

УДК 620.193

Перспективы применения электрохимических средств коррозионного мониторинга конструкционных материалов в солевых расплавах. Обзор

Н.Г. Ануфриев,^{1,*} В.Э. Касаткин¹ и С.В. Палатова²

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31, корп. 4, Россия

²АО «НИКИЭТ», 107140, г. Москва, вн. тер. г. Муниципальный округ Красносельский, пл. Академика Доллежала, д. 1, корп. 3, Россия

*E-mail: anufrievng@mail.ru

Аннотация

Коррозия конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах является ключевой проблемой для многих современных и перспективных технологий: атомной энергетики, получение методами электролиза металлов и сплавов, в том числе, редкоземельных, полупроводников, наноструктурированных материалов и углеродных нанотрубок, солнечной энергетики, высокотемпературных накопителей тепловой энергии. Расплавы галогенидных солей обладают высокой коррозионной агрессивностью к конструкционным материалам, а процесс коррозии носит преимущественно окислительно-восстановительный характер. Поэтому электрохимические методы коррозионного мониторинга широко применяются для изучения процессов и контроля технологических процессов в солевых расплавах. Определение окислительно-восстановительного потенциала высокотемпературных солевых расплавов является основным методом контроля коррозии конструкционных материалов, примесей в расплавах и продуктов деления атомов. Широко применяются динамические электрохимические методы исследований и контроля коррозии - вольтамперометрия, импедансная спектроскопия и другие. Электрохимические приборы и программное обеспечение, разработанные в ИФХЭ РАН, могут применяться для научных исследований и контроля множества технологических процессов, в том числе для мониторинга коррозионного состояния конструкционных материалов в солевых расплавах.

Ключевые слова: высокотемпературные солевые расплавы, атомная энергетика, коррозионный мониторинг, электрохимические методы, коррозия.

Поступила в редакцию 26.05.2025 г.; После доработки 05.06.2025 г.; Принята к публикации 05.06.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-2-122-147](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-2-122-147)

Введение. Жидкосолевые реакторы для ядерной энергетики

Исследования процессов коррозии конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах весьма актуальны для многих современных и перспективных технологий, прежде всего, атомной энергетики, где они могут применяться в качестве теплоносителя и носителя топлива в жидкосолевых реакторах (ЖСР) [1–3 и др.], при электрометаллургической обработке отработавшего ядерного топлива с использованием расплавленных солей [4].

Разработка ЖСР в США началась с программы ядерных силовых установок для военных самолетов в 1950-х годах [1–3], затем в гражданских целях при строительстве экспериментального реактора в 1960-х годах, работавшего с $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ZrF}_4-\text{UF}_4$, и реактора-размножителя в 1970-х годах с $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4-\text{UF}_4$ [10–12]. Однако, только в последние годы предполагается реальное использование фторидных расплавов в ядерных технологиях [10]. В 2011 г. Китайская академия наук запустила проект «Ядерная энергетическая система с реактором на расплавленной соли тория», направленный на разработку как твердотопливных, так и жидкотопливных реакторов на расплавленной соли фторида [2].

Россия занимает первое место в мире в технологиях строительства реакторов на быстрых нейтронах. Первый энергоблок с таким реактором – БН-350 был запущен в СССР и проработал с 1973 по 1999 год в Актау. Второй – БН-600 бесперебойно работает на Белоярской АЭС с 1980 года [13]. Реализуемый Росэнергоатомом проект предусматривает продление срока эксплуатации энергоблока БН-600 до 2040 г. Вероятность протечек натрия и взаимодействия с водой в парогенераторах снижена до минимального уровня (БН-600 уже 30 лет работает без протечек) [14, 15]. Реакторы на быстрых нейтронах используют в качестве топлива смесь оксидов урана и плутония (МОКС-топливо). Они в процессе работы нарабатывают плутоний в количестве, достаточном для собственной работы и производят некоторое количества топлива для других реакторов. В результате этого процесса количество энергии, которое можно получить от природного урана, увеличивается примерно в 100 раз. В НИКИЭТ, НИЦ «Курчатовский институт», НИИАР (Дмитровград) и других отечественных организациях разрабатываются проекты исследовательского ЖСР, решаются различные сложные вопросы его осуществления: [16–19 и др.]

ЖСР имеют множество вариантов осуществления благодаря высокой растворимости хлоридов и фторидов тория, плутония и урана в смесях галогенидов Li, Be, Na, K, Mg и других металлов, а также их высокой коррозионной стойкости в специально разработанных для этих расплавов сплавах типа INOR, например, INOR-8 [20] (15–18% Mo, 6–8% Cr, 5% Ni – остальное) и группа близких к ним по составу и свойствам сплавов Хастеллой (70% никеля, 17% молибдена, 5% хрома, остальное – железо, масс. %) [21], которые совместимы с графитом, используемым в качестве замедлителя и отражателя нейтронов, а также многими конструкционными

материалами, обладающими необходимыми свойствами для применения при высоких температурах [1].

Получение материалов электролизом в жидких высокотемпературных солевых расплавах

Исследования процессов коррозии конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах весьма актуальны при получении методами электролиза практически всех металлов, находящих применение: щелочных, щелочноземельных [22–23], магния [24–26], алюминия и его сплавов [27–29], кремния [30–31], титана, циркония и гафния [32–34, 31–33]. Разделение циркония и гафния может осуществляться методами экстрактивной ректификации [35]. Имеются сообщения о применении электрорафинирования ванадия без образования хлора и шлаков, в отличие от пирометаллургического метода, при получении покрытий и сплавов ниобия и тантала [36–38], сверхпроводников на основе ниобия (ниобий–титан, ниобий–олово), которые трудно изготавливать из-за большой разницы плотностей и температур плавления элементов [4, 39].

Приводятся примеры разработок в области извлечения, очистки и вторичной переработки алюминия, магния, титана, кремния и различных металлов путем электролиза. Большой интерес представляет возможность электрохимической очистки отработавшего ядерного топлива с использованием расплавов солей [40].

Редкоземельные элементы (РЗЭ) и их соединения обладают многими уникальными физическими и химическими свойствами, такими как высокая каталитическая и сорбционная активность, эффективные магнитные характеристики, повышенная жаростойкость, сверхпроводимость и др. Поэтому они широко применяются в современной электронной технике [41], в том числе при изготовлении сильных постоянных магнитов [42, 43]. Для получения РЗЭ и их сплавов используют электролиз в солевых расплавах [44–47].

Электролизом солевых расплавов также могут быть получены такие металлы, как хром, молибден, вольфрам [48–50]. Сообщается о возможности электрохимического восстановления пертехнетат-ионов из концентрированных ацетатных растворов с образованием металлического технеция, что важно для предотвращения его попадания в окружающую среду и разработки эффективной технологии переработки ядерных отходов, поскольку продукты деления урана содержат около 6% технеция. Покрытия из технеция могут быть использованы для получения изотопно чистого ^{99}Ru , в стандартных источниках β -излучения для среднего диапазона энергий [51].

Большой интерес в последнее время вызывает получение рения [52], сочетающего уникальные свойства: тугоплавкость, твердость и пластичность. Он незаменим в авиационной и аэрокосмической отраслях. Его используют в сплавах, которые применяются при высоких температурах и нагрузках, а также в катализе при производстве высокооктанового бензина и других важных областях. Известен способ

получения рения электролизом солевых расплавов [53, 52], позволяющий исключить использование защитной атмосферы инертного газа. Процесс ведут в атмосфере воздуха в интервале температур от 500 до 600°C, при катодной плотности тока от 20 до 100 мА/см².

Разработка новых методов получения золота, металлов платиновой группы и их сплавов [54–56, 53–55] важна ввиду их высокой рыночной стоимости и ограниченности сырьевых ресурсов. Сообщалось о разработке способа извлечения золота из золоторудных концентратов, а также получении сплавов иридий–платина из хлоридных расплавов при 500–700°C.

Структурированные углеродные нанотрубки могут быть получены путем электроокисления оксидов металлов в хлориде кальция с углеродным анодом, а также методом внедрения щелочных металлов с графитовым катодом в расплаве хлоридов натрия и лития [4, 57–58].

Коррозия хромоникелевых и других высоколегированных сплавов в ЖСР

Коррозия в ЖСР обусловлена как термодинамическими, так и кинетическими аспектами образования фторидов. В различных химических реакциях их образования могут участвовать компоненты конструкционных материалов, теплоносителя, включая его примеси (влаги, кислорода, ионы металлов), а также продукты деления. Компоненты сплава, которые образуют галогениды с самыми отрицательными величинами изобарно-изотермического потенциала, с наибольшей вероятностью переходят из сплава в расплав. [10, с. 23].

Как уже было отмечено, никель-молибден-хромовые сплавы хастеллой Н и INOR-8 являются предпочтительными материалами благодаря их высокой коррозионной стойкости в средах ЖСР. В испытаниях (без облучения) более чем двухлетней продолжительности сплава хастеллой Н расплавленными фтористыми солями при температурах до 704°C, его скорость коррозии оказалась менее 0.025 мм/год. Поэтому ожидается, что этот сплав будет наиболее полезен в средах, содержащих фториды при высоких температурах [59]. Для ограничения скорости коррозии, сохранения механических свойств, предотвращения теплового удара и смягчения условий в горячих точках максимальная температура составляла 1408°C, минимальная температура газа на входе – не менее 316°C [1]. Эти сплавы обладают также хорошими механическими и термическими характеристиками.

Анализ данных, полученных в Ок-Риджской лаборатории (до 1976 г.) [60], затем в ИАЭ им. И.В. Курчатова (1976–1986 гг.) позволил сделать вывод о том, что модифицированные сплавы хастеллой НМ и ХН80МТ могут обеспечить длительный ресурс в качестве конструкционных материалов для ЖСР с максимальной рабочей температурой до 700°C [61, с. 279]. В результате исследований механических и радиационных свойств сплава ХН80МТ, был разработан модифицированный сплав ХН80МТЮ (ЭК-50), легированный Ti и Al, для топливного контура торий-уранового

ЖСР. Этот сплав содержит меньше хрома (5.5% вместо 7%), титана (0.8% вместо 1–2%) и алюминий (до 1%) и обладает существенно более высокой стойкостью к межкристаллитному растрескиванию, чем хастеллой Н, а скорость его равномерной коррозии в расплавах фторидов согласно ампульным испытаниям не превышает 2 мкм/год при температуре до 800°C [61, с. 279; 10, с. 33; 14, 62]. Сплав ХН80МТЮ также наиболее устойчив в топливной соли $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{UF}_4$ и $\text{LiF}-\text{BeF}_2-\text{ThF}_4-\text{UF}_4$ до 750°C [61] и обладает повышенной коррозионно-механической стойкостью к селективной коррозии хрома, теллурувому и радиационному охрупчиванию, и по этим свойствам значительно превосходит хастеллой Н.

Проблема равномерной коррозии конструкционных материалов ЖСР может быть решена путем легирования сплава элементами, уменьшающими термодинамическую активность хрома в никель-молибденовом сплаве [61, с. 279]. Почти при всех вариантах легирования скорость равномерной коррозии сплавов типа ХН80МТ составляла менее 10 мкм/год; проблема МКК, вызванной воздействием теллура, может быть решена легированием сплава ниобием, алюминием или ванадием. Сплав не подвергается коррозии при температуре до 800°C. Очень важна очистка солей от примесей H_2O , HF , O_2 , NiF_2 , FeF_2 , оксидов металлов и продуктов деления. Прямое добавление металлического бериллия в соль еще больше снижало скорость коррозии.

К сплаву корпуса ЖСР предъявляются следующие требования [10, с. 22]:

- высокое сопротивление к окислению;
- совместимость с жидкосолевым топливом и теплоносителем промежуточного контура;
- высокая жаропрочность;
- высокая радиационная стойкость;
- технологичность (возможность штамповки, проката, обработки резанием, свариваемость и т.д.).

Никель-молибден-хромовые сплавы могут подвергаться охрупчиванию под действием гелия, образующегося из ^{10}B и никеля по ядерным реакциям, и диффузии продукта деления теллура в сплав по границам зерен, вызывающей межкристаллитную коррозию (МКК) [62].

Хастеллой Н может подвергаться также контактной коррозии в расплавах жидких солей в конструкциях, где имеется нержавеющая сталь 316L (SS) – теплообменниках, датчиках уровня жидкости и расходомерах. Хастеллой Н имеет более положительный потенциал коррозии и более высокую коррозионную стойкость, чем 316L SS. В контакте этих материалов последняя подвержена более интенсивной МКК, но защищает хастеллой Н. Сплав может подвергаться контактной коррозии при наличии графитовых блоков, которые используются в качестве замедлителей и отражателей в ядерных реакторах, а также SiC в качестве материала оболочки

тепловыделяющего элемента и облицовки каналов стержневых выключателей в ядерных реакторах [2].

В расплавленных галогенидных солях оксиды хрома, кремния или алюминия на никель-молибденовых и других сплавах либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. Поэтому образование пассивирующего оксидного слоя на коррозионностойких сплавах становится термодинамически невозможным, в связи с чем, использование многих коррозионностойких сплавов ограничено [10].

Изучено влияние легирующих добавок на коррозионное поведение никель-молибденовых сплавов (17–20% Мо) в смесях расплава NaF-LiF-KF-UF_4 за период 500 и 1000 ч [63] при петлевых испытаниях и температурах горячей зоны 815°C , и холодной – 650°C , время экспозиции составляло 500 и 1000 ч. Восприимчивость к коррозии сплава увеличивалась при добавлении Fe, Nb, V, Cr, W, Ti и Al.

В других системах ядерных реакторов, например, охлаждаемых щелочными металлами, свинцом или его сплавами, защитные оксидные слои используются в качестве барьеров от коррозии. Так, в реакторе, охлаждаемом жидким свинцовым сплавом, оксидные слои, образованные на материале конструкции, являются эффективными барьерами для смягчения коррозии жидкометаллическим теплоносителем [64].

Для большинства конструкционных сплавов наблюдается селективное растворение хрома из сплава в соль в виде фторида [65]. Скорость коррозии хромосодержащих никелевых сплавов пропорциональна концентрации хрома. Поэтому содержание хрома в сплавах должно быть ограничено. Скорость разрушения коррозионностойкой стали была более чем в 10 раз выше, чем сплава хастеллой Н, так как, кроме хрома, в ней содержится железо, которое по степени окисления стоит на втором месте [62].

С помощью метода синхротронного излучения и других показано, что CrF_3 значительно ускоряет коррозию сплава хастеллой Н и стали 316L в среде F-Li-Na-K при температуре 700°C , способствуя растворению Cr, Fe и Mn из матриц сплавов в расплавленной соли. Сталь 316L, в основном, подвержена МКК, в то время как сплавы хастеллой Н – преимущественно, межкристаллитной и точечной коррозии [66].

Легирование 0.5% алюминия сплава хастеллой Н не улучшает его коррозионных свойств, но заметно повышает его механические характеристики. Легирование сплава алюминием при снижении содержания титана до 0.5% привело к существенному улучшению как коррозионных, так и механических свойств. Скорость равномерной коррозии минимальна при содержании Al в сплаве около 2.5% [10, с. 33].

Коррозия сплавов на основе никеля, содержащих Fe и Cr, в расплавах фторидных солей является комбинацией следующих окислительно-восстановительных реакций:

– реакции, связанные с примесями в солях и легирующими элементами в твердом растворе сплава),



– реакции, связанные с примесями в объеме или на поверхности металла, ведущие к реакции (2.2), например,



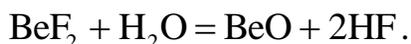
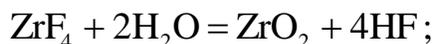
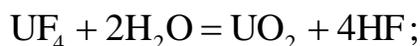
– реакции, связанные с компонентами соли,



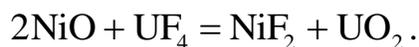
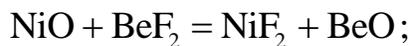
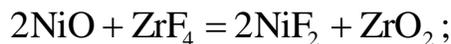
[10, с. 28].

Влияние первых четырех реакций может быть уменьшено поддержанием низкого содержания примесей в солях и на поверхности металла. Реакции (2.5) и (2.6) являются неотъемлемыми для фторидных систем [62], их скорость может регулироваться изменением концентрации UF_4 .

Для некоторых металлов, входящих в сплав в качестве легирующей добавки (Al, Ti, V, Nb), термодинамическая активность в никелевых сплавах или растворимость их фторидов низкая. Поэтому, несмотря на большое сродство указанных металлов к фтору, реакция с их участием почти не протекает, а наблюдаются реакции восстановления фторидов железа, никеля и фтористого водорода хромом, обладающим высокой активностью в сплавах. Фтористый водород и кислород образуются в расплаве при взаимодействии компонентов фторидных расплавов с примесями паров воды:



При наличии оксидов на внутренних поверхностях конструкций топливного и промежуточного контуров жидкосолевого реактора (оксидных пленок железа, никеля, молибдена, образующихся после сварки и отжига металлоконструкций) будут протекать реакции с образованием продуктов, окисляющих хром и железо в сплаве:



В работе [62, с. 35] рассмотрены эффективные методы очистки расплавов.

Скорость коррозии конструкционных материалов во фторидном расплаве чистой соли довольно низка. Однако термоядерный синтез и фторид трития (TF), образующийся в результате нейтронного облучения ${}^6\text{Li}$ и ${}^7\text{Li}$ в соли, могут сделать окислительно-восстановительное состояние соли более окислительным, что приводит к коррозии переходных металлов, таких как Ni, Fe и Cr в конструкционных материалах. Коррозия приводит как к их разрушению, так и к нарушению свойств соли. Процесс деления создает все более окисляющую среду, которая требует окислительно-восстановительного контроля, чтобы избежать коррозии металлических компонентов [67].

Попадание примесей влаги, кислорода, металлов и продуктов деления урана и других топливных смесей в систему ЖСР вызывает значительное ускорение коррозии материалов, поэтому тщательная очистка солевых расплавов должна существенно улучшить коррозионную стойкость конструкционных материалов в жидкосолевых средах [10, 59]. Показана эффективность очистки циркулирующего расплава от примесей, содержащих хром, железо, никель и других металлов при помощи «холодных» ловушек [8].

Для снижения коррозионного действия флайба (73% LiF+27% BeF₂+UF₄+AcFm) на контуры ЖСР в присутствии примесей цветных, щелочных и щелочноземельных металлов перед запуском топливного цикла и для удаления кислорода проводят очистку первого контура с использованием расплава промывочной соли и других примесных элементов с внутренней поверхности активной зоны реактора и трубопроводов перед его заполнением основной топливной композицией. Она имеет тот же химический и изотопный состав, что и соль-теплоноситель. После корректировки химического состава использованная промывочная соль может быть применена в качестве несущей. Соль промежуточного контура или промежуточный теплоноситель – представляет собой эвтектический расплав солей фторидов лития и бериллия состава 66 мол. % LiF–34 мол. % BeF₂. Основной целью требований к чистоте промежуточного теплоносителя ЖСР является минимизация коррозионной активности расплава. Определено содержание примесей, снижающих эффективность растворения делящихся материалов, и мольное отношение LiF–BeF₂. Даны рекомендации по пробоподготовке флайба, «топливной смеси», для выполнения химического анализа и выбора наиболее технологичных исходных компонентов

шихты. Определены преимущества и недостатки методов синтеза и изложены нюансы кондиционирования солевых композиций [68].

В обзоре [10, с. 28] отмечено, что для испытаний коррозионной стойкости материалов в ЖСР наиболее широко используются следующие методы:

1. Статические испытания в открытом тигле с инертным газом или в герметичных капсулах в качестве скрининга. Статические испытания недостаточны для прогнозирования коррозионных процессов при работе реальных ЖСР реакторов, однако, капсульные эксперименты являются полезным и экономичным способом. Из-за высокой растворимости кислорода и влаги в расплавленной соли сплавы при испытаниях в открытых капсулах, даже в очень чистых атмосферах, подвержены коррозии, обусловленной примесями. Однако испытания в открытых тиглях (преимущественно, из стеклоуглерода) удобны для электрохимических экспериментов. Применимость платиновых тиглей ограничена их высокой стоимостью.

2. Герметичные капсульные испытания. В таких экспериментах обычно используют металлические капсулы с одним образцом в каждой, которые заполнены твердой солью, заварены в инертной атмосфере и нагреты в печи. Использование герметичных капсул позволяет контролировать загрязнения, но значительно дороже, чем испытания в тигле, и не позволяют проводить наблюдения или измерения на месте.

3. Неизотермические петлевые испытания применяются для долговременных опытов с носителем ядерного топлива на основе ВСР, при изготовлении крупных плавок такого материала, и демонстрации возможности изготовления из него типичных деталей конструкции. Для хастеллоя Н такая работа была выполнена [1, 69 и др.]. Сплав ХН80МТЮ довольно дорог [10, с. 36], поэтому важно изучить возможность применения аустенитных нержавеющей сталей [70]. Они подвергаются сильной коррозии в среде расплавленных фторидов с топливными добавками, но в теплоносителях на основе Li, Be/F без добавок их коррозионная стойкость вполне удовлетворительна. Скорость коррозии стали типа SS-316, модифицированной титаном, или отечественной стали типа 12Х18Н9Т сильно зависит от присутствия и накопления примесей, окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) солевой композиции [10, с. 37].

Коррозия нержавеющей сталей в солевых расплавах

С целью выбора материалов и покрытий первой стенки термоядерных реакторов в термоконвекционной петле, работающей с максимальной температурой 650°C и перепадом температур 160°C, измеряли скорость коррозии стали 316SS в расплавленном LiF–BeF₂ (66–34 мол. %). Скорость коррозии коррелировала с концентрацией примесей в соли и потенциалом окисления фторид ионов. Первоначально в полученной соли наблюдалась скорость коррозии 10 мкм/год, которая снижалась по мере завершения реакций с начальными примесями в соли.

Прямое добавление металлического бериллия в соль еще больше снижало скорость коррозии [71].

Исследована коррозионная стойкость ряда нержавеющей сталей с содержанием хрома до 16% в расплаве фторидных солей, содержащих до 32% UF_4 при температуре около 800°C до 1000 ч [59]. Коррозионное поражение сталей достигало глубины около 1 мм, однако, при добавлении в солевой расплав хрома, титана или магния до молярной концентрации 0.25% в некоторых случаях удалось полностью ликвидировать коррозионные поражения сталей. По мнению авторов, действие таких ингибиторов связано с уменьшением ОВП солевого расплава, содержащего топливную добавку в виде UF_4 , которое определяется, главным образом, величиной отношения концентрации U^{4+}/U^{3+} .

Скорость коррозии стали типа 316SS, модифицированной титаном или отечественной стали типа 12X18H9T сильно зависит от ОВП солевой композиции [10, с. 6]. При достаточно низком ОВП, обеспечиваемым добавлением в соль металлического бериллия, скорость коррозии становится столь низкой, что можно рассчитывать на длительный ресурс работы этих сталей. Нержавеющие стали, легированные титаном, достаточно стойки к радиационному облучению. Например, набухание стали 12X18H9T при 3...10 нейтр/см² при температуре 600°C не превышает 0.2%, коррозионные испытания стали 12X18H10T в среде Li, Be/F при температуре до 750°C и выдержке до 2000 ч показали, что скорость ее коррозии не превышает 1.5 мкм/год, и коррозионные эффекты не оказывают заметного влияния на механические свойства [61, с. 37]. Прочностные характеристики этих сталей достаточно высоки при температурах до 600°C.

Низкие температуры плавления и хорошо изученные физико-химические свойства хлоридных расплавов также делают легированные стали перспективными средами для использования в качестве теплоносителя контура ЖСР [72]. Однако, их применение ограничено коррозионной стойкостью конструкционных материалов. Коррозионные свойства 304SS, 316L SS и Q235A в расплавах LiCl–KCl были исследованы при температуре 450°C. Сталь 316L SS по данным электрохимических измерений имела наилучшую коррозионную стойкость. Результаты хорошо согласовывались с данными гравиметрии за 45 часов. Это может быть объяснено лучшей коррозионной стойкостью Mo и Ni, присутствующих в качестве легирующих элементов в 316L SS.

В [73] представлены результаты изучения коррозионного поведения аустенитных AISI 316L, 12X18H10T, 06XН28МДТ, ферритных и ферритномартенситных 12X13, 08X17T, 16X12МВСФБР сталей в хлоралюминатных расплавах при температуре 550°C. Определены скорости коррозии исследуемых материалов в электролите KCl–AlCl₃. Показано, что коррозионное разрушение поверхности нержавеющей сталей носит сплошной неравномерный с вытравливанием наиболее электроотрицательных элементов: хрома, железа и марганца.

В расплавах NaCl-KCl-VCl_2 (содержание V – 5 масс. %) проводилось изучение процессов коррозии сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 03X17H14M3 и их компонентов (Cr, Fe, Ni, Mo) при максимальной температуре 650°C [74]. Показано, что при выдержке образцов хрома, железа, никеля и молибдена в контакте с ванадийсодержащими электролитами наблюдается равномерная сплошная коррозия. Интенсивность коррозионных процессов коррелирует с электрохимической активностью исследуемых металлов. При контакте сталей 12X18H10T, 10X17H13M2T, 03X17H14M с ванадийсодержащими хлоридными электролитами при 750°C характер разрушения поверхности образцов является межкристаллитным. Интенсификация коррозионных процессов происходит за счет параллельно протекающих процессов окисления электроотрицательных компонентов сталей ионами V(II) и V(III). Основными корродирующими компонентами исследуемых сталей в ванадийсодержащих хлоридных электролитах являются соединения хрома, железа и марганца. Отмечена невозможность непосредственного использования аустенитных сталей в качестве конструкционных материалов для организации процесса электрорафинирования ванадия в расплавах на основе NaCl-KCl при 750°C .

С целью предотвращения загрязнения расплава солей при растворении стали в расплаве солей 2KCl-3LiCl и 2KCl-3LiCl-PbCl_2 при температурах 500 и 650°C , и исследования ее коррозионного поведения, применялся высокочувствительный метод нейтронно-активационного анализа определения микропримесей. Метод использован при разработке технологии регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива [75].

Проблемы высокотемпературной солевой коррозии, протекающей при длительной эксплуатации газотурбинных двигателей, под действием хлоридов, серы и их соединений при температуре $>600^\circ\text{C}$ также актуальны в авиации, поскольку при этом прочность применяемых сплавов снижается [76]. Для такого вида коррозии характерно образование локальных коррозионных поражений на поверхности «металл–защитное покрытие», которые являются концентраторами напряжений и могут привести к преждевременному выходу из строя детали [77]. Отмечены отсутствие жаропрочных сплавов, защитных покрытий и недостаточность опытных данных, характеризующих этот процесс.

При одинаковых условиях скорость коррозии иттербия в расплавленной эвтектической смеси LiCl-KCl [41] в 3–5 раз выше, чем гадолиния. Получено удовлетворительное совпадение величин плотности тока коррозии гадолиния по результатам гравиметрии и из значений стационарных потенциалов, что указывает на электрохимический механизм коррозии гадолиния в расплаве LiCl-KCl .

Большое внимание уделяется применению расплавленных хлоридов в установках концентрирования солнечной энергии в качестве высокотемпературных накопителей тепловой энергии и материалов для теплоносителя из-за их высоких пределов термостойкости и низких цен – взамен более дорогих смеси нитратных солей

[39]. Более высокая рабочая температура этих сред (до 800°C) приводит к повышению эффективности преобразования тепловой энергии в электрическую, однако, вызывает коррозию конструкционных материалов установок. В обзоре отмечено, что смеси расплавленных хлоридов, такие как $MgCl_2-KCl-NaCl$, являются перспективными теплоносителями и накопителями тепловой энергии для установок следующего поколения с рабочими температурами до 750°C. Скорость коррозии сплавов в расплавленных хлоридах может быть снижена с помощью очистки от соли, деаэрации, путем ступенчатого нагрева, а также добавления ингибиторов коррозии или формирование защитного слоя на сплавах. Особое внимание также уделялось очистке солей для уменьшения содержания коррозионно-агрессивных примесей. Предлагаются работы, которые помогут реализовать применение расплавленных хлоридов в следующего поколения в установках хранения солнечной энергии. Для определения уровня примесей, скорости коррозии, в том числе, *in situ*, применялась циклическая вольтамперометрия, а также измерение потенциала коррозии, поляризационные кривые и спектроскопия электрохимического импеданса.

Электрохимические методы исследования и защиты от коррозии конструкционных материалов в солевых расплавах

Электрохимические методы основаны измерениях электродных потенциалов металлов в анализируемых средах, их зависимости от поляризации электродов наложением внешнего тока, а также количественном анализе определяемого вещества по количеству электричества, израсходованного на его электрохимическом превращении (окисление или восстановление). К этим методам соответственно относятся:

- равновесные методы – потенциометрия электродных потенциалов, редокс-потенциалов системы, потенциалов коррозии, рН, ионоселективных электродов, ЭДС гальванопар;

- неравновесные методы – электролиз, кондуктометрия, вольтамперометрия, полярография, хронометоды и вольтамперометрия.

Электрохимические методы применяют в различных областях науки и техники в качестве эффективных для исследования и анализа состава различных сред [78–83]. Им присущи высокая чувствительность, быстроедействие, универсальность. Это методы многоэлементного анализа: они позволяют зачастую определять несколько компонентов смеси одновременно и в то же время обладают. С их помощью можно определять разнообразные неорганические и органические вещества в очень широком интервале концентраций (от нг/л до г/л) и анализировать как водные, так и неводные растворы. В последнее десятилетие электрохимические методы стали стандартными методами контроля содержания токсичных веществ в объектах окружающей среды [84].

Отмечено, что в современной технологии жидкометаллических и жидкосолевых теплоносителей потенциометрический метод анализа является одним из наиболее перспективных методов количественного контроля содержания примесей, контроля коррозионного процесса, для исследования свойств топливных композиций, смешанного уран-плутониевого оксидного топлива. Метод также применяется для контроля содержания кислорода в расплавленном свинце, сплаве свинца и висмута, натриевого теплоносителя, инертных газов. Определение ОВП является одним из основных методов контроля процесса коррозии ЖСР [85].

В [84] содержится описание потенциометрических методов контроля содержания примесей в различных теплоносителях, применяемых в атомной энергетике. Методы контроля содержания примесей, основанные на использовании потенциометрии, находят применение практически во всех теплоносителях, в том числе весьма перспективных ЖСР.

ОВП определяют как электрохимический потенциал, устанавливающийся при погружении инертного электрода (платины, иридия, золота, палладия, стеклоуглерода и др.) в изучаемую среду. Он чувствителен к наличию в растворе (расплаве) любой редокс-системы, например, U^{4+}/U^{3+} . Основными явлениями, влияющими на ОВП и коррозию материалов, являются деление, образование фторида трития (ТФ) путем трансмутации и загрязнение солей фторидами металлов или другими окисляющими примесями. Методы контроля ОВП включают продувку системы инертным газом, контактирование расплава соли с восстанавливающим металлом и добавление к системе растворимых солевых окислительно-восстановительных буферов [67].

Экспериментальное определение стационарного электродного потенциала заключается в измерении ЭДС пары электродов – исследуемого и электрода сравнения, погруженных в общий электролит. Электроды сравнения (ЭСр) должны обладать стабильным, быстро устанавливающимся, известным, хорошо воспроизводимым потенциалом [86]. В солевых расплавах могут применяться следующие ЭСр, пригодные температур до 1300°C [87]:

- хлорные, бромные, иодные;
- кислородные (платино-кислородные, платино-карбонатные, угольно-кислородные и др. кислородные);
- электроды сравнения, обратимые по отношению к ионам металла (свинцовые, натриевые, серебряные, алюминиевые и др. металлические).

Проблема получения надежного электрода сравнения в хлоридных и хлоридно-фторидных солевых расплавах имеет очень важное значение для электрохимических исследований и является необходимым условием получения воспроизводимых результатов [88].

Большой интерес в последнее время вызывают динамические электроды сравнения (ДЭСр) для измерения ОВП в расплавленной соли фторида при высокой температуре. ДЭСр основан на создании переходной окислительно-

восстановительной системы, выбор которой соответствует катодному пределу рассматриваемой расплавленной соли [89]. Его эффективность была подтверждена измерением ОВП NiF_2/Ni в расплавленной соли F-Li-Na-K . Динамический электрод включает электроосаждение тонкого слоя калия на вольфрамовом электроде восстановлением ионов K^+ , при этом эталонный ОВП определяется системой KF/K . Показано, что ОВП соли является наиболее важным параметром в процессе коррозии конструкционных материалов. Его величину можно регулировать с помощью внутреннего окислительно-восстановительного буфера, который в РБНЖСР состоит из растворимых UF_4 и UF_3 . Отмечено, что ОВП необходимо измерять на месте в активной зоне реактора.

Другая конструкция ДЭСр для измерения окислительно-восстановительного потенциала в расплаве соли LiF-NaF-KF содержит катод, представляющий собой проводящую подложку для электроосаждения металлического калия из расплава соли LiF-NaF-KF путем подачи на эту подложку катодного импульса. Катод выполняется в виде трубы из графита, внутри которой расположен молибденовый анод, а снаружи – молибденовый электрод сравнения. Преимущества ДЭСр заключается в исключении возможности возникновения нежелательных гальванопар, вносящих искажения в величину ОВП, исключении попадания жидкого металлического калия к индикаторному электроду сравнения, а также исключении образования интерметаллидов с ураном [90].

Трехэлектродная конструкция устройства измерения ОВП с бездиафрагменным нестационарным динамическим бериллиевым электродом сравнения может быть использована в длительных коррозионных экспериментах, имеет высокую чувствительность к изменениям ОВП расплавов, содержащих дифторид бериллия, в том числе с добавками трифторида плутония, и хорошую воспроизводимость результатов измерений [91].

Методы контроля потенциала расплава фторидов включают контроль газовой фазы (например, HF/H_2), контроль основных металлов (например, $\text{Be}^{2+}/\text{Be}^\circ$) и контроль растворенной соли (например, $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$). H_2 можно использовать в качестве восстановителя газовой фазы. Металлический Be можно использовать в качестве регулятора содержания металла в расплавленных солях, которые включают основной компонент BeF_2 , а UF_3 и EuF_2 можно использовать в качестве восстановителей растворенных солей [67].

Примеры применения электрохимических измерений ОВП в перспективных технологиях ЖСР приведены ниже.

С целью выбора материалов и покрытий первой стенки ядерных реакторов первого поколения типа ТОКАМАК, которые подвергаются комбинированному воздействию нейтронного, радиационного и коррозионному воздействию [71], проводились исследования в термоконвекционной петле, работающей с максимальной температурой 650°C . Для проведения измерений в расплавленной

Li_2BeF_4 сама испытательная петля служила противэлектродом, иридиевые электроды служили квази-электродом сравнения и рабочим электродом. Отбор образцов и проб соли проводили через 500, 1000, 1500 и 2000 ч. Было установлено, что скорость коррозии стали 316 SS коррелировала с концентрацией примесей в соли и потенциалом окисления фторид ионов, вольтамперометрические методы обеспечивали оперативное измерение ОВП соли и концентрации примесей в соли.

Исследована возможность регулирования ОВП расплавленной соли при использовании окислительно-восстановительного буфера в ЖСР с целью снижения коррозии конструкционного материала реактора [85]. Испытания были проведены в $\text{LiF}-\text{CaF}_2$ при 850°C на двух различных окислительно-восстановительных парах для определения солевого потенциала, Eu(III)/Eu(II) и U(IV)/U(III) , где первая использовалась в качестве неактивной системы для проверки методологии, применяемой к урановой системе. Также использовался метод циклической вольтамперометрии (ЦВА) на серебряном и молибденовом электродах для обнаружения изменения концентрации ионов урана. Электродом сравнения была проволока из Pt (квазиэлектрод сравнения $\text{Pt/PtO}_x/\text{O}_2$), противэлектродом был стеклоуглеродный стержень, и использовались два вида рабочих электродов: проволока из Mo и Ag. Показано, что для контроля коррозии корпуса реактора рекомендуемое соотношение концентраций U(IV)/U(III) должно составлять от 10 до 100.

Отмечалось, [10, с. 28] что вольтамперометрия идеально подходит для изучения термодинамических и кинетических закономерностей коррозионных процессов. Электрохимические испытания позволяют определить ряд коррозионных характеристик, важных при изучении коррозии в расплавленных фторидах щелочных металлов, например, потенциал и ток коррозии и т.д. Наиболее распространенные и современные приборы для измерения различных вольтамперных характеристик, в основном, изучают процессы взаимодействия металлического материала с коррозионноактивной средой в следующих режимах:

- анодная потенциодинамическая поляризация с линейной разверткой;
- гальванодинамическая линейная развертка;
- циклическая вольтамперометрия;
- импедансометрия.

Для изучения скорости и механизма коррозии сталей в ЖСР и других областях также широко применяют динамические электрохимические методы исследования: например, линейной и циклической вольтамперометрии, для которых могут применяться универсальные потенциостаты/гальваностаты различных производителей.

В ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина совместно с ООО «Эконикс-Эксперт» разработан и выпускается универсальный коррозиметр «Эксперт-004», который позволяет измерять скорость коррозии в режиме реального времени, обладает

высокой чувствительностью, на его основе разработано портативное оборудование для решения широкого круга научных и практических задач, в котором также могут быть реализованы другие электрохимические методы потенциометрии, амперометрии [92].

Также разработано программное обеспечение (ПО) IPC-CorrMeter, предназначенное для исследований коррозии металлов, сплавов, покрытий, оценки эффективности средств противокоррозионной защиты путем эмуляции работы прибора «Коррозиметр» на потенциостатах серии IPC [93]. Это ПО для ОС Windows позволяет реализовать заложенные в прибор «Эконикс-Эксперт» алгоритмы оценки скорости коррозии по линейному поляризационному сопротивлению на базе существующего серийного оборудования – потенциостатов IPC. Преимуществами нового ПО являются возможности автоматической регистрации результатов в виде таблиц и графиков при исследовании коррозионных процессов. Получение результатов практически в режиме реального времени, высокая чувствительность и широкий регулируемый диапазон измерений скоростей общей и питтинговой коррозии (от 1 нм до десятков мм в год), отсутствие ограничений объема оперативной памяти прибора дают возможности проводить длительный мониторинг процесса (например, недели и месяцы).

Упомянутая серия универсальных потенциостатов IPC была разработана для проведения всех видов электрохимических исследований и отличаются различными возможностями по своим характеристикам (выходные токи и напряжение). Универсальная программа для управления работой потенциостата и обработки результатов опытов может дополняться специализированными программами для решения более узких задач. Среди них, в частности:

- по заказу НПП ЭКОНИКС разработана программа POLINA для потенциостата IPC, реализующая опцию инверсионного квадратноволнового полярографа. Прибор прошел процедуру Государственной Сертификации и зарегистрирован под маркой «Экотест-АВЛ».

- совместно с коллективом ФГУПТ НИКИЭТ им. Доллежала разработан мобильный вариант потенциостата с аккумуляторным питанием и специальным электрохимическим датчиком для контроля склонности к межкристаллитной коррозии трубопроводов АЭС [94].

- специальная программа ELFAN позволяет выполнять кулонометрический анализ концентрации продуктов коррозии в коррозионной среде по оригинальному методу, обеспечивающему быстрое по получению результата [95];

- при укомплектовании потенциостата IPC дополнительным блоком FRA (Frequency Response Analyzer) можно реализовать методики спектроскопии электрохимического импеданса [96, 97].

Среди различных методов мониторинга коррозии электрохимические методы особенно применимы, поскольку сам механизм коррозии металлов в контакте с

электролитами подчиняется законам электрохимической кинетики. При использовании этих методов измеряют электрические параметры (потенциал, ток, сопротивление, импеданс), которые регистрируются современной микропроцессорной техникой. Таким образом, открывается возможность создавать программно-аппаратные комплексы для исследования и контроля коррозионного состояния металлов. Среди множества методов и принципов интерпретации результатов электрохимических измерений для оценки коррозионного состояния металлов, известных на сегодняшний день, не всегда легко выбрать оптимальный метод для решения конкретной задачи. Особенно это относится к специалистам, связанным с контролем коррозионного состояния объектов, но не имеющих фундаментальной электрохимической подготовки. Надеемся, данная публикация прояснит некоторые вопросы для этой категории читателей.

Выводы

1. Коррозия конструкционных металлических материалов в жидких высокотемпературных солевых расплавах являются ключевой проблемой для многих современных и перспективных технологий, прежде всего, атомной энергетики, при получении методами электролиза практически всех металлов и их сплавов, находящих применение, в том числе, редкоземельных, полупроводников, наноструктурированных материалов и углеродных нанотрубок.
2. Расплавы галогенидных солей обладают высокой коррозионной агрессивностью к конструкционным материалам ЖСР. Коррозия в расплавленных солевых средах носит преимущественно окислительно-восстановительный характер, поэтому электрохимические методы широко применяются для изучения процессов и контроля технологических процессов в солевых расплавах.
3. Окислительно-восстановительный потенциал солевых расплавов является основным методом текущего контроля ЖСР, коррозии конструкционных материалов, примесей и продуктов деления. Широко применяются динамические электрохимические методы исследований и контроля коррозии такие, как вольтамперометрия, импедансная спектроскопия и другие.
4. Электрохимические приборы и программное обеспечение, разработанные ИФХЭ РАН, могут применяться для научных исследований и контроля множества технологических процессов, в том числе для мониторинга коррозионного состояния конструкционных материалов в солевых расплавах.

Список литературы

1. L.G. Alexander, Molten-salt fast reactors, Oak Ridge National Laboratory, Chemical Technology Division Annual Progress Report for Period Ending May 31, 1963, ORNL-3452.

2. H. Sun, X. Ding, H. Ai, G. Lei, X. Yang and J.-Q. Wang, Interaction mechanisms of a Hastelloy N-316L stainless steel couple in molten LiF-NaF-KF salt, *Corros. Sci.*, 2020, **164**, 108317. doi: [10.1016/j.corsci.2019.108317](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108317)
3. А.А. Тузов, А.Л. Ижutow, А.П. Малков, А.Л. Петелин и С.А. Сазонтов, Реализация проекта по модернизации активной зоны реактора СМ-3, *Известия вузов. Ядерная энергетика*, 2024, № 2, 30–40. doi: [10.26583/npe.2024.2.03](https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.03)
4. Y. Yan and D. Fray, Molten Salts Electrolysis for Sustainable Metals Extraction and Materials Processing, In book: *Electrolysis: Theory, Types and Applications*, Nova Science Publishers, 2010, pp. 255–302.
5. *A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems*, US DOE Nuclear Research Advisory Committee and Generation IV International Forum, 2002, 91 p.
6. Я.А. Котов, В.А. Невиница, О.С. Фейнберг и С.В. Игнатъев, Исследование возможности утилизации минорных актинидов в жидкосолевом реакторе с урановой и плутониевой загрузкой, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика ядерных реакторов*, 2022, № 2, 30–37.
7. J. Zhang, C.W. Forsberg, M.F. Simpson et al., Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 44–53. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.035)
8. В.В. Игнатъев, *Создание экспериментальных установок и базы данных для выбора и усовершенствования жидкосолевых топливных композиций и теплоносителей в ядерных реакторах*, Автореф. дисс. ... докт. техн. наук: специальность 05.14.03, Рос. науч. центр "Курчатов. ин-т", Москва, 2007, 45 с.
9. R.C. Briant and A.M. Weinberg, Molten Fluorides as Power Reactor Fuels, *Nucl. Sci. Eng.*, 1957, **2**, no. 6, 797–803. doi: [10.13182/NSE57-A35494](https://doi.org/10.13182/NSE57-A35494)
10. Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов и Ю.П. Зайков, Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосолевых реакторов, *Расплавы*, 2021, № 1, 21–45. doi: [10.31857/S0235010621010072](https://doi.org/10.31857/S0235010621010072)
11. М.Н. Белоногов, Д.Г. Модестов, В.А. Симоненко и Д.В. Хмельницкий, Оценки эффективности трансмутации в жидкосолевом реакторе-сжигателе, *Атомная энергия*, 2022, **132**, № 1, 19–22.
12. W.D. Manly, G.M. Adamson, J.H. Coobs, J.H. DeVan, D.A. Douglas, E.E. Hoffman and P. Patriarca, *Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects*, ORNL-2349, 1957.
13. *Россия делает очередные шаги по переходу на замкнутый ядерный топливный цикл*, новости rosatominternational.com от 29 ноября 2016 года. <https://www.rosatominternational.com/news/2016/11/29-11-1>
14. *Росэнергоатом продлит срок эксплуатации реактора БН-600 Белоярской АЭС*, новости neftegaz.ru от 6 марта 2024 года. <https://neftegaz.ru/news/nuclear/822211-rosenergoatom-prodlit-srok-ekspluatatsii-reaktora-bn-600-beloyarskoy-aes/>
15. А. Калетинкин, **Новости атомной энергетики.** <https://zen.yandex.ru/id/5ffb100597f80a7d5066acc9?lang=ru&clid=300>

16. А.С. Абалин, С.С. Абалин, П.Н. Ивлиев и др., Конструкционные материалы жидкосолевых ядерных реакторов: проблемы и исследования, *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов*, 2023, № 1, 89–99.
17. А.А. Тузов, А.Л. Ижutow, А.П. Малков, А.Л. Петелин и С.А. Сазонтов, Реализация проекта по модернизации активной зоны реактора СМ-3, *Известия вузов. Ядерная энергетика*, 2024, № 2, 30–40. doi: [10.26583/npe.2024.2.03](https://doi.org/10.26583/npe.2024.2.03)
18. Е.А. Власенко Создание на площадке ФГУП «ГХК» исследовательского жидкосолевого реактора для отработки технологии трансмутации минорных актинидов, *Новая технологическая платформа атомной энергетики. Тез. докл. Всерос. науч.-практ. конф.*, Томск, 2024, 12.
19. Е.О. Адамов, Р.В. Арутюнян, Л. А. Большов и др., *Белая книга ядерной энергетики. Замкнутый ЯТЦ с быстрыми реакторами*, Москва, НИКИЭТ, 2020, 495 с.
20. J.T. Venard, *Tensile and creep properties of INOR-8 for the molten-salt reactor experiment*, ORNL-TM- 017, 1965, 22 p.
21. R.W. Swindeman, W. Ren, M. Katcher and D.E. Holcomb, Hastelloy® N for Molten Salt Reactors Used for Power Generation, *Proc. of the ASME Symp. on Elevated Temperature Application of Materials for Fossil, Nuclear, and Petrochemical Industries*, 2014, 288–295. doi: [10.1115/ETAM2014-1036](https://doi.org/10.1115/ETAM2014-1036)
22. Л.Е. Ивановский, Ю.П. Зайков, В.П. Батухтин и др., *Способ получения щелочных и щелочно-земельных металлов и их сплавов*, Авт. свид. SU1840844A1, 20.08.2012.
23. А.В. Проценко и Б.С. Медведев, Электроосаждение сплава натрия-кальций из расплава нитратов натрия и кальция, *Известия высш. уч. заведений. Сер. Химия и хим. технология*, 2006, **49**, № 9, 116–117.
24. Ю.П. Кудрявский, А.В. Голев и О.А. Кутырева, *Комплекс технологического оборудования для электролитического производства магния и магнетермического получения титановой губки*, Пат. на полезную модель RU73872U1, 10.06.2008.
25. Н.М. Зуев, А.А. Щелконогов и Г.В. Мельникова, *Способ получения магния в поточной линии*, Пат. RU2095480C1, 11.10.1997.
26. E.T. Armaghan, R. Madison and E. Gabriel, Magnesium production by molten salt electrolysis with liquid tin cathode and multiple effect distillation, *Front. Chem.*, 2023, **11**, 1192202. doi: [10.3389/fchem.2023.1192202](https://doi.org/10.3389/fchem.2023.1192202)
27. В.М. Скачков, Л.А. Пасечник, С.А. Бибанаева и др., Синтез и свойства сплавов алюминия с переходными металлами V группы, *Расплавы*, 2022, № 1, 82–89. doi: [10.31857/S023501062201008X](https://doi.org/10.31857/S023501062201008X)
28. Х.Б. Кушхов, Д.Л. Шогенова и Р.А. Шампарова, Электрохимический синтез интерметаллидов иттрия и алюминия, *Вестник Академии наук Чеченской Республики*, 2012, № 2, 60–64.

-
29. А.Ю. Николаев, А.В. Суздальцев и Ю.П. Зайков, Электровыделение алюминия и скандия из фторидных и оксидно-фторидных расплавов, *Бутлеровские сообщения*, 2018, **56**, № 10, 75–83.
 30. А.В. Исаков, *Электролитическое получение кремния из галогенидных и оксидно-галогенидных расплавов*, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.03, Ин-т высокотемператур. электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 2013. 23 с.
 31. Т.А. Гевел, С.И. Жук, Ю.А. Устинова и др., Электровыделение кремния из расплава $KCl-K_2SiF_6$, *Расплавы*, 2021, № 2, 187–198. doi: [10.31857/S0235010621020031](https://doi.org/10.31857/S0235010621020031)
 32. В.В. Малышев, Электрохимический синтез защитных покрытий тугоплавкими соединениями металлов IV-VIA групп периодической системы элементов из ионных расплавов, *Изв. высш. уч. зав. Цветная металлургия*, 2007, № 3, 20–28.
 33. С.А. Кузнецов, Электролитические покрытия на основе гафния и их применение, *Неорганическая химия – фундаментальная основа в материаловедении керамических, стеклообразных и композиционных материалов. Материалы научн. конф.*, 2016, 111–113.
 34. С.В. Кузнецова, *Электроосаждение гафния из хлоридно-фторидных расплавов*, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук, 05.16.03, Гос. техн. ун-т, Санкт-Петербург, 1991, 17 с.
 35. О.А. Аржаткина и Н.Г. Серов, *Способ разделения тетрахлоридов циркония и гафния экстрактивной ректификацией*, Пат. РФ № 2538890, 06.09.2013.
 36. О.С. Казакова, О.В. Макарова и С.А. Кузнецов, Электрографинирование ванадия и синтез сплавов ванадий-титан в солевых расплавах, *Перспективные материалы*, 2013, № 10, 20–28.
 37. О.Я. Обголец, В.П. Волынкин, Л.М. Фролова и В.Н. Ангилевко, *Устройство для получения порошка тантала*, Пат. RU2647966C2, 21.03.2018.
 38. Е.А. Маренкова и С.А. Кузнецов, Электроосаждение покрытий ниобия и тантала импульсным электролизом в солевых расплавах, *Современные металлические материалы и технологии. Труды межд. научно-техн. конф.*, 2013, 95–100.
 39. W. Ding, A. Bonk and T. Bauer, Corrosion behavior of metallic alloys in molten chloride salts for thermal energy storage in concentrated solar power plants: A review, *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2018, **12**, 564–576. doi: [10.1007/s11705-018-1720-0](https://doi.org/10.1007/s11705-018-1720-0)
 40. В.Ю. Селявский, А.С. Жидков, Д.А. Ушаков и др., *Способ переработки нитридного ОЯТ в солевых расплавах с удалением остаточного количества хлорирующего агента*, Пат. RU 2758450, G21C19/42, 22.09.2020.
 41. О.В. Елькин и А.В. Ковалевский, Коррозия гадолиния и иттербия в расплаве $LiCl-KCl$, *Электрохимия*, 2011, **47**, № 7, 923–926.
 42. Х. Накамура, К. Хирота, М. Симао и Т. Минова, *Редкоземельный постоянный магнит*, Пат. RU 2377681 C2, 27.12.2009.

-
43. Д.В. Королев, В.П. Пискорский, Р.А. Валеев и др., Инженерия редкоземельных микромагнитов RE-TM-B (обзор), *Авиационные материалы и технологии*, 2021, № 1, 44–60. doi: [10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60](https://doi.org/10.18577/2713-0193-2021-0-1-44-60)
44. А.В. Руднев, *Электрохимическое формирование сплавов на основе лантаноидов в ионных жидкостях: механизм индуцированного соосаждения*, НИР: грант № 22-23-00819, Российский научный фонд, 2022.
45. Г.А. Букатова, С.А. Кузнецов и М. Гон-Эскар, Электрохимический синтез боридов редкоземельных металлов (Eu, Nd) в расплавах солей, *Электрохимия*, 2007, **43**, № 8, 978–984.
46. Х.Б. Кушхов и М.Р. Тленкопачев, Электрохимический синтез интерметаллических и тугоплавких соединений на основе редкоземельных металлов в ионных расплавах: достижения и перспективы, *Журнал общей химии*, 2021, **91**, № 2, 301–325.
47. А.В. Щетинский, *Электрохимическое поведение редкоземельных металлов в хлоридных расплавах*, Дисс. ... канд. хим. наук: 05.17.02, Екатеринбург, 2003, 105 с.
48. Е.В. Никитина, А.В. Кузнецова и К.Е. Селиверстов, Защитные металлические покрытия из молибдена на стали 12X18H10T для фторидных расплавов. Получение, аттестация, эффективность, *Расплавы*, 2023, № 6, 602–613. doi: [10.31857/S0235010623050080](https://doi.org/10.31857/S0235010623050080)
49. Ю.М. Королев и А.Н. Тимофеев, Короткий фторидный цикл в технологии вольфрама, *Известия вузов. Цветная металлургия*, 2020, № 5, 33–42.
50. О.Н. Виноградов-Жабров, А.Н. Барабошкин, В.А. Голубев и др., *Способ получения хромовых покрытий*, Авт. свид. SU 1376616 A1, 10.07.1999.
51. V.V. Kuznetsov, M.A. Volkov, K.E. German, E.A. Filatova, O.A. Belyakova and A.L. Trigub, Electroreduction of pertechnetate ions in concentrated acetate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, **869**, 114090. doi: [10.1016/j.jelechem.2020.114090](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114090)
52. V.V. Lebedev, D.I. Yarykin, I.V. Chaplygin, O.P. Gorelkov, R.Kh. Zalavutdinov and A.K. Buryak, Natural rhenium sulfide clusters formed under conditions of laser desorption-ionization, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2024, **38**, no. 23, e9919. doi: [10.1002/rcm.9919](https://doi.org/10.1002/rcm.9919)
53. А.А. Чернышев, Ю.П. Зайков, А.П. Аписаров и А.В. Исаков, *Способ электрохимического получения компактных слоев металлического рения*, Пат. РФ № 2 677 452 С1, 16.01.2019.
54. Х.Б. Кушхов, М.Н. Адамокова и М.Х. Маржохова, Исследование электровосстановления ионов платины и золота в хлоридных расплавах, *Фундаментальные исследования*, 2013, № 6-5, 1131–1136.
55. Н.А. Салтыкова, О.В. Портнягин, Н.О. Есина, А.Н. Барабошкин и др., *Способ получения сплавов иридий-платина*, Авт. свид. SU 1840840 A1, 20.08.2012.

-
56. В.С. Чекушин, М.В. Чекушин, Н.В. Олейникова и Н.В. Марченко, *Способ извлечения золота из золоторудных концентратов*, Пат. РФ № 2 742 554(13) С1. (51) МПК С22В 11/02, С25С 1/20 (2006.01).
57. Я.И. Сычев, *Электрохимический синтез углеродных нанотрубок в ионных расплавах*, Автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.05, Кубан. гос. ун-т, Краснодар, 2006, 22 с.
58. N. Karousis, N. Tagmatarchis and D. Tasis, Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, no. 9, 5366–5397. doi: [10.1021/cr100018g](https://doi.org/10.1021/cr100018g)
59. А.С. Бакай, А.В. Чечкин и В.В. Жук, *Механические, физические, коррозионные и радиационные свойства сплавов типа Хастеллой Н в расплавах фторидных солей: Обзор*, Харьков, ННЦ ХФТИ, 2005, 48 с.
60. E.S. Bettis, W.B. Cottrell, E.R. Mann, J.L. Meem and G.D. Whitman, The Aircraft Reactor Experiment-Operation, *Nucl. Sci. Eng.*, 1957, **2**, 841–853. doi: [10.13182/nse57-a3549761](https://doi.org/10.13182/nse57-a3549761)
61. В.В. Игнатъев, А.И. Суренков, И.П. Гнидой и др., Исследование коррозионной стойкости сплавов на основе никеля во фторидных расплавах, *Атомная энергия*, **101**, № 4, 2006, 278–286.
62. А.И. Суренков, В.В. Игнатъев, С.С. Абалин и др., Коррозионная и механическая стойкость никелевых сплавов в жидкосолевых ядерных реакторах, *Атомная энергия*, **124**, № 1, 2018, 34–39.
63. J.H. De Van, *Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel-molybdenum alloys in fused fluoride mixtures*, ORNL TM-2021, 1969.
64. В.П. Красин, Е.В. Крылова и А.Ю. Музыка, Жидкометаллические теплоносители с точки зрения их совместимости с конструкционными материалами, *Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ»*, 2016, № 3, 77–82.
65. Д.С. Попкова, *Особенности выделения интерметаллидных фаз в сплавах аустенитного класса, стойких в расплавах солей*, Автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 2.6.1 Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 2024, 24 с.
66. H. Yin, J. Qiu, H. Liu et al., Effect of CrF₃ on the corrosion behaviour of Hastelloy-N and 316L stainless steel alloys in FLiNaK molten salt, *Corros. Sci.*, 2018, **131**, 355–364. doi: [10.1016/j.corsci.2017.12.008](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.12.008)
67. J. Zhang, C.W. Forsberg, M.F. Simpson et al., Redox potential control in molten salt systems for corrosion mitigation, *Corros. Sci.*, 2018, **144**, 44–53. doi: [10.1016/j.corsci.2018.08.035](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.08.035)
68. Н.С. Пителин, М.С. Шевердяев и Д.А. Коробейников, Получение композиций LiF-BeF₂ для исследовательского жидкосолевого реактора из различных исходных материалов, *Вопросы атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы*, 2023, № 2, 18–28.

-
69. R.C. Briant and A.M. Weinberg, Molten Fluorides as Power Reactor Fuels, *Nucl. Sci. Eng.*, 1957, **2**, no. 6, 797–803. doi: [10.13182/nse57-a35494](https://doi.org/10.13182/nse57-a35494)
70. L. Olson, K. Sridharan, M. Anderson and T. Allen, Nickel-plating for active metal dissolution resistance in molten fluoride salts, *J. Nucl. Mater.*, 2011, 411, nos. 1–3, 51–59. doi: [10.1016/j.jnucmat.2011.01.032](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2011.01.032)
71. J.R. Keiser, J.H. De Van and D.L. Manning, *The Corrosion Resistance of Type 316 Stainless Steel to Li₂BeF₄*, ORNL/TM-5782, Contract No. W-7405-eng-26, Metals and ceramics division, 1977, 1–16.
72. L. Wang, B. Li, M. Shen et al., Corrosion resistance of steel materials in LiCl-KCl melts, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 2012, **19**, 930–933. doi: [10.1007/s12613-012-0649-4](https://doi.org/10.1007/s12613-012-0649-4)
73. В.В. Карпова, А.В. Абрамова, К.В. Дедова и др., Коррозия различных типов нержавеющей сталей в хлоралюминатных расплавах, *Расплавы*, 2019, № 1, 81–88.
74. А.В. Абрамов, И.Б. Половов, О.И. Ребрин и Д.Г. Лисиенко, Коррозия аустенитных сталей и их компонентов в ванадийсодержащих хлоридных расплавах, *Расплавы*, 2014, № 2, 44–55.
75. С.С. Хвостов, О.А. Голосов, Е.В. Никитина и др. Возможности нейтронно-активационного анализа для исследования коррозионного поведения металлических материалов в расплавах солей, *Расплавы*, 2023, № 6, 644–651. doi: [10.31857/S0235010623060038](https://doi.org/10.31857/S0235010623060038)
76. А.З. Багерман, Оценка уменьшения времени до разрушения жаропрочных сплавов при работе в условиях горячей солевой коррозии, *Тяжелое машиностроение*, 2010, № 7, 32–33.
77. С.В. Заварзин, М.С. Оглодков, Д.В. Чесноков и И.А. Козлов, Высокотемпературная солевая коррозия и защита материалов газотурбинных двигателей (обзор), *Труды ВИАМ*, 2022, № 3, 121–134. doi: [10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2022-0-3-121-134)
78. R.N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, New York, 1969, 402 pp.
79. F.C. Anson, *Electroanalytical Chemistry*, ACS Audio Course, American Chemical Society, Washington D.C., 1976.
80. A.J. Bard, *Electroanalytical Chemistry*, **1–14**, Marcel Dekker, New York. 95. A.J. Bard and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
81. P. Delahay and C.N. Reilley, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, Interscience Publishers, New York, 1954, 437 pp.
82. P.T. Kissinger and W.R. Heineman, *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, Marcel Dekker, New York, 1984, 751 pp.
83. D.T. Sawyer and J.L. Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, New York, 1974, 435 pp.

-
84. А.В. Питык и М.Н. Арнольдов, Окислительно-восстановительные процессы как основа потенциометрических методов контроля состояния теплоносителей ЯЭУ ВАНТ, *Серия: Ядерно-реакторные константы*, 2014, № 2, 5–17.
85. M. Gibilaro, L. Massot and P. Chamelot, Away to limit the corrosion in the Molten Salt Reactor concept: the salt redox potential control, *Electrochim. Acta*, 2015, **160**, 209–213. doi: [10.1016/j.electacta.2015.01.14287](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.14287)
86. А.Ф. Алабышев, М. Ф. Лантратов, А. Г. Морачевский, Электроды сравнения для расплывших солей, под общей ред. А.Ф. Алабышева, изд. Металлургия, 1965, Москва, 132 с.
88. Ю.В. Стулов, *Константы скорости переноса заряда редокс пары Cr(III)Cr(II) и синтез карбидов хрома в галогенидных расплавах*, Дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.05, Ин-т высокотемператур. электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, 2012, 129 с.
89. G. Durán-Klie, D. Rodrigues and S. Delpéch. Dynamic Reference Electrode development for redox potential measurements in fluoride molten salt at high temperature, *Electrochim. Acta*, 2016, **195**, 19–26. doi: [10.1016/j.electacta.2016.02.042](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.02.042)
90. Ю.П. Зайков, Е.В. Никитина, Э.А. Карфидов и др., *Динамический электрод сравнения для измерения ОБП в расплаве соли LiF-NaF-KF*, Пат. на полезную модель: RU216389U, 01.02.2023.
91. V.K. Afonichkin, A.L. Bovet, V.V. Ignatiev, A.V. Panov, V.G. Subbotin, A.I. Surenkov, A.D. Toropov and A.L. Zhrebtsov, Dynamic reference electrode for investigation of fluoride melts containing beryllium difluoride, *J. Fluor. Chem.*, 2009, **130**, 83–88. doi: [10.1016/J.JFLUCHEM.2008.07.017](https://doi.org/10.1016/J.JFLUCHEM.2008.07.017)
92. Н.Г. Ануфриев, Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, № 1, 36–43.
93. Н.Г. Ануфриев и В.Э. Касаткин, Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии ИРС, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **25**, № 3, 52–60. doi: [10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.97.3-6)
94. К.И. Шутько, А.В. Алёшин, П.И. Факеев и А.Д. Иванов, Разработка портативного измерительного комплекса для проведения экспрессной оценки склонности к МКК в производственных условиях, *сб. докл. IV Межд. научно-техн. конф. «НИКИЭТ»*, 2016, **1**, 431–439.
95. А.Е. Кузмак, Кулонометрическая регистрация продуктов коррозии на стеклоуглеродном электроде, *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2006, № 8, 305–311.

-
96. В.Э. Касаткин, Электрохимические методы и компьютерные программы для оценки коррозионного состояния металла, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, **2**, № 4, 118–140. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-14](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-118-14)
97. V.E. Kasatkin, I.V. Kasatkina, L.P. Kornienko, I.G. Korosteleva, V.N. Dorofeeva and N.N. Andreev, Application of the EIS method to study the mechanism of the inhibitory effect of catechol on steel corrosion in an alkaline medium containing chlorides, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 1, 526–541. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-1-26](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-1-26)

Prospects for the application of electrochemical methods for corrosion monitoring of structural materials in molten salts. Review

N.G. Anufriev,^{1,*} V.E. Kasatkin¹ and S.V. Palatova²

¹*A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071 Moscow, Russia*

²*«NIKIET», Krasnoselsky Municipal District, Academic Dollezhal square, 1/3, 107140 Moscow, Russia*

*E-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract

Corrosion of structural metal materials in liquid high-temperature salt melts is a key problem for many modern and promising technologies: nuclear energy, production by electrolysis of almost all metals and their alloys, including rare earths, semiconductors, nanostructured materials and carbon nanotubes. The melts of halide salts have high corrosion aggressiveness to the structural material. Corrosion process in molten salt media is predominantly redox in nature, therefore electrochemical methods are widely used to study processes and control technological processes in salt melts. The redox potential is the main method of current control of high-temperature salt melts, corrosion of structural materials, impurities and fission products. Dynamic electrochemical methods of corrosion research and control are widely used, such as voltammetry, impedance spectroscopy, and others. Electrochemical devices and software developed by Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of Sciences of are useful for scientific research and control of a variety of technological processes, including for monitoring the corrosion state of structural materials in salt melts.

Keywords: *high temperature salt melts, nuclear power engineering, electrolysis, corrosion monitoring, electrochemical methods, corrosion.*