необходимого математического обеспечения. Результат измерения в виде переменной, пропорциональной концентрации ионов циркония в расплаве, поступает в информационную сеть (RS-485) и может быть считан оператором в режиме реального времени (цикл измерения около 30 сек.).

Трехэлектродная схема съемки реализована в конструкции датчика для промышленных испытаний (рисунок 87).

Датчик был установлен в специально подготовленный вход бака-растворителя (БР 1) установки УРХЦГ на АО «ЧМЗ». Была проведена съемка циклических вольтамперограмм со скоростью развертки потенциала 200 мВ/сек в диапазоне 0 В→2,0 В (рисунок 88). На анодной и катодной частях вольтамперограмм проявились пики тока, указывающие на перезаряд ионов циркония до  $Zr^{4+}$  соответственно при потенциале около 0,85 В. Проведенные измерения показали содержание хлорида циркония на уровне 3%, что было подтверждено соответствующим химическим анализом проб состава.

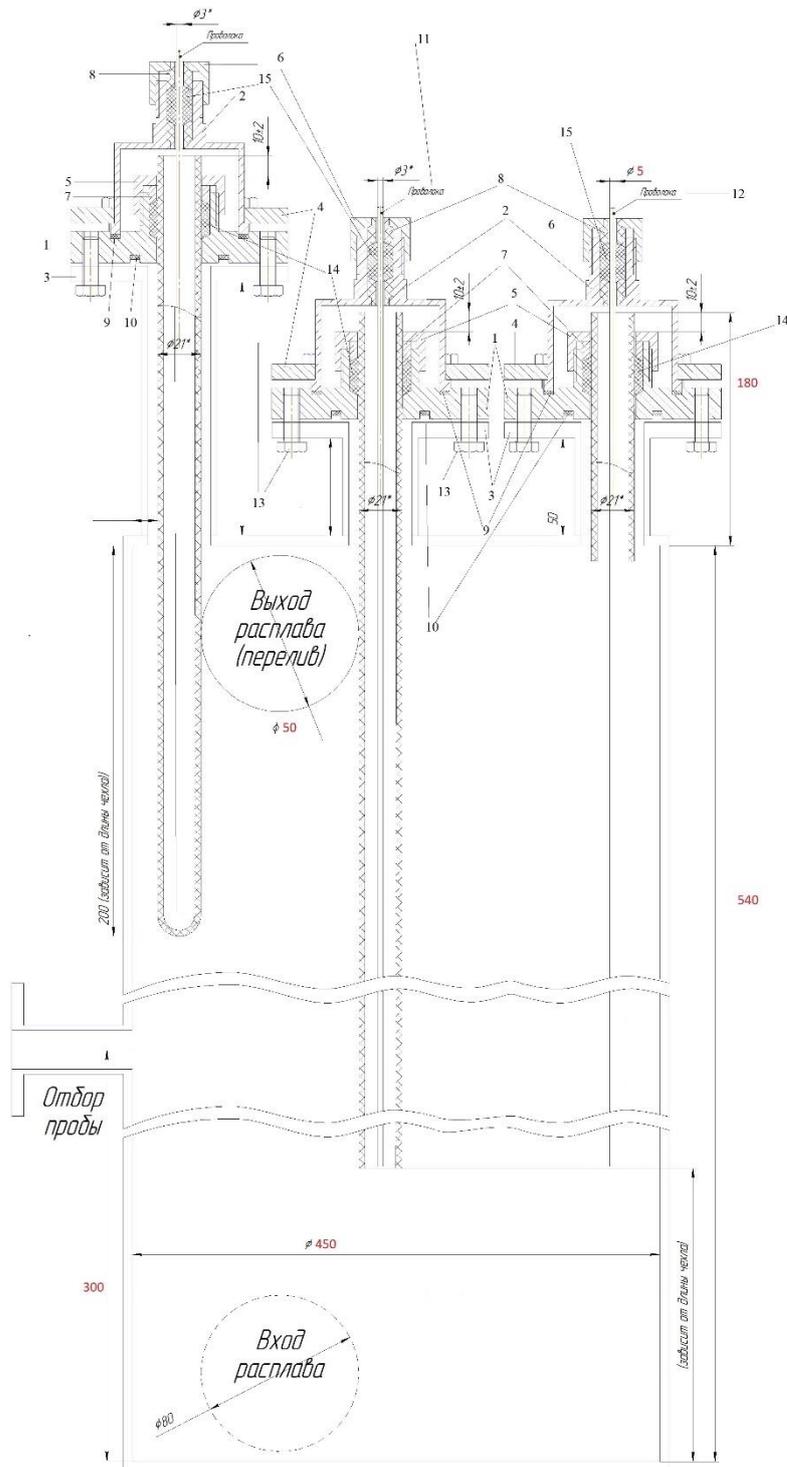


Рисунок 87 – Узел датчика по определению концентрации хлорида циркония на установке по разделению хлоридов циркония и гафния (УРХЦГ) после модернизации

1 – корпус; 2 – крышка; 3, 4 – фланец; 5, 6 – гайка накидная; 7, 8 – втулка; 9, 10 – прокладка; 11 – алюминиевая проволока; 12 – вольфрамовая проволока; 13 – болт М8; 14, 15 – набивка с однослойным оплетением сердечника марки АС 5\*5

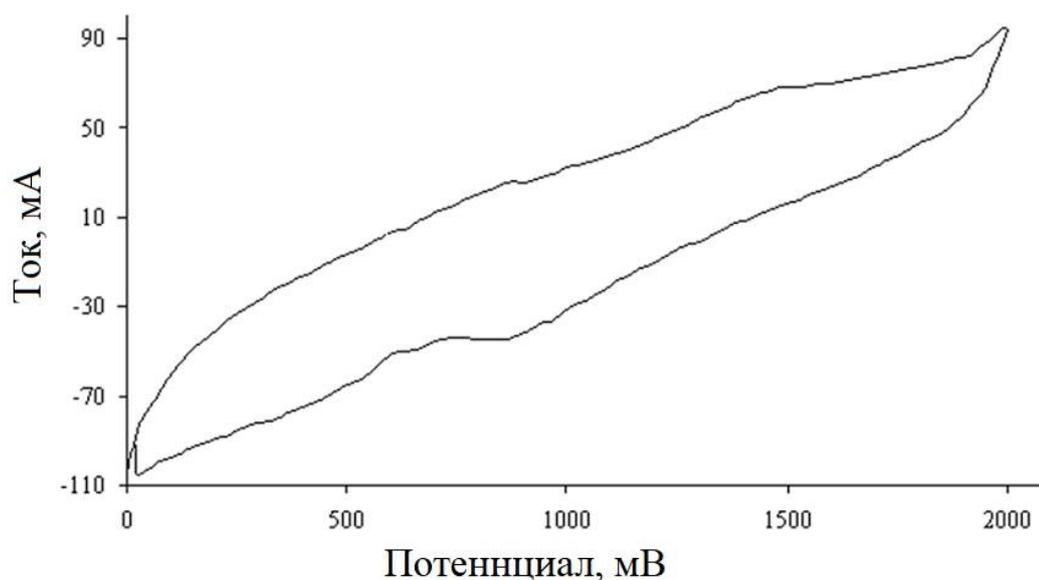


Рисунок 88 – Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве на основе  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$  в баке БР1 на УРХЦГ до начала испытаний

Датчик демонстрировал работоспособность и во время насыщения расплава хлоралюмината калия тетрахлоридом циркония. Подачу тетрахлорида циркония в бак-растворитель вели со скоростью 120–150 кг/час. В соответствии с графиком работ, первая добавка в 300 кг  $\text{ZrCl}_4$  к исходному расплаву должна была привести к получению электролита, в котором содержание хлорида циркония будет равно 3,2–4%. Согласно химическому анализу к концу загрузки в отобранной пробе замороженного электролита концентрация хлорида циркония оказалась на уровне 3,75%, что подтверждается увеличением катодного и анодного пика тока на ЦВА при потенциале около 0,85–0,95 В (рисунок 89). Все циклические вольтамперограммы за время проведения испытаний снимались со скоростью развертки потенциала 200 мВ/сек в диапазоне 0.0 В→2,0 В.

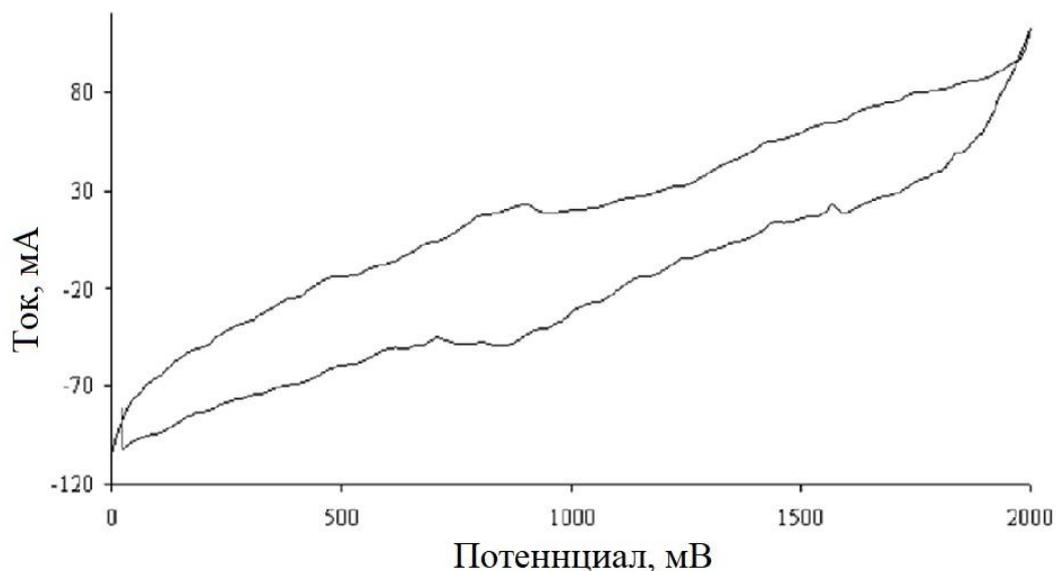


Рисунок 89 – Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве на основе  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$  в баке БР1 на УРХЦГ после загрузки первых 300 кг  $\text{ZrCl}_4$

При последующем добавлении  $\text{ZrCl}_4$  в бак растворитель БР1 на циклических вольтамперограммах наблюдалось постепенное увеличение пика анодного тока (рисунок 90), в то время как результаты химического анализа говорят о скачкообразном и хаотическом изменении концентрации хлорида циркония в рабочем расплаве (таблица 21).

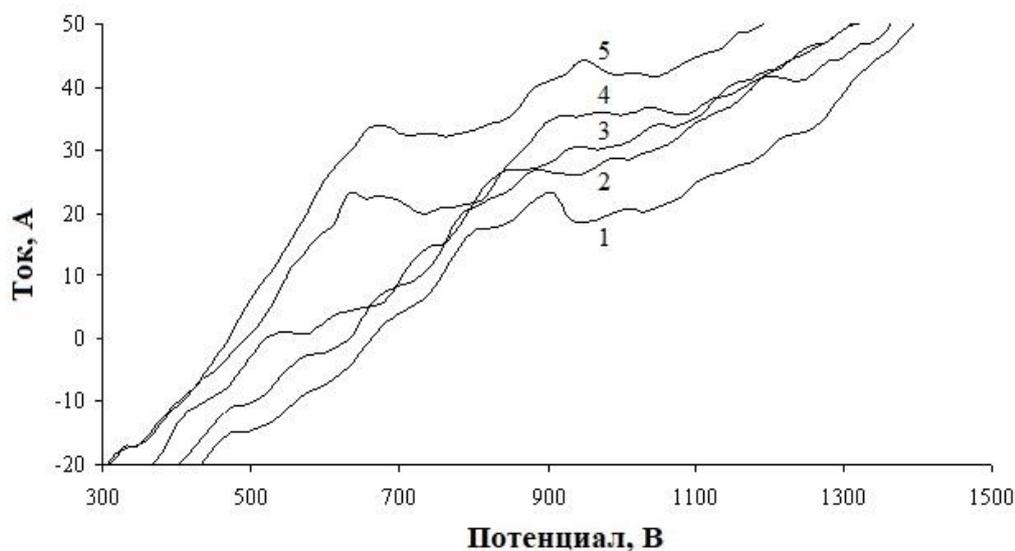


Рисунок 90 – Циклические вольтамперограммы, снятые в расплаве на основе  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZrCl}_4$  в баке БР1 на УРХЦГ при различном содержании хлорида циркония (1 - 3,75; 2 - 4,66; 3 - 5,53; 4 - 4,77; 5 - 4,73)

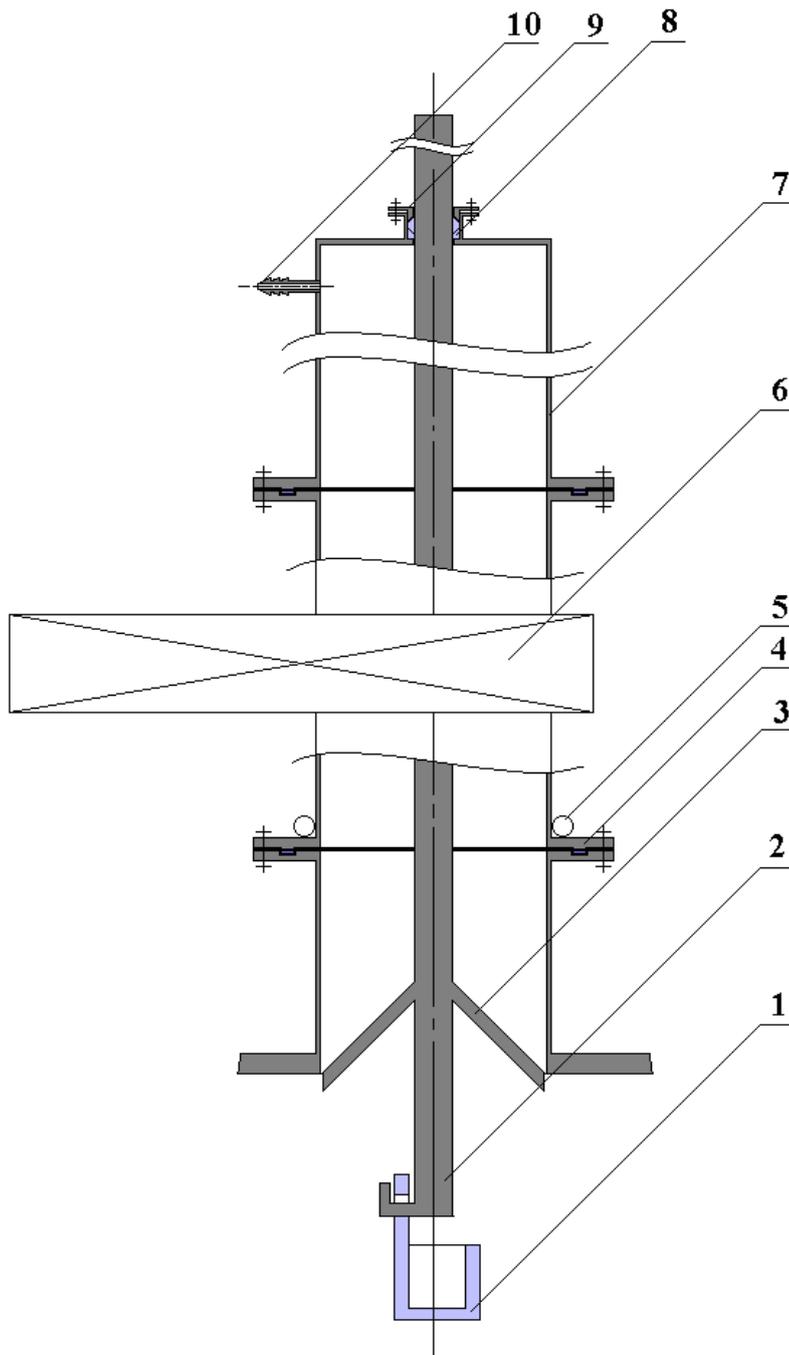
Отличия в показаниях датчика и аналитически определенных концентрациях циркония могут быть вызваны рядом причин. С одной стороны, расхождения в полученных данных возможно связаны с методикой пробоотбора и неоднородностью расплава, так как пробоотбор осуществляли локально сразу после загрузки в БР1 хлорида циркония и после непродолжительного перемешивания. С другой стороны, полученное расхождение, вероятно, возникло из-за возможного нахождения циркония в виде оксида.

Таблица 21 - Содержание циркония в хлоралюминатном расплаве

№ наряда	Время	K/Al	Концентрация Zr, мас. %	№ наряда	Время	K/Al	Концентрация Zr, мас. %
543	20:35	0,90	3,75	574	19:00	0,87	3,62
544	20:40	0,88	4,99	575	21:20	0,87	5,68
545	22:10	0,89	4,66	576	21:20	0,89	3,29
546	22:15	0,89	4,42	577	00:20	0,87	5,78
551	01:20	0,88	4,83	578	00:30	0,88	6,77
552	01:20	0,88	5,16	580	02:00	0,87	5,36
560	03:20	0,87	5,88	581	02:00	0,89	7,12
561	03:25	0,88	5,53	582	04:00	0,86	7,34
562	06:30	0,88	5,24	583	04:00	0,87	5,71
563	06:40	0,87	4,63	585	06:00	0,87	5,42
566	08:30	0,89	4,72	586	06:00	0,86	10,01
567	08:30	0,90	4,44	587	08:30	0,86	5,39
568	11:30	0,87	4,77	588	08:30	0,90	3,82
569	11:30	0,90	3,14	589	10:30	0,85	6,28
571	13:00	0,89	4,73	590	10:30	0,87	6,51
572	13:00	0,89	3,37	592	12:10	0,86	6,07
573	19:00	0,87	5,44	593	13:05	0,87	6,26

Выявленные в ходе лабораторных исследований сложности корректного отбора проб для химического анализа были учтены в процессе промышленных испытаний. Для реализации пробоотбора было предложено использование шлюзовой камеры, через которую возможно извлекать металлический тигель–пробоотборник объемом 10–15 мл, подвешенный на металлической штанге, которая, в свою очередь, через систему фторопластовых уплотнений крепится к блоку разгрузки, расположенным над шлюзом. Пробоотбор должен осуществляться методом зачерпывания электролита в тигель-пробоотборник. После отбора пробы расплава тигель с электролитом поднимают в шлюзовую камеру, закрывают шлюз и извлекают тигель-пробоотборник. Для того чтобы минимизировать эффект неоднородности концентрации хлоридов алюминия и калия по объему пробы, растворению подвергают весь отобранный электролит, а из полученного раствора берут необходимую для анализа аликвотную часть. Для защиты шлюзовой зоны от возгонов расплавленной солевой смеси к штанге приварен специальный тепловой экран, снабженный специальным ножом для удаления солей с внутренних стенок шлюза. Эскизный чертеж предложенной системы для отбора проб электролита представлен на рисунок 91.

Использование метода контроля концентрации тетрахлорида циркония методом циклической вольтамперометрии позволило установить и динамику изменения его концентрации в расплаве в процессе гомогенизации. Так, после разовой добавки большого количества тетрахлорида циркония наблюдали стабильный рост пика анодного тока перезаряда ионов циркония (рисунок 92), который спустя три часа сменился плавным уменьшением пика тока (рисунок 93, кривые 1–6) и последующим выходом на стационарное значение (рисунок 93, кривые 7–10). По-видимому, за время циркуляции произошло равномерное растворение и распределение хлорида циркония в объеме электролита, и его локальная концентрация снизилась. Химический анализ проб электролита, взятых после стабилизации состава, подтвердил показания датчика.



1 – тигель-пробоотборник; 2 – штанга с крюком; 3 – экран с ножом; 4 – система фланцев с фторопластовой прокладкой; 5 – трубка охлаждающей системы; 6 – шибер; 7 - блок разгрузки; 8 – фторопластовое уплотнение; 9 – запорная втулка; 10 – штуцер для вакууммирования

Рисунок 91 – Эскизный чертеж системы пробоотбора хлоралюминатных расплавов для установки по разделению хлоридов циркония и гафния

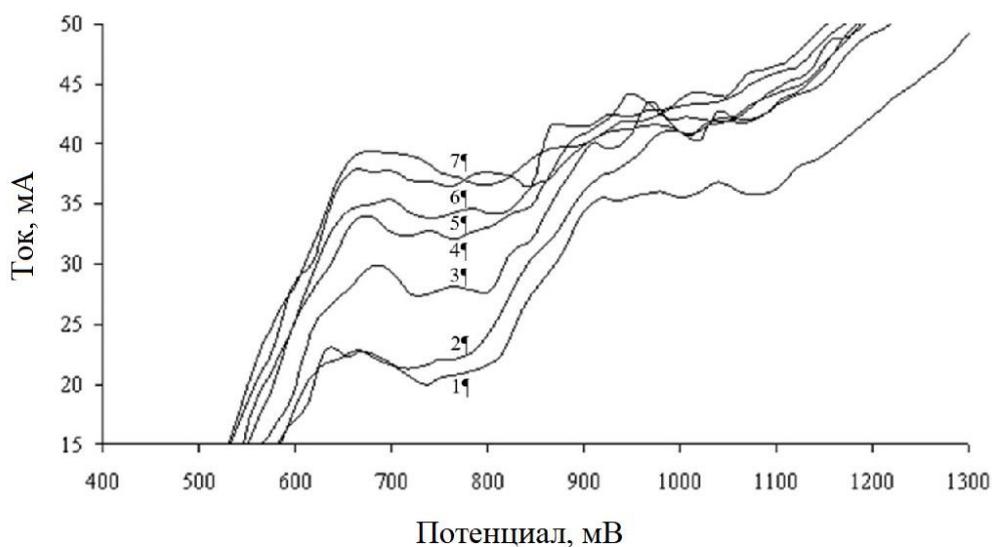


Рисунок 92 – Циклические вольтамперограммы расплава на основе  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$  в баке БР1 на УРХЦГ во время длительной выдержки (с увеличением числа концентрация циркония растет)

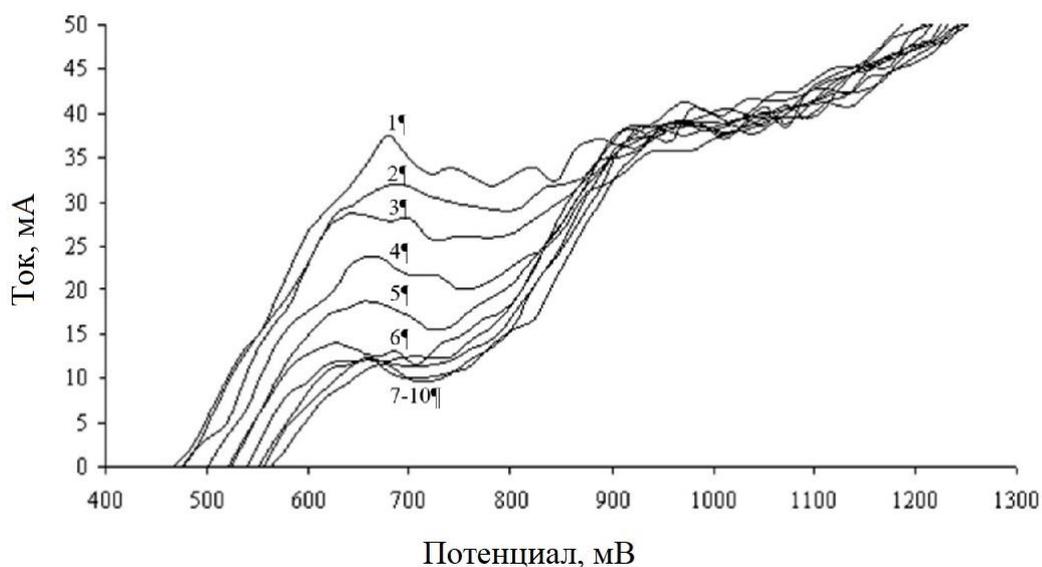


Рисунок 93 – Циклические вольтамперограммы расплава на основе  $\text{KCl}-\text{AlCl}_3-\text{ZrCl}_4$  в баке БР1 на УРХЦГ во время длительной выдержки (с увеличением числа концентрация циркония падает)

После завершения испытаний уменьшения толщины алюминиевой трубы и алундовой керамики, контактировавших с агрессивным электролитом, отмечено не было. Так же не было выявлено видимых изменений в конструкции датчика, которые могли бы повлиять на результаты измерений.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Методами потенциометрии и циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение расплава  $\text{KCl-AlCl}_3$ , применяемого в технологии ректификационного разделения хлоридов циркония и гафния, с различным мольным отношением  $\text{KCl/AlCl}_3$  при температурах 350 - 450 °С. На основании полученных данных и учета сведений, содержащихся в литературе [1], сделан вывод о том, что при мольном отношении  $\text{KCl/AlCl}_3 > 1$  потенциалопределяющей формой является  $\text{AlCl}_4^-$ , а свойства системы становятся основными. При мольном отношении  $\text{KCl/AlCl}_3 \leq 1$  потенциалопределяющей формой является  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , а расплав проявляет кислотные свойства, что приводит к повышению его коррозионной активности. Определен оптимальный для использования в технологии состав хлоралюминатного расплава, мольное отношение концентраций хлоридов калия и алюминия в котором поддерживается в интервале от 0,94 до 1,06.
2. Для контроля отношения мольных концентраций  $\text{KCl/AlCl}_3$  предложено использовать двухэлектродную схему с алюминиевым рабочим электродом. Построена градуировочная зависимость, связывающая потенциал алюминиевого индикаторного электрода с соотношением мольных концентраций основных компонентов расплава.
3. Методами циклической вольтамперометрии с вольфрамовым рабочим электродом исследовано электрохимическое поведение хлоралюминатных расплавов, содержащих до 10 мас. % тетрахлорида циркония. Выполнен анализ профиля полученных вольтамперограмм и отнесение пиков анодного тока к существованию в расплаве ионов  $\text{AlCl}_4^-/\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  и перезаряду ионов циркония  $\text{Zr}^{3+}/\text{Zr}^{4+}$ . Высота пика тока, относящаяся к процессу перезаряда ионов циркония, увеличивается симбатно росту концентрации тетрахлорида циркония в электролите,

что позволило построить градуировочную зависимость для определения содержания тетрахлорида циркония.

4. Изучено электрохимическое поведение хлоралюминатных расплавов, содержащих продукты коррозии конструкционных материалов (до 1,5 мас. % солей железа, никеля, хрома, молибдена). Предложено для контроля содержания примесных элементов использовать метод циклической вольтамперометрии. Определены необходимые параметры съемки циклических вольтамперограмм (ЦВА). Показана на примере хлорида никеля возможность построения градуировочных зависимостей для определения содержания продуктов коррозии в хлоралюминатных электролитах по полученным ЦВА.
5. Разработан метод экспресс-контроля состава основных компонентов хлоралюминатного расплава по изменению потенциала алюминиевого рабочего электрода относительно алюминиевого электрода сравнения, помещенного в отделенный диафрагмой расплав, насыщенный по хлориду калия. Собран датчик экспресс-контроля соотношения  $KCl/AlCl_3$  и проведены его промышленные испытания на территории АО «ЧМЗ».
6. Предложен метод экспресс-контроля концентрации хлорида циркония в рабочих электролитах установки ректификационного разделения хлоридов циркония и гафния с помощью метода циклической вольтамперометрии.
7. Определены области растворимости примесных соединений компонентов конструкционных материалов в хлоралюминатном расплаве, а также предложен оптимальный способ снижения концентрации коррозионноактивных примесей в хлоралюминатном расплаве путем перехода к расплаву с мольным отношением  $KCl/AlCl_3$  0,8-0,9 для перевода хлоридов элементов конструкционных сплавов в шламовую фракцию с последующим её отделением.

8. Изучены коррозионные свойства перспективных конструкционных материалов различных классов (ферритные и ферритно-мартенситные стали; аустенитные стали; сплавы на основе никеля типов Хастеллой, Инконель, Никрофер) в солевых хлоралюминатных расплавах, в том числе, содержащих хлорид циркония.
9. Исследована структура и состав исследуемых сплавов после проведения коррозионных испытаний в течение 6, 30 и 100 часов в диапазоне температур от 450 °С до 650 °С. В качестве среды для исследований были выбраны наиболее коррозионноактивные расплавы с мольным отношением  $KCl/AlCl_3 < 1$ . На основании анализа микроструктуры коррозионного слоя и химического анализа электролита сделан вывод о том, что главными продуктами коррозии являются наиболее электроотрицательные компоненты исследуемых сплавов, что указывает на электрохимическую природу коррозионных процессов.
10. Исследования сталей и жаропрочных сплавов (Hastelloy X, Hastelloy S, Inconel 230 и других) показали развитие в образцах наиболее опасной межкристаллитной коррозии, причиной появления которой явилось формирование по границам зерен карбидных интерметаллидных фаз. Такое изменение структуры сопровождается образованием микрогальванопар с активным растворением анодных зон. Аналогичная причина интенсификации электрохимической коррозии после образования вторичных зернограничных фазовых выделений обуславливает недостаточную коррозионную стойкость при повышенных температурах сплавов Hastelloy N и Nicrofer 7216.
11. Построены диаграммы «время-температура-осаждение (вторичных фаз)», пользуясь которыми можно прогнозировать структурные изменения в зависимости от условий эксплуатации материала и выдерживать оптимальные режимы.
12. С учетом скоростей коррозии и протекающих в рассматриваемых образцах конструкционных материалов структурных изменений сделан

вывод об основных требованиях к материалам – снижению содержания углерода, что приведет к уменьшению выпадения вторичных фаз, а также повышению концентрации электроположительных элементов в составе сплавов. В большей мере соответствуют этим требованиям никелевые сплавы Nicrofer 6616 hMo, аналог Hastelloy C-4; Hastelloy G-35; Inconel 625, аналог Nicrofer 6020 hMo; (перечислены в порядке предпочтения), которые показали наилучшую коррозионную стойкость и были рекомендованы к использованию.

Таким образом, сочетание контроля состава хлоралюминатного расплава, выбора наиболее коррозионностойкого материала и температурных условий его эксплуатации позволяет решить задачу стабильной работы технологического оборудования установки ректификационного разделения тетрахлоридов циркония и гафния и других технологий с использованием хлоралюминатных расплавов.

### **Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы**

Перспективы дальнейшей разработки темы исследований в данном научном направлении заключаются в детализации закономерностей поведения расплавов хлоридов калия, алюминия, циркония и переходных d-элементов, являющихся продуктами коррозии конструкционных материалов в хлоралюминатных расплавах методом ЦВА. Особый интерес вызывает возможность определения концентрации хлоридов этих элементов в хлоралюминатном расплаве при их совместном нахождении.

Кроме того, сохраняет актуальность задача определения скоростей коррозии никелевых сплавов Nicrofer 6616 hMo, Hastelloy G-35 и Inconel 625 и механизмов коррозионных процессов, протекающих в данных сплавах при контакте с хлоралюминатными расплавами при длительных выдержках, а также систематическое изучение изменения их механических свойств.

### Список литературы

1. Ивановский, Л.Е. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов / Л.Е. Ивановский, В.А. Хохлов, Г.Ф. Казанцев // М.: Наука. – 1993. – С. 251.
2. Патент № 2329951 С2 Российская Федерация, МПК С01G 25/04, С01G 27/04. Способ разделения тетрахлоридов циркония и гафния ректификацией: № 2006124864/15: заявл. 12.07.2006: опубл. 27.07.2008 / Л. А. Нисельсон, В. Д. Федоров, А. В. Елютин [и др.].
3. Авторское свидетельство № 656496 СССР, МПК В01D 3/40, В01D 53/14, В01D 53/68. Способ разделения тетрахлоридов циркония и гафния: № 2078379: заявл. 13.11.1974: опубл. 05.04.1979 / Б. Поль, Г. Жан, Б. Пьер, Б. Мишель.
4. Авторское свидетельство № 1473 А1 СССР, МПК С01G 25/04, С01G 27/04. Способ разделения смеси галоидных соединений циркония и гафния: № 2292: заявл. 02.08.1924: опубл. 15.09.1924 / А.Э. ван-Аркель, Я.Г. де-Боер.
5. Нехамкин, Л.Г. Металлургия циркония и гафния / Л.Г. Нехамкин // М: Metallurgia. – 1979. – С. 208.
6. Патент № 2431700 С1 Российская Федерация, МПК С25С 3/26, С01G 25/04. Способ приготовления расплава хлоралюмината калия для разделения хлоридов циркония и гафния: № 2010125379/02: заявл. 21.06.2010: опубл. 20.10.2011 / В.Я. Кудяков, Е.С. Филатов, Ю.П. Зайков [и др.]; заявитель Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН.
7. Патент № 2538890 С1 Российская Федерация, МПК С01G 25/04, С01G 27/04. Способ разделения тетрахлоридов циркония и гафния экстрактивной ректификацией: № 2013141060/05: заявл. 06.09.2013: опубл. 10.01.2015 / О.А. Аржаткина, Н.Г. Серов; заявитель Открытое акционерное общество "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии".

8. Tangri, R.P. Vapor Pressure of  $ZrCl_4$  and  $HfCl_4$  over Melt Systems  $KCl + AlCl_3$  (1:1.04 mol) +  $ZrCl_4$  and  $KCl + AlCl_3$  (1:1.04 mol) +  $HfCl_4$  / R.P. Tangri, D.K. Bose, C.K. Gupta // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 1995. – Vol. 40. – No 4. – P. 823 – 827.
9. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. 1 / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, В.Н. Афонова, Н.Н. Петрова, И.Г. Попова, З.Л. Гусева, В.Т. Шемятникова // М: Металлургия – 1977. – С. 416.
10. Berg, R.W. Cryoscopy in the  $KCl-AlCl_3$  System. High-Precision Phase Diagram near Equimolar Composition, with Comments on Oxide Contaminations and Effective Chloride Concentrations in Tetrachloroaluminate Melts / R.W. Berg, H.A. Hjuler, N.J. Bjerrum // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1985. – Vol. 24. – P. 4506.
11. Brekke, P.B. Chloro Complexes in Molten Salts. 6. Potentiometric and Vapor Pressure Study of the System  $KCl-AlCl_3$  in the Temperature Range 275-350 °C / P.B. Brekke, J.H. von Barner, N.J. Bjerrum // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1979. – Vol. 18. – P. 1372.
12. Трифонов, К.И. Плавкость солевых смесей, содержащих тетрахлориды циркония, гафния и тетрахлоралюминат калия / К.И. Трифонов, В.И. Медведев // *Расплавы*. – 2006. – № 6. – С. 87-89.
13. Niselson, L.A. Solid-liquid and liquid-vapor equilibria in the  $Zr(Hf)Cl_4-KAlCl_4$  systems: A basis for the extractive distillation separation of zirconium and hafnium tetrachlorides / L.A. Niselson, E.A. Egorov, E.L. Chuvilina [et al.] // *Journal of Chemical and Engineering Data*. – 2009. – Vol. 54. – No 3. – P. 726-729.
14. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой // М.: Химия. – 1977. – С. 328.
15. Gilbert, B. Electrochemistry of  $Ni(II)$  and the behavior of oxide ions in chloroaluminate melts / B. Gilbert, R.A. Osteryoung // *Journal of the American Chemical Society*. – 1978. – Vol. 100. – No 9. – P. 2725-2730.

16. Brynestad, J. Evidence for a three-coordinate complex of nickel(II) / J. Brynestad, G.P. Smith // *Journal of the American Chemical Society*. – 1970. – Vol. 92. – P. 3198.
17. Boxall, L.G. Solvent Equilibria of  $\text{AlCl}_3$  - NaCl Melts / L.G. Boxall, H.L. Jones, R.A. Osteryoung // *Journal of the electrochemical society*. – 1973. – Vol. 120. – P. 223.
18. Marshall, E.E. The electrochemistry of baths of fused aluminum halides. II. The deposition potentials of chromium, molybdenum, and tungsten / E.E. Marshall, L.F. Yntema // *Journal of physics chemistry*. – 1942. – Vol. 46. – No 3. – P. 353.
19. Barner, J.H. Potentiometric study of the systems  $\text{KCl-AlCl}_3$  and  $\text{KCl-AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$  at 300 °C, performed with a chlorine-chloride electrode / J.H. Barner, N.J. Bjerrum // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1973. – Vol. 12. – P. 1891.
20. Филатов, Е.С. Исследования коррозионной активности расплава  $\text{KAlCl}_4$  методами физико-химического анализа / Е.С. Филатов, Ю.Ф. Гордеева, А.С. Дербышев, В.Я. Кудяков // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2019. – Т. 24. – № 4. – С. 59-66.
21. Stafford, C.R. The electrodeposition of Al-Nb alloys from chloroaluminate electrolytes / C.R. Stafford, C.M. Haarberg // *Plasmas & ions*. – 1999. – Vol. 1. – P. 35-44.
22. Jafarian, M. Electrodeposition of aluminum from molten  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$  mixture / M. Jafarian, M.G. Mahjani, I. Danaee, F. Gobal // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 2006. – Vol. 36. – No 10. – P. 1169-1173.
23. Hong-min, K. Electrochemical deposition of aluminum on W electrode from  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$  melts / K. Hong-min, Z. Wang // *Transaction of nonferrous metals society of China*. – 2010. – P. 158-164.
24. Rolland, P. Electrochemical reduction of  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  ions in chloroaluminate melts / P. Rolland, G. Mamantov // *Journal of Inorganic Chemistry*. – 1976. – Vol. 123. – No 9. – P. 1299-1303.

25. Ueda, M. Composition and structure of Al-Sn alloys formed by constant potential electrolysis in an  $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl-SnCl}_2$  molten salt / M. Ueda, R. Inaba, T. Ohtsuka // *Electrochimica Acta*. – 2013. – Vol. 100. – P. 281-284.
26. Ting, G. Voltammetric and related studies of  $\text{NbCl}_5$  in molten chloroaluminates / G. Ting, K.W. Fung, G. Mamantov // *Journal of the electrochemical society*. – 1976. – Vol. 123. – No 5. – P. 624-629
27. Jafariana, M. Electrocrystallization of Pb and Pb assisted Al on aluminum electrode from molten salt ( $\text{AlCl}_3\text{-NaCl-KCl}$ ) / M. Jafarian, I. Danaee, A. Maleki [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 478. – No 2. – P. 83-88.
28. Edeleanu, C. Effect of diffusion on corrosion of metals by fused salts / C. Edeleanu, J.G. Gibson, J.E. Meredith // *Journal of the iron and steel institute*. – 1960. – Vol. 196. – No 1. – P. 59-61.
29. Степанов, С.И. Коррозия сталей и никельхромистых сплавов в смесях расплавленных хлоридов / С.И. Степанов, Е.Б. Качина-Пулло // *Журнал прикладной химии*. – 1962. – Т. 35. – № 8. – С. 1852-1855.
30. Степанов, С.И. Коррозия некоторых сталей и никеля в расплавленных хлоридах калия и магния / С.И. Степанов, Е.Б. Качина-Пулло // *Журнал прикладной химии*. – 1964. – Т. 37. – № 2. – С. 379-383.
31. Кочергин, В.П. Коррозия и стационарные потенциалы Ст. 3 и никеля в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов / В.П. Кочергин, О.А. Путина, В.Н. Девяткин, Е.Т. Канаева // *Коррозия металлов* – 1975. – Т. 11. – № 2. – С. 224-226.
32. Красильникова, Н.А. Взаимодействие хрома с расплавами хлоридов щелочных металлов в присутствии металлического железа / Н.А. Красильникова, М.В. Смирнов, И.Н. Озеряная, Н.Д. Шаманов // *Защита металлов*. – 1974. – Т. 10. – № 4. – С. 446-449.
33. Raleigh, D.O. Anodic corrosion rate measurements in  $\text{LiCl-KCl}$  eutectic - 2. Results on nickel, molybdenum, and stainless steel / D.O. Raleigh, J.T.

White, C.A. Ogden // *Journal of the electrochemical society*. – 1979. – Vol. 126. – No 7. – P. 1093-1099.

34. Atmani, H. Stress corrosion cracking of 304L stainless steel in molten salts media / H. Atmani, J.J. Rameau // *Corrosion Science*. – 1984. – Vol. 24. – No 4. – P. 279-285.

35. Oryshich, I.V. Effect of chromium, aluminum, and titanium on the corrosion resistance of nickel in molten sodium sulfate and chloride / I.V. Oryshich // *Metal science and heat treatment*. – 1985. – Vol. 27. – No 3. – P. 218-222.

36. Oryshich, I.V. Influence of molybdenum, tungsten, and cobalt on the corrosion of high-temperature strength nickel alloys in molten salts / I.V. Oryshich, O.S. Kostyrko // *Metal science and heat treatment*. – 1985. – Vol. 27. – No 10. – P. 740-746.

37. Rameau, J.J. Interaction entre le fluage et la corrosion electrochimique en milieu de sels fondus: Cas de l'acier inoxydable AISI 304L dans NaCl-CaCl<sub>2</sub> fondu à 570 °C / J.J. Rameau, H. Atmani // *Materials Science and Engineering*. – 1987. – Vol. 88. – No 4. – P. 247-252.

38. Пенягина, О.П. Коррозионное поведение стали 12Х18Н10Т в хлоридных и карбонатных расплавах в условиях термоциклирования / О.П. Пенягина, С.М. Перин, Т.И. Манухина, Н.Д. Шаманова // *Расплавы*. – 1994. – Т. 3. – С. 71-76.

39. Shamanova, N.D. The surface state of chromium- and chromium-nickel steels upon their exposure to a calcium-potassium chloride melt / N.D. Shamanova, N.O. Esina // *Guofang Keji Daxue Xuebao*. – 1998. – Vol. 20. – No 6. – P. 49-53.

40. El-Rahman, H.A. Effect of oxide ion donors on the corrosion and dechromization of stainless steels in KCl-NaCl-BaCl<sub>2</sub> melt / H.A. El-Rahman, A. Baraka, S.A. El-Gwad // *Journal of Applied Electrochemistry*. – 1999. – Vol. 29. – No 10. – P. 1205-1210.

41. Zeng, C.L. Electrochemical impedance models for molten salt corrosion / C.L. Zeng, W. Wang, W.T. Wu // *Corrosion Science*. – 2001. – Vol. 43. – No 4. – P. 787-801.

42. Yanase, E. XAFS analysis of corroded metal surfaces with molten salts by conversion-electron-yield method / E. Yanase, K. Arai, I. Watanabe [et al.] // *Journal of Synchrotron Radiation*. – 2001. – Vol. 8. – No 2. – P. 490-492.
43. Li, Y.S. Accelerated corrosion of pure Fe, Ni,Cr and several Fe-based alloys induced by ZnCl<sub>2</sub>-KCl at 450 °C in oxidizing environment / Y.S. Li, Y. Niu, W.T. Wu // *Materials Science and Engineering*. – 2003. – Vol. 345. – No 2. – P. 64-71.
44. Mohanty, B.P. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part I: Experimental studies / B.P. Mohanty, D.A. Shores // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46. – No 12. – P. 2893-2907.
45. Shores, D.A. Role of chlorides in hot corrosion of a cast Fe-Cr-Ni alloy. Part II: Thermochemical model studies / D.A. Shores, B.P. Mohanty // *Corrosion Science*. – 2004. – Vol. 46. – No 12. – P. 2909-2924.
46. Lu, W.M. Accelerated corrosion of five commercial steels under a ZnCl<sub>2</sub>-KCl deposit in a reducing environment typical of waste gasification at 673-773 K / W.M. Lu, T.J. Pan, K. Zhang, Y. Niu // *Corrosion Science*. – 2008. – Vol. 50. – No 7. – P. 1900-1906.
47. Смирнов, М.В. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии / М.В. Смирнов, И.Н. Озеряная // *Защита металлов* – 1978 – Т. 14. – № 3. – С. 171-209.
48. Li, Y.S. Corrosion behaviour of various model alloys with NaCl-KCl coating / Y.S. Li, M. Spiegel, S. Shimada // *Materials Chemistry and Physics*. – 2005. – Vol. 93. – No 1. – P. 217-223.
49. Смирнов, М.В. Коррозия титана в солевых расплавах / М.В. Смирнов, Л.Д. Юшина, Н.А. Логинов // *Труды института электрохимии УФАН СССР*. – 1961. – Т. 2. – С. 135-143.
50. Володин, В.П. Коррозия циркония в расплаве NaCl-KCl под атмосферой воздуха и хлора / В.П. Володин, М.В. Смирнов, И.Н. Озеряная // *Труды института электрохимии УФАН СССР*. – 1965. – Т. 7. – С. 83-89.

51. Sedriks, A.J. Corrosion of Stainless Steel / A.J. Sedriks // New York: John Willey and Sons Incorporated. – 1996. – P. 233.
52. Гуляев, А.П. Металловедение / А.П. Гуляев // М.: Metallurgy. – 1966. – С. 480.
53. Devine, T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel / T.M. Devine // Journal of the electrochemical society. – 1979. – Vol. 126. – No 3. – P. 374-385.
54. Hall, E.L. Chromium depletion in the vicinity of carbides in sensitized austenitic stainless steels / E.L. Hall, C.L. Briant // Metallurgical and materials transactions. – 1984. – Vol. 15a. – No 5. – P. 793-811.
55. Грошев, Г.Л. Труды по химии и химической технологии / Г.Л. Грошев, З.И. Юрлова – 1964. – Т. 2. – № 3 – С. 391-396.
56. Сорокин, Ю.И. Коррозия металлов в расплавленном хлористом алюминии и его смеси с хлористым натрием / Ю.И. Сорокин, Х.Л. Цейтлин, С.М. Бабицкая, Л.В. Мерзлоухова – 1967. – Т. 5. – № 3. – С. 536-540.
57. Сачков, С.И. Коррозия некоторых конструкционных материалов в расплаве солей  $AlCl_3-LiCl$  / С.И. Сачков, В.Г. Грибоедова, И.И. Грудянов, А.И. Родионов // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – 1979. – Т. 2. – С. 109-111.
58. Ульянин, Е.А. Коррозионностойкие сплавы на основе железа и никеля / Е.А. Ульянин, Т.В. Свистунова, Ф.Л. Левин // М: Metallurgy. – 1986. – С. 263.
59. Сандлер, Р.А. Поведение железа в хлоралюминатных расплавах в присутствии металлического алюминия / Р.А. Сандлер, А.А. Ларионов, А.А. Костюков, А.Л. Троицкий // Журнал прикладной химии. – 1984. – № 10. – С. 2375-2377.
60. Красильникова, Н.А. Взаимодействие металлического хрома с расплавленными хлоридами натрия, калия и их эквимольной смесью / Н.А. Красильникова, М.В. Смирнов, И.Н. Озерная // Труды Института

электрохимии Уральского Филиала АН СССР: Электрохимия расплавленных солевых и твердых электролитов. – 1972. – № 18. – С. 119-121.

61. Озеряная, И.Н. Коррозия металлов в расплавленных солях в результате высокотемпературных процессов / И.Н. Озеряная // *Металловедение и термическая обработка металлов.* – 1985. – Т. 3. – С. 14-17.

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

63. Илющенко, Н. Г. Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н.Г. Илющенко, А.И. Анфиногенов, Н.И. Шуров // М.: Наука. – 1991. – С. 176.

64. Путина, О.А. Коррозионная стойкость металлических материалов в расплавленном хлориде магния / О. А. Путина // *Химия и химическая технология.* – 1977. – Т. 20. – № 1. – С. 129-131.

65. Кочергин, В.П. Коррозия железа в расплавленных солевых смесях / В.П. Кочергин, А.В. Кабиров, О.Н. Скорнякова // *Журнал прикладной химии* – 1954. – Т. XXVII. – № 9. – С. 945-952.

66. Кочергин, В.П. Коррозия железа в расплавленных нитратах и хлоридах металлов I и II групп системы Д. И. Менделеева / В.П. Кочергин // *Журнал прикладной химии.* – 1960. – Т. XXXV. – № 7. – С. 1580-1586.

67. Кочергин, В.П. Растворение железа в расплавленных хлоридах щелочных и щелочноземельных металлов / В.П. Кочергин // *Журнал прикладной химии.* – 1956. – Т. XXIX. – Т. 4. – С. 566-569.

68. Susskind, H. Corrosion studies for a fused salt-liquid metal extraction process for the liquid metal fuel reactor / H. Susskind, F.B. Hill, L. Green, S. Kalish, L.E. Kukacka, W.E. McNulty, E. Wirsing // *Brookhaven national laboratory 585.* – 1960.

69. Edeleanu, C. Effects of diffusion on corrosion of metals by fused salts / C. Edeleanu, J.G. Gibson, J.E. Meredith // *Journal of the iron and steel institute.* – 1960. – Vol. 196. – № 1. – P. 59-61.

70. Степанов, С. И. Действие расплавленного хлористого магния на сплавы железо – хром – никель / С.И. Степанов, В.М. Синева // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т. 18. – Вып. 7. – С. 1702-1705.
71. Степанов, С. И. О характере разрушения хромоникелевых сталей и сплавов в хлоридных расплавах / С.И. Степанов // Защита металлов. – 1971. – Т. 7. – № 1. – С. 35-37.
72. Colom, F. Corrosion and iron (Armco) in KCl-LiCl melts / F. Colom, A. Bodalo // Corrosion science. – 1972. – Vol. 2. – No 12. – P. 731-738.
73. Nishikata, A. Electrochemistry of molten salt corrosion / A. Nishikata, H. Numata, T. Tsuru // Materials science and Engineering. – 1991. – Vol. A146. – P. 15-31.
74. Hosoya, Y. Compatibility of structural materials with molten chloride mixture at high temperature / Y. Hosoya, T. Terai, T. Yoneoka, S. Tanaka // Journal of Nuclear Materials. – 1997. – Vol. 248. – P. 348-353.
75. Indacochea, J. E. Corrosion performance of ferrous and refractory metals in molten salts under reducing conditions / J.E. Indacochea, J.L. Smith, K.R. Litko, E.J. Karell // Journal of Materials research. – 1999. – Vol. 14. – No 5. P. 383-385.
76. Indacochea, J. E. High-Temperature Oxidation and Corrosion of Structural Materials in Molten Chlorides / J. E. Indacochea, J. L. Smith, K. R. Litko [et al.] // Oxidation of Metals. – 2001. – Vol. 55. – No 1-2. – P. 1-16.
77. Cho, S.H. Corrosion behavior of Fe-Ni-Cr alloys in the molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at high temperature / S.H. Cho, J.S. Zhang, Y.J. Shin [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 325. – No 1. – P. 13-17.
78. Ravi, S. A. Corrosion of nickel-containing alloys in molten LiCl-KCl medium / A.S. Ravi, A. Kanagasundar, U. Kamachi Mudali – 2013. – Vol. 69. – No 1. – P. 25-29.
79. Ravi, S. A. Corrosion and microstructure correlation in molten LiCl-KCl medium / A.S. Ravi, S. Mathiya, K. Thyagarajan, U. Kamachi Mudali – 2013. – Vol. 69. – No 1. – P. 32-35.

80. Tawancy, H.M. Long-term ageing characteristics of Hastelloy alloy X / H.M. Tawancy // *Journal of material science*. – 1983. – Vol. 3. – No 18. – P. 2976-2986.
81. Hofmeister, M. Corrosion behaviour of stainless steels and a single crystal superalloy in a ternary LiCl–KCl–CsCl molten salt / M. Hofmeister, L. Klein, H. Miran, R. Rettig, S. Virtanen, R. Singer // *Corrosion Science*. – 2015. – Vol. 90. – No 46. – P. 232-236.
82. Liu, S. A comparative study on the high temperature corrosion of TP347H stainless steel, C22 alloy and laser-cladding C22 coating in molten chloride salts / L. Shunv, L. Zongde, W. Yongtian, T. Jin // *Corrosion Science*. – 2014. – Vol. 83. – P. 396–408.
83. Polovov, I.B. Corrosion of stainless steel in NaCl-KCl based melts / A.V. Abramov, I.B. Polovov, O.I. Rebrin [et al.] // *Journal of the electrochemical society - 218th ECS Meeting Abstracts 2010, MA 2010-02: 218th ECS Meeting, 2010 года*. – P. 2194.
84. Abramov, A.V. Corrosion of constructive materials in niobium-containing melts / A.V. Abramov, I.B. Polovov, V.A. Volkovich [et al.] // *ECS Transactions: Molten Salts and Ionic Liquids 16 - 214th ECS Meeting, 2008 / sponsors: Physical and Analytical Electrochemistry, High Temperature Materials, Electrodeposition, Energy Technology*. – Honolulu, HI, 2008.
85. Абрамов, А.В. Спектроэлектрохимическое исследование процессов коррозии нержавеющей сталей в расплаве эквимольной смеси NaCl-KCl / А.В. Абрамов, И.Б. Половов, В.А. Волкович [и др.] // *Расплавы*. – 2011. – № 2. – С. 71-80.
86. Абрамов, А.В. Коррозия конструкционных материалов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах / А.В. Абрамов [и другие] // *Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXI Российской молодежной научной конференции, посвященной 150-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского*. – 2011. – С. 312-313.

87. Polovov, I.B. Corrosion of ferritic and ferritic-martensitic steels in NaCl-KCl-VCl<sub>2</sub> melts / I.B. Polovov, D.A. Vinogradov, A.V. Abramov [et al.] // ECS Transactions, Honolulu, HI. – Honolulu, HI, 2012. – P. 699-709.
88. Abramov A.V. Corrosion of nickel-chromium-molybdenum based alloy in chloride melts containing transition metal ions / A.V. Abramov, V.V. Karpov, I.B. Polovov [et al.] // ECS Transactions, Honolulu, HI. – Honolulu, HI, 2012. – P. 357-366.
89. Salinas-Solano, G. High temperature corrosion of inconel 600 in NaCl-KCl molten salts / G. Salinas-Solano, J. Porcayo-Calderon, J. Gonzalez-Rodriguez, V. Salinas-Bravo, J. Ascencio-Gutierrez, L. Martinez-Gomez // Hindawi publishing corporation advances in materials science and engineering. – 2014. – Vol. 3, Article ID 696081. – P. 8.
90. Liu, B. Corrosion behavior of Ni-based alloys in molten NaCl-CaCl<sub>2</sub>-MgCl<sub>2</sub> eutectic salt for concentrating solar power / B. Liu, X. Wei, W. Wang, J. Lu, J. Ding // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2017. – Vol. 170. – P. 77–86.
91. Wang, J. W. Corrosion behavior of nickel-based superalloys in thermal storage medium of molten eutectic NaCl-MgCl<sub>2</sub> in atmosphere / J.W. Wang, Z.H. Li, H.X. Zhou [et al.] // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2017. – Vol. 164. – P. 146-155.
92. Vignarooban, K. Corrosion resistance of Hastelloys in molten metal-chloride heat-transfer fluids for concentrating solar power applications / K. Vignarooban, A.M. Kannan, P. Pugazhendhi [et al.] // Solar energy materials and solar cells. – 2014. – Vol. 103. – P. 62-69.
93. Gomez-Vidal, J. Corrosion of alloys in a chloride molten salt (NaCl-LiCl) for solar thermal technologies / J. Gomez-Vidal, R. Tirawat // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2016. – Vol. 157. – P. 234–244.
94. Vignarooban, K. Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems / K. Vignarooban, X. Xu, A.M. Kannan [et al.] // Applied Energy. – 2015. – Vol. 159. – P. 206-213.

95. Ambrosek, J.W. Molten Chloride Salts for Heat Transfer in Nuclear Systems / J.W. Ambrosek // Dissertation of doctor of philosophy, University of Wisconsin, Madison, 2011.
96. Sohal, M.S. Engineering database of liquid salt thermophysical and thermochemical properties / M.S. Sohal, M.A. Ebner, P. Sabharwall, P. Sharpe, Idaho National Laboratory – 2010.
97. Guikuan, Y. A promising method for electrodeposition of aluminium on stainless steel in ionic liquid / Y. Guikuan, Z. Suojiang, Z. Yanli, L. Xingmei, L. Shucui, L. Zengxi // AIChE Journal. – 2009. – Vol. 55. – No 3. – P. 783-796.
98. Abedin, S. Electrochemical behavior of aluminum and some of its alloys in chloroaluminate ionic liquids: electrolytic extraction and electrorefining / Sherif Zein El Abedin // Journal of Solid State Electrochemical. – 2012. – Vol. 16. – P. 775-783.
99. Эльтерман, В.А. Расчет молярных концентраций ионов в расплавленной системе  $AlCl_3$ -1-бутил-3-метилимидазолий хлорид / В.А. Эльтерман, Л.А. Елшина, П.Ю. Шевелин, А.В. Бороздин // Расплавы. – 2020. – № 6. – С. 648-658.
100. Поляков, Е.Г. Методические особенности электрохимического исследования галогенидных расплавов, содержащих редкие элементы / Е.Г. Поляков, П.Т. Стангирит // Расплавы. – 1993. – № 2. – С. 17-27.
101. Haynes International. [www.haynesintl.com](http://www.haynesintl.com).
102. Симса Ч.Т. Суперсплавы II / Ч.Т. Симса // М.: Металлургия. – 1985. – С. 1384.
103. Special metals. [www.specialmetals.com](http://www.specialmetals.com).
104. [www.haynesintl.com](http://www.haynesintl.com)
105. [www.vdm-metals.com](http://www.vdm-metals.com)
106. ТУ 14-1-925-74 «Заготовка трубная из стали марки 16Х12МВСФБР-Ш (ЭП823-Ш), 16Х12МВСФБР-П (ЭП823-П)» от 01.12.1974 г.
107. ГОСТ 5632-72 «Стали высоколегированные и сплавы коррозионностойкие, жаростойкие и жаропрочные» от 01.01.1975 г.

108. Жук, Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук // М.: Металлургия. – 1976. – С. 472.
109. Карпов, В.В. Исследование ионно-координационного состояния алюминия электрохимическими методами / В.В. Карпов, Д.В. Кудряшов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – 2013. – Т. 1. – С. 112-114.
110. Abramov, A.V. Corrosion of corrosion-resistant and high-temperature nickel-based alloys in chloroaluminate melts / A.V. Abramov, V.V. Karpov, A.V. Shak [et al.] // ECS Transactions: 19, Cancun. – 2014. – P. 217-226.
111. Karpov, V.V. Indirect methods of determination of K : Al mole ratio in molten chloroaluminates / V.V. Karpov, I.B. Polovov, D.V. Kudryashov [et al.] // ECS Transactions: 19, Cancun. – Cancun, 2014. – P. 461-472.
112. Wang L. Corrosion resistance of steel materials in LiCl-KCl melts / L. Wang, B. Li, M. Shen, S. Li, J. Yu // Metallurgical transactions. – 2012. – Vol. 19. – P. 930–933.
113. Polovov, I.B. Corrosion of austenitic steels and their components in uranium-containing chloride melts / I.B. Polovov, V. Abramov, K.V. Dedov [et al.] // ECS Transactions: 231, New Orleans, LA. – New Orleans, LA, 2017. – P. 847-855.
114. Abramov, A.V. Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Chloride Melts / A.V. Abramov, I.B. Polovov, V.A. Volkovich, O.I. Rebrin // Molten Salts Chemistry and Technology. – 2014. – P. 427-448.
115. Lai, G.Y. An investigation of the thermal stability of a commercial Ni-Cr-Fe-Mo alloy (Hastelloy alloy X) / G.Y. Lai. // Metallurgical transactions. – 2012. – Vol. 9A. – P. 1978-827.
116. Martinsson, A. Ageing influence on nickel-based superalloys at intermediate temperatures (400–600°C) / A. Martinsson // Master of Science Programme. – 2016.

117. Pike, L.M. Thermal stability of a Ni-Cr-W-Mo alloy - long-term exposures / L.M. Pike, S.K. Srivastava // *Advanced materials research*. – 2011. – Vol. 278. – P. 327-332.
118. Yang, Z. Evaluation of Ni-Cr-base alloys for SOFC interconnect applications / Z. Yang, G.G. Xia, J.W. Stevenson // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 160. – No 2. – P. 1104-1110.
119. Airey, G.P. Microstructural characterization of inconel alloy 600 annealed in the 700 to 200 F temperature range / G.P. Airey // *National association of corrosion engineers*. – 1985. – Vol. 41. – No 1. – P. 17-21.
120. Hall, E.L. The microstructural response of mill-annealed and solution-annealed Inconel 600 to heat treatment / E.L. Hall, L. Clyde // *Bryant metallurgical transactions*. – 1985. – Vol. 16A. – P. 235-239.
121. Was, G.S. A thermodynamic and kinetic basis for understanding chromium depletion in Ni-Cr-Fe alloys / G.S. Was, R.M. Kruger // *Acta material*. – 1985. – Vol. 33. – No 5. – P. 841-854.
122. Bandy, R. Low temperature stress corrosion cracking of Inconel 600 under two different conditions of sensitization / R. Bandy, R. Roberge, C. Newman // *Corrosion Science*. – 1983. – Vol. 23. – No 9. – P. 995-1006.
123. Airey, G.P. Microstructural aspects of the thermal treatment of Inconel alloy 600 / G.P. Airey // *Metallography*. – 1980. – Vol. 13. – P. 21-41.
124. Scarberry, R.C. Precipitation reactions in Inconel alloy 600 and their effect on corrosion behavior / R.C. Scarberry, S.C. Pearman, J.R. Crum // *Corrosion-Nace*. – 1976. – Vol. 32. – No 10. – P. 1976.
125. Stickler, R. Microstructure and intergranular corrosion of Inconel-600 and Incoloy-800 tubes / R. Stickler, G. Weidlich // *Practical metallography*. – 1983. – Vol. 20. – No 4. – P. 175-193.
126. Han, F. Carbides evolution in a Ni-16Mo-7Cr base superalloy during long-term thermal exposure / F. Han, L. Jiang, X. Ye [et al.] // *Materials*. – 2017. – Vol. 10. – No 5. – P. 521.

127. Liu, T. Effect of long-term thermal exposure on microstructure and stress rupture properties of GH3535 superalloy / T. Liu, J.S. Dong, L. Wang, Z.J. Li, X.T. Zhou, L.H. Lou, J. Zhang // Journal of materials science and technology – 2015. – Vol. 31. – P. 269-279.

128. ГОСТ 13819-68 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Десятибалльная шкала коррозионной стойкости. М.: Изд-во стандартов, 1981. – С. 4.

129. Патент № 2544307 С2 Российская Федерация, МПК G01N 27/26. Способ контроля основных компонентов хлоралюминатного расплава: № 2013127107/28: заявл. 13.06.2013: опубл. 20.03.2015 / В.В. Карпов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин [и др.] ; заявитель Открытое акционерное общество "Чепецкий механический завод" (ОАО «ЧМЗ»).