

ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ/PROCESSES AND DEVICES OF CHEMICAL TECHNOLOGIES

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.17>

КОРРОЗИЯ ХАСТЕЛЛОЯ G-35 В ХЛОРАЛЮМИНАТЕ НАТРИЯ

Научная статья

Гордеева Ю.Ф.^{1,*}, Филатов Е.С.²

¹ ORCID : 0000-0002-7184-6586;

² ORCID : 0000-0001-8090-6926;

¹ Уральский государственный горный университет, Екатеринбург, Российская Федерация

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Российская Федерация

² Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Российская Федерация

* Корреспондирующий автор (julia100990[at]inbox.ru)

Аннотация

Измерены равновесные потенциалы алюминия и стационарные потенциалы коррозии сплавов. Получены данные для оценки коррозионной способности системы солевой расплав хлоралюмината калия — газ (аргон) путем измерения окислительно-восстановительного потенциала указанной среды в зависимости от состава газовой атмосферы над ней, т.е. от примесей паров воды, соляной кислоты, кислорода и других, например, углеродсодержащих газов. Выполнены расчеты эффективности защиты, используя разность потенциалов между металлическим алюминием и защищаемым материалом.

Ключевые слова: хастеллой G35, хлораминат натрия, расплавленные соли, стационарные потенциалы, межкристаллитная коррозия, поляризационная кривая.

CORROSION OF HASTELLOY G-35 IN SODIUM CHLORALUMINATE

Research article

Гордеева Ю.Ф.^{1,*}, Филатов Е.С.²

¹ ORCID : 0000-0002-7184-6586;

² ORCID : 0000-0001-8090-6926;

¹ Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russian Federation

² Ural Federal University named after the first President of Russia B. N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russian Federation

² Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg, Russian Federation

* Corresponding author (julia100990[at]inbox.ru)

Abstract

The equilibrium potentials of aluminium and stationary corrosion potentials of alloys have been measured. Data were obtained to evaluate the corrosion capacity of the system of potassium chloraluminate salt melt — gas (argon) by measuring the redox potential of the specified medium depending on the composition of the gas atmosphere above it, i.e. the impurities of water vapour, hydrochloric acid, oxygen and other, for example, carbon-containing gases. Calculations of the protection efficiency using the potential difference between metallic aluminium and the material to be protected have been performed.

Keywords: hastelloy G35, sodium chloramate, molten salts, stationary potentials, intercrystalline corrosion, polarisation curve.

Введение

Данная статья посвящена коррозии хастеллоя G35 и влиянию степени подготовки компонентов для работы с данным сплавом. Ранее было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение ряда сплавов (Хастеллоев) XH65МВУ, С 2000, С 276 в солевых системах $AlCl_3 - ZrCl_4$, которые показали высокое химическое сопротивление по сплошной (фронтальной) коррозии. Однако их поведение с точки зрения межкристаллитной коррозии и процессов ректификации в оборудовании при температурах выше 500 °C было неудовлетворительное [4].

Коррозия в расплавленных солях является электрохимической и состоит из двух сопряженных электродных процессов:

1. Анионного процесса перехода поверхностных атомов металла в виде ионов в расплав в результате сольватации их анионами расплавленной соли;

2. Катодного процесса ассимиляции электронов деполяризатором.

Значение коррозионных исследований определяется тремя аспектами. Первых из них — экономический — имеет целью уменьшение материальных потерь. Второй аспект — повышение надежности оборудования. Надежность является важнейшим условием при разработке оборудования АЭС и систем захоронения радиоактивных отходов. Третьим аспектом является сохранность металлического фонда. Мировые ресурсы металла ограничены, а потери металла в результате коррозии ведут кроме того, к дополнительным затратам энергии и воды [5]. Исходя из этих аспектов, необходимо определить причину коррозии и предложить способы её предотвращения. Таким образом, к

настоящему времени способы защиты от коррозии сплава хастеллой G-35 в хлоралюминатах остаются недостаточными.

Целью является:

1. Исследование процесса коррозии сплава хастеллой G35 в хлоралюминате натрия;
2. Выработка рекомендаций по предотвращению коррозии в сплаве.

Методы и принципы исследования

Чтобы обеспечить защиту всего оборудования, работающего в среде расплавленных солей хлоралюминатов от сплошной фронтальной коррозии необходимо использовать металлический алюминий в качестве протектора [6]. В этом случае следует выполнить определенные расчеты эффективности защиты, в расчетных формулах которых должна фигурировать разность потенциалов между металлическим алюминием и защищаемым материалом. Поэтому возникает серьезная задача по измерению равновесных потенциалов алюминия и стационарных потенциалов (потенциалов коррозии) материалов оборудования.

Было исследовано коррозионно-электрохимическое поведение сплава и определен химический состав сплава хастеллой G35, результаты исследования приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Химический состав сплава хастеллой G35

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.17.1>

Элемент	Cr	Fe	Mn	Mo	C	Si	S	Ni
масс. %	33,00	≤ 2,00	≤ 0,50	8,00	≤0,05	0,60	≤(0,15-0,20)	55,83

Измерение равновесных потенциалов алюминия и стационарных потенциалов материалов оборудования (сплава хастеллой G35) в расплавленной смеси хлоридов алюминия и натрия в зависимости от температуры и концентрации.

Проведение измерений

Загружаемый хлоралюминат натрия был рафинирован крупкой металлического алюминия. Загрузку соли и сборку ячейки осуществляли в сухом боксе в атмосфере аргона (рис. 1). В собранном виде ячейку вынимали из бокса и вставляли в термостатированную печь с задаваемой программой нагрева. Ячейку в холодном состоянии вакуумировали, затем запускали аргон и вновь вакуумировали [7]. Эту процедуру повторяли дважды, чтобы по возможности полностью удалить адсорбированные кислород и влагу с поверхностей ячейки и ее деталей. «Промытую» ячейку заполняли аргоном и начинали нагревать печь до заданной температуры. При достижении постоянного её значения начинали измерения. За достоверные значения потенциалов принимали такие, которые оставались постоянными длительное время (от одного до двух и более часов) в пределах $\pm 0,002$ В.

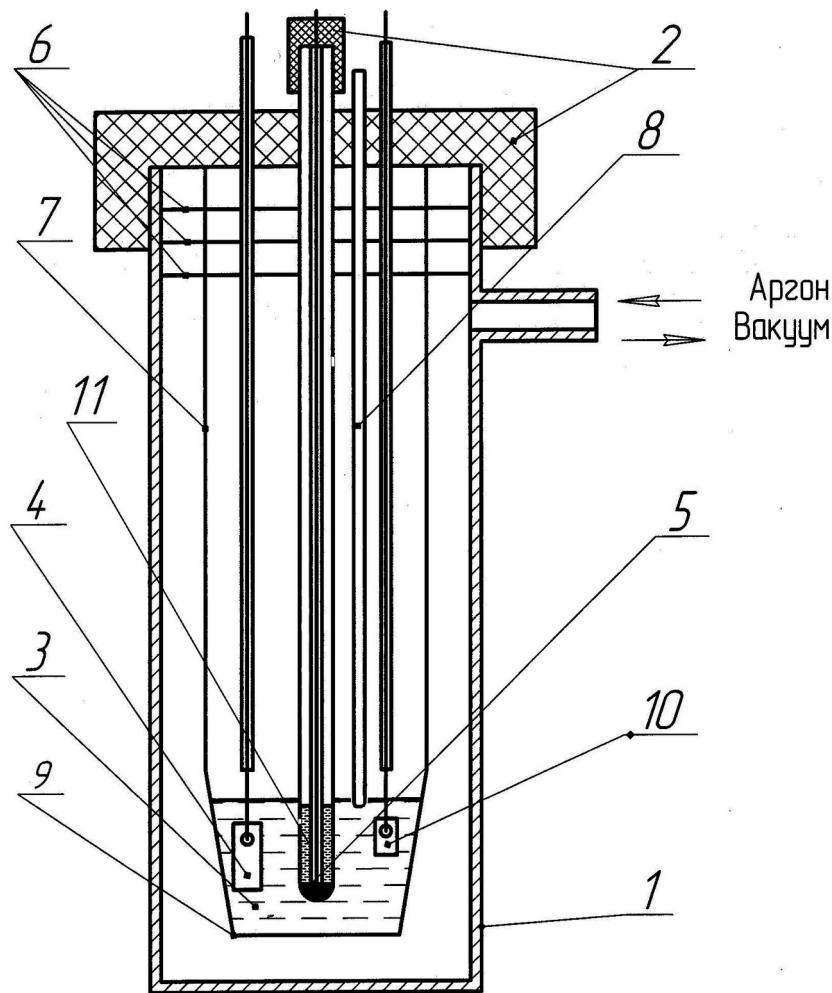


Рисунок 1 - Электрохимическая ячейка для измерения равновесных потенциалов алюминия в расплавленной смеси хлоридов алюминия и натрия в зависимости от температуры и концентрации

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.17.2>

Примечание: 1 - ячейка кварцевая; 2 - пробки резиновые; 3 - расплав; 4 - алюминиевый электрод; 5 - свинцовый электрод сравнения; 6 - защитные экраны; 7 - подвеска тигля; 8 - чехол для термопары; 9 - тигель из оксида алюминия (алундовый); 10 - электрод из исследуемого сплава хастеллой G35; 11 - асбестовая диафрагма в чехле электрода сравнения

Хлоралюминат натрия рафинировали металлическим алюминием высокой чистоты (99,999 масс. %), а в качестве алюминиевого электрода использовали проволоку чистотой 99,9 масс. %. Выдерживали синтезированный расплав хлоралюмината в контакте с металлическим высокочистым алюминием при температуре 350 – 380 °C в течение не менее двух часов. Его необходимо брать в виде гранул, погружая в хлоралюминат [7].

Измененные значения равновесных (E_1) и стационарных (E'_1) потенциалов алюминия и сплава хастеллой G35 относительно свинцового электрода сравнения затем пересчитывали на хлорный электрод сравнения, E и E' по выражениям:

$$E = E_1 + E_2 + \Delta\varphi \quad \text{и} \quad E' = E'_1 + E_2 + \Delta\varphi \quad (1)$$

где E_2 — равновесные потенциалы свинца относительно хлорного электрода сравнения; E' и E'_1 — равновесные и стационарные потенциалы электродов алюминия и из сплавов оборудования относительно хлорного электрода сравнения соответственно; $\Delta\varphi$ — величина диффузионного потенциала, возникающего, между электролитами. Её величина для электролитов с высокой электропроводностью очень мала [8]. Была измерена температурная зависимость (в интервале температур 270 – 370 °C) равновесного потенциала алюминия в расплаве NaAlCl_4 (состава $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3 = 1,0/1,0$) относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Его величины уменьшались с понижением температуры на 100 °C от 0,7 до 0,835 мВ.

Были измерены стационарные потенциалы сплава G35 в зависимости от температуры в этом же диапазоне (см. табл. 2). Температурная зависимость стационарных потенциалов сплава хастеллюя G35). Установлено, что величины

стационарных потенциалов (потенциалов коррозии) сплава практически не изменяются с температурой, оставаясь постоянной величиной 0,020 мВ относительно хлорсеребряного электрода сравнения [9], [10], [11], [12].

Таблица 2 - Температурная зависимость стационарных потенциалов сплава хастеллоя G35

DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.17.3>

№ опыта	Температура, °C	Величина потенциала Е, мВ	
		Алюминий	Хастеллоу G-35
1	270,0	0,700	0,020
2	320,0	0,750	0,020
3	370,0	0,835	0,020

Основные результаты

Были также измерены вольтамперные характеристики этого материала для температуры 370 °C. Вольтамперная поляризационная кривая зависит экспоненциально от потенциала поляризации с ярко проявляющимся перегибом в районе потенциалов, — 1,32 В относительно хлорсеребряного электрода сравнения [3]. Практически ниспадающая часть поляризационной кривой, начинающаяся от потенциала перегиба, линейная, уравнение линейной аппроксимации начальных участков поляризационных кривых, в полулогарифмических координатах которой описывается выражением:

$$\lg I = \alpha V + b = 0.7192 + 0.4477 V \quad (2)$$

где I — сила тока поляризации, в mA/cm^2 ; V — величина потенциала поляризации; αV — сила тока коррозии материала G35 при отсутствии поляризации, т.е. когда напряжение поляризации равно нулю [9], [10].

Площадь рабочего электрода (S) была равна $4,26 cm^2$. Сила тока $I = 0,72 mA$ и, следовательно, плотность тока коррозии (i) в расчете на $1 cm^2$ будет $0,169 mA/cm^2$. Величина потенциала точки перегиба есть не что иное, как начало активного анодного растворения стали [14]. Следует также отметить, что величина равновесного потенциала алюминия в солевом расплаве $NaAlCl_4$ отрицательнее потенциала растворения электрода из сплава на ~ -0,72 до -0,855 В [15].

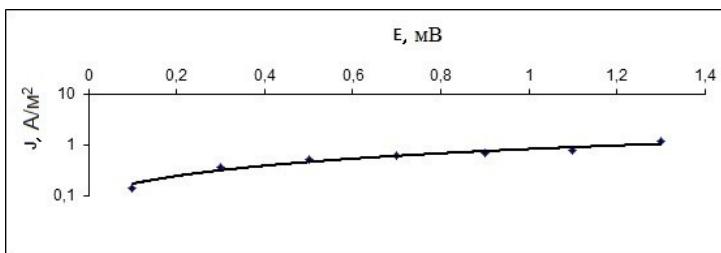


Рисунок 2 - Поляризационная вольтамперная кривая для расчета токов коррозии конструкционных материалов (Хастеллоу G35) в расплаве хлоралюмината натрия в зависимости от температуры
DOI: <https://doi.org/10.60797/IRJ.2025.160s.17.6>

На рисунке 2 представлена поляризационная вольтамперная кривая для расчета токов коррозии конструкционных материалов в расплаве хлоралюмината калия в зависимости от температуры.

На графике видно, что при включении анодного тока происходит коррозия, которая затем выходит на плато, где происходит замедленная коррозия и это плато называется пассивацией.

Установлено, что значения стационарных потенциалов сплава G35 практически не изменяются с температурой, оставаясь постоянными.

Заключение

Токи коррозии сплава G 35 в солевом расплаве $NaAlCl_4$ значительно ниже, чем в более дорогих сталях XH65MBU, С 2000, С 276 (Хастеллоу) практически при близкой температуре к 380 °C, по сравнению с расплавом $KAlCl_4$. В расплаве $KAlCl_4$ высокая улетучиваемость коррозионно-активных компонентов и низкая температура плавления, а также в процессах, где присутствие калия менее предпочтительно по сравнению с натрием по их атомно-физическим свойствам. Так, величины токов коррозии для всех указанных сплавов XH65MBU, С 2000, С 276 имеют почти одинаковые скорости коррозии и в среднем незначительно меняются в интервале от ~ 1,00 до 1,50 mA/cm^2 , в то время как в случае сплава хастеллоу G35 скорость коррозии существенно ниже и составляет величину плотности тока коррозии $0,169 mA/cm^2$.

Измеренные величины стационарных потенциалов материалов оборудования УРХЦГ, отличающиеся на 1 В от равновесного электродного потенциала алюминия, являются основанием для организации эффективной протекторной защиты металлических сплавов от фронтальной коррозии, используя в качестве протектора металлический алюминий.

Неизменность измеренных равновесных потенциалов алюминия и стационарных потенциалов сплава хастеллой G35 от времени и температуры в диапазоне от 270 до 370 °C свидетельствует о стабильности и устойчивости системы в целом, если она изолирована от внешних факторов, таких как: попадание в систему воздуха или влаги, больших местных перегревов и плохих качеств швов на участках сварки сплава G35. Сплавы с большим содержанием никеля требуют прецизионных условий плавки [15].

Конфликт интересов

Не указан.

Рецензия

Все статьи проходят рецензирование. Но рецензент или автор статьи предпочли не публиковать рецензию к этой статье в открытом доступе. Рецензия может быть предоставлена компетентным органам по запросу.

Conflict of Interest

None declared.

Review

All articles are peer-reviewed. But the reviewer or the author of the article chose not to publish a review of this article in the public domain. The review can be provided to the competent authorities upon request.

Список литературы / References

1. Karpov V.V. Corrosion resistance of alloys of Hastelloy in chloroaluminate melts. / V.V. Karpov, A.V. Bazhenov // Chimica Techno Acta. — 2015. — 2.
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов / Н.П. Жук. — Москва: Металлургия, 1976. — 472 с.
3. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. — Москва: ФИЗМАЛИТ, 2002. — 336 с.
4. Филатов Е.С. Исследования коррозионной активности расплава $KAlCl_4$ методами физико-химического анализа. / Е.С. Филатов, Ю.Ф. Гордеева, А.С. Дербышев и др. // Журнал Практика Противокоррозионной защиты. — 2019. — 4. — С. 59–66.
5. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви. — Ленинград: Химия, 1989. — 456 с.
6. Пат. 2431700 Рос. Федерация. МПК C25C 3/26, C01G 25/04. Способ приготовления расплава хлоралюмината калия для разделения хлоридов циркония и гафния / Филатов Е. С., Зайков Ю. П., Котрехов В. А., Чинейкин С. В., Кудяков В. Я.; патентообладатель Учреждение Российской академии наук Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. — № 2010115016/05; заявл. 15.04.2010; опубл. 20.10.2011, Бюл. № 29. — 7 с.
7. Илющенко Н.Г. Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н.Г. Илющенко, А.И. Анфиногенов, Н.И. Шуров. — Москва: Наука, 1991. — 175 с.
8. Смирнов М.В. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии. / М.В. Смирнов, И.Н. Озерянная. // Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники); — 2. — Москва: ВИНИТИ, 1973. — С. 171–208.
9. Антипов Л.Н. Электрохимия расплавленных солей / Л.Н. Антипов. — Москва: Металлургиздат, 1964. — 357 с.
10. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах / М.В. Смирнов. — Москва: Наука, 1973. — 248 с.
11. Делимарский Ю.К. Электролитическое рафинирование тяжелых металлов в ионных расплавах / Ю.К. Делимарский. — Москва: Металлургия, 1975. — 248 с.
12. Делимарский Ю.К. Электрохимия расплавленных солей / Ю.К. Делимарский. — Москва: Металлургия, 1960. — 326 с.
13. Ивановский Л.Е. Физическая химия и электрохимия хлоралюминатных расплавов / Л.Е. Ивановский, В.А. Хохлов, Г.Ф. Казанцев. — Москва: Наука, 1993. — 249 с.
14. Левин А.И. Теоретические основы электрохимии / А.И. Левин. — Свердловск: УПИ, 1958. — 194 с.
15. Розенфельд И.Л. Коррозия и защита металлов / И.Л. Розенфельд. — Москва: Металлургия, 1969. — 448 с.

Список литературы на английском языке / References in English

1. Karpov V.V. Corrosion resistance of alloys of Hastelloy in chloroaluminate melts. / V.V. Karpov, A.V. Bazhenov // Chimica Techno Acta. — 2015. — 2.
2. Zhuk N.P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov [Corrosion Theory and Metal Protection Course] / N.P. Zhuk. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 472 p. [in Russian]
3. Semenova I.V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection] / I.V. Semenova, G.M. Florianovich, A.V. Xoroshilov. — Moscow: FIZMALIT, 2002. — 336 p. [in Russian]
4. Filatov E.S. Issledovaniya korrozionnoj aktivnosti rasplava $KAlCl_4$ metodami fiziko-ximicheskogo analiza [Investigations of the corrosion activity of the $KAlCl_4$ melt by methods of physico-chemical analysis]. / E.S. Filatov, Yu.F. Gordeeva, A.S. Derby'shev et al. // The Journal 'Practice of Anticorrosive Protection'. — 2019. — 4. — P. 59–66. [in Russian]
5. Ulig G.G. Korroziya i bor'ba s nej. Vvedenie v korrozionnuyu nauku i texniku [Corrosion and its control. Introduction to Corrosion science and Technology] / G.G. Ulig, R.U. Revi. — Leningrad: Ximiya, 1989. — 456 p. [in Russian]
6. Pat. 2431700 Ros. Federaciya. MPK C25C 3/26, C01G 25/04. Sposob prigotovleniya rasplava hloralyuminata kaliya dlya razdeleniya hloridov cirkoniya i gafniya [Method of preparation of potassium chloraluminate melt for separation of zirconium and hafnium chlorides] / Filatov E. S., Zajkov Yu. P., Kotrekhov V. A., Chinejkin S. V., Kudyakov V. Ya.; patentoobladatel' Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut vysokotemperaturnoj elektrokhimii Ural'skogo otdeleniya RAN. — № 2010115016/05; zayavl. 15.04.2010; opubl. 20.10.2011, Byul. № 29. — 7 p. [in Russian]

7. Ilyushhenko N.G. Vzaimodejstvie metallov v ionny'x rasplavax [Interaction of metals in ionic melts] / N.G. Ilyushhenko, A.I. Anfinogenov, N.I. Shurov. — Moscow: Nauka, 1991. — 175 p. [in Russian]
8. Smirnov M.V. Korroziya metallov v rasplavlenny'x solevy'x sredax i zashhita ot korrozii [Corrosion of metals in molten salt media and corrosion protection]. / M.V. Smirnov, I.N. Ozeryanaya. // Corrosion and corrosion protection (Results of science and technology); — 2. — Moscow: VINITI, 1973. — P. 171–208. [in Russian]
9. Antipin L.N. E'lektroximiya rasplavlenny'x solej [Electrochemistry of molten salts] / L.N. Antipin. — Moscow: Metallurgizdat, 1964. — 357 p. [in Russian]
10. Smirnov M.V. E'lektrodny'e potencialy' v rasplavlenny'x xloridax [Electrode potentials in molten chlorides] / M.V. Smirnov. — Moscow: Nauka, 1973. — 248 p. [in Russian]
11. Delimarskij Yu.K. E'lektroliticheskoe rafinirovanie tyazhely'x metallov v ionny'x rasplavax [Electrolytic refining of heavy metals in ionic melts] / Yu.K. Delimarskij. — Moscow: Metallurgiya, 1975. — 248 p. [in Russian]
12. Delimarskij Yu.K. E'lektroximiya rasplavlenny'x solej [Electrochemistry of molten salts] / Yu.K. Delimarskij. — Moscow: Metallurgiya, 1960. — 326 p. [in Russian]
13. Ivanovskij L.E. Fizicheskaya ximiya i e'lektroximiya xloralyuminatny'x rasplavov [Physical chemistry and electrochemistry of chloraluminate melts] / L.E. Ivanovskij, V.A. Xoxlov, G.F. Kazancev. — Moscow: Nauka, 1993. — 249 p. [in Russian]
14. Levin A.I. Teoreticheskie osnovy' e'lektroximii [Theoretical foundations of electrochemistry] / A.I. Levin. — Sverdlovsk: UPI, 1958. — 194 p. [in Russian]
15. Rozenfel'd I.L. Korroziya i zashhita metallov [Corrosion and protection of metals] / I.L. Rozenfel'd. — Moscow: Metallurgiya, 1969. — 448 p. [in Russian]