

УДК 620.193

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОРРОЗИИ
ТАНТАЛА В РАСПЛАВЕ LiCl-KCl С ДОБАВКАМИ NdCl₃ И CeCl₃.**Н.А. Казаковцева^{1,*}, Е.В. Никитина^{1,2}, Э.А. Карфидов^{1,2}¹Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия²Уральский федеральный университет им. первого Президента

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: nat_art@inbox.ru

Задачей исследования является изучение коррозии тантала, как возможного материала для конструкционного оформления высокотемпературных устройств в расплаве эвтектики LiCl-KCl, которая содержит добавки CeCl₃ и NdCl₃. Состав расплавов близок к составу реальных электролитов, которые используются при обработке нитридного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Ионы церия и неодима в этом случае являются имитаторами ионов плутония и урана, соответственно.

Попытка разобраться с процессами коррозии индивидуальных компонентов сталей, в частности, тантала, в хлоридном расплаве, а так же факторами, влияющими на скорость коррозии, является достаточно масштабной фундаментальной задачей.

Для проведения коррозионных испытаний требовалось приготовление следующих безводных солевых систем: эвтектическая смесь KCl-LiCl, KCl-LiCl-CeCl₃ (0.1–1 мол. %), KCl-LiCl-NdCl₃ (0.1–1 мол.%). В качестве исходных соединений для получения использованы хлорид лития (А.С.С., безводный, 99%+, Aldrich) и хлорид калия (ОСЧ 5–4, ТУ 6–09–3678–74).

Индивидуальные хлориды сушили в кварцевых ячейках под вакуумом при 300°C в течение 3–5 ч. Затем температуру повышали до величины, на 50 градусов превышающей температуру плавления соответствующей соли.

Требуемые для эксперимента солевые электролиты готовили растворением необходимого количества CeCl₃, NdCl₃ в расплаве двойной эвтектической смеси LiCl-KCl в инертном боксе.

Навеску предварительно подготовленных солей помещали в алундовый тигель. Туда же помещались стальной образец на платиновом токоподводе, вмонтированном в пробку ячейки. В ячейке с помощью газовакуумной системы поддерживали избыточное давление аргона. Образцы выдерживали от 1 до 24 ч. В ряде опытов во время выдержки образцов в расплаве измеряли их потенциалы коррозии относительно хлорсеребряного электрода сравнения при помощи потенциостата Biologic SP-50. После испытаний образец извлекали из расплава, отмывали в различных режимах (спирт, вода (20 – 80°C)).



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

Таблица 1. Скорость коррозии и потенциалы коррозии тантала в зависимости от концентрации трихлорида церия и неодима.

CeCl ₃				NdCl ₃	
C, мол. %	t, ч	Скорость коррозии, г·м ² /ч	φ _к , В	Скорость коррозии, г·м ² /ч	φ _к , В
0	4	3.45	-0.9	3.45	-0.9
0.2		3.36		2.76	
0.5		2.61		2.57	
1.0		2.55	-0.61	2.34	-0.68
2.0		2.48		2.15	
5.0		2.44		1.97	

В таблице 2 приведена зависимость скорости коррозии образцов тантала в зависимости от времени выдержки в расплаве.

Таблица 2. Скорость коррозии тантала в расплаве LiCl-KCl, с добавлением 1 мол. % CeCl₃ / 1 мол. % NdCl₃ в зависимости от времени выдержки.

t, ч	1 мол. % CeCl ₃		1 мол. % NdCl ₃	
	Скорость коррозии, г·м ² /ч	φ _к , В	Скорость коррозии, г·м ² /ч	φ _к , В
2				
4	3.59		3.31	
8	2.55	-0.61	2.34	-0.68
12	2.36		2.18	
24	2.05		1.96	
50	1.64		1.48	
	1.17		0.98	

Результаты гравиметрического анализа образцов тантала указывают на то, что с увеличением концентрации трихлоридов неодима и церия скорость коррозии незначительно уменьшается. С увеличением времени выдержки скорость коррозии тантала уменьшается.

Микрофотографии поверхности образцов тантала после выдержки в расплаве в течение 4 часов приведены на рис. 1. Поверхность образцов

неоднородна, отмечаются поверхностные трещины и застывший в них не удаленный с поверхности электролит.

На поверхности не обнаружено церий- и неодимсодержащих продуктов коррозионного процесса, а значительное содержание кислорода (по полученным данным о распределении элементов на локальных участках поверхности тантала и спектрам комбинационного рассеяния) обусловлено формированием оксида тантала после завершения эксперимента в расплавленных солях при контакте с воздухом.

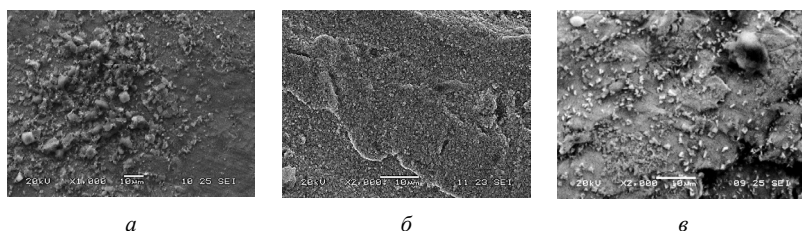


Рисунок 1. Микрофотография поверхности образца тантала, выдержанного 4 часа в расплаве LiCl-KCl а) без добавок, б) +1 мол. % CeCl_3 , в) +1 мол. % NdCl_3

Для конкретизации механизмов коррозии исследуемых материалов в расплавленных хлоридах лития и калия, содержащих трихлориды редкоземельных элементов, были сняты циклические вольтамперные кривые на исследуемых образцах тантала, и проведена диагностика электрохимических систем. Кроме того, было целесообразно проанализировать поведение изучаемых материалов под нагрузкой электрическим током, то есть в режиме ускоренных коррозионных испытаний.

Из анализа полученных вольтамперных зависимостей можно сделать вывод, что начиная с потенциала -1.2 В (относительно хлорного электрода сравнения) происходит окисление тантала – $\text{Ta} - 4\text{e} = \text{Ta}^{4+}$. Добавление в расплав хлорида церия и неодима не вызвало какого-либо заметного изменения вольтамперных зависимостей от полученных в расплаве без добавления трихлоридов редкоземельных элементов.

Коррозия тантала в смеси LiCl-KCl с добавлением трихлорида неодима и трихлорида церия, при 500°C равномерная, сопровождающаяся образованием плотного слоя из продуктов коррозии, не содержащего, однако, продуктов взаимодействия металлических материалов с трихлоридами редкоземельных металлов.

Ионы церия и неодима не оказывают ощутимого влияния на протекающие собственно потенциалоопределяющей реакции – окисления металла.

Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований, проект № 18-33-00582.