

УДК 621.3.011.23

СПОСОБ ИЗМЕРЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ОКСИДНО-ФТОРИДНЫХ СИСТЕМ В КООКСИАЛЬНОЙ ЯЧЕЙКЕ

© 2021 г. А. В. Руденко^{а, *}, А. П. Аписаров^а, О. Ю. Ткачева^{а, б}^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^бУральский Федеральный Университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

*e-mail: a.rudenko@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.06.2021 г.

После доработки 25.06.2021 г.

Принята к публикации 07.07.2021 г.

Коррозия конструкционных материалов во фторидных средах является ключевой проблемой при организации многих технологических процессов и научных исследований. В связи с этим при изучении физико-химических свойств фторидных расплавов к конструкционным материалам электрохимических устройств предъявляются особые требования. В настоящей работе разработан способ измерения электропроводности расплавленных фторидных систем в кондуктометрической ячейке с коаксиально расположенными электродами. Electrodes выполнены из стеклоуглерода, устойчивого к взаимодействию с фторидными расплавами при воздействии переменного тока высокой частоты. Внутренний электрод – стержень, расположенный соосно внутри внешнего электрода – трубки. Система электродов может погружаться на любую глубину, при этом обеспечивается постоянство объема расплава в широком диапазоне температур. Метод спектроскопии электрохимического импеданса использовали для измерения сопротивления исследуемого расплава в интервале частот переменного тока от 1 Гц до 10^5 кГц с амплитудой напряжения переменного тока 5 мВ. Коаксиальную ячейку калибровали по расплавленной соли CsCl в интервале температур 660–880°C при нагревании и охлаждении. Температурную зависимость константы использовали при расчете электропроводности исследуемых оксидно-фторидных систем: $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$ в соотношении мольно-долевых $x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$ и $(\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{Sc}_2\text{O}_3$ с содержанием Sc_2O_3 1, 2 и 3 мас. %. Значения электропроводности расплава $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$, полученные в ячейках разных конструкций (коаксиальной, с параллельными молибденовыми электродами и с BN-капилляром), совпадают в пределах 1%. Температурные зависимости электропроводности систем $(\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{Sc}_2\text{O}_3$ в интервале 590–720°C имеют точку перегиба, соответствующую их температуре ликвидуса. Коаксиальная ячейка может быть использована для измерения электропроводности агрессивных фторидных и оксидно-фторидных систем в широком температурном интервале, в том числе в гетерогенной области.

Ключевые слова: электропроводность, расплавы фторидов солей, коррозия конструкционных материалов, конструкция кондуктометрической ячейки, коаксиальные электроды, оксид скандия

DOI: 10.31857/S0235010621060086

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные фторидные соли находят широкое применение в различных отраслях науки и техники. Они используются как электролиты-растворители при получении многих цветных металлов, включая алюминий и его сплавы [1–3]. Расплавленные фториды были предложены в качестве теплоносителей жидкосолевого ядерного реак-

тора [4–7], а также как среды для передачи высокотемпературного технологического тепла от ядерных реакторов к установкам по производству водорода [8], для накопления солнечной тепловой энергии [9], они используются в процессах переработки отработавшего ядерного топлива [10], экстракции [11]. Эти соли характеризуются высокой теплопроводностью, высокой удельной теплоемкостью, низкой вязкостью и плотностью, высокими температурами кипения [12–14]. Однако такое важное фундаментальное и технологическое свойство расплавленных фторидов как электропроводность, определяющее тепловой баланс электролизных ванн и общие энергозатраты электрохимических процессов, изучено недостаточно, что объясняется экспериментальными трудностями, связанными с высокой коррозионной активностью фторидных расплавов, усиливающейся при высоких температурах.

Коррозия конструкционных материалов во фторидных средах была признана ключевой проблемой при организации многих технологических процессов [15–17]. В большинстве промышленных сред с высокими температурами коррозионная стойкость материалов обусловлена образованием защитной поверхностной пленки из оксидов хрома, алюминия или кремния. В расплавленных фторидных солях эти пассивные оксидные пленки химически нестабильны, а коррозия в значительной степени вызвана термодинамически управляемым растворением легирующих элементов в среде расплавленных солей.

Наиболее стойким материалом для создания кондуктометрической ячейки является платина [18, 19]. Ячейки с параллельными платиновыми электродами успешно были использованы словацкими учеными при измерении электропроводности расплавленных натриевого и литиевого криолитов и их смесей при температурах 900–1050°C [20]. Измерения проводили в платиновом тигле с двумя платиновыми дисковыми электродами. К достоинствам этой ячейки можно отнести то, что термопара была расположена в непосредственной близости от электродов, в отличие от ячейки, которую использовали авторы [21]. В этой работе термопара была расположена под тиглем, что, скорее всего, снижало точность определения температуры электролита.

Константу платиновых ячеек определяют по известной электропроводности расплавов KNO_3 , NaCl , Na_2SO_4 [22] и Na_3AlF_6 [23]. Однако подобные ячейки характеризуются очень малой величиной константы (меньше 1 см^{-1}).

Авторы [24] проводили измерения электропроводности криолитовых расплавов в ячейках с параллельными молибденовыми электродами, а контейнером для расплава служил тигель из стеклоуглерода. Учитывали температурную зависимость константы, однако величина константы составляла около 1 см^{-1} .

Для более точного измерения электропроводности необходимы ячейки с достаточно высоким электрическим сопротивлением, которое может быть обеспечено применением капилляра из изоляционного материала. В качестве материала капилляра предложен нитрид бора [25, 26]. Он обладает высокой коррозионной стойкостью во фторидных расплавах, небольшим коэффициентом термического расширения, является электрическим изолятором при температурах до 1000°C. Но этот материал также не является универсальным, поскольку, например, в расплавах, содержащих фторид лития, он меняет свои размеры и форму и разрушается за счет внедрения ионов лития в решетку BN [24].

Использование ячеек с капилляром позволяет увеличить константу ячейки, и, следовательно, повысить точность определения электропроводности. Однако материал BN имеет плохую смачиваемость, вследствие чего необходимо увеличивать диаметр капилляра и подбирать его размер индивидуально для каждой соли. Поэтому вместо капилляров используют трубки, изготовленные из BN. Авторы [27] использовали электрод (инконель) в трубке из BN горячего прессования. Поскольку нитрид бора, изготовленный по подобной технологии, является пористым, конструкция была снабжена плотно прилегающим графитовым цилиндром, который препятствовал контакту

боковой поверхности BN-трубки с электролитом. Сопротивление электролита получали как разницу измеряемого значения и величины сопротивления токоподводов и электродов, определенной при комнатной температуре, что влияло на точность полученных результатов.

В работах [24, 28] в качестве капилляра использовали трубку из пиролитического нитрида бора, в верхней части которой был жестко закреплен вольфрамовый электрод. Трубка упиралась в дно графитового тигля, служащего вторым электродом. Благодаря жесткому креплению, высота погружения электрода была всегда постоянной.

В работах [29–31] для измерения электропроводности использовали метод “постоянно меняющейся константы ячейки”, что позволило повысить воспроизводимость результатов. В основе этой методики лежит принцип постоянного изменения константы ячейки с помощью варьирования высоты погружения в расплав платинового электрода в трубке из BN.

Анализируя известные методики, конструкции и материал ячеек для измерения электропроводности расплавленных фторидов, можно заключить, что большая часть исследований проводилась в металлических ячейках: платиновый тигель и платиновые электроды. Измеряемое сопротивление электролита в таких ячейках, как правило, менее 1 Ом, и электродная поляризация существенным образом сказывается на “истинном” значении сопротивления электролита. Эту проблему можно решить с помощью современных приборов измерения импеданса электрохимических систем в широком частотном интервале переменного тока. С другой стороны, пиролитический нитрид бора, наиболее пригодный конструкционный материал для высокотемпературных исследований физико-химических свойств агрессивных сред, не может быть использован для ряда фторидных солей вследствие их импрегнирования.

Целью настоящей работы являлось разработка новой конструкции кондуктометрической ячейки с использованием материалов, коррозионностойких во фторидных солях при высоких температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Конструкция кондуктометрической ячейки

Для измерения электропроводности агрессивных фторидных систем была разработана кондуктометрическая ячейка с коаксиально расположенными электродами. Она представляла собой тигель из стеклоуглерода – контейнера для расплавленной соли, в которую погружали коаксиально расположенные электроды. Принципиальная схема ячейки приведена на рис. 1. Основной конструкционный материал электродов – стеклоуглерод, который обладает высокой плотностью и низкой удельной поверхностью. Внутренний электрод – стержень, диаметром 4 мм, расположен соосно внутри внешнего электрода – трубки диаметром 15 мм. Стержень центрируется в верхней части с помощью фторопластового стопора, а в нижней части – с помощью муфты из BN, в которую впрессована графитовая шайба. Через графитовую шайбу осуществляется электрический контакт между графитовым стержнем и ввинченным молибденовым токоподводом. Муфта из BN одновременно является изолятором между графитовой шайбой и внутренними стенками стеклоуглеродной трубки, а также ограничивает сверху пространство, заполняемое расплавом. Для обеспечения полного заполнения межэлектродного пространства расплавом, во внешней трубке проделано отверстие. Герметичность сборки электродов обеспечивается пробкой из вакуумной резины.

Система электродов может погружаться на любую глубину, при этом обеспечивает постоянство объема расплава в широком диапазоне температур. Кроме того, стеклоуглерод остается устойчивым к взаимодействию с фторидными расплавами при воздействии переменного тока высокой частоты и не вступает в обменные реакции с компонентами расплава.

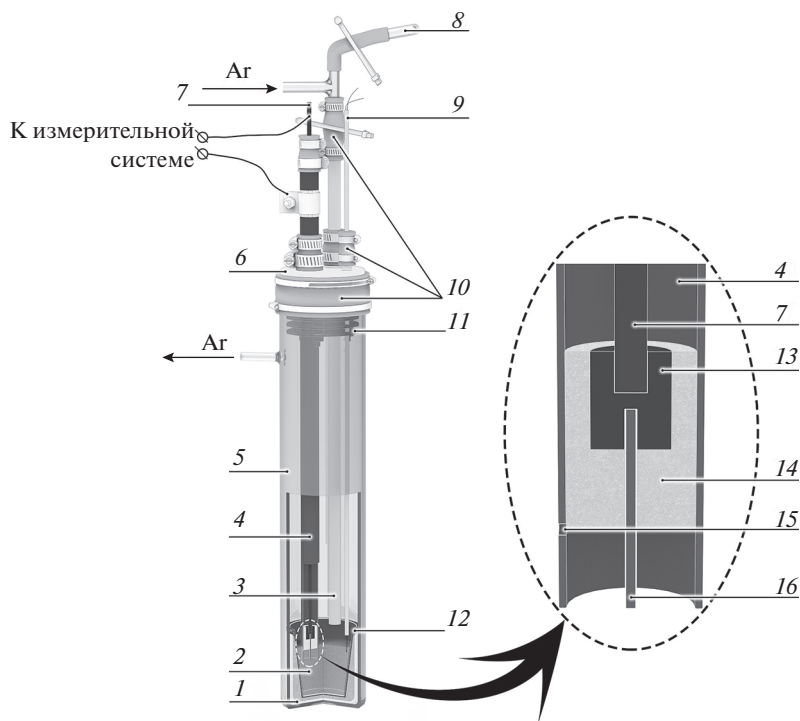


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – охранный сосуд; 2 – расплав; 3 – корундовая трубочка для подачи инертного газа и введения добавок; 4 – стеклоглиеродная трубка (внешний электрод); 5 – кварцевая пробирка; 6 – фторопластовые уплотнения; 7 – молибденовый токоподвод; 8 – устройство для загрузки добавок; 9 – Pt–Pt/Rh термопара; 10 – уплотнители из вакуумной резины; 11 – графитовые тепловые экраны; 12 – стеклоглиеродный стакан; 13 – графитовая шайба; 14 – муфта из нитрида бора; 15 – отверстие; 16 – стеклоглиеродный стержень (внутренний электрод).

Добавки вводили в расплавленную соль через специальное устройство, которое представляло собой кварцевую пробирку, соединенную шлюзом с трубочкой для подачи инертного газа и добавок. После загрузки навески в устройство его вакуумировали и заполняли инертным газом, затем открывали шлюз, соединяющий с общим пространством ячейки. Добавки поступали в расплав с потоком инертного газа.

Удельную электропроводность (κ) рассчитывали по формуле:

$$\kappa = K/R, \quad (1)$$

где K – константа ячейки, см^{-1} ; а R – омическое сопротивление образца, Ом.

Для измерения сопротивления исследуемого расплава использовали метод спектроскопии электрохимического импеданса, основанный на регистрации импеданса (комплексного сопротивления) электрохимической системы в зависимости от частоты переменного тока малой амплитуды. Измерения импеданса проводили с помощью прибора в AUTOLAB с встроенным блоком в интервале частот переменного тока от 1 Гц до 10^5 кГц с амплитудой напряжения переменного тока 5 мВ. Сопротивление определяли из диаграммы импеданса: по значению активной части импеданса в точке пересечения кривой с осью абсцисс [32].

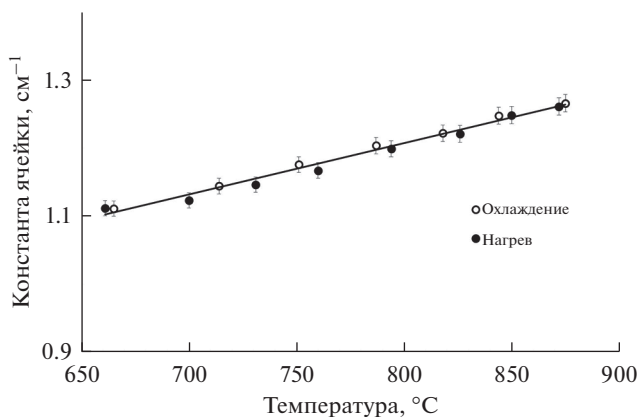


Рис. 2. Зависимость константы коаксиальной ячейки от температуры.

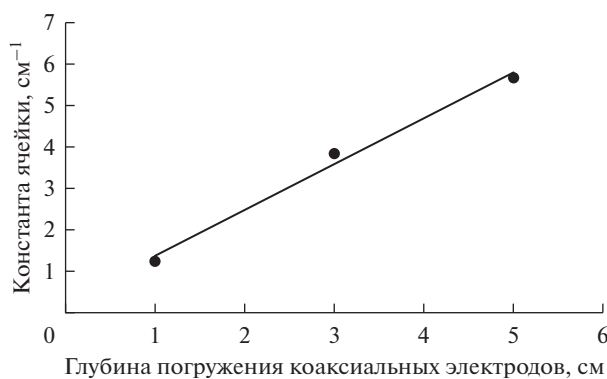


Рис. 3. Константа ячейки при разной высоте межэлектродного пространства коаксиальных электродов.

Калибровка ячейки

Коаксиальную ячейку калибровали по известным значениям электропроводности расплавленной соли CsCl [33] в интервале температур 660–880°C при нагревании и охлаждении со скоростью 5–8 град/мин. Зависимость константы ячейки (K) от температуры представлена на рис. 2.

Значения константы, полученные при нагревании и охлаждении, совпадают в пределах 0.1 см^{-1} . Она описывается линейным уравнением:

$$K = 6.048 + 7.5 \cdot 10^{-3} \cdot t, \quad (2)$$

где t – температура, °C.

Увеличивая глубину погружения электродов в расплав за счет варьирования высоты межэлектродного пространства в системе коаксиальных электродов, можно повысить величину константы (рис. 3).

При фиксированной глубине погружения коаксиальных электродов в расплав, константа не будет зависеть от общего объема расплава. Таким образом, возможно проводить непрерывные измерения электропроводности, меняя температуру и состав расплава в одном эксперименте.

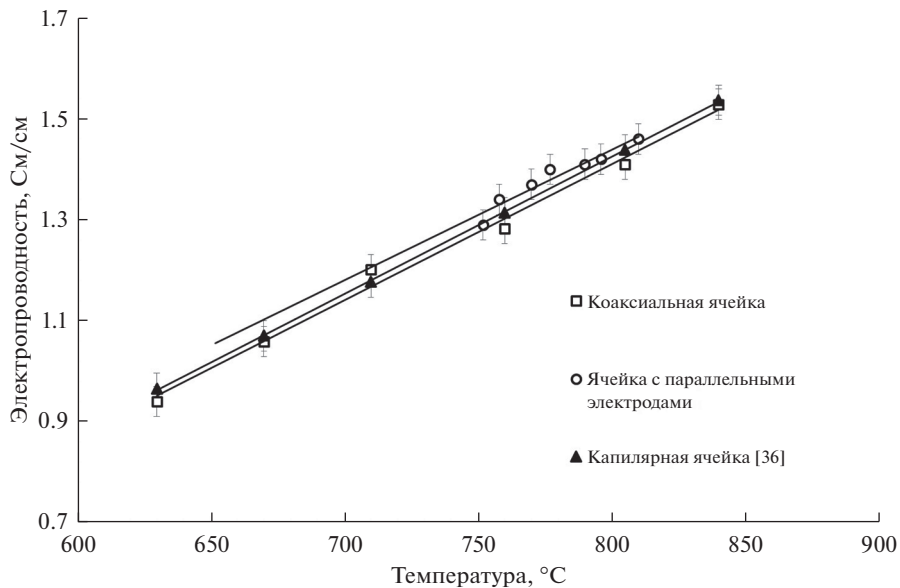


Рис. 4. Электропроводность расплава $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$, полученная в ячейках разной конструкции.

Температурную зависимость константы использовали при расчете электропроводности исследуемых оксидно-фторидных систем.

Приготовление фторидных солей

Для измерения электропроводности оксидно-фторидных расплавов использовали смеси фторидов калия и алюминия $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$ в соотношении мольно-долевых концентрации KF и AlF_3 1.3 ($x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$) и $\text{KF}-\text{AlF}_3-\text{Sc}_2\text{O}_3$ с содержанием Sc_2O_3 1, 2 и 3 мас. %.

Соль $\text{KF}-\text{AlF}_3$ готовили из компонентов $\text{KF}\cdot\text{HF}$ (ч) и AlF_3 (ч). Навески $\text{KF}\cdot\text{HF}$ и AlF_3 помещали в контейнер из стеклоуглерода, нагревали до 700°C в течение 3 ч и выдерживали при этой температуре 4 ч, при этом HF удалялся вследствие термического разложения $\text{KF}\cdot\text{HF}$. Более подробно методика приготовления смеси описана в работе [34].

В опытах использовали оксид скандия Sc_2O_3 99% (ЗАО «Интермикс Мет»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Электропроводность расплава $\text{KF}-\text{AlF}_3$

Электропроводность расплавленной смеси $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$ ($x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$) измеряли в ячейках 2-х типов: коаксиальной и с параллельными электродами. Конструкция электрохимической ячейки с параллельными молибденовыми электродами для измерения электропроводности подробно описана в работе [32]. Полученные результаты в ячейках 2-х типов сравнили с данными работы [35], в которой электропроводность соли $\text{KF}-\text{AlF}_3$ измеряли в ячейке капиллярного типа с BN -капилляром. Температурная зависимость электропроводности расплава $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$, полученная в коаксиальной, капиллярной ячейках и с параллельными электродами показана на рис. 4.

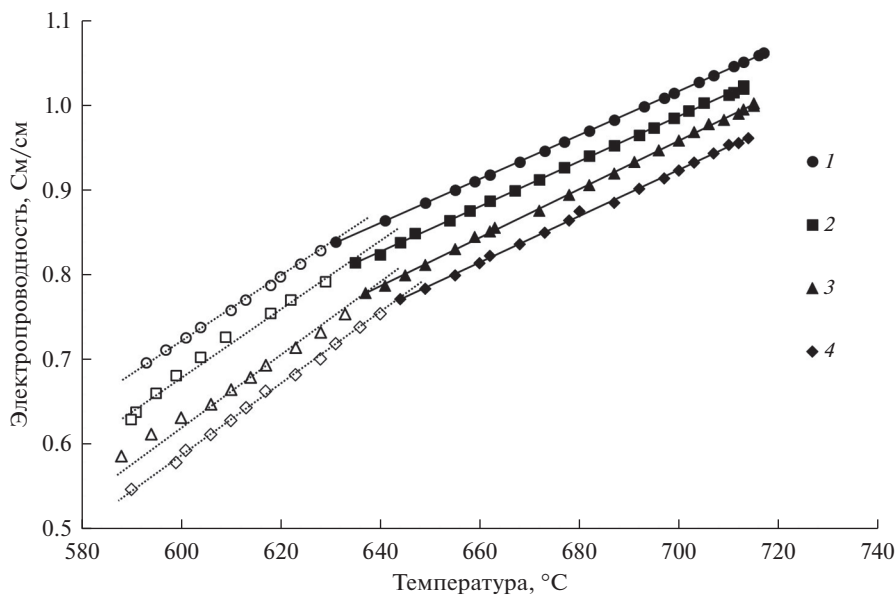


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности расплавов $\text{KF}-\text{AlF}_3$ с содержанием Sc_2O_3 (мас. %): 1 — 0; 2 — 1; 3 — 2; 4 — 3.

Как следует из рисунка, величины электропроводности расплава, полученные в ячейках 3-х типов, совпадают в пределах 1%, что подтверждает правомерность использования коаксиальной конструкции кондуктометрической ячейки для измерения электропроводности фторидных расплавов.

Электропроводность расплавов $(\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{Sc}_2\text{O}_3$

Температурную зависимость электропроводности расплавов $0.565\text{KF}-\text{AlF}_3$ с содержанием Sc_2O_3 до 3 мас. % измеряли в интервале температур $590-720^\circ\text{C}$. Результаты представлены на рис. 5.

На зависимостях наблюдается излом при температурах, близких к температуре ликвидуса исследуемых составов. Сравнение значений температур ликвидуса, определенных по температурным зависимостям электропроводности, с литературными данными [36] представлено в табл. 1. Величины совпадают в пределах $\pm 4^\circ$.

Таблица 1. Результаты измерения электропроводности оксидно-фторидных расплавов $(0.565\text{KF}-\text{AlF}_3)-\text{Sc}_2\text{O}_3$ в коаксиальной ячейке

Содержание Sc_2O_3 , мас. %	Коэффициенты уравнения (3)		Коэффициент уравнения (4)	κ , См/см при 700°C	$T_{\text{ликв}}$, $^\circ\text{C}$	
	$-a$	$b \cdot 10^{-3}$	$b' \cdot 10^{-3}$		эта работа	[36]
0	0.800	2.6	3.8	1.02	631	627
1	0.875	2.7	4.1	0.97	635	632
2	1.041	2.9	3.7	0.95	637	637
3	0.987	2.7	4.2	0.92	644	641

В гомогенной области (выше температуры ликвидуса) температурная зависимость электропроводности описывается уравнением:

$$\kappa_p = a + b \cdot t, \quad (3)$$

где a и b – эмпирические константы, t – температура, °С.

Ниже температуры ликвидуса зависимость электропроводности двухфазной системы от температуры также можно описать линейным уравнением (в температурном интервале около 40–50°С):

$$\kappa_{(p+t)} = a' + b' \cdot t. \quad (4)$$

Эмпирические коэффициенты уравнений (3) и (4) приведены в табл. 1. Изменение наклона температурной зависимости электропроводности при переходе через точку ликвидуса можно определить по значениям температурных коэффициентов b и b' . Средние температурные коэффициенты электропроводности оксидно-фторидного расплава в гомогенной и гетерогенной областях отличаются и равны $2.7 \cdot 10^{-3}$ и $4.0 \cdot 10^{-3}$, соответственно.

В табл. 1 также представлены экспериментально полученные значения удельной электропроводности расплава (0.565KF–AlF₃)–Sc₂O₃ при 700°С.

Добавка Sc₂O₃ в электролит 0.565KF–AlF₃ понижает электропроводность: в среднем, 1 мас. % Sc₂O₃ приводит к изменению электропроводности на 4%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан способ измерения электропроводности расплавленных фторидных систем в кондуктометрической ячейке с коаксиально расположенными электродами, изготовленными из стеклоуглерода, устойчивого к воздействию фторидных расплавов при высоких температурах. За счет изменения глубины погружения системы электродов возможно повысить константу ячейки, при этом обеспечивается постоянство объема расплава в широком диапазоне температур. Использование коаксиальной ячейки позволяет регистрировать изменение электропроводности расплавов при постепенном добавлении добавок (солей или оксидов) в одном эксперименте, измерять электропроводность расплавов в широком интервале температур, в том числе в гетерогенной области; работать с расплавленными фторидными солями, разрушающими конструкционные материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubinakov E., Danielik V., Hives J. Electrical conductivity of low-temperature potassium cryolite electrolytes suitable for innovation of aluminum preparation // J. Electrochemical Society. 2018. № 7. P. 274–278.
2. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent Developments in Low-Temperature Electrolysis of Aluminum // ECS Transactions. 2012. 50. P. 205–213.
3. Yang Y., Gao B., Wang Z., Shi Z., Hu X. Effect of Physicochemical Properties and Bath Chemistry on Alumina Dissolution Rate in Cryolite Electrolyte // JOM. 2015. 67. № 5. P. 973–983.
4. Britsch K., Anderson M. A Critical Review of Fluoride Salt Heat Transfer // Nuclear technology. 2020. 206. P. 1625–1641.
5. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterisation of molten salts for application in molten salt reactors // PAM Review Energy Science & Technology. 2019. 6. P. 38–55.
6. Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487.
7. Williams D.F., Clarno K.T. Evaluation of salt coolants for reactor applications // Nucl. Technol. 2008. 163. № 3. P. 330–343.
8. Williams D.F., Britt P.F. Molten salt chemistry workshop: Report for the US department of energy, office of nuclear energy workshop // Oak Ridge National Laboratory. 2017. P. 160.
9. Misra A.K. Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference cosponsored by the AIAA ANS ASME SAE IEEE ACS and AIChE Philadelphia, PA. 1987. AIAA-87-9226.

10. Кулагин В.А., Кулагина Т.А., Матюшенко А.И. Переработка отработавшего ядерного топлива и обращение с радиоактивными отходами // Журн. Сибирского федерального университета. Инженерия и технология. 2013. 2. № 6. С. 123–149.
11. Taxil P., Massot L., Nourry C., Gibilaro M., Chamelot P., Cassayre L. Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. 130. № 1. P. 94–101.
12. Serrano-Lopez R., Fradera J., Cuesta-Lopez S. Molten salts database for energy applications // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2013. 73. P. 87–102.
13. Britsch K., Anderson M. A critical review of fluoride salt heat transfer // Nuclear Technology. 2020. 206. № 11. P. 1625–1641.
14. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. 146. № 107608. № 1–28.
15. Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. 97. P. 448–487.
16. Olson L.C., Ambrose J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // J. Fluorine Chemistry. 2009. 130. № 1. P. 67–73.
17. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes // Metal Science and Heat Treatment. 1985. 27. № 3. P. 184–188.
18. Matiasovsky K., Malinovsky M., Danek V. Specific electrical conductivity of molten fluorides // Electrochimica Acta. 1970. 15. P. 25–29.
19. Смирнов М.В., Шумов Ю.А., Хохлов В.А. Электропроводность расплавленных фторидов щелочных металлов // Электрохимия расплавленных и твердых электролитов. Труды института электрохимии. Свердловск. 1972. 18. С. 3.
20. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc. 1969. 116. № 10. P. 1381–1389.
21. Edwards J.D., Taylor C.S., Russell A.S., Maranville L.F. Electrical conductivity of molten cryolite and potassium, sodium, and lithium chlorides // J. Electrochem. Soc. 1952. 99. № 12. P. 527–535.
22. Matiasovsky K., Malinovsky M., Ordzovensky S. Electrical conductivity of the melts in the system Na₃AlF₆–Al₂O₃–NaCl // J. Electrochem. Soc. 1964. 111. № 8. P. 85–88.
23. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // J. Electrochem. Soc. 1969. 116. № 10. P. 1381–1383.
24. Dedyukhin A., Apisarov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Frolov A., Gusev A. Electrical conductivity of the (KF–AlF₃)–NaF–LiF molten system with Al₂O₃ additions at low cryolite ratio // ECS Transactions. 2009. 16. № 49. P. 317–323.
25. Hives J., Thonstad J. Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride // Light metals. 1994. P. 187–197.
26. Helle S., Brodu B., Davis B., Guay D., Roue L. Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications // Corr. Science. 2011. 53. P. 3248–3255.
27. Yim E.W., Feinleib M. Electrical conductivity of molten fluorides. I. Apparatus and method // J. Electrochem. Soc. 1957. 104. № 10. P. 622–629.
28. Fellner P., Kobbeltvedt O., Sterten Å., Thonstad J. Electrical Conductivity of Molten Cryolite-Based Binary Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell Made of Pyrolytic Boron Nitride // Electrochim. Acta. 1993. 38. P. 589–596.
29. Wang L., Tabereaux A.T., Richards N.E. The electrical conductivity of cryolite melts containing aluminum carbide // Light metals. 1994. P. 177–185.
30. Wang X., Peterson R.D., Tabereaux T. Electrical conductivity of cryolite melts // Light metals. 1992. P. 481–489.
31. Huang Y., Lai Z., Tian J., Li J., Liu Y. Electrical conductivity of (Na₃AlF₆–40 wt % K₃AlF₆)–AlF₃ melts // Light Metals. 2008. P. 819–823.
32. Аписаров А.П., Крюковский В.А., Зайков Ю.П., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Хохлов В.А. Электропроводность низкотемпературного расплавленного электролита KF–AlF₃ с добавками LiF и Al₂O₃ // Электрохимия. 2007. 43. № 8. С. 916–920.
33. Rudenko A.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zaikov Yu.P. Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of the Molten CsCl–NaCl–KCl Eutectic Containing IrCl₃ // Russ. Metall. 2021. P. 196–202.
34. Аписаров А.П., Дедюхин А.Е., Редькин А.А., Ткачева О.Ю., Зайков Ю.П. Физико-химические свойства расплавленных электролитов KF–NaF–AlF₃ // Электрохимия. 2010. 46. № 6. С. 672–678.
35. Kryukovsky V., Frolov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts // Light metals. 2006. 2. P. 409–413.
36. Руденко А.В., Ткачева О.Ю., Катаев А.А., Редькин А.А., Зайков Ю.П. Влияние Sc₂O₃ на физико-химические свойства легкоплавких криолитовых расплавов KF–AlF₃ и KF–NaF–AlF₃ // Электрохимия. 2018. 54. № 9. С. 786–793.

METHOD FOR MEASURING THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF OXIDE-FLUORIDE SYSTEMS IN A COAXIAL CELL

A. V. Rudenko¹, A. P. Apisarov¹, O. Yu. Tkacheva^{1, 2}

¹*Institute for High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University named after B.N. Yeltsin, Yekaterinburg, Russia*

Corrosion of structural materials in molten fluoride salts is a key problem in the implementation of many technological processes and scientific research, in this regard, when studying the physicochemical properties of fluoride melts, special requirements are imposed on structural materials of electrochemical devices. In this work a method for measuring the electrical conductivity of molten fluoride systems in a conductometric cell with coaxially located electrodes was developed. The electrodes are made of glassy carbon, resistant to interaction with fluoride melts when exposed to high frequency alternating current. Internal electrode is the rod located coaxially inside the external electrode – the tube. The electrode system can be immersed to any depth, while maintaining a constant volume of the melt over a wide temperature range. Electrochemical impedance spectroscopy was used to measure the resistance of the investigated melt in the range of ac frequencies from 1 Hz to 105 kHz with an ac voltage amplitude of 5 mV. The coaxial cell was calibrated against molten CsCl in the temperature range of 660–880°C during heating and cooling. The temperature dependence of the constant was used to calculate the electrical conductivity of the studied oxide-fluoride systems: 0.565KF–AlF₃ with a molar-fraction ratio $x_{\text{KF}}/x_{\text{AlF}_3} = 1.3$ and (KF–AlF₃)–Sc₂O₃ with a Sc₂O₃ content of 1, 2, and 3 wt %. The electrical conductivity values for the 0.565KF–AlF₃ melt obtained in cells of different designs (coaxial, with parallel molybdenum electrodes, and with a BN capillary) coincide within 1%. The temperature dependence of the electrical conductivity of the (KF–AlF₃)–Sc₂O₃ systems in the range 590–720°C has an inflection point corresponding to the liquidus temperature. The coaxial cell can be used for measuring the electrical conductivity of aggressive fluoride and oxide-fluoride systems in a wide temperature range, as well as in the heterogeneous region.

Keywords: electrical conductivity, molten fluorides, corrosion of structural materials, conductometric cell design, coaxial electrodes, scandium oxide

REFERENCES

1. Kubinakov E., Danielik V., Hives J. Electrical conductivity of low-temperature potassium cryolite electrolytes suitable for innovation of aluminum preparation // *J. Electrochemical Society*. 2018. № 7. P. 274–278.
2. Redkin A., Apisarov A., Dedyukhin A., Kovrov V., Zaikov Yu., Tkacheva O., Hryn J. Recent Developments in Low-Temperature Electrolysis of Aluminum // *ECS Transactions*. 2012. **50**. P. 205–213.
3. Yang Y., Gao B., Wang Z., Shi Z., Hu X. Effect of Physicochemical Properties and Bath Chemistry on Alumina Dissolution Rate in Cryolite Electrolyte // *JOM*. 2015. **67**. № 5. P. 973–983.
4. Britsch K., Anderson M. A Critical Review of Fluoride Salt Heat Transfer // *Nuclear technology*. 2020. **206**. P. 1625–1641.
5. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterisation of molten salts for application in molten salt reactors // *PAM Review Energy Science & Technology*. 2019. **6**. P. 38–55.
6. Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Materials Science*. 2018. **97**. P. 448–487.
7. Williams D.F., Clarno K.T. Evaluation of salt coolants for reactor applications // *Nucl. Technol*. 2008. **163**. № 3. P. 330–343.
8. Williams D.F., Britt P.F. Molten salt chemistry workshop: Report for the US department of energy, office of nuclear energy workshop // Oak Ridge National Laboratory. 2017. P. 160.
9. Misra A.K. Proceedings of the 22nd Intersociety Energy Conversion Engineering Conference cosponsored by the AIAA ANS ASME SAE IEEE ACS and AIChE Philadelphia, PA. 1987. AIAA-87-9226.
10. Kulagin V.A., Kulagina T.A., Matyushenko A.I. Pererabotka otrabotavshogo yadernogo topliva i obshcheniye s radioaktivnymi otkhodami [Reprocessing of spent nuclear fuel and communication with radioactive waste] // *Zh. Sibirskogo federal'nogo universiteta. Inzheneriya i tekhnologiya*. 2013. **2**. № 6. P. 123–149. [In Russian].

11. Taxil P., Massot L., Nourry C., Gibilaro M., Chamelot P., Cassayre L. Lanthanides extraction processes in molten fluoride media: Application to nuclear spent fuel reprocessing // *J. Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. № 1. P. 94–101.
12. Serrano-Lopez R., Fradera J., Cuesta-Lopez S. Molten salts database for energy applications // *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2013. **73**. P. 87–102.
13. Britsch K., Anderson M. A critical review of fluoride salt heat transfer // *Nuclear Technology*. 2020. **206**. № 11. P. 1625–1641.
14. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // *Annals of Nuclear Energy*. 2020. **146**. № 107608. № 1–28.
15. Guoa S., Zhanga J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Materials Science*. 2018. **97**. P. 448–487.
16. Olson L.C., Ambrose J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // *J. Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. № 1. P. 67–73.
17. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes // *Metal Science and Heat Treatment*. 1985. **27**. № 3. P. 184–188.
18. Matiasovsky K., Malinovsky M., Danek V. Specific electrical conductivity of molten fluorides // *Electrochimica Acta*. 1970. **15**. P. 25–29.
19. Smirnov M.V., Shumov Yu.A., Khokhlov V.A. Elektroprovodnost' rasplavlennykh fluoridov shchelochnykh metallov [Electrical conductivity of molten fluorides of alkali metals] // *Elektrokimiya rasplavlennykh i tverdykh elektrolitov. Trudy instituta elektrokhimii. Sverdlovsk 1972*. **18**. P. 3. [In Russian].
20. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // *J. Electrochem. Soc.* 1969. **116**. № 10. P. 1381–1389.
21. Edwards J.D., Taylor C.S., Russell A.S., Maranville L.F. Electrical conductivity of molten cryolite and potassium, sodium, and lithium chlorides // *J. Electrochem. Soc.* 1952. **99**. № 12. P. 527–535.
22. Matiasovsky K., Malinovsky M., Ordzovensky S. Electrical conductivity of the melts in the system Na₃AlF₆–Al₂O₃–NaCl // *J. Electrochem. Soc.* 1964. **111**. № 8. P. 85–88.
23. Matiasovsky K., Danek V., Malinovsky M. Effect of LiF and Li₃AlF₆ on the electrical conductivity of cryolite-alumina melts // *J. Electrochem. Soc.* 1969. **116**. № 10. P. 1381–1383.
24. Dedyukhin A., Apisarov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Frolov A., Gusev A. Electrical conductivity of the (KF–AlF₃)–NaF–LiF molten system with Al₂O₃ additions at low cryolite ratio // *ECS Transactions*. 2009. **16**. № 49. P. 317–323.
25. Hives J., Thonstad J. Electrical conductivity of molten cryolite-based mixtures obtained with a tube-type cell made of pyrolytic boron nitride // *Light metals*. 1994. P. 187–197.
26. Helle S., Brodu B., Davis B., Guay D., Roue L. Boron Nitrides - Properties, Synthesis and Applications // *Corr. Science*. 2011. **53**. P. 3248–3255.
27. Yim E.W., Feinleib M. Electrical conductivity of molten fluorides. I. Apparatus and method // *J. Electrochem. Soc.* 1957. **104**. № 10. P. 622–629.
28. Fellner P., Kobbeltvedt O., Sterten Å., Thonstad J. Electrical Conductivity of Molten Cryolite-Based Binary Mixtures Obtained with a Tube-Type Cell Made of Pyrolytic Boron Nitride // *Electrochem. Acta*. 1993. **38**. P. 589–596.
29. Wang L., Tabereaux A.T., Richards N.E. The electrical conductivity of cryolite melts containing aluminum carbide // *Light metals*. 1994. P. 177–185.
30. Wang X., Peterson R.D., Tabereaux T. Electrical conductivity of cryolite melts // *Light metals*. 1992. P. 481–489.
31. Huang Y., Lai Z., Tian J., Li J., Liu Y. Electrical conductivity of (Na₃AlF₆–40 wt % K₃AlF₆)–AlF₃ melts // *Light Metals*. 2008. P. 819–823.
32. Apisarov A.P., Kryukovsky V.A., Zaikov Yu.P., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Khokhlov V.A. Elektroprovodnost' nizkotemperaturnogo rasplavlennogo elektrolita KF–AlF₃ s dobavkami LiF i Al₂O₃ [Electrical conductivity of low-temperature molten electrolyte KF–AlF₃ with additions of LiF and Al₂O₃] // *Elektrokimiya*. 2007. **43**. № 8. P. 916–920. [In Russian].
33. Rudenko A.V., Apisarov A.P., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Zaikov Yu.P. Liquidus Temperature and Electrical Conductivity of the Molten CsCl–NaCl–KCl Eutectic Containing IrCl₃ // *Russ. Metall*. 2021. P. 196–202.
34. Apisarov A.P., Dedyukhin A.E., Redkin A.A., Tkacheva O.Yu., Zaikov Yu.P. Fiziko-khimicheskiye svoystva rasplavlennykh elektrolitov KF–NaF–AlF₃ [Physicochemical properties of molten KF–NaF–AlF₃ electrolytes] // *Elektrokimiya*. 2010. **46**. № 6. P. 672–678. [In Russian].
35. Kryukovsky V., Frolov A., Tkacheva O., Redkin A., Zaikov Yu., Khokhlov V., Apisarov A. Electrical conductivity of low melting cryolite melts // *Light metals*. 2006. **2**. P. 409–413.
36. Rudenko A.V., Tkacheva O.Yu., Kataev A.A., Redkin A.A., Zaikov Yu.P. Vliyaniye Sc₂O₃ na fiziko-khimicheskiye svoystva legkoplavkikh kriolitovykh rasplavov KF–AlF₃ i KF–NaF–AlF₃ [Influence of Sc₂O₃ on the physicochemical properties of low-melting cryolite melts KF–AlF₃ and KF–NaF–AlF₃] // *Elektrokimiya*. 2018. **54**. № 9. P. 786–793. [In Russian].