

УДК 620.143

**КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ НИКЕЛЯ
В РАСПЛАВЕ LiCl–KCl, СОДЕРЖАЩЕМ ТРИХЛОРИД ЛАНТАНА**© 2019 г. Э. А. Карфидов^{a, b}, Е. В. Никитина^{a, b, *}^aИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия^bУральский Федеральный Университет, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 01.08.2018

После доработки 25.08.2019

Принята к публикации 04.10.2019

Изучено влияние температуры в диапазоне от 500 до 800°C на коррозию никеля (Ni) при проведении испытаний в солевом расплаве эвтектической смеси хлоридов лития и калия, с добавлением трихлорида лантана от 0.5 до 2 мол. %. Скорость коррозии никеля возрастает с увеличением температуры, добавки хлорида лантана снижают скорость коррозии при 500–650°C (ингибирование экранирующего типа за счет последующей химической реакции). Потенциал коррозии никеля составляет примерно –0.5 В относительно хлорсеребряного электрода при температуре 500°C и незначительно уменьшается с ростом температуры, а также не зависит от концентрации хлорида лантана. Для конкретизации механизма коррозионных разрушений сняты вольтамперные кривые при содержании хлорида лантана 0.5 и 2 мол. % при скоростях развертки 10 и 20 мВ/с. Используются рентгенофазовый и микрорентгеноспектральный методы анализа. Скорость развертки не влияет на протекание необратимого электрохимического процесса окисления, а добавление хлорида лантана увеличивает плотность тока в анодной области в десятки раз. Сопоставление величин скорости коррозии, полученных гравиметрическим и химико-аналитическим методами, позволяет говорить об электрохимическом механизме коррозии.

Ключевые слова: никель, хлоридный расплав, коррозия, трихлорид лантана, температура, морфология поверхности.

DOI: 10.1134/S0235010619040078

ВВЕДЕНИЕ

Важные и перспективные технологии ядерной промышленности предъявляют все более высокие требования к используемым конструкционным материалам в данной сфере.

В настоящее время никель широко используется в химической промышленности как в чистом виде, так и в качестве компонента жаропрочных и других специальных сталей, обладающих определенными химико-физическими свойствами [1–3].

Особый интерес представляет применение никеля при переработке ядерного топлива в связи с его коррозионной стойкостью при высоких температурах, обусловленной его способностью к пассивации в различных коррозионных средах [4].

Высокотемпературные ядерные энергетические технологии потребляют большое количество редкоземельных металлов, в том числе и лантан, как добавку в ядерное топливо [5], влияние которого на конструкционные материалы следует изучить.

В данной работе было исследовано коррозионное поведение металлического никеля в солевой эвтектике LiCl–KCl с добавлением трихлорида лантана в диапазоне температур 500–800°C. При помощи метода циклической вольтамперометрии, микроскопии, гравиметрического и химического анализа были выявлены зависимости процесса, а также механизм коррозии.

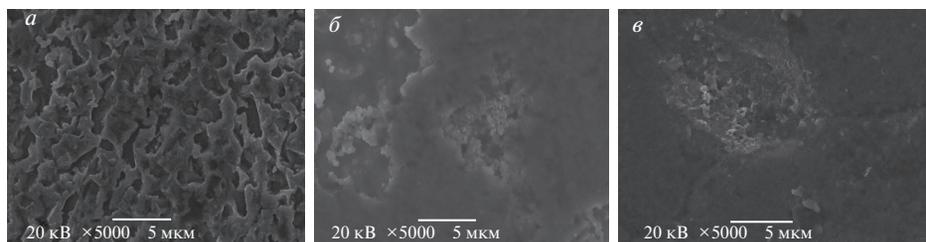


Рис. 1. Морфология поверхности никелевого образца, выдержанного в расплаве KCl–LiCl при: (а) 500, (б) 650, (в) 800°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты выполнены в высокотемпературной электрохимической ячейке при температуре 500, 650 и 800°C в эвтектическом солевом расплаве хлоридов лития и калия (60 мол. % LiCl) с добавлением 0.5 и 2 мол. % LaCl_3 , в окислительной атмосфере воздуха.

Никелевые образцы (Н1) представляли собой пластины толщиной 0.6 мм, с площадью поверхности 2.2 см². Образцы предварительно обрабатывали мелкодисперсной шлифовальной бумагой, обезжировали и сушили спиртово-ацетоновой смесью. Массу исследуемых образцов измеряли на аналитических весах до и после эксперимента.

Смеси солей готовили сплавлением расчетных количеств солей марки х. ч., предварительно переплавленных на воздухе, а затем подвергнутых трехкратной зонной плавке в токе сухого очищенного аргона. Затем проводили сушку солей при температуре 200°C в атмосфере аргона (чистотой 99.9%), на протяжении 4-х ч, для удаления адсорбированной влаги при размоле и смешивании солей. Просушенные смеси солей хранили в герметичном эксикаторе.

В алундовый тигель загружали хлоридную эвтектику, рассчитанное количество трихлорида лантана и пластинку никеля. Ячейку с погруженным тиглем нагревали до заданной температуры и выдерживали на протяжении 24 ч.

Циклические вольтамперные зависимости были сняты на приборе AutoLab PGSTAT-30, при различном содержании LaCl_3 (от 0.5 до 2.0 мол. %) со скоростью развертки 10 и 20 мВ/с. Применяли высокотемпературную электрохимическую ячейку с серебряными токоподводами, с никелевой пластинкой в качестве рабочего и вспомогательного электрода. Использовали хлорсеребряный электрод сравнения.

После эксперимента образцы отмывали от остатка хлоридных солей раствором 0.05 М соляной кислоты. Поверхность образцов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа “JSM-5900 LV” (Jeol, Япония) и с помощью рентгенофазового анализа проводимого на дифрактометре “Rigaku D/MAX-2200VL/PC”, а также использовали метод гравиметрического измерения, данные которого служили для расчета скорости коррозии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена морфология никелевых образцов, выдержанных в течение 24 ч при температуре 500, 650 и 800°C в хлоридном солевом расплаве, соответственно.

Из данных микроскопических исследований видно, что при низких температурах образцы подвержены локальной коррозии, однако при повышении температуры, коррозия приобретает сплошной характер.

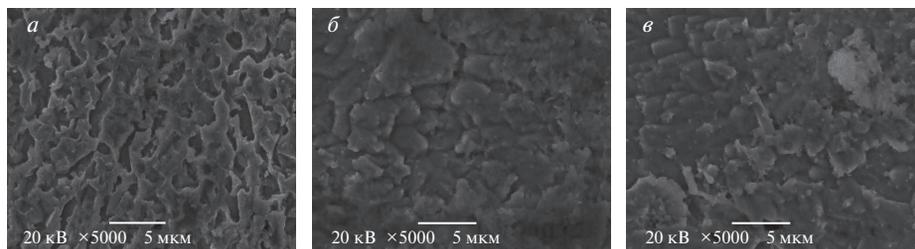


Рис. 2. Морфология поверхности никелевого образца, выдержанного в расплаве KCl-LiCl при 500°C (а) без добавления LaCl_3 , (б) + 0.5 мол. % LaCl_3 , (в) + 2 мол. % LaCl_3 .

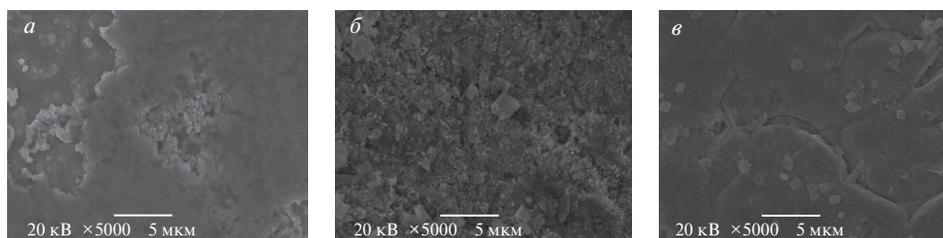


Рис. 3. Морфология поверхности никелевого образца, выдержанного в расплаве KCl-LiCl при 650°C (а) без добавления LaCl_3 , (б) + 0.5 мол. % LaCl_3 , (в) + 2 мол. % LaCl_3 .

На рис. 2–4 представлена морфология никелевых образцов, выдержанных в течение 24 ч при температуре 500, 650 и 800°C в хлоридном солевом расплаве, с добавкой 0.5 и 2 мол. % трихлорида лантана.

В табл. 1 приведена скорость коррозии для никелевых образцов, полученная при обработке данных, полученных гравиметрическим методом [6].

По данным, представленным на рис. 1–3 и в табл. 1 можно сделать вывод, что увеличение температуры значительно увеличивает скорость коррозии. Введение в расплав LaCl_3 приводит к снижению скорости коррозии никеля. Подобное ингибирую-

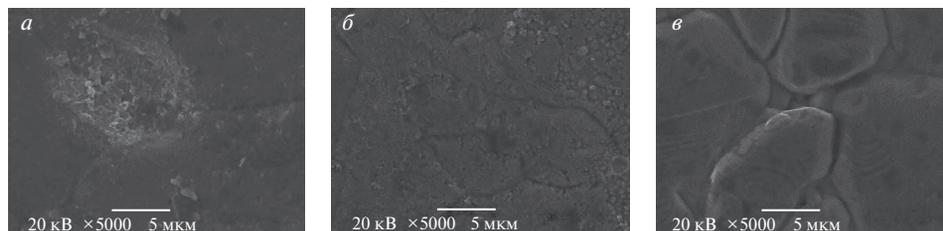


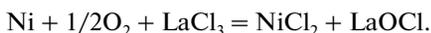
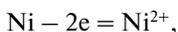
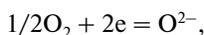
Рис. 4. Морфология поверхности никелевого образца, выдержанного в расплаве KCl-LiCl при 800°C (а) без добавления LaCl_3 , (б) + 0.5 мол. % LaCl_3 , (в) + 2 мол. % LaCl_3 .

Таблица 1

Скорость коррозии никелевых образцов в расплаве KCl–LiCl

Температура, °C	Скорость коррозии, г/(м ² ч) · 10 ⁴		
	KCl–LiCl	KCl–LiCl + 0.5 мас. % LaCl ₃	KCl–LiCl + 2 мас. % LaCl ₃
500	16.39 ± 0.03	7.74 ± 0.02	5.81 ± 0.01
650	20.63 ± 0.04	12.28 ± 0.02	10.14 ± 0.02
800	29.12 ± 0.06	27.59 ± 0.06	26.81 ± 0.05

шее действие обусловлено возникновением экранирующего эффекта за счет последующей химической реакции с образованием оксихлорида лантана:

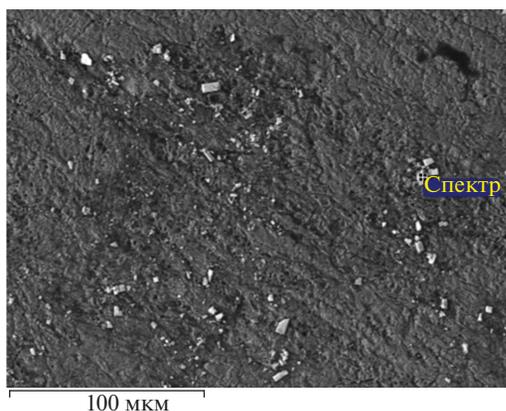


Возникновение последнего подтверждается рентгеноспектральной микроскопией с определением содержания на поверхности эквивалентного количества элементов La, Cl и O (рис. 5). Однако подобное пассивирующее действие значительно снижается при увеличении температуры и почти не проявляется при температуре 800°C.

По данным проведенного рентгенофазового анализа подтверждается отсутствие фазы LaNi_n на поверхности никелевых образцов (рис. 6), образование которой характерно в инертной атмосфере при аналогичных условиях проведения процесса коррозии, как было показано в [7].

На рис. 7, 8 представлены циклические вольтамперные зависимости при скоростях развертки 10 и 20 мВ/с.

Из данных циклической вольтамперометрии можно сделать вывод, что скорость развертки не влияет на протекание необратимого электрохимического процесса окис-



Элемент	Масс. %	Ат. %
O	7.51	27.74
Cl	17.13	30.63
Ni	8.41	9.08
La	66.95	30.55
Всего	100	100

Рис. 5. Микроскопия и спектральный анализ поверхности образца никеля, выдержанного в эвтектике LiCl–KCl при температуре 500°C, с добавлением 0.5 мол. % LaCl₃.

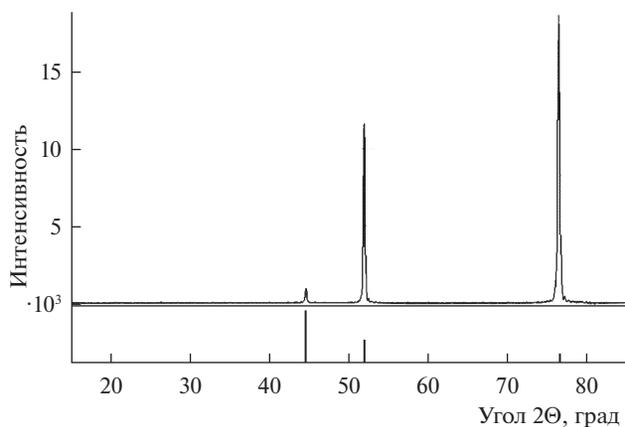


Рис. 6. Данные рентгенофазового анализа поверхности образца никеля выдержанного в эвтектике LiCl–KCl при температуре 500°C, с добавлением 0.5 мол. % LaCl₃.

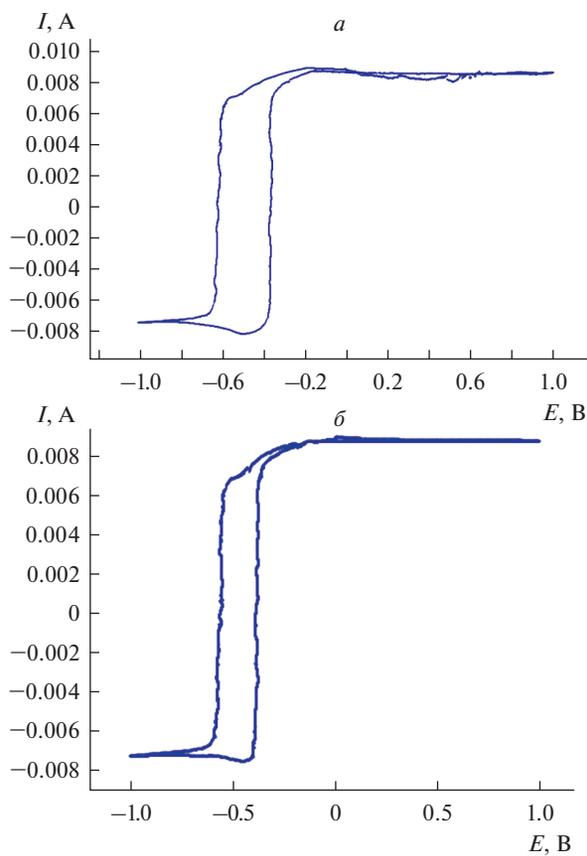


Рис. 7. Циклическая вольтамперная зависимость для никелевых образцов в расплаве KCl–LiCl со скоростью развертки (а) 10, (б) 20 мВ/с.

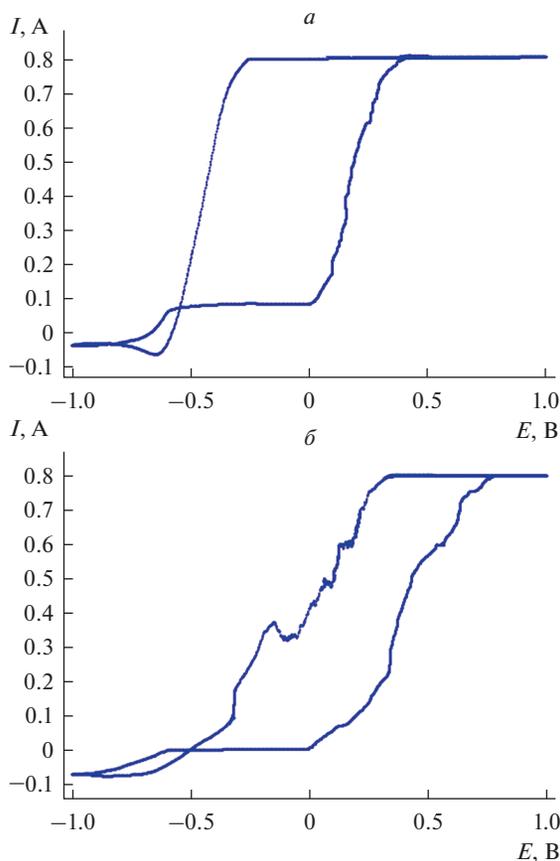


Рис. 8. Циклическая вольтамперная зависимость для никелевых образцов в расплаве KCl–LiCl, при скорости развертки 10 мВ/с. Содержание трихлорида лантана в солевом расплаве: (а) 0.5, (б) 2 мол. %.

ления, а добавление хлорида лантана увеличивает плотность тока в анодной области в десятки раз. Подобное увеличение токов связано с активным образованием экранирующего слоя оксихлорида лантана уже при малых перенапряжениях. При большем содержании хлорида лантана(III) в расплаве (рис. 8б), возникает пассивация на участке от -0.05 до -0.15 В, обусловленная снижением диффузионной способности O_2 сквозь образовавшийся экранирующий слой на поверхности никеля.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Скорость коррозии никеля в хлоридном расплаве возрастает с увеличением температуры. Добавки хлорида лантана значительно снижают скорость коррозии в диапазоне температур 500 – 650°C . При низких температурах коррозия имеет локальный характер, при высоких – сплошной.

Сопоставление величин скорости коррозии, полученных гравиметрическим, химико-аналитическим и расчетным из вольтамперных кривых, позволяет говорить об электрохимическом механизме коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Грилихес С.Я. Электролитические и химические покрытия. Ленинград: Химия, 1990.
2. Von W. Schroter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack und A. Schnabel. Veb Fachbuchverlag Leipzig. Chemie. 1989.
3. Резник И.Д., Ермаков Г.П., Шнейерсон Я.М. Никель: Т. 2. Окисленные никелевые руды. Характеристика руд. Пирометаллургия и гидрометаллургия окисленных никелевых руд. М.: Наука и технологии. 2004.
4. Кочергин В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 1991.
5. Шаманин И.В., Гаврилов П.М. Высокотемпературные ядерные энергетические технологии // Известия ТПУ. 2010. № 4. С. 5–9.
6. Алексеев В.Н. Количественный анализ / Под ред. д-ра хим. наук П.К. Агасяна. М.: Альянс, 2013.
7. Сорока В.В., Коваленский А.В., Илющенко Н.Г. Сплавообразование при бестолковом переносе редкоземельных металлов на никелевую подложку в хлоридных расплавах // Расплавы. 1992. № 6. С. 38–44.

**Corrosion-Electrochemical Behavior of Nickel in the LiCl–KCl Melt,
Containing Lantan Trichloride**

E. A. Karfidov^{1,2}, E. V. Nikitina^{1,2}

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia*

²*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

The effect of temperature in the range from 500 to 800°C on nickel (Ni) corrosion was studied during testing in a salt melt of a eutectic mixture of lithium and potassium chlorides, with the addition of lanthanum trichloride from 0.5 to 2 mol. %. The corrosion rate of nickel increases with increasing temperature, the addition of lanthanum chloride reduces the corrosion rate at 500–650°C (inhibition of the shielding type due to the subsequent chemical reaction). The corrosion potential of nickel is approximately –0.5 V relative to the silver chloride electrode at a temperature of 500°C and decreases slightly with increasing temperature, and does not depend on the concentration of lanthanum chloride. To concretize the mechanism of corrosion damage, the current-voltage curves were taken with the content of lanthanum chloride 0.5 and 2 mol. % at sweep speeds of 10 and 20 mV/s. X-ray phase and micro X-ray spectral analysis methods were used. The sweep speed does not affect the course of the irreversible electrochemical oxidation process, and the addition of lanthanum chloride increases the current density in the anode region tenfold. Comparison of corrosion rates obtained by gravimetric and chemical-analytical methods, allows us to speak about the electrochemical mechanism of corrosion.

Keywords: nickel, chloride melt, corrosion, lanthanum trichloride, temperature, surface morphology

REFERENCES

1. Griliches S.Ya. Elektroliticheskiye i khimicheskiye pokrytiya [Electrolytic and chemical coatings]. Leningrad: Khimiya, 1990.
2. Chemie. Von W. Schroter, K.-H. Lautenschläger, H. Bibrack und A. Schnabel. Veb Fachbuchverlag Leipzig. 1989.
3. Reznik I.D., Yermakov G.P., Shneyerson Ya.M. Nikel': T. 2. Okislennyye nikel'nyye rudy. Kharakteristika rud. Pirometallurgiya i gidrometallurgiya okislennykh nikel'nykh rud [Nickel: in 3 volumes. T. 2. Oxidized nickel ores. Characteristic ores. Pyrometallurgy and hydrometallurgy of oxidized nickel ores]. M.: Nauka i tekhnologii. 2004.

4. Kochergin V.P. Zashchita metallov ot korrozii v ionnykh rasplavakh i rastvorakh elektrolitov [Protection of metals against corrosion in ionic melts and electrolyte solutions]. Yekaterinburg: Izd-vo Ural. un-ta. 1991.
5. Shamanin I.V., Gavrilov P.M. Vysokotemperaturnyye yadernyye energeticheskiye tekhnologii [High-temperature nuclear energy technologies] // Izvestiya TPU. 2010. № 4. P. 5–9.
6. Alekseyev V.N. Kolichestvennyy analiz [Quantitative analysis] / Pod red. d-ra khim. nauk P.K. Agasyana. M.: Al'yans, 2013.
7. Soroka V.V., Kovalenskiy A.V., Ilyushchenko N.G. Splavoobrazovaniye pri bestolkovom perenose redkozemel'nykh metallov na nikelvuyu podlozhku v khloridnykh rasplavakh [Alloy formation in the confounding transfer of rare-earth metals to the nickel substrate in chloride melts] // Rasplavy. 1992. № 6. P. 38–44.