

Научная статья
УДК 620.143
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.032

КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ХЛОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Евгения Валерьевна Никитина¹, Эдуард Алексеевич Карфидов²,
Константин Евгеньевич Селиверстов³, Александра Вячеславовна Кузнецова⁴,
Юрий Павлович Зайков⁵**

^{1–5}Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Евгения Валерьевна Никитина, neekeetina@msil.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Аннотация

Исследован процесс коррозии стали 12Х18Н10Т в расплаве KCl-LiCl с добавлением Li₂O (0–11000 ppm O²⁻), а также трихлоридов лантана, церия и неодима. Определен концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. Концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз.

Ключевые слова:

коррозия, расплавы хлоридов щелочных металлов, конструкционные материалы

Для цитирования:

Коррозия конструкционных материалов в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Е. В. Никитина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 172–176. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.032

Original article

CORROSION OF CONSTRUCTION MATERIALS IN MOLTEN ALKALI METAL CHLORIDES

**Evgeniya V. Nikitina¹, Eduard A. Karfidov², Konstantin E. Seliverstov³, Alexandra V. Kuznetsova⁴,
Yuri P. Zaikov⁵**

^{1–5}Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Evgeniya V. Nikitina, neekeetina@msil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Abstract

The corrosion process of 12X18H10T steel in a KCl-NaCl melt with the addition of Li₂O (0–11000 ppm O²⁻), as well as lanthanum, cerium and neodymium trichlorides, was investigated. The concentration interval of lithium oxide in the LiCl-KCl melt is determined in the range from 0 to 0.2 % by weight of Li₂O, at which the corrosion rate decreases by 5–6 times. The concentration interval of lithium oxide in the LiCl-KCl melt is in the range from 0 to 0.2 % by weight of Li₂O, at which the corrosion rate decreases by 5–6 times.

Keywords:

corrosion, alkali metal chloride melts, structural materials

For citation:

Corrosion of construction materials in molten alkali metal fluorides / E. V. Nikitina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 172–176. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.032

Введение

Изменение состава среды с применением как анодных (окисляющих или пленкообразующих), так и катодных (поглотителей кислорода (деаэраторов)) ингибиторов; а также такие меры, как экранирование, повышение перенапряжения катодного процесса, существенно снижают коррозионные потери, что играет важную роль в развитии современных высокотемпературных электрохимических технологий, поскольку основные способы защиты металлов от низкотемпературной коррозии (нанесение защитных покрытий, приготовление коррозионноустойчивых сплавов) и электрохимические методы защиты не реализуются в расплавленных солях [1–7].

Результаты

Эксперименты были выполнены в расплаве KCl-LiCl (41,8 и 58,2 мол. %) с добавлением Li₂O (0–11000 ppm O²⁻), а также трихлоридов лантана, церия и неодима с концентрацией 5 мас. %. Исследования

проводились в перчаточном боксе, в котором поддерживалась инертная атмосфера аргона (8 ppm по кислороду и 0,1 ppm по влаге) в запатентованной экспериментальной установке (№ 2021108248 от 29.03.21 изобретение «Установка для определения скорости коррозии материалов в расплавленных солях» авторы М. В. Ерженков, Г. В. Борисов, Ю. П. Зайков, Е. В. Никитина, А. Е. Дедюхин, Э. А. Карфидов).

В качестве исследуемого материала для коррозионного анализа использована сталь 12X18H10T, содержащая в основе, помимо железа, 18 мас. % хрома, 10 мас. % никеля, 1 % титана. Коррозионные испытания проводили в параллели по 3 образца при температуре 500 °С и времени выдержки до 100 ч.

В качестве материала для коррозионных испытаний использовали сталь 12X18H10T (70Fe-18Cr-10Ni мас. %).

Для аттестации данного материала был использован микрорентгеноспектральный анализ (МРСА), согласно которому состав исследуемой стали соответствует заявленному (рис. 1).

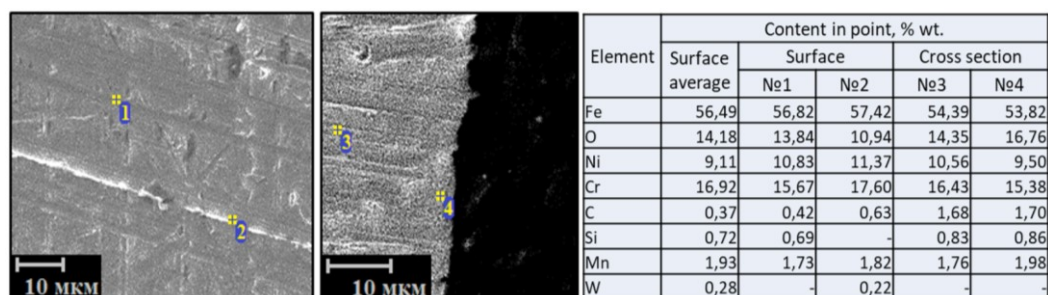


Рис. 1. Аттестация исходного образца стали 12X18H10T

Скорости коррозии, полученные в результате коррозионной выдержки образцов стали в течение 24 ч в расплаве LiCl-KCl в зависимости от концентрации оксида лития, представлены в табл. 1.

Таблица 1

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl + Li₂O

ppm O ²⁻	Концентрация Li ₂ O, % мас.	Скорость коррозии, г/м ² ч
0	0	0,137
700	0,05	0,014
1400	0,1	0,024
2800	0,2	0,094
5600	0,4	0,113
11000	0,8	0,197

Исходя из полученных количественных характеристик коррозионного процесса (см. табл. 1), можно отметить, что существует определенный концентрационный интервал для оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 мас. % Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. Увеличение концентрации оксида лития свыше 0,2 мас. % в расплаве приводит к усилению деградации материала.

Скорости коррозии, полученные при коррозионной выдержке образцов стали 12X18H10T в течение 24 ч в расплаве LiCl-KCl, в контролируемом газовом потоке (смесь O₂-Ar) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl
в контролируемой окислительной газовой атмосфере

Концентрация O ₂ в газовой смеси	ppm O ₂	Скорость коррозии, г/м ² ч
0		0,137
1		0,313
5		0,522
20		0,682

Исходя из полученных данных (см. табл. 2), можно отметить, что скорость коррозии существенно возрастает с увеличением концентрации кислорода в газовой атмосфере над расплавом и, как следствие, в расплаве.

Скорости коррозии, полученные при коррозионной выдержке образцов стали 12X18H10T в течение 24 ч в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки трихлоридов редкоземельных металлов (РЗМ) (LaCl_3 , CeCl_3 и NdCl_3) с различным типом кислородосодержащих примесей в системе, представлена в табл. 3.

Таблица 3

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплаве LiCl-KCl, содержащем добавки трихлоридов РЗМ, в зависимости от характера кислородосодержащих соединений в системе

Условия коррозионной выдержки		Скорость коррозии, г/м ² ч
Солевой электролит	Концентрация добавки	
LiCl-KCl	—	0,137
LiCl-KCl + 5% мас. LaCl_3	—	0,064
LiCl-KCl + 5% мас. CeCl_3	—	0,112
LiCl-KCl + 5% мас. NdCl_3	—	0,097
LiCl-KCl	2800 ppm O^{2-}	0,094
LiCl-KCl + 5% мас. LaCl_3	2800 ppm O^{2-}	0,068
LiCl-KCl + 5% мас. CeCl_3	2800 ppm O^{2-}	0,055
LiCl-KCl + 5% мас. NdCl_3	2800 ppm O^{2-}	0,056
LiCl-KCl	5 ppm O_2	0,522
LiCl-KCl + 5% мас. LaCl_3	5 ppm O_2	0,220
LiCl-KCl + 5% мас. CeCl_3	5 ppm O_2	0,373
LiCl-KCl + 5% мас. NdCl_3	5 ppm O_2	0,301

Введение в расплав хлоридов РЗМ снижает скорость коррозии, что особенно заметно при наличии в системе O_2 . Влияние хлоридов РЗМ на снижение скорости коррозии увеличивается в следующем ряду: $\text{CeCl}_3 < \text{NdCl}_3 < \text{LaCl}_3$.

Также стоит отметить минимальное влияние трихлоридов РЗМ на скорость коррозии при наличии в системе Li_2O . Из этого можно сделать вывод, что трихлориды РЗМ взаимодействуют преимущественно с кислородом.

На рисунке 2 представлены изображения шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в течение 24 ч. в зависимости от природы кислородосодержащей примеси.

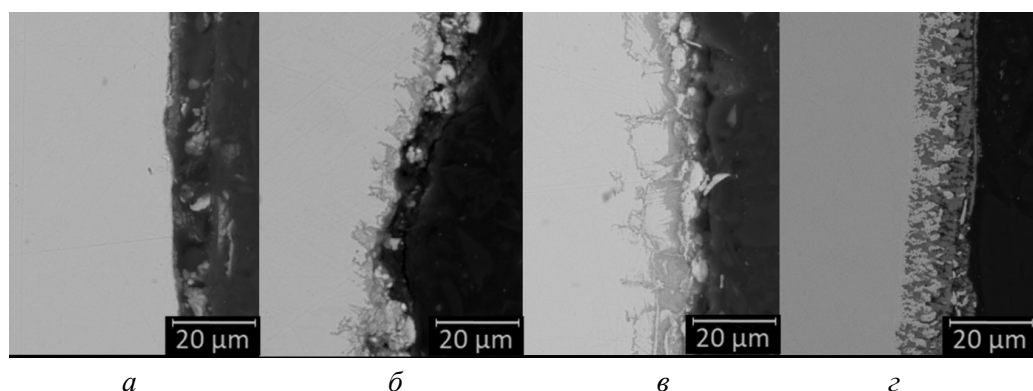


Рис. 2. Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в течение 24 ч с введением кислородосодержащих примесей в расплав:

a — LiCl-KCl; *б* — LiCl-KCl + 0,05 % Li_2O ; *в* — LiCl-KCl + 0,2 % Li_2O ; *г* — LiCl-KCl + 10 % O_2

При введении в расплав оксида лития характер коррозии стали изменяется со сплошного на межкристаллитный (см. рис. 2, *a*, *б*). Повышение концентрации оксида лития в расплаве значительно увеличивает глубину коррозионного поражения (см. рис. 2, *б*, *в*). Присутствие в системе кислорода приводит к сильной питтинговой коррозии с равномерной глубиной проникновения в среднем 18,3 мкм.

На рисунке 3 представлены изображения шлифов поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в зависимости от природы добавляемого трихлорида РЗМ.

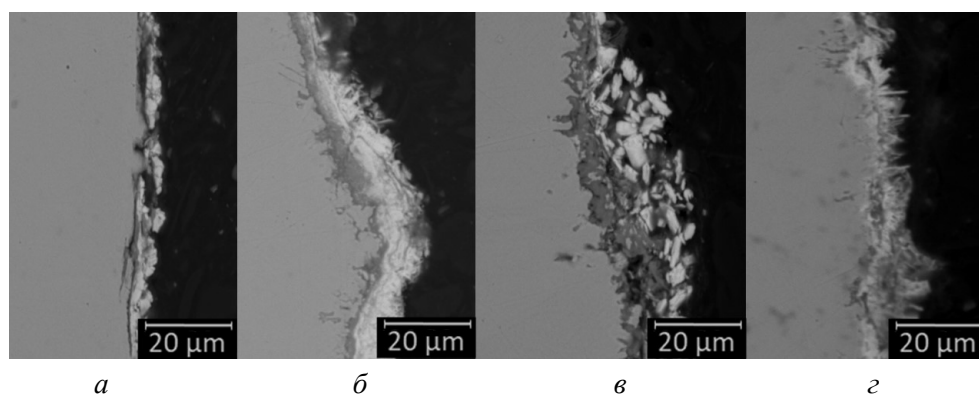


Рис. 3. Морфология поверхности шлифа поперечного сечения образцов стали 12X18H10T после коррозионных испытаний в течение 24 ч с добавлением в расплав трихлоридов РЗМ:

a — LiCl-KCl + 2 % LaCl₃ + 0,2 % Li₂O; *б* — LiCl-KCl + 2 % LaCl₃; *в* — LiCl-KCl + 5 % O₂ + 2 % LaCl₃; *г* — LiCl-KCl + 2 % NdCl₃

При введении в расплав трихлоридов РЗМ на поверхности образца формируется слой продуктов коррозии и его ширина увеличивается: CeCl₃ < NdCl₃ < LaCl₃. Средняя ширина 6,2, 4,4 и 2,7 мкм соответственно. При введении в расплав кислородосодержащих примесей толщина данного слоя увеличивается (см. рис. 3, *a–в*).

Выводы

Было изучено влияние кислородосодержащих примесей, а также трихлоридов *f*-элементов, а именно лантана, церия и неодима, на коррозионное поведение стали 12X18H10T.

Определен концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. концентрационный интервал оксида лития в расплаве LiCl-KCl в пределах от 0 до 0,2 % мас. Li₂O, при котором скорость коррозии снижается в 5–6 раз. Дальнейшее увеличение концентрации оксида лития в расплаве приводит к усилению деградации материала. Введение в расплав оксида лития меняет характер коррозии со сплошного на межкристаллитный тип, а глубина коррозионного поражения возрастает с ростом концентрации оксида лития в расплаве.

Скорость коррозии существенно возрастает с увеличением концентрации кислорода в газовой атмосфере над расплавом и, как следствие, в расплаве. Присутствие в системе кислорода приводит к увеличению глубины коррозионного фронта локальной коррозии.

Введение в расплав хлоридов РЗМ (имитаторов хлоридов актиноидов) снижает скорость коррозии за счет формирования на поверхности стали окси-хлоридного слоя РЗМ, что приводит к пассивации экранирующего типа.

Список источников

1. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea // Nucl. Eng. 2010. Vol. 240, No. 6. P. 1644–1656. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. Vol. 97. P. 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
3. Stephen S., Bartels D. M., Was G. S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water // Journal of Nuclear Materials. 2017. Vol. 493. P. 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.042>
4. Xie Y., Zhang J. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review // Journal of Nuclear Materials. 2015. Vol. 466. P. 85–93.
5. Kim S.-T., Jeon S.-H., Lee I.-S., Park Y.-S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel // Corrosion Science. 2010. Vol. 52, No. 6. P. 1897–1904.
6. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt.% NaCl solutions // Applied Surface Science. 2018. Vol. 431. P. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.203>
7. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 511. P. 523–535. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>

References

1. LeBlanc D. Molten salt reactors: A new beginning for an old idea. Nucl. Eng., 2010, vol. 240, No. 6, pp. 1644–1656. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>

2. Guo Sh., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications. *Progress in Materials Science*, 2018, vol. 97, pp. 448–487. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.003>
3. Stephen S., Bartels D. M., Was G. S. Radiolysis driven changes to oxide stability during irradiation-corrosion of 316L stainless steel in high temperature water. *Journal of Nuclear Materials*, 2017, vol. 493, pp. 40–52. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2017.05.042>
4. Xie Y., Zhang J. Chloride-induced stress corrosion cracking of used nuclear fuel welded stainless steel canisters: A review. *Journal of Nuclear Materials*, 2015, vol. 466, pp. 85–93.
5. Kim S.-T., Jeon S.-H., Lee I.-S., Park Y.-S. Effects of rare earth metals addition on the resistance to pitting corrosion of super duplex stainless steel. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 6, pp 1897–1904.
6. Gou J., Wang Y., Li X., Zhou F. Effect of rare earth oxide nano-additives on the corrosion behavior of Fe-based hardfacing alloys in acid, near-neutral and alkaline 3.5 wt. % NaCl solutions. *Applied Surface Science*, 2018, Vol. 431, pp. 143–151. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.203>
7. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 511, pp. 523–535. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.07.036>

Информация об авторах

Е. В. Никитина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Э. А. Карфидов — младший научный сотрудник;
К. Е. Селиверстов — инженер;
А. В. Кузнецова — инженер;
Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель.

Information about the authors

E. V. Nikitina — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher;
E. A. Karfidov — Junior Researcher;
K. E. Seliverstov — engineer;
A. V. Kuznetsova — engineer;
Yu. P. Zaikov — Doctor of Chemical Sciences, Scientific supervisor.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.