

Научная статья
УДК 669.29:661.882

ПОЛУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ СЛОЕВ ДВОЙНЫХ ОКСИДОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ СОЛЯХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАНДИДАТНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДЛЯ ЖИДКОСОЛЕВЫХ РЕАКТОРОВ

**Павел Николаевич Черненький¹, Константин Евгеньевич Селиверстов,
Лариса Николаевна Кириллова, Александра Вячеславовна Кузнецова,
Евгения Валерьевна Никитина**

Уральский федеральный университет имени первого Президента
России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия
Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской
академии наук, Екатеринбург, Россия

¹ suzaku112@gmail.com

Аннотация. В работе представлен способ получения антикоррозионных оксидных покрытий на титане марки ВТ6. Рассчитана толщина слоя покрытия и скорость коррозии полученного материала.

Ключевые слова: покрытие, титан, защита от коррозии

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-21-00022 Росатом.

Для цитирования: Получение коррозионно-стойких слоев двойных оксидов в расплавленных солях на металлических кандидатных материалах для жидкосольевых реакторов / П. Н. Черненький, К. Е. Селиверстов, Л. Н. Кириллова, А. В. Кузнецова, Е. В. Никитина // Энерго- и ресурсосбережение. Энергообеспечение. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии. Атомная энергетика. Даниловские чтения — 2021 = Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings — 2021 : сборник научных трудов. Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2023. С. 390–397.

© Черненький П. Н., Селиверстов К. Е., Кириллова Л. Н., Кузнецова А. В., Никитина Е. В., 2023

Original article

OBTAINING CORROSION-RESISTANT DOUBLE OXIDE LAYERS IN MOLTEN SALTS ON METAL CANDIDATE MATERIALS FOR MOLTEN SALT REACTORS

**Pavel N. Chernenky¹, Konstantin E. Seliverstov, Larisa N. Kirillova,
Alexandra V. Kuznetsova, Evgeniya V. Nikitina**

Ural Federal University named after the First President of Russia B. N. Yeltsin,
Ekaterinburg, Russia

Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian
Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russia

¹ suzaku112@gmail.com

Abstract. The paper presents a method for producing anticorrosive oxide coatings on VT6 titanium. The thickness of the coating layer and the corrosion rate of the obtained material are calculated.

Keywords: coating, titan, corrosion protection

Acknowledgments: the reported study was funded by RFBR, project number 20-21-00022.

For citation: Chernenky P. N., Seliverstov K. E., Kirillova L. N., Kuznetsova A. V., Nikitina E. V. (2023). Polucheniye korrozionnostoykikh slojev dvoynnykh oksidov v rasplavlenykh solyakh na metallicheskiykh kandidatnykh materialakh dlya zhidkosolevykh reaktorov [Obtaining Corrosion-Resistant Double Oxide Layers in Molten Salts on Metal Candidate Materials for Molten Salt Reactors]. *Ehnergo- i resursosberezhenie. Ehnergoobespechenie. Netradicionnye i vozobnovlyaemye istochniki ehnergii. Atomnaya ehnergetika. Danilovskie chteniya — 2021* [Energy and Resource Saving. Power Supply. Non-traditional and Renewable Energy Sources. Nuclear Energy. Danilov Readings — 2021]. Ekaterinburg : Ural University Publishing House, 2023. P. 390–397. (In Russ).

Ядерная энергетика имеет возрастающее значение в мировом энергетическом балансе и, как следствие, это приводит к ужесточению требований безопасности самих ядерных реакторов, что, в свою очередь, сохраняет проблему их совершенствования актуальной [1]. Конечно же, в первую очередь это относится к классическим, уже существующим типам реакторов, но не менее важно представлять себе возможности и перспективы использования альтернативных источников ядерной энергии [2]. К таковым можно отнести жидкосо-

левые реакторы. Расплавы солей в этих реакторах являются одновременно топливом и теплоносителем. Главной нерешенной проблемой является коррозия материалов в расплавленных солях. Для решения этой задачи требуются новые способы защиты от коррозии при высоких температурах и в агрессивных средах.

Оксиды, полученные в расплавах солей, обладают высокими электрофизическими параметрами, вызванными меньшим внедрением в них анионов электролита и более высокими температурами, улучшающими условия для взаимной диффузии анионов в оксиде [3].

Целями исследования являются электрохимический синтез и исследование шпинелеподобных двойных оксидов титана в расплавленных кислородосодержащих солевых электролитах, а также определение возможности использования полученных пленок двойных оксидов в качестве защитных покрытий в расплавах хлоридов щелочных металлов, используемых при переработке отработавшего ядерного топлива.

На рисунке 1 приведена конструкция печи сопротивления, в которой проводился эксперимент при 550–560 °С в открытой атмосфере.

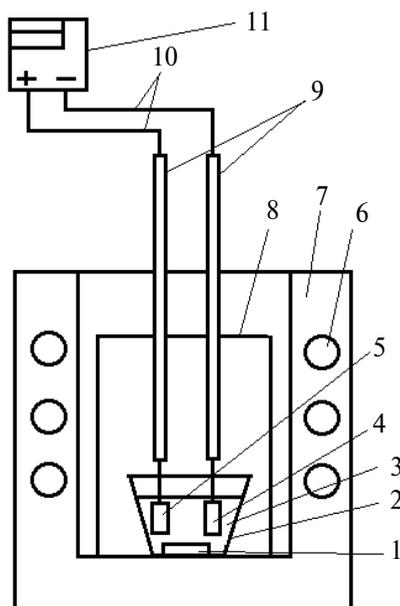


Рис. 1. Схема установки для нанесения двойных оксидных покрытий:

- 1 — бестоковый образец; 2 — алуновы тигель; 3 — расплав карбонатов щелочных металлов; 4 — образец под катодным током; 5 — образец под анодным током; 6 — силиты; 7 — печь; 8 — защитный кварцевый стакан; 9 — алуновы стержни; 10 — токоподводы; 11 — источник тока

Образцы титана марки ВТ6 (1, 4, 5) помещаются в алундовый тигель (2) с расплавом солей (3), находящийся в защитном кварцевом стакане (8) в печи (7). К двум образцам (4 и 5) подводили ток с помощью никелевой проволоки (10), помещенной в алундовый стержень (9) для более прочной фиксации проволоки. Концы проволоки подцепляли к клеммам источника тока (11) марки UnionTEST UT3005EP, максимальные напряжение и ток: 30 В и 5 А соответственно.

В печь устанавливался защитный кварцевый стакан с алундовым тиглем с эвтектической смесью солей карбонатов щелочных металлов и бес-токовым образцом. Настраивали печь на нагрев до 550 °С и ожидали полного расплавления солей. После визуально наблюдающегося зеркала жидкого расплава в него медленно, чтобы не расплескать расплав, вводили образцы на токоподводах, после чего закрепляли токоподводы в лапке штатива. Токоподводы присоединяли к источнику тока. Эксперименты проводили при силе тока в 0,1 А. Время проведения эксперимента составило 1 час. Каждые 10 минут производились замеры напряжения.

После проведения каждого эксперимента образцы, подвешенные на токопроводящей никелевой проволоке, вынимали из расплава, тигель доставали из печи и оставляли в вытяжном шкафу до полного охлаждения и затвердевания расплава. Процесс занимал около 40 минут. По прошествии времени смесь солей вынимали из тигля и измельчали, извлекая 3-й образец. Образцы отмывали в теплой воде со спиртом. После отмывки образцов их просушили и взвесили, массы образцов представлены в табл. ниже.

Таблица

Масса титановых образцов после эксперимента

Номер образца	Масса до эксперимента, г	Масса после эксперимента, г	Площадь, мм ²
1 (без тока)	0,1162	0,0910	278,4
2 (катод)	0,0991	0,0970	234,5
3 (анод)	0,0908	0,1145	220,8

Используя уравнение Фарадея, можно рассчитать теоретическую толщину покрытий при заданных условиях [4]:

$$h^{\text{теор}} = \frac{A \cdot I \cdot t \cdot \text{Вт}}{z \cdot F \cdot \rho \cdot S},$$

где A — атомная масса продукта, кг/моль; I — сила тока, А; t — время проведения эксперимента, с; Вт — выход по току; ρ — плотность

двойного оксидного покрытия, $\text{кг}/\text{м}^3$; S — площадь поверхности образца, м^2 .

Толщина оксидного слоя на титановом образце:

$$h_{\text{Ti}}^{\text{теор}} = \frac{109,75 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 \cdot 3600 \cdot 1}{4 \cdot 96500 \cdot 3400 \cdot 220,8 \cdot 10^{-6}} = 1,3262 \cdot 10^{-4} \text{ м} = 132,62 \text{ мкм}.$$

По данным масс и площади образцов можно определить толщину покрытий, действительно образовавшихся на поверхности образцов [5]:

$$h_{\text{практ}} = \frac{m_{\text{после}} - m_{\text{до}}}{S \cdot \rho},$$

где ρ — плотность двойного оксидного покрытия, $\text{кг}/\text{м}^3$.

$$h_{\text{Ti}}^{\text{факт}} = \frac{(0,1145 - 0,0908) \cdot 10^{-3}}{3400 \cdot 220,8 \cdot 10^{-6}} = 3,16 \cdot 10^{-5} \text{ м} = 77,6 \text{ мкм}.$$

Поверхность образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL SM-5900 LV. На рисунке 2 представлен образец титана, выдержанный в расплаве карбонатов щелочных металлов, а также картирование структуры поверхностного слоя.

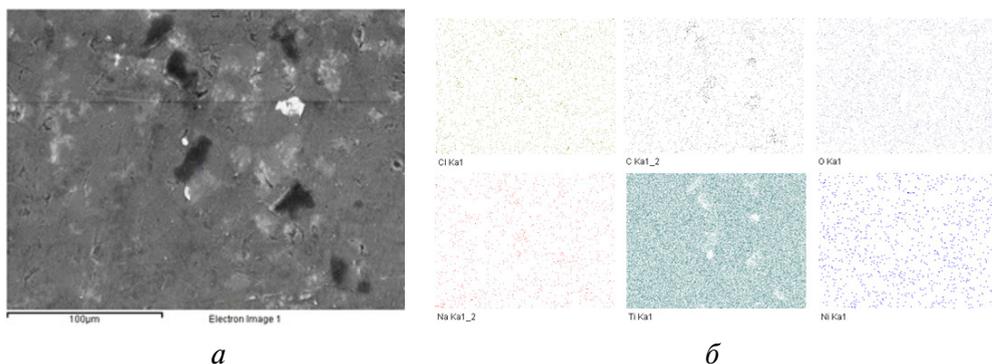


Рис. 2. Данные микрорентгеноспектрального анализа титанового образца: *а* — картирование поверхности титанового образца; *б* — поверхность титанового образца

Исходя из полученных данных, на образце титана образовался оксид, содержащий в своем составе титан. Поверхность образца имеет некоторое количество впадин. Также наблюдаются примеси следующих металлов: алюминия, кальция, которые скорее всего были примесями изначального металла; калия и натрия, а также углерода, выделившегося из расплава карбонатов; хрома и никеля, выделившихся

при растворении токоподводов; хлор — взявшийся, скорее всего, из самой установки печи, после проведения предыдущих экспериментов. Кремний и углерод также могут быть найдены вследствие использования углеродной смолы при анализе.

В данной работе рассмотрено получение двойных оксидных пленок на титане марки ВТ6 из расплава карбонатов щелочных металлов. Выявлено образование шпинелеподобной оксидной пленки на поверхности образца. В результате исследования коррозионной стойкости полученных электрохимическим синтезом слоев двойных оксидов показана принципиальная возможность использования их в качестве защитных покрытий для аппаратурного оформления высокотемпературных электрохимических устройств, использующих в качестве электролита расплавы хлоридов щелочных металлов.

Список источников

1. Аверьянов Е. Е. Справочник по анодированию. М. : Машиностроение, 1988. 224 с.

2. Кушхов Х. Б., Шуров Н. И., Виндижева М. К. Функциональные покрытия из расплавленных солей. Нальчик : Каб.-Балк. ун-т, 2016. 100 с.

3. Direct Carbon Fuel Cells — Wetting behavior of graphitic carbon in molten carbonate / F. Peng, Y. Li, P. Nash [et al.] // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. Vol. 41, Iss. 41. P. 18858–18871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.251>

4. Добрынина Н. Ю., Барбина Т. М., Ватолин А. Н. Электрохимия расплавов : учебное пособие / Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2018. 104 с. URL: <https://clck.ru/36x52e> (дата обращения: 01.12.2021).

5. Беляева Э. К., Панасенко Н. М., Томенко В. М. Термодинамика и механизм образования титанатов в смеси карбонатов лития и двуокиси титана // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1971. Т. 7, № 4. С. 648–651.

References

1. Averyanov E. E. Handbook of anodizing. M. : Mechanical Engineering, 1988. 224 p.

2. Kushkhov H. B., Shurov N. I., Vindizheva M. K. Functional coatings from molten salts. Nalchik : Kab.-Bulk. un-t, 2016. 100 p.

3. Direct Carbon Fuel Cells — Wetting behavior of graphitic carbon in molten carbonate / F. Peng, Y. Li, P. Nash [et al.] // Int. J. Hydrog. Energy. 2016. Vol. 41, Iss. 41. P. 18858–18871. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.06.251>.

4. Dobrynina N. Yu., Babina T. M., Vatolin A. N. Electrochemistry of melts: textbook / Ekaterinburg : Ural Publishing House un-ta, 2018. 104 p. URL: <https://clck.ru/36x52e> (date of access: 01.12.2021).

5. Belyaeva E. K., Panasenko N. M., Tomenko V. M. Thermodynamics and mechanism of titanate formation in a mixture of lithium carbonates and titanium dioxide // Izv. AN USSR. Non-organ. materials. 1971. Vol. 7, No. 4. P. 648–651.

Информация об авторах

Павел Николаевич Черненький — студент Химико-технологического института Уральского федерального университета; инженер лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия), suzaku112@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-8492-1453>

Константин Евгеньевич Селиверстов — студент Химико-технологического института Уральского федерального университета; инженер лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия), gluk222@yandex.ru

Лариса Николаевна Кириллова — студент Химико-технологического института Уральского федерального университета; инженер лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия), larisa.kirill-ova.1998@mail.ru

Александра Вячеславовна Кузнецова — студент Химико-технологического института Уральского федерального университета; лаборант лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий Института высокотемпературной электрохимии Ураль-

ского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия), top.fairy.star@mail.ru

Евгения Валерьевна Никитина — доцент кафедры технологии электрохимических производств Уральского федерального университета; научный сотрудник лаборатории пирохимических процессов и электрохимических технологий Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук (Екатеринбург, Россия), e.v.nikitina@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Information about the authors

Pavel N. Chernenky — Student of the Ural Federal University; Engineer at the Laboratory of Pyrochemical Processes and Electrochemical Technologies, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia), suzaku112@gmail.com. <https://orcid.org/0000-0001-8492-1453>

Konstantin E. Seliverstov — Student of the Ural Federal University; Engineer at the Laboratory of Pyrochemical Processes and Electrochemical Technologies, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia), gluk222@yandex.ru

Larisa N. Kirillova — Student of the Ural Federal University; Engineer at the Laboratory of Pyrochemical Processes and Electrochemical Technologies, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia), larisa.kirillova.1998@mail.ru

Alexandra V. Kuznetsova — Student of the Ural Federal University; Laboratory assistant at the Laboratory of Pyrochemical Processes and Electrochemical Technologies, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia), top.fairy.star@mail.ru.

Evgeniya V. Nikitina — Associate Professor of the Department of Electrochemical Production Technology, Ural Federal University; Researcher at the Laboratory of Pyrochemical Processes and Electrochemical Technologies, Institute of High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Ekaterinburg, Russia), e.v.nikitina@urfu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>