

РЕЗЮМЕ

Ю. В. Погоренко, Ж. С. Олейник, З.Н. Проценко. Электровосстановление циркония из фторидного расплава.

Установлены оптимальные условия электрохимического восстановления порошкообразного циркония из фторидного расплава на основе NaF-ZrF_4 на различных подложках. Исследованы фазовый и элементный состав полученного продукта электролиза и его химические свойства.

Ключевые слова: электролиз, солевой расплав, цирконий, рентгенофазовый анализ, масс-спектрометрический анализ.

SUMMARY

Yu. Pohorenko, Zh.S. Olijnyk, Z.M. Protsenko. Electroreduction zirconium from fluoride melt.

The optimum conditions for electrochemical reduction of zirconium powder fluoride melt based on NaF-ZrF_4 on different substrates. The phase and elemental composition of the resulting products of electrolysis and its chemical properties.

Keywords: electrolysis, melting salt, zirconium, X-ray diffraction analysis, mass spectrometric analysis.

УДК 546.82(544.653.23)

В.А.Галагуз, Г.Я.Касьяненко

ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНА КОРОЗІЯ ТИТАНУ У ФЛУОРИДНИХ РОЗПЛАВАХ

Сумський державний педагогічний університет ім. А.С.Макаренка

У статті висвітлені особливості високотемпературної корозії титану у флуоридних розплавах. Висунуто гіпотезу про основні чинники корозії та її механізм.

Ключові слова: рідинно-сольовий реактор, титан, корозія, флуоридний розплав.

На сьогодні атомна енергетика стала основою світових джерел енергії. Україна не є виключенням, оскільки біля 50% електроенергії, яка споживається в країні, вироблено атомними електростанціями. Зважаючи на те, що проектний термін експлуатації ядерних реакторів закінчується, вже сьогодні потрібно звернути увагу на необхідність будівництва нових для забезпечення країни електроенергією у майбутньому [1].

Існуючі та проєктовані ядерні реактори можна віднести до одного з чотирьох класів: реактори I покоління, які поступово виводяться з експлуатації; реактори II покоління – основа реакторного парку переважної більшості країн світу, в тому числі й України; реактори III покоління – деякі представники цього класу реакторів вже почали працювати на промисловій основі. Реактори IV покоління на сьогодні розробляються, їх промислове використання очікується у 2030-2040 рр. [2, 3]. Дослідження та розробка реакторів IV

покоління проводяться в рамках програми Generation IV International Forum, у якій бере участь і Україна.

Однією з проблем у розробці реакторів нового покоління є їх безпечність та економічність. У великій мірі ці два фактори визначаються поведженням конструкційних матеріалів під час експлуатації та проектування ядерних реакторів. У процесі експлуатації енергетичного обладнання відбувається руйнування металу внаслідок протікання фізико-хімічних процесів на межі розподілу “метал-середовище” (у даному випадку – “метал-теплоносій”). Таке руйнування металу називається корозією. Збиток, заподіюваний корозією, є вкрай великим. В окремих випадках навіть незначні корозійні пошкодження можуть вивести конструкцію з ладу [4].

У ядерних енергетичних установках руйнування оболонок твелів, теплообмінників, каналів унаслідок корозії призводить до зупинки реактора. Надходження продуктів корозії в I контур, активація їх в активній зоні і накопичення на елементах конструкції ускладнюють обслуговування реактора і проведення ремонтних робіт. У зв'язку з цим при виборі конструкційних матеріалів значна увага приділяється їх корозійній стійкості [5].

Одним із перспективних конструкційних матеріалів є титан. Завдяки своїй технологічності він використовується в ядерних реакторах першого, другого та третього покоління і має значні перспективи при розробці реакторів четвертого покоління. Одним із них є рідинно-сольовий реактор, технологія якого передбачає використання сольових розплавів у якості теплоносія. Цікавою є перспектива дослідження поведження титану як конструкційного матеріалу в середовищі теплоносія. Як відомо, ним є розплави фторидних солей Натрію та Цирконію, тому в якості корозійного середовища титану були обрані системи: NaF-ZrF_4 , NaF-NaBF_4 , $\text{NaF-ZrF}_4\text{-KBF}_4$, $\text{NaF-ZrF}_4\text{-NaBF}_4$.

Корозія металу в йонних розплавах може мати хімічну і/або електрохімічну природу. Одним із чинників, який зумовлює хімічну корозію, є наявність кисню або води у розплаві, тому для зменшення факторів, які її спричинюють, експеримент проводився в інертній атмосфері аргону.

Дослідження корозії титану проводилося за різних умов:

- при температурі 580°C в евтектиці NaF-ZrF_4 з мольними відсотками солей 59,5 %, 40,5 % відповідно та додаванням 5 мол.% NaBF_4 і при 540°C з додаванням 10 мол.% KBF_4 ;
- при температурі 620°C в сольовій суміші NaF-NaBF_4 з мольними відсотками 8 % та 92 % відповідно;
- при температурі 540°C , 600°C , 650°C в евтектиці NaF-ZrF_4 з мольними відсотками солей 59,5% та 40,5%.

У середовищі розплавленої солі зразок титану знаходився протягом 90 хв. З метою усунення кінетичних затрат, пов'язаних із підведенням деполяризаторів до поверхні зразка, а також із відведенням продуктів корозії, було забезпечено обертання титанового зразка у розплаві зі швидкістю 33 оберти на хвилину.

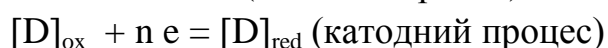
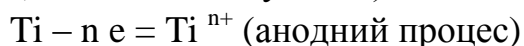
Для аналізу кількості металу, який перейшов у розплав, відбиралися зразки солі через 15, 30, 60 та 90 хв. після початку досліду. По закінченню часу зразок виймали, очищали від закристалізованої солі і зважували на аналітичних терезах, контролюючи зменшення маси металу. За втратою маси зразка титану обчислені значення швидкості корозії в умовах експерименту (табл.).

Таблиця

Швидкість корозії зразка титану в гетерогенних сольових сумішах

Сольова суміш	t, °C	V корозії, мг/(см ² ·год)
NaF + ZrF ₄ + NaBF ₄	580	5,8976
NaF + ZrF ₄ + KBF ₄	540	4,7181
NaF + ZrF ₄	520	2,6539
NaF + ZrF ₄	600	17,6929
NaF + ZrF ₄	650	3,5386
NaF + NaBF ₄	620	16,8082

Процес високотемпературної корозії є гетерогенним довільним процесом окиснення металів в агресивному середовищі. Він обумовлений нестійкістю металів у розплавленому середовищі та протікає зі зменшенням енергії Гіббса. У момент контакту поверхні металевого виробу з агресивним електролітом (сольовим розплавом) атоми металу при підвищеній температурі з малими затратами будуть переходити в рідке середовище, приймаючи позитивний ступінь окиснення, а різні катодні деполяризатори, які в ньому знаходяться і виступають окисниками в корозійному процесі (залишки води, молекулярний кисень, катіони металу тощо) відновлюються:



Найімовірнішим деполяризатором корозії титану в досліджуваних розплавах слід вважати Оксиген, який входить до складу молекул води, що може бути присутньою в розплаві внаслідок неповного зневоднення солей, або із кисню повітря, доступ якого був обмежений, але не виключений повністю. Встановлено значну залежність корозії зразка титану від температури. Згідно отриманих експериментальних результатів, наявність флуороборатних комплексів суттєво не впливає на швидкість корозії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Патон Б.Є., Бакай О.С. Про стратегію розвитку ядерної енергетики в Україні [Текст] / Б.Є. Патон, О.С. Бакай. – Харків: ННЦ Харківський фізико-технічний ін-т, 2008. – 62 с.
2. Белозоров Д.П., Давыдов Л.Н. Современные проблемы ядерной энергетики: усовершенствованные реакторы III и III+ поколений [Текст] / Д.П. Белозоров, Л.Н. Давыдов // Вісн. Харк. ун-ту. – 2007. – № 777. – С. 3–32.
3. Фрогатт Е. Ризики ядерних реакторів // Ядерна енергія: міф і реальність. – 2005. – № 2. [Електронний ресурс]. – Режим доступу: <http://www.boell.de/downloads/oekologie/ukrnp2>.
4. Ажажа В.М., Бобров Ю.П., Ванжа О.Ф. Розробка сплаву для паливного контуру рідинно-сольових реакторів [Текст] / В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, О.Ф. Ванжа // Вісн. Харк. ун-ту. – 2004 – № 619. – С. 87–94.
5. Корчегин В.П. Высокотемпературная коррозия переходных металлов в ионных расплавах [Текст] / В.П. Корчегин // Соросовский образовательный журнал. – 1997. – № 8. – С. 60–65.

РЕЗЮМЕ

В. А. Галагуз, Г.Я. Касьяненко. Высокотемпературная коррозия титана в флуоридных расплавах.

В статье освещены особенности высокотемпературной коррозии титана в флуоридных расплавах. Выдвинута гипотеза об основных факторах коррозии и её механизме.

Ключевые слова: жидкостно-солевой реактор, титан, коррозия, фторидный расплав.

SUMMARY

V.A. Galaguz, G.Ya. Kasyanenko. High-temperature titanium corrosion in fluoride fusions.

The article deals with the features of high-temperature corrosion of titanium in fluoride fusions. A hypothesis about the main factors of corrosion and its mechanism is discussed.

Key words: molten salt reactor, titanium, corrosion, fluoride fusion.