

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Екатеринбург – 2022

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Ребрин Олег Ириархович

Официальные оппоненты:

Кушхов Хасби Билялович,
доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», г. Нальчик, заведующий кафедрой неорганической и физической химии;

Филатов Евгений Сергеевич,
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, главный научный сотрудник лаборатории расплавленных солей;

Шубин Алексей Борисович,
доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, г. Екатеринбург, заведующий лабораторией металлургических расплавов.

Защита состоится 14 июня 2022 в 12:00 ч. на заседании диссертационного совета УрФУ 2.6.02.07 по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. И-420 (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=3508>

Автореферат разослан «___» мая 2022 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,



Семенищев Владимир Сергеевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы и степень ее разработанности

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 отличает достаточно широкий интервал 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.

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. 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 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 поставленной цели необходимо решить 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.

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 отношение 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 работы

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.

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.

Положения, выносимые на защиту

– 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;

– результаты коррозионных исследований различных классов сталей и сплавов в высокотемпературных хлоралюминатных солевых расплавах, включая определение скорости и механизмов коррозии, изменения структурных свойств;

– 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».

Степень достоверности и апробация результатов

В работе использованы современные приборы и средства измерения. Особое внимание уделено подготовке и контролю состава гигроскопичных солевых компонентов, и

поддержанию инертной атмосферы в процессе исследований. Экспериментальные данные хорошо воспроизводились и соответствовали результатам аналогичных исследований других авторов.

Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих научных конференциях:

- 18 Международный симпозиум по расплавленным солям и ионным жидкостям (7-12 октября 2012 г., Гонолулу, США);
- III Международная конференция по химии и химической технологии (16-20 сентября 2013 г., Ереван);
- Русско-китайский форум и симпозиум молодых ученых по передовым материалам и технологиям обработки (3-5 июня 2014 г., Циндао, КНР);
- 19 Международный симпозиум по расплавленным солям и ионным жидкостям (5-9 октября 2014 г., Канкун, Мексика);
- II Международная молодежная научная конференция «Физика, технологии инновации» (20-24 апреля 2015 г., Екатеринбург);
- III Международная молодежная научная конференция «Физика, технологии инновации» (16-20 мая 2016 г., Екатеринбург);
- 230 встреча электрохимического сообщества (2-7 октября 2016 г., Гонолулу, США);
- XXVII, Российская молодёжная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (26-28 апреля 2017 г., Екатеринбург);
- IV Международная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017 (15–19 мая 2017 г. Екатеринбург);
- V Международная научная конференция посвященная памяти Почетного профессора УрФУ В.С. Кортова. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2018 (14–18 мая 2018 г., Екатеринбург);
- VI Международная научная конференция посвященная 70-летию основания Физико-технологического института. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019 (20–24 мая 2019 г., Екатеринбург).

Публикации

Результаты диссертации отражены в 9 публикациях в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, в тезисах 7 докладов в научных сборниках; защищены патентом Российской Федерации.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 129 источников, содержит 162 страницы машинописного текста, 93 рисунка, 21 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность и степень разработанности темы диссертационной работы, определены цель и задачи исследования, сформулированы научная новизна и практическая значимость, а также положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена аналитическому обзору имеющихся в литературе сведений о строении и свойствах хлоралюминатных расплавов и коррозии конструкционных материалов в расплавленных солевых средах. Представлены данные о фазовых равновесиях и упругости паров солей в системах $KCl-AlCl_3$ и $KCl - AlCl_3 - ZrCl_4$, которые определяют применимость конкретной солевой композиции для реализации технологических процессов, таких, например, как ректификационное разделение тетрахлоридов циркония и гафния внедряемое на АО «ЧМЗ» (г. Глазов). Приведены имеющиеся в литературе сведения о растворимости в технологических хлоралюминатных расплавах хлоридов переходных металлов, которые являются продуктами коррозии конструкционных материалов. На основе анализа имеющихся сведений об электрохимическом поведении хлоралюминатных расплавов отмечено характерное свойство металлических электродов резко изменять потенциал в узкой зоне изменения состава, что может быть использовано для контроля этого параметра.

Приведен обзор имеющихся сведений об исследовании коррозионной стойкости конструкционных материалов в различных солевых расплавах. Сделан вывод о целесообразности систематических исследований коррозии различных марок сталей и сплавов в хлоралюминатных расплавленных солевых смесях.

Во второй главе представлены результаты исследования электрохимического поведения хлоралюминатных расплавов и их коррозионной активности. Коррозионная активность расплавленных солевых электролитов определяется их электрохимическими свойствами, которые, в свою очередь, связаны с составом расплава. Так, коррозионная активность хлоралюминатных расплавов резко возрастает при переходе к кислым растворам, соответствующим мольному отношению $KCl/AlCl_3 < 1$. Отсюда следует важность контроля и регулирования состава расплава. Обычно используемые для определения содержания компонентов хлоралюминатных расплавов методы химического анализа достаточно длительны. 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 и циклическая вольтамперометрия.

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.

Исследовано влияние мольного соотношения 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 (рисунок 1).

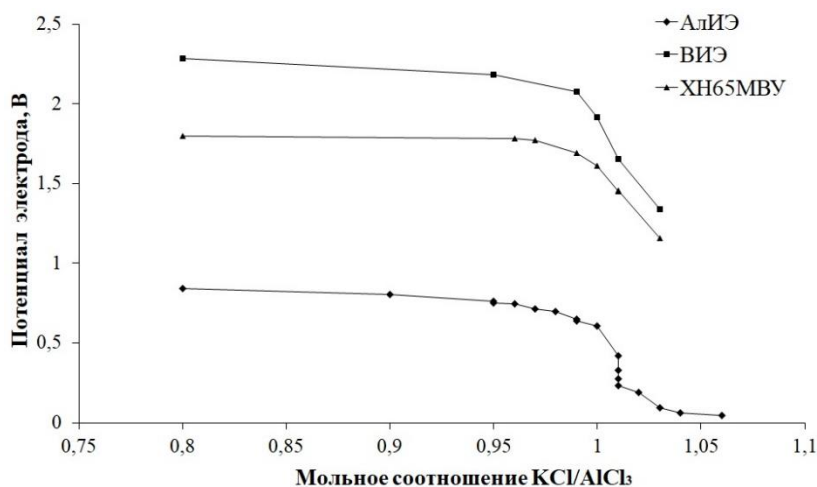


Рисунок 1 – Потенциалы электродов из алюминия (АлИЭ), вольфрама (ВИЭ) и сплава ХН65МВУ в хлоралюминатном расплаве $KCl-AlCl_3$ (350 °С).

Установлено, что увеличение количеств хлорида калия свыше стехиометрического приводит к резкому снижению потенциала электродов. Однако вследствие того, что ВИЭ и электрод из сплава ХН65МВУ фактически фиксируют окислительно-восстановительный потенциал среды, присутствие в расплавах ионов примесных переходных металлов изменяет полученные значения. На результаты измерений влияет как количество примесного хлорида, так и элементный состав. Алюминиевый индикаторный электрод полностью обратим к ионам алюминия в расплаве и при помощи этого электрода возможна воспроизводимая фиксация мольного отношения $KCl/AlCl_3$ вне зависимости от присутствия ионов примесных переходных металлов.

В ходе потенциометрических исследований получена градуировочная зависимость, связывающая потенциал АлИЭ с концентрацией основных компонентов расплава при температуре 350 °С (рисунок 2). Из графика видно, что потенциал АлИЭ скачкообразно уменьшается вблизи эквимольного состава, отражая резкий переход от кислых свойств расплава к основным.

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

Из представленных данных (рисунок 2) 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.

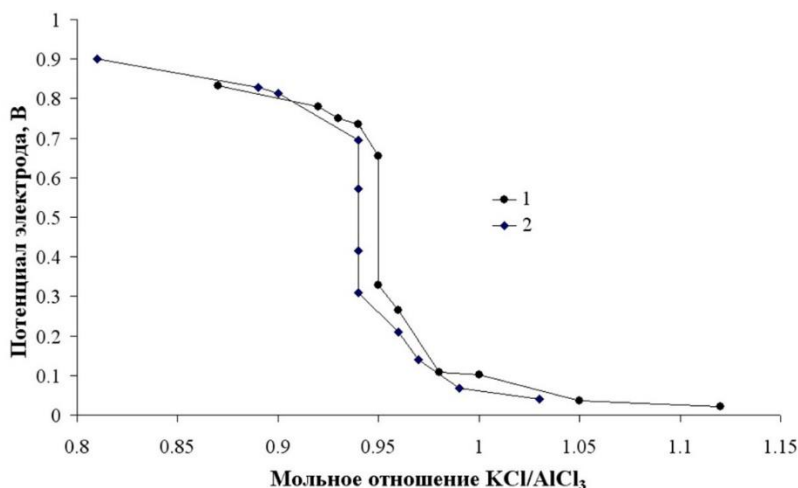
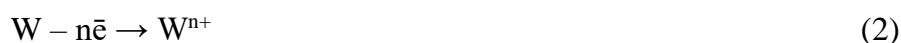


Рисунок 2 – Зависимость потенциала АлЭС в расплаве KCl–AlCl₃ приготовленного из (1) технических хлоридов калия и алюминия с АО «ЧМЗ» и (2) синтезированных в лабораторных условиях от мольного соотношения хлоридов калия и алюминия.

Полученная градуировочная зависимость, связывающая потенциал АлИЭ с концентрацией основных компонентов расплава при температуре 350 °С (рисунок 2, кривая 2), может быть использована для определения мольного соотношения хлоридов калия и алюминия, а также последующей корректировки состава для снижения коррозионной активности электролита.

Электрохимическое поведение ионов алюминия, циркония и переходных d-элементов, являющихся продуктами коррозии в расплаве KCl–AlCl₃, изучали методом циклической вольтамперометрии. Все измерения проводили относительно алюминиевого электрода сравнения (АлЭС) с использованием вольфрамового индикаторного электрода.

Циклическая вольтамперограмма чистой системы KCl–AlCl₃, полученная в основном хлоралюминате (KCl/AlCl₃ > 1,0), показана на рисунке 3. Вольтамперограмма содержит пики тока соответствующие осаждению и растворению алюминия (реакция 1) и вольфрама (реакция 2) при 0-0,1 В и 2,3 В, соответственно.



Типичная вольтамперограмма, снятая в кислом хлоралюминатном расплаве (KCl/AlCl₃ < 1,0) представлена на рисунке 4. Наличие избытка хлорида алюминия AlCl₃ по сравнению с основным расплавом приводит к появлению дополнительного катодного перегиба в интервале потенциалов 0,6 – 1,1 В и анодного максимума при 1,0 – 1,7 В относительно АлЭС.

Принимая во внимание литературные данные и полученную в ходе исследования информацию, предположили, что процесс электроосаждения алюминия в кислом хлоралюминатном расплаве состоит из двух стадий:



Были получены вольтамперограммы хлоралюмината калия с мольным отношением исходных хлоридов калия и алюминия KCl/AlCl₃=1,12 (рисунок 5, кривая 1), подтверждающая отсутствие в системе посторонних компонентов. Далее последовательно были добавлены хлориды алюминия (рисунок 5, кривая 2) и циркония (рисунок 5, кривая 3).

Видно, что пик анодного тока, указывающий на появления комплексной формы $Al_2Cl_7^-$ и пик анодного тока, связанный с перезарядом ионов циркония хорошо различимы, и находится в интервале потенциалов 0,7–0,9 В и 1–1,2 В, соответственно.

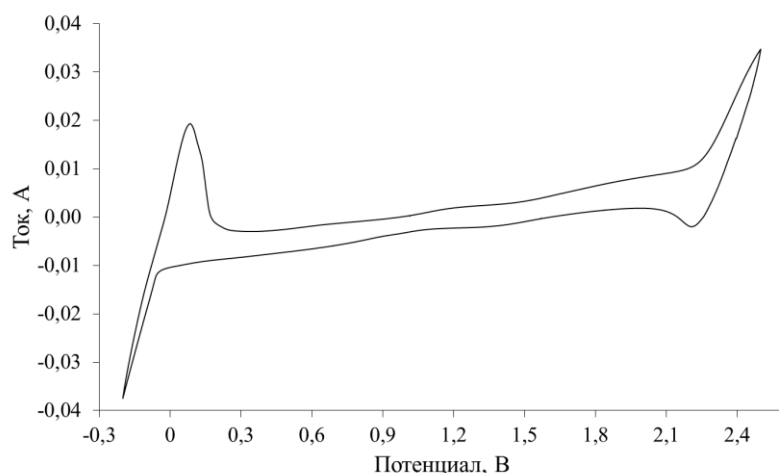


Рисунок 3 – ЦВА расплава $KCl-AlCl_3$, снятая в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре 350 °С в инертной атмосфере, относительного АлЭС. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/сек. Молярное отношение $KCl/AlCl_3 = 1,48$

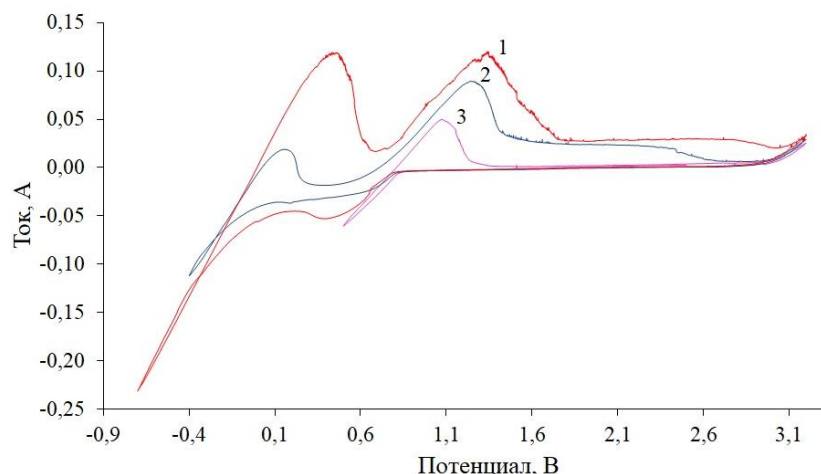


Рисунок 4 – ЦВА расплава $KCl-AlCl_3$ снятые относительно АлЭС. Скорость развертки 200 мВ/сек. Температура 350 °С. Молярное отношение $KCl/AlCl_3 = 0,76$. Размер электрохимического окна для кривых 1; 2; 3 – 0,7–2,5 В, - 0,4–2,5 В и 0,5–3,1 В

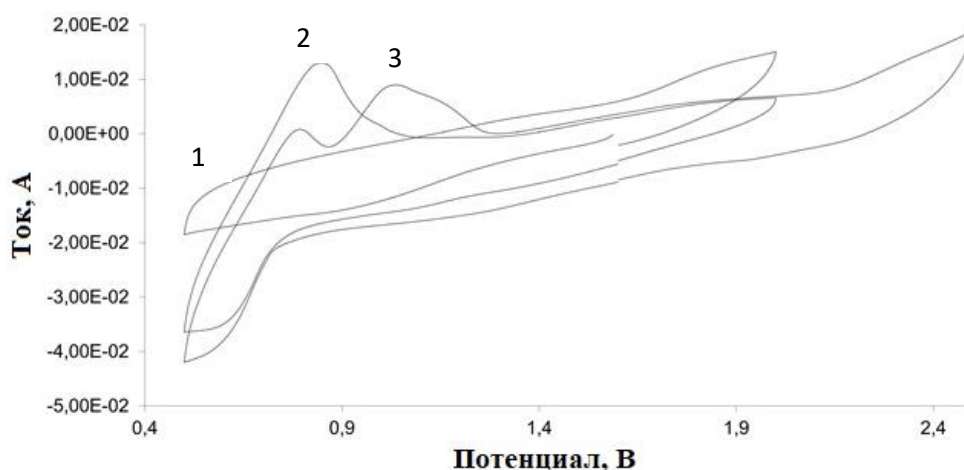


Рисунок 5 – ЦВА расплава $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$, снятые относительно АлЭС: 1 – без добавления $ZrCl_4$; 2 – с добавлением $AlCl_3$; 3 – с добавлением $AlCl_3$ и $ZrCl_4$

Соотнесение таких данных с аналитически определенными концентрациями тетрагидрохлорида циркония в расплаве дает возможность построить градуировочную кривую, связывающую высоту пика тока перезаряда ионов циркония с его концентрацией в электролите. (рисунок 6).

В процессе эксплуатации установки по 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 технологическом процессе и чистоте получаемого продукта.

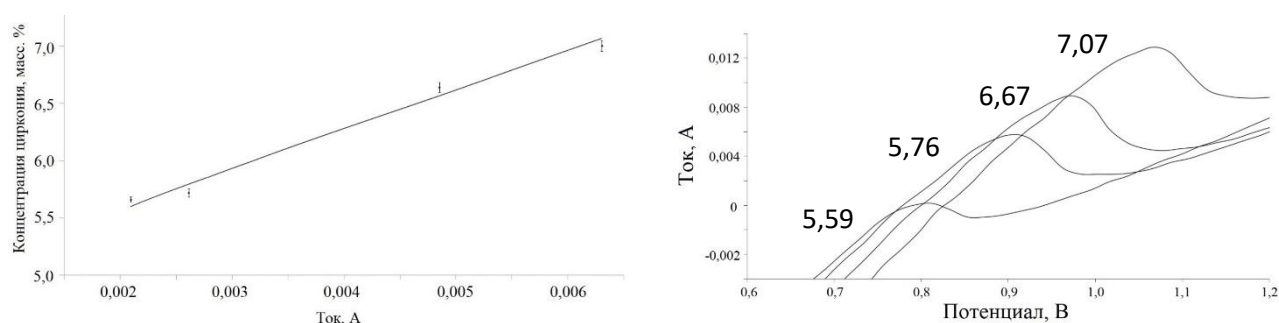


Рисунок 6 – Градуировочная зависимость высоты пика тока от концентрации $ZrCl_4$. Зависимость построена на основе циклических вольтамперограмм, снятых относительно АлЭС в расплаве $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ при последовательном добавлении хлорида циркония. На рисунке указана концентрация хлорида циркония в масс. %. Скорость развертки 200 мВ/сек

Данные о концентрации примесных компонентов расплава и контроле изменения их содержания могут быть получены на основании сведений об электрохимическом поведении d-элементов, являющихся типичными продуктами коррозии хром-никель-молибденовых сплавов. Основываясь на значениях характеристических потенциалов токовых максимумов и их величине, возможно построить 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 железа, никеля, хрома, молибдена (рисунки 7-10) в расплавах на основе $KCl-AlCl_3$, в том числе, содержащих ионы циркония, с использованием вольтамперометрии, а также показана принципиальная возможность построения градуировочных зависимостей высоты пика тока от концентрации соответствующего элемента в расплаве.

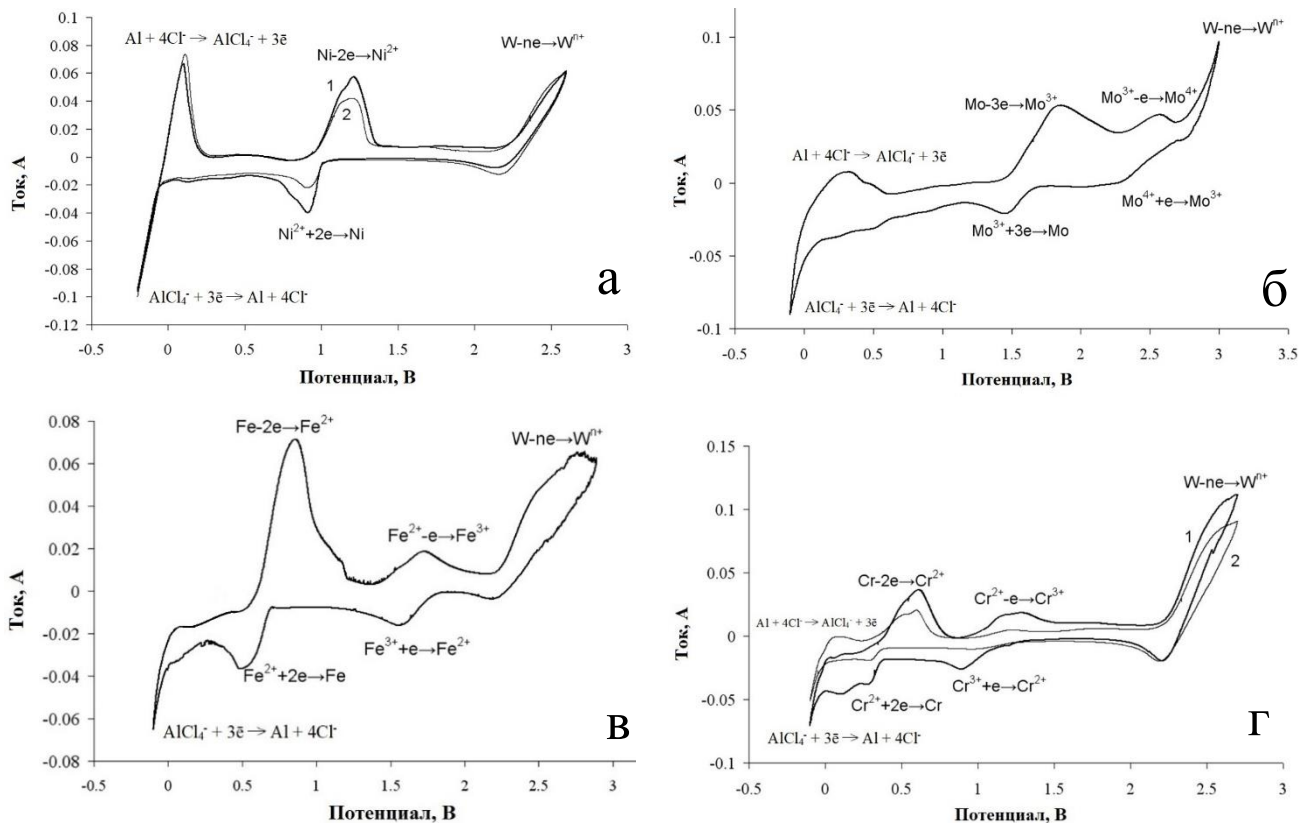


Рисунок 7-10 – Циклические вольтамперограммы хлоралюминатных расплавов, снятые в ходе поляризации вольфрамового электрода при температуре 350 ± 5 °С в инертной атмосфере. Скорость развертки потенциала – 200 мВ/сек. (а – расплав $KCl-AlCl_3-NiCl_2$, мольное отношение $KCl/AlCl_3=1,12$, ω_{NiCl_2} мас. %: 1 – 0,40; 2 – 0,21; б – расплав $KCl-AlCl_3-MoCl_n$, мольное отношение $KCl/AlCl_3=1,02$, ω_{MoCl_n} мас. % – 0,32; в – расплав $KCl-AlCl_3-FeCl_n$, мольное отношение $KCl/AlCl_3=1,05$, ω_{FeCl_n} мас. % – 1,12; г – расплав $KCl-AlCl_3-CrCl_n$, мольное отношение $KCl/AlCl_3=1,12 \pm 0,04$, ω_{CrCl_n} мас. %: 1 – 0,39; 2 – 0,11;), где ω – мас.% компонента

В главе 3 представлены полученные гравиметрическим методом значения скоростей коррозии сталей и сплавов различных классов после контакта с хлоралюминатными расплавами при температуре 450-650°С и времени выдержки от 6 до 100 часов, а также результаты изучения механизмов коррозионных процессов.

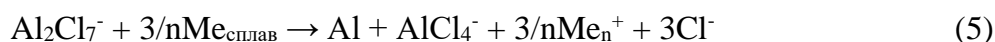
В настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны различные классы конструкционных материалов:

- ферритные и ферритно-мартенситные стали – 12Х13, 08Х17Т, 16Х12МВСФБР;
- аустенитные стали – 316L (аналог 03Х16Н15М3), 12Х18Н10Т, 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.

Для изучения влияния состава хлоралюминатного расплава на его коррозионные свойства были выполнены эксперименты при различном соотношении исходных

компонентов. Показано, что наибольшую коррозионную активность имеют расплавы с мольным отношением (МО) $KCl/AlCl_3 < 1$.

Можно предположить, что в таких электролитах основным процессом взаимодействия сталей и сплавов с расплавами солей является восстановление избыточного хлорида алюминия в результате окисления наиболее электроотрицательных компонентов материалов:



В таблице 1 представлены полученные значения скоростей коррозии после выдержки исследуемых материалов в расплаве $KCl-AlCl_3$ в течение 30 часов при температуре $550^\circ C$ и МО $KCl/AlCl_3 = 0,8$.

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 растворению поверхности в результате окисления ионами $Al_2Cl_7^-$. Данные выводы подтверждаются результатами металлографического микроанализа (рисунок 11).

Таблица 1 – Скорости коррозии сталей и сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах в течение 30 часов при $550^\circ C$ и МО $KCl/AlCl_3=0,8$

Марка стали	Скорость коррозии		Марка стали	Скорость коррозии	
	г/(м ² ·ч)	мм/год		г/(м ² ·ч)	мм/год
Inconel 600	0,06	0,06	Hastelloy S	0,25	0,25
Nicrofer 7216	0,06	0,06	Haynes 230	0,13	0,12
Inconel 625	0,03	0,03	316L	0,49	0,53
Nicrofer 6020 hMo	0,08	0,08	12X18H10T	0,73	0,80
Hastelloy C-4	0,06	0,06	06XН28МДТ	0,32	0,35
Nicrofer 6616 hMo	0,05	0,05	12X13	3,21	3,64
Hastelloy G-35	0,05	0,05	08X17T	3,92	4,45
Hastelloy N	0,09	0,09	16X12МВСФБР	2,71	3,00
Hastelloy X	0,36	0,38			

Относительно высокие скорости коррозии также показали жаропрочные никелевые сплавы Hastelloy X, Hastelloy S и Haynes 230 (таблица 1). Кроме того, было обнаружено, что данные материалы были подвержены межкристаллитной коррозии (МКК) (рисунок 12), а в продуктах коррозии преобладают электроотрицательные элементы хром и железо.

Было показано, что процессы МКК жаропрочных сплавов развиваются в результате формирования на границе зерен избыточных карбидных интерметаллидных фаз, образованием микрогальванопар и последующим растворением их анодных зон. Действительно, с учетом литературных данных металлографический анализ выявил образование вторичных карбидных фаз типа MeC , Me_6C , Me_6C или $Me_{23-n}Cr_nC_6$ вдоль границ зерен. При этом с помощью сканирующей электронной микроскопии и

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии подтвердились сделанные выводы об обеднении по хрому зон у границ зерен (рисунок 13).

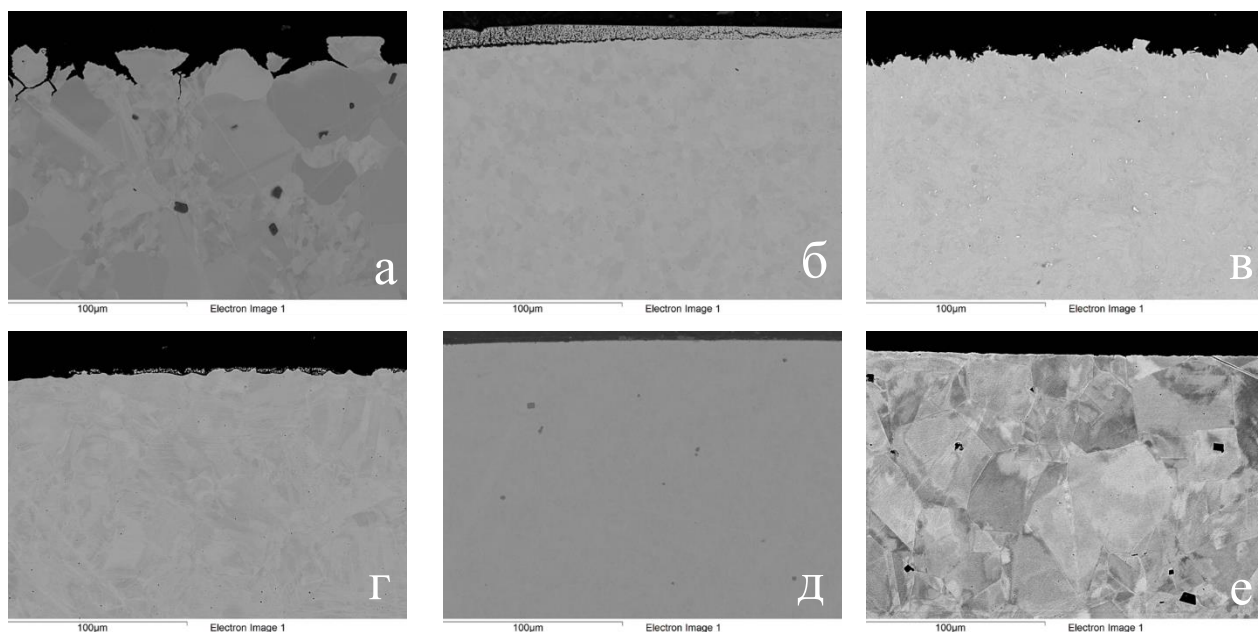


Рисунок 11 – Микрофотография поперечного сечения шлифов нержавеющей сталей после 30 ч выдержки в $KCl-AlCl_3$ при $550\text{ }^\circ C$ и $MO\ KCl/AlCl_3 = 0,8$ (а – 08X17T; б – 12X13; в – 16X12MBCФБР; г – 316L; д – 12X18Н10Т; е – 06ХН28МДТ)

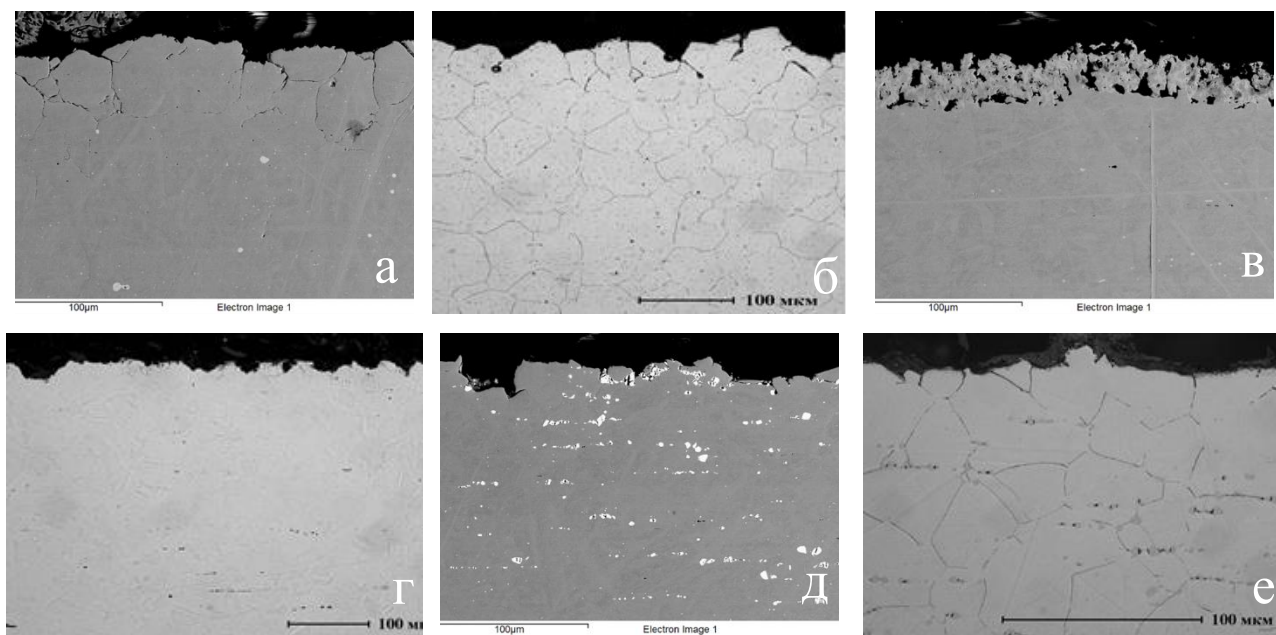


Рисунок 12 – Микрофотография поперечного сечения шлифов жаропрочных сплавов после 30 ч выдержки в $KCl-AlCl_3$ при $550\text{ }^\circ C$ и $MO\ KCl/AlCl_3 = 0,8$ (а, б – Hastelloy X; в, г – Hastelloy S; д, е – Haynes 230). Слева – растровый электронный микроскоп JEOL JSM 6490, справа – оптический микроскоп Olympus GX-71F

Таким образом, высокие скорости электрохимического растворения ферритных, ферритно-мартенситных и аустенитных сталей, а также 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.

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, для изучения выбран листовой прокат из сплавов Nicrofer 6616 hMo, Nicrofer 7216, и Nicrofer 6020 hMo толщиной 4 мм.

В таблице 2 представлены значения скоростей коррозии после испытаний никелевых сплавов в расплаве $KCl-AlCl_3$ в течение 100 часов при температуре 550 °С и $MO KCl/AlCl_3 = 0,8$, определенные гравиметрическим методом.

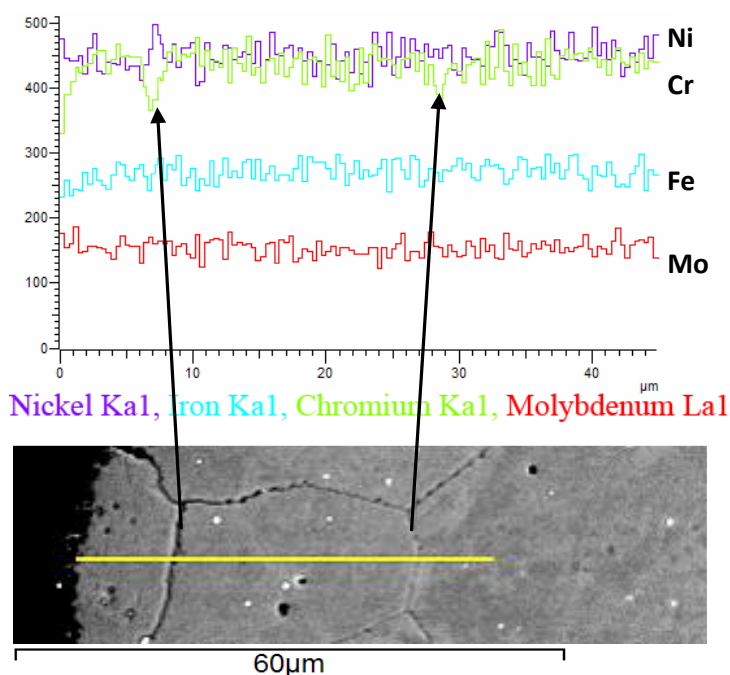


Рисунок 13 – Распределение элементов в приповерхностном слое прокорродировавшего образца Hastelloy X после 100 ч контакта с хлоралюминатным расплавом $KCl-AlCl_3$ ($MO KCl/AlCl_3 = 0,8$) при температуре 550 °С

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»), а проведенный микроанализ 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 °С 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 2 – Скорости коррозии никелевых сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах в течение 100 часов при 550 °С и $MO KCl/AlCl_3 = 0,8$

Марка стали	Скорости коррозии	
	г/(м ² ·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 показал, что образующиеся вторичные выделения в сплаве Hastelloy N обогащены по молибдену, а в случае Nicrofer 7216 – по хромю (таблица 3). Принимая во внимание результаты анализа и литературные данные об образовании в сплаве Nicrofer 7216 зернограничных карбидов хрома, 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 $Me = Cr (Fe, Ni)$ и карбидов типа $Me_{12}C$ (где $Me = Mo, Ni$), 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.

Таблица 3 – 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	-

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.

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. 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.

Однако повышение температуры до 650 °С приводит к существенному скачку скоростей коррозии (таблица 4), а поверхности сплавов подвергаются более интенсивному разрушению (рисунок 14). 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.

Таблица 4 – Скорости коррозии никелевых сплавов после выдержки в хлоралюминатных расплавах в течение 30 часов с $MO\ KCl/AlCl_3=0,8$ ($г/(м^2 \cdot ч)$)

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

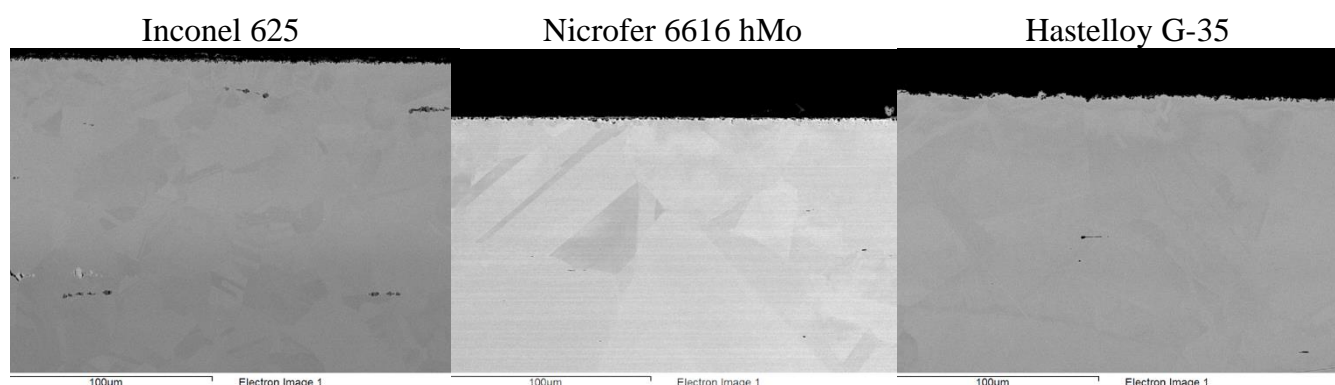


Рисунок 14 – Микрофотография поперечного сечения шлифов изученных сплавов после 100 часов контакта с расплавом $KCl-AlCl_3$ ($MO\ KCl/AlCl_3 = 0,8$) при 650 °С

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

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 в порядке предпочтения: Nicrofer 6616 hMo (аналог Hastelloy C-4) - VDM Metals (Германия), Hastelloy G-35 - Haynes International (США), Inconel 625 (аналог Nicrofer 6020 hMo) - VDM Metals (Германия).

В четвертой главе приведены результаты разработки датчиков контроля содержания хлоридов калия, алюминия и циркония в рабочем технологическом расплаве на АО «ЧМЗ» в режиме реального времени.

Для контроля мольного соотношения $KCl/AlCl_3$ выбран потенциометрический метод, в основе которого лежат измерения потенциала алюминиевого индикаторного электрода (АлиЭ). 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 15).

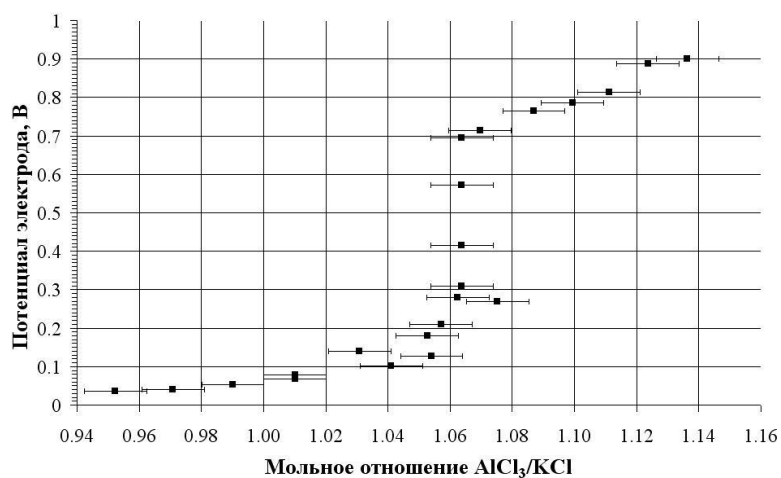


Рисунок 15 – Градуировочная кривая для определения мольного отношения $AlCl_3/KCl$ по показаниям датчика

В ходе испытаний показания датчика находились в интервале 600–650 мВ, что соответствует мольному отношению $AlCl_3/KCl = 1,06$ согласно градуировочной кривой (рисунок 15).

Включение в состав хлоралюминатного расплава тетраоксида циркония отражается на характере соответствующих циклических вольтамперограмм, что дает возможность не только качественного, но и количественного анализа состава электролита.

Для промышленных испытаний работоспособности предложенного способа был сконструирован мобильный прибор, позволяющий вести съемку циклических вольтамперограмм. Была проведена съемка циклических вольтамперограмм со скоростью развертки потенциала 200 мВ/сек в диапазоне 0 В→2,0 В (рисунок 16). На анодной и катодной частях вольтамперограмм проявились пики, указывающие на перезаряд ионов циркония до Zr^{4+} при потенциале около 0,85 В. Проведенные измерения показали содержание циркония на уровне 3%, что было подтверждено соответствующим химическим анализом проб состава.

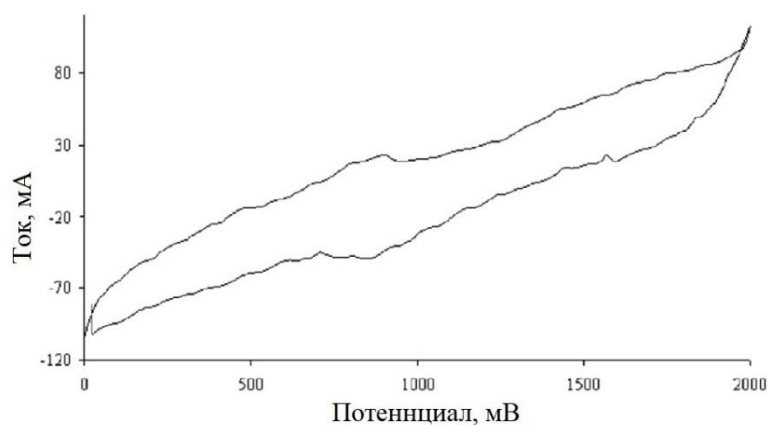


Рисунок 16 – Циклическая вольтамперограмма, снятая в расплаве на основе $KCl-AlCl_3-ZrCl_4$ в баке БР1 на УРХЦГ после загрузки первых 300 кг $ZrCl_4$

Датчики были установлены в определенные регламентом технологические ёмкости. (рисунок 17). Также были проведены работы по интеграции полученных данных на пульт управления установкой оператором (рисунок 18).



Рисунок 17 – Датчик по определению соотношения основных компонентов расплава $KCl-AlCl_3$, установленный в плавитель

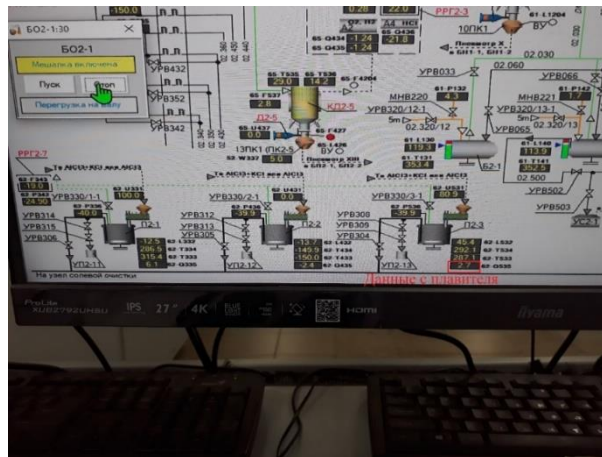


Рисунок 18 – Показания датчика по определению соотношения основных компонентов расплава $KCl-AlCl_3$ на пульте оператора

ВЫВОДЫ

1. Методами потенциометрии и циклической вольтамперометрии исследовано электрохимическое поведение расплава $KCl-AlCl_3$, применяемого в технологии разделения хлоридов циркония и гафния, с различным мольным отношением $KCl/AlCl_3$ при температурах 350 - 450 °С. На основании полученных данных и учета сведений, содержащихся в литературе, сделан вывод о том, что при мольном отношении $KCl/AlCl_3 > 1$ потенциалопределяющей формой является $AlCl_4^-$, а свойства системы становятся основными. При мольном отношении $KCl/AlCl_3 \leq 1$ потенциалопределяющей формой является $Al_2Cl_7^-$, а расплав проявляет кислотные свойства, что приводит к повышению его коррозионной активности. Определен оптимальный для использования в технологии состав хлоралюминатного расплава, мольное соотношение концентраций хлоридов калия и алюминия, в котором поддерживается в интервале от 0,94 до 1,06.

2. Для контроля отношения мольных концентраций $KCl/AlCl_3$ предложено использовать двухэлектродную схему с алюминиевым рабочим электродом. Построена градуировочная зависимость, связывающая потенциал алюминиевого индикаторного электрода с отношением 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 $AlCl_4^-/Al_2Cl_7^-$ и перезаряду ионов циркония Zr^{3+}/Zr^{4+} . Высота пика тока, относящаяся к процессу перезаряда ионов

циркония, увеличивается симбатно росту концентрации тетраоксида циркония в электролите, что позволило построить градуировочную зависимость для определения содержания тетраоксида 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 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 $ZrCl_4$ в рабочих электролитах установки разделения хлоридов циркония и гафния (УРХЦГ) с помощью метода ЦВА.

7. Определены области растворимости примесных соединений и 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, Haynes 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 разделения тетрахлоридов циркония и гафния, и других технологий с использованием хлоралюминатных расплавов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Gabdrakhmanova, D.R. Corrosion of type 625 alloys in chloroaluminate melts / D.R. Gabdrakhmanova, **V.V. Karpov**, A.V. Shak, I.B. Polovov, A.V. Abramov // AIP Conference Proceedings. – Ekaterinburg, 2020. – P. 060006. (0,1 п.л. / 0,01 п.л.) (Web of Science, Scopus).

2. Polovov, I.B. The effect of microstructure on the corrosion resistance of VDM® alloy C-4 in molten salts / I.B. Polovov, A.F. Gibadullina, R.R. Alimgulov, **V.V. Karpov**, A.V. Abramov, A.Y. Zhilyakov, V.A. Khotinov, S.V. Belikov, V.A // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 810. – P. 151758. (0,1 п.л. / 0,01 п.л.) (Web of Science, Scopus).

3. **Karpov, V.V.** Corrosion of Various Types of Stainless Steel in Chloroaluminate Melts / **V.V. Karpov**, A.V. Abramov, K.V. Dedov, A.V. Shak, A.Y. Zhilyakov, I.B. Polovov, S.V. Belikov, O.I. Rebrin // Russian metallurgy (Metally). – 2019. – Vol. 2019. – No 2. – P. 190-193. (0,25 п.л. / 0,03 п.л.) (Web of Science, Scopus).

4. Abramov, A.V. Corrosive resistance of nickel hastelloy G-35 superalloy in various aggressive media / A.V. Abramov, **V.V. Karpov**, K.V. Dedov, A.F. Gibadulina, V.A Volkovich, I.B. Polovov, A.Y. Zhilyakov // ECS Transactions, Cancun, 2018. – Vol. 86. – P. 155-162. (0,437 п.л. / 0,06 п.л.) (Web of Science, Scopus).

5. Abramov, A.V. Corrosion resistance of nickel-based alloys in salt and metal melts containing REE / A.V. Abramov, **V.V. Karpov**, O.I. Rebrin, A.Y. Zhilyakov, S.V. Belikov, V.A Volkovich, I.B. Polovov // AIP Conference Proceedings. – Ekaterinburg, 2017. – Vol. 1886. – P. 020029. (0,1 п.л. / 0,01 п.л.) (Web of Science, Scopus).

6. Polovov, I.B. Corrosion of nickel-based superalloys in molten chloroaluminates / I.B. Polovov, A.V. Abramov, **V.V. Karpov**, A.F. Gibadulina, K.V. Dedov, A.V. Shak, V.A Volkovich, O.I. Rebrin,

A.Y. Zhilyakov, S.V. Belikov // ECS Transactions, 2017. – Vol. 77. – P. 753-766. (0,812 п.л. / 0,1 п.л.) (Web of Science, Scopus).

7. Polovov, I.B. Corrosion of austenitic steels and their components in uranium-containing chloride melts / I.B. Polovov, A.V. Abramov, K.V. Dedov, **V.V. Karpov**, A.F. Gibadulina, V.A. Volkovich, O.I. Rebrin, A.Y. Zhilyakov, S.V. Belikov // ECS Transactions, 2017. – Vol. 77. – P. 847-855. (0,5 п.л. / 0,06 п.л.) (Web of Science, Scopus).

8. **Karpov, V.V.** Indirect methods of determination of K : Al mole ratio in molten chloroaluminates / **V.V. Karpov**, I.B. Polovov, D.V. Kudryashov, V.A. Volkovich, O.I. Rebrin, D.G. Lisienko, A.V. Chukin // ECS Transactions, 2014. – Vol. 64. – P. 461-472. (0,75 п.л. / 0,11 п.л.) (Web of Science, Scopus).

9. **Karpov, V.V.** Solubility of transition metal halides in chloroaluminate melts / **V.V. Karpov**, V.A. Volkovich, I.B. Polovov, O.I. Rebrin // ECS Transactions, 2014. – Vol. 64. – P. 211-216. (0,375 п.л. / 0,1 п.л.) (Web of Science, Scopus).

Патент РФ:

10. **Карпов, В.В.** Патент № 2544307 С2 РФ, МПК G01N 27/26. Способ контроля основных компонентов хлоралюминатного расплава. № 2013127107/28 : заявление 13.06.2013 : опубликовано 20.03.2015 / **В.В. Карпов**, И.Б. Половов, О.И. Ребрин, А.В. Богдяж, К.В. Скиба, С.А. Шипулин ; заявитель Открытое акционерное общество "Чепецкий механический завод".

Другие публикации:

11. **Karpov V.V.** High-temperature corrosion of metals in the salt and metallic melts containing rare earths / **V.V. Karpov**, A.V. Abramov, A.Yu. Zhilyakov, S.V. Belikov, V.A. Volkovich, I.B. Polovov, O.I. Rebrin // AIP Conference Proceedings. – Ekaterinburg, 2016. (0,045 п.л./0,01).

12. Абрамов А.В. Высокотемпературная коррозия никелевых сплавов в металлических и галогенидных расплавах, содержащих РЗЭ / А.В. Абрамов, **В.В. Карпов**, А.Ю. Жилияков, С.В. Беликов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // IV Международная научная конференция (секция 2): Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2017, (15-19 мая 2017 г., Екатеринбург). – Екатеринбург : УрФУ, 2017. – С. 272-273. (0,045 п.л./0,01 п.л.).

13. **Карпов, В.В.** Электрохимические свойства основных компонентов конструкционных сплавов в хлоралюминатных расплавах / **В.В. Карпов**, Д.В. Кудряшов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // Вторая Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации». Тезисы докладов. (20-24 апреля 2015 г. Екатеринбург) – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2015. – С. 105-111. (0,375 п.л./0,1 п.л.).

14. **Карпов, В.В.** Изучение электрохимических свойств железа в хлоралюминатных расплавах / **В.В. Карпов**, Д.В. Кудряшов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // В кн.: Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXV Российской молодежной научной конференции, посвященной 95-летию основания Уральского университета, (22-24 апреля 2015, Екатеринбург). – Екатеринбург: ИПЦ УрФУ, 2015. – С. 308-309. (0,125 п.л./0,03 п.л.).

15. **Карпов, В.В.** Электрохимические свойства молибдена в хлоралюминатных расплавах / **В.В. Карпов**, Д.В. Кудряшов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // Вторая Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации». Тезисы докладов. (20-24 апреля 2015 г. Екатеринбург) – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2015. – С. 197-198. (0,125 п.л./0,03 п.л.).

16. **Карпов, В.В.** Электрохимические свойства хрома в хлоралюминатных расплавах / **В.В. Карпов**, А.В. Абрамов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // Первая Международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института. Тезисы докладов. (21-25 апреля 2014 г. Екатеринбург) – Екатеринбург: Изд-во УМЦ УПИ, 2014. – С. 158-159. (0,125 п.л./0,03 п.л.).

17. **Карпов, В.В.** Изучение электрохимических свойств никеля в хлоралюминатных расплавах на основе KCl-AlCl₃ / **В.В. Карпов**, Д.В. Кудряшов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин // В кн.: Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тезисы докладов XXIII Российской молодежной научной конференции, (23-26 апреля 2013, Екатеринбург). – Екатеринбург : УрГУ, 2013. – С. 335-336. (0,125 п.л./0,03 п.л.).