

ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОРРОЗИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ФТОРА

В.Л. Софронов, Ю.П. Дамм, А.Н. Жиганов, Ю.Н. Макасеєв,
А.В. Полянская

Северский технологический институт «Национального исследовательского
ядерного университета «МИФИ», Томская обл., г. Северск

Рассмотрены возможности полной пассивации магниевого сплава МА2-1 в расплаве электролиза $KF \cdot 2HF$, применяемого в качестве материала для изготовления колокола при производстве фтора, и экспериментально найдены условия пассивации сплава от внешнего источника тока. Определены также скорости коррозии на неполяризованном и анодно поляризованном образцах сплава до потенциала области полной пассивации.

Ключевые слова: фтор, магнийевый сплав, поляризация, анодная защита, коррозия.

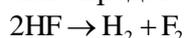
Фтор является одним из ключевых агентов в современной ядерной технологии, с его помощью получают один из основных продуктов в технологии ядерного топлива – гексафторид урана. В производственных условиях фтор получают среднетемпературным электролизом (до 100 °С) расплава дигидрофторида калия $KF \cdot 2HF$, который насыщают фтороводородом до содержания 39-41 % мас. по HF [1].

В производственных условиях используют электролизеры на силу тока от 5 до 20 кА, которые состоят из корпуса с параллельно расположенными в нем электролизными ячейками, угольных анодов, жалюзийных коробчатых металлических катодов, газоразделительного колокола для раздельного сбора анодного (фтора) и катодного (водорода) газа, а также системы подогрева и охлаждения (рис.1).

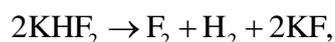
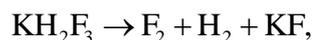
При осуществлении процесса электролиза в расплаве протекают следующие реакции [2]:



Суммарные реакции можно представить в виде:



или



основными продуктами которых являются газообразные фтор и водород. В электролите присутствуют также ионы H^+ , K^+ , HF_2^- , F^- .

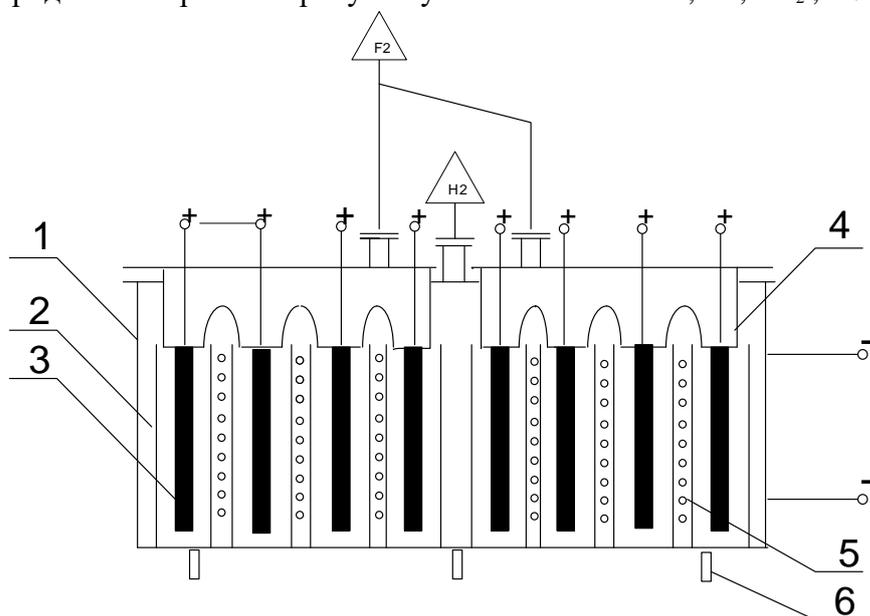


Рис. 1. Схема среднетемпературного электролизера: 1 – корпус электролизера; 2 - жалюзийный катод; 3 – анод; 4 – газоразделительный колокол; 5 – теплообменник; 6 – изоляторы

Для катодного процесса выделения водорода на используемых катодах из мягкой стали, никеля и меди характерно высокое перенапряжение. Повышенным перенапряжением характеризуется и процесс выделения фтора на угольном аноде из-за покрытия его поверхности тонким слоем твердых фторидов углерода.

Выход фтора по току зависит от протекания в электролизере реакции фтора с примесями, которые могут попадать в расплав. Так, в присутствии в расплаве электролита влаги могут протекать реакции [1,2]:



Эти реакции снижают выход по току фтора, загрязняют электролизные газы, а также способствуют сгоранию материалов анодов с образованием CO . Примеси сульфатов, хлоридов, силикатов, взаимодействуя со фтором, также приводят к снижению выхода по току.

Только добавление до 2 % LiCl положительно влияет на процесс, снижая температуру плавления смеси и давление насыщенных паров кислот, а также способствуя гашению анодного эффекта [3].

В процессе электролиза фтороводород увлекается пузырьками фтора, бурно выделяющегося на электроде (аноде), увеличивая концентрацию HF в анодном газе, выходящем из электролизера иногда до 9-15 % об.

Содержание остальных газообразных примесей в анодном газе (дифторид кислорода, диоксид углерода, фторуглеродные соединения и др.) незначительно. Обычно суммарное их количество составляет от 1 до 3 % об. и зависит от режима электролиза и качества исходных компонентов. Эти примеси не оказывают существенное влияние на поведение конструкционных материалов при электролизе.

Фтор, фтороводород и расплавы гидрофторидов щелочных металлов представляют собой коррозионноактивные вещества, стойкость материалов в которых существенно зависит от температуры.

Газоразделительный колокол, контактирующий с расплавом дигидрофторида калия, катодным и анодным газами, является одним из важных конструктивных элементов электролизёра, определяющий наряду с анодными пластинами срок непрерывной работы аппарата между ремонтами [4].

Все без исключения металлы корродируют в расплавах гидрофторидов, содержащих значительное количество фтороводорода, при наложении анодного потенциала. В условиях работы среднетемпературного фторного электролизера (температура 95-105 °С) скорость коррозии углеродистой стали Ст3 (1,7 мм/год при 500 часах экспозиции) сопоставима со скоростью коррозии легированных сталей 12Х18Н10Т, Н36ХТЮ и 06ХН28МДТ (1,2-1,5 мм/год) [5].

Показатель коррозии медных сплавов в зависимости от состава изменяется в пределах 0,09-3,14 мм/год. Алюминий и сплавы на его основе разрушаются в расплаве электролита со значительной скоростью, в ряде случаев происходит полное разрушение опытных образцов. Наиболее коррозионностойкие материалы - магниевые сплавы МА2-1, МА8 и МА9 (скорость коррозии <0,01 мм/год). Причем данные по их стойкости противоречивы. Так, в работе [6] отмечено, что сплавы на основе магния в расплавах гидрофторидов калия устойчивы только при анодной поляризации.

Катодный газ, состоящий из водорода с примесью фтороводорода, менее коррозионноактивен, чем анодный газ. В связи с этим на линии катодного газа можно использовать более дешевую углеродистую сталь, т. к. по коррозионной стойкости она незначительно уступает сталям 12Х18Н10Т и 06ХН28МДТ [5].

Сравнение коррозионной стойкости различных металлических материалов в неочищенном анодном и катодном газах, образующихся при производстве фтора, представлено в табл. 1 [7].

Т а б л и ц а 1

Коррозионная стойкость металлических материалов в анодном и катодном газах

Материал	Скорость коррозии, мм/год			
	Анодный газ		Катодный газ	
	50-60 °С	20 °С	40 °С	20 °С
Ст3	1,56	0,10	0,03-0,04	0,03
12Х18Н10Т	0,21	< 0,01	0,02-0,04	0,01
10Х17Н13М3Т	–	0,02	–	–
06ХН28МДТ	–	< 0,01	–	–
Н36ХТЮ	0,38	–	–	–
Медь М1, М3	–	0,01	0,15	0,03
Магниеые сплавы МА8, МА9, МА2-1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Никель Н-1	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Монель-металл НМЖМц 28-2,5-1,5	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01

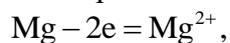
В промышленности в качестве основного конструкционного материала для изготовления корпуса среднетемпературного электролизера используют дешевую углеродистую сталь. При необходимости значительного увеличения срока службы корпуса аппарата углеродистую сталь следует заменить на более стойкие хромомолибденовые стали, никель, монель-металл или магниевые сплавы. Эти же материалы следует использовать для изготовления газоразделительного колокола, разделяющего анодное и катодное пространства, а также погруженные в электролит участки колокола [3]. Конструкционным материалом для изготовления катодов является сталь, для анодов – коксовые (угольные) пластины.

Стандартные электрохимические потенциалы металлов Mg, Fe, Ni, используемых во фторном электролизере, имеют следующие электроотрицательные значения: магний (–2,372) В; железо (–0,441) В; никель (–0,234) В [7].

Электрохимическая защита металлов

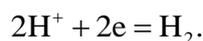
Выше было показано (см. табл.1), что наиболее устойчивыми материалами в среде анодного и катодного газов являются сплавы

магния с алюминием МА2-1, МА8 и МА9, поэтому они являются, на наш взгляд, наиболее пригодными материалами для изготовления колоколов электролизеров. Однако с электрохимической точки зрения магний, погруженный в гидрофторид $KF \cdot 2HF$ в паре с железом или никелем, будет подвергаться электрохимической коррозии:



превращаясь в анод.

На поверхности катода в среде гидрофторида будет происходить выделение водорода по реакции:



Анодную электрохимическую защиту магния можно осуществить переводом потенциала Mg от стационарного значения в область потенциалов участка CD анодной поляризационной кривой, представленной на рис. 2 [5].

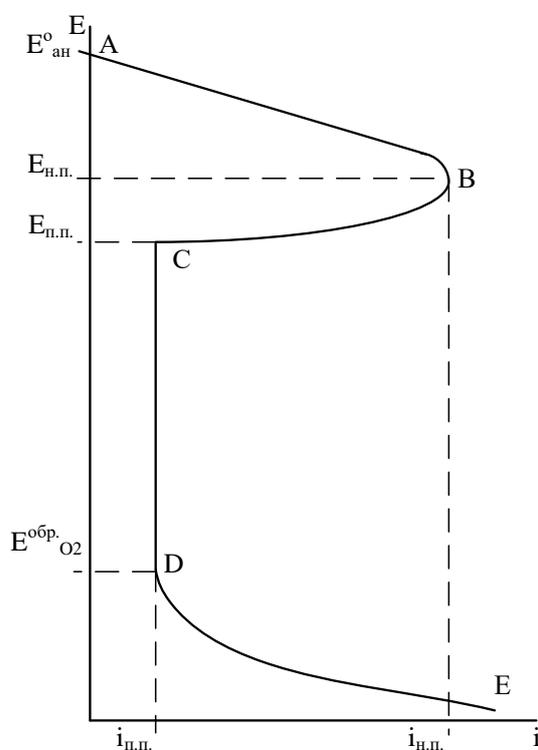


Рис. 2. Анодная поляризационная кривая металла, снятая в потенциостатическом режиме: $E_{ан}^o$ – стационарный потенциал металла в расплаве электролита; $E_{н.п.}$ и $i_{н.п.}$ – потенциал и плотность тока начала пассивации; $E_{п.п.}$ и $i_{п.п.}$ – потенциал и плотность тока полной пассивации; E_{O_2} – обратимый потенциал реакции выделения кислорода; AB – область активного растворения металла; BC – область неустойчивой пассивации; CD – область полной пассивации металла или сплава; DE – область выделения кислорода

Это может быть осуществлено путем анодной поляризации Mg и Mg-Al сплавов от постоянного внешнего источника тока. При этом магний переходит в так называемое пассивное состояние. Под пассивным состоянием понимают такое состояние повышенной коррозионной стойкости металла или сплава, которое вызвано преимущественно торможением анодного процесса растворения металла в условиях, когда с термодинамической точки зрения они являются вполне реакционноспособными [4]. Наступление пассивного состояния металлов характеризуется резким уменьшением скорости коррозии металла (в тысячи раз), с значительным смещением потенциала в положительную сторону до достижения устойчивого пассивного состояния, например, для железа (стали) от $(-0,2) \dots (-0,5)$ В до $(+0,5) \dots (+1,0)$ В [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процесса пассивации магниевых сплавов. Анодную защиту можно осуществить присоединением защищаемой металлической конструкции – колокола к положительному полюсу внешнего источника постоянного тока или к металлу с более положительным потенциалом (катодный протектор). Второй вариант защиты магниевого колокола с использованием в качестве протектора более положительных металлов Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca и Na не может быть использован по техническим и экономическим соображениям, поэтому нами был исследован вариант анодной защиты магниевых сплавов.

Установка для анодной защиты включает: объект защиты, катод, электрод сравнения и источник электрического тока (рис. 3).

Основным условием возможности применения анодной защиты является наличие протяженной области устойчивой пассивности металла при плотности тока растворения металла не более $(1,5-6,0) \cdot 10^{-1}$ А/м² [5].

Основным критерием, характеризующим состояние поверхности металла, является электродный потенциал. Обычно возможность применения анодной защиты для конкретного металла или сплава определяют методом снятия анодных поляризационных кривых, что позволяет получить следующие данные [3]:

- а) потенциал коррозии металла в исследуемом растворе (расплаве);
- б) протяженность области устойчивой пассивности;
- в) плотность тока в области устойчивой пассивности.

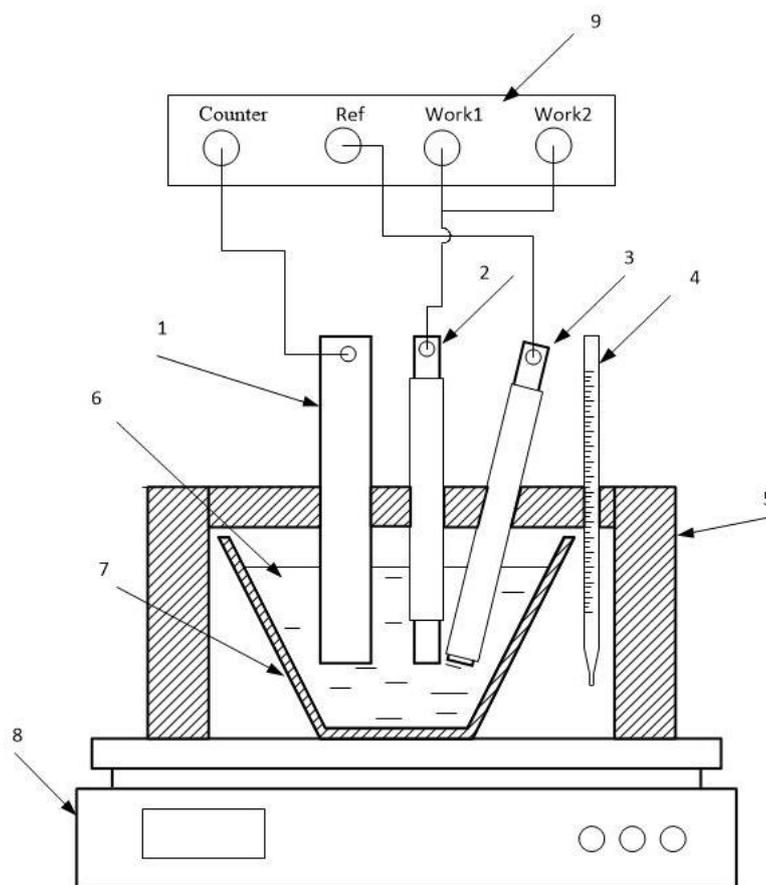


Рис. 3. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки: 1 – вспомогательный графитовый электрод; 2 – рабочий магниевый электрод; 3 – магниевый электрод сравнения; 4 – термометр; 5 – термоизолятор; 6 – электролит; 7 – стеклоуглеродный стакан; 8 – электроплитка; 9 – потенциостат «IPC – Pro MF»

Эффективность защиты определяют, как отношение скорости коррозии без защиты к скорости коррозии под защитой. В зависимости от конкретных условий эксплуатации область защитных потенциалов при анодной защите лежит на 0,3-1,5 В положительнее потенциала свободной коррозии, а скорость растворения металлов при этом может уменьшиться в тысячи раз.

Для успешного применения анодной защиты объект должен отвечать следующим требованиям:

- а) конструкционный материал должен пассивироваться в технологической среде;
- б) конструкция аппарата не должна иметь заклепок, количество щелей и воздушных карманов должно быть минимальным, сварка должна быть качественной;

в) катод и электрод сравнения в защищаемом устройстве должны постоянно находиться в электролите.

Метод анодной защиты имеет относительно ограниченное применение, так как пассивация эффективна, в основном, в окислительных средах при отсутствии активных депассивирующих ионов, например, ионов хлора для железа и легированных сталей. Кроме того, анодная защита потенциально опасна: в случае перерыва подачи тока возможно активирование металла и его интенсивное анодное растворение, поэтому анодная защита требует наличия тщательной системы контроля.

Скорость коррозии при анодной защите никогда не уменьшается до нуля, хотя может быть и очень небольшой. Зато защитная плотность тока здесь значительно ниже, а потребление электроэнергии невелико.

Другое достоинство анодной защиты – высокая рассеивающая способность, т.е. возможность защиты на более отдаленном от катода расстоянии и в электрически экранированных участках.

Анодные поляризационные кривые и выдержку образца при постоянном потенциале исследовали с помощью потенциостата «РС – Pro MF». Схема трехэлектродной электрохимической ячейки (см. рис. 3), использованной в работе, состоит из электролитической ячейки и потенциостата, позволяющего на экране монитора видеть ход поляризационных кривых и автоматически записывать зависимости величины тока и потенциала в памяти компьютера.

Скорости коррозии различных магниевых сплавов в средах анодного и катодного газов практически одинаковы (см. табл. 1), поэтому исследования по анодной пассивации и определению скорости коррозии проводили со сплавом МА2-1.

Поверхности образцов зачищали наждачной бумагой, обезжиривали спиртом, тщательно промывали водой и устанавливали в электролитическую ячейку. После проверки схемы измеряли стационарный потенциал исследуемого образца магниевого сплава, который составил $(-2,4)$ В. Затем образец активировали путем его катодной поляризации (режим работы – «Потенциостат») при потенциале $E_{\text{кп}} = (-2,4)$ В в течение 3 минут, после чего снова измеряли стационарный потенциал. Далее образец анодно поляризовали (режим работы потенциостата – «Развертка напряжения») в интервале напряжений $(-2,5) \dots (+5)$ В со скоростью 2 мВ/с, записывая изменение силы тока в зависимости от потенциала. Измерения прекращали после достижения предельного напряжения $(+5)$ В для данного потенциостата.

По полученным результатам рассчитали плотность тока и построили поляризационную кривую в координатах $i-E$ (рис. 4).

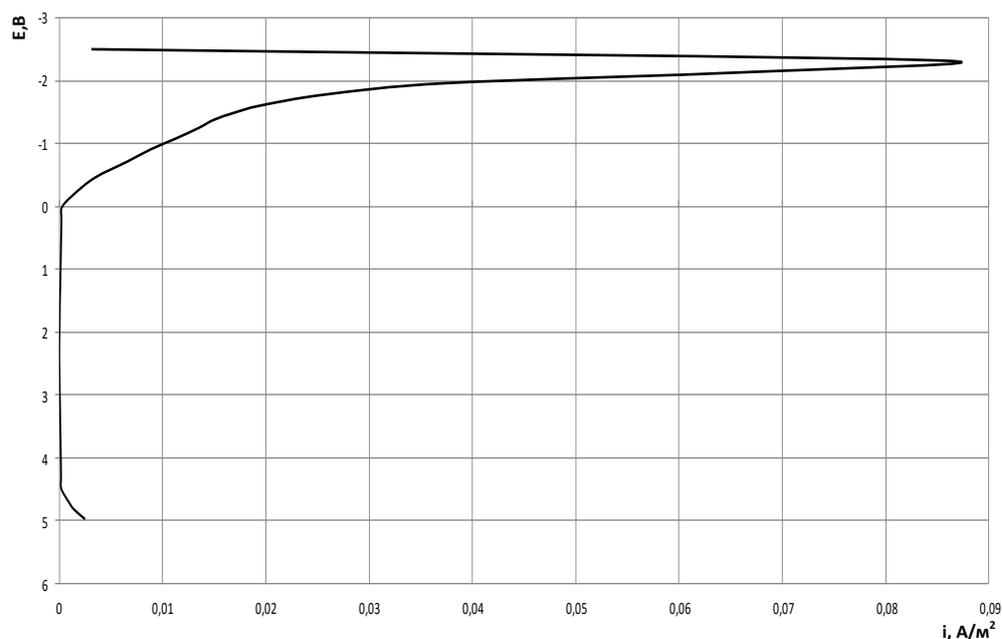


Рис. 4. Анодная поляризационная кривая магниевого сплава, снятая в потенциостатическом режиме

По результатам исследований вольтамперной характеристики процесса анодной защиты магниевого рабочего электрода, представленных на рис. 4, и опытных данных установили, что потенциал анодной электрохимической защиты магниевых сплавов составил 2,4 В. Таким образом, зона пассивного состояния магниевого сплава при анодной защите находится в пределах от 0 до (+5) В и характеризуется плотностью тока не более $(2,5-2,6) \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$.

Исследование коррозии магниевых сплавов. Коррозию магниевого сплава МА2-1 рассматривали в трех различных средах: газообразный фтор, водород с парами HF и жидкий электролит KF·2HF с рабочей температурой 95-100 °С. Во всех трех средах на поверхности колокола будет образовываться пленка фторида магния (MgF₂) [5].

Скорость коррозии магниевого колокола зависит от ряда факторов. При постоянных рабочих температурах электролита (интервал 95-100 °С) и концентрации фтороводорода в электролите (интервал 38,5-39 %) скорость коррозии магния будет возрастать в присутствии в электролите более электроположительных металлов Fe и Ni. При этом магний растворяясь в электролите будет выполнять роль протекторной защиты конструкционных металлов Fe и Ni.

Для определения показателей коррозии взвешивали три предварительно подготовленных образца из сплава МА2-1 на аналитических весах с точностью до четвертого знака. Первый образец

помещали в первый стеклоглеродный тигель в электролит KF·2HF; второй образец - во второй стеклоглеродный тигель с электролитом KF·2HF совместно со стальным образцом; а третий образец - в электрохимическую анодно поляризованную ячейку при заданном потенциале 2,4 В, так же в присутствии стального образца. Температура электролита во всех тиглях поддерживалась на уровне 95-100 °С. По окончании коррозионных испытаний, которые продолжались 48 часов, образцы тщательно промывали водой, высушивали и вновь взвешивали.

По убыли массы образцов определяли показатели коррозии согласно методике [7]. Скорость коррозии определяли для обоих образцов (не поляризованного и поляризованного).

Результаты проведенных исследований и расчетов показателей коррозии представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Результаты оценки скорости коррозии материала электрода из сплава МА2-1 в различных условиях весовым методом

№ п/п	Параметр	Образец №1	Образец №2	Образец №3/№1; №3/№2
1	Масса до испытаний, г	22,8239	22,3028	21,3183
2	Масса после испытаний, г	22,7990	22,2724	21,3167
3	Убыль массы образца, г	0,0249	0,0304	0,0016
4	Поверхность образца в электролите, (10 ⁻³) мм ²	2,04	2,13	1,99
5	Размеры образцов ахвхс, мм	20x41x5	21x41x5	19,5x41x5
6	Удельные коррозионные потери образца Δm, г/м ²	12,186	14,256	0,816
7	Скорость коррозии K, г/(м ² ч)	0,254	0,297	0,017
8	Показатель коррозии, П, мм/год	1,390	1,630	0,092
9	Эффективность анодной электрохимической защиты Z, %: - относительно образца №1 - относительно образца №2			93,31 94,28

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что наибольшая скорость коррозии у магниевго образца, находившегося в электрохимической паре со Ст.3 (1,63 мм/год) и превышает скорость коррозии отдельно находившегося образца сплава МА2-1 (1,39 мм/год). Наименьшая же скорость коррозии отмечена у образца сплава, находившегося под анодной защитой (0,092 мм/год).

Таким образом, присутствие в электролите более электроположительного элемента Fe несколько увеличивает скорость коррозии более электроотрицательного элемента Mg, а эффективность

анодной электрохимической защиты образца сплава МА2-1, находившегося в электрохимической паре с железом (Ст.3), составила 94,28 %.

ВЫВОДЫ

Проведен аналитический обзор различных конструкционных материалов, применяемых в технологии фтора с точки зрения их коррозионной устойчивости в средах анодного газа (фтора), катодного газа (водорода) и расплава электролита $KF \cdot 2HF$. При этом показано, что сплавы магния являются перспективными материалами для изготовления газоразделительных колоколов электролизеров.

Для защиты магниевых сплавов нами предложен и исследован метод анодной защиты с использованием внешнего источника тока, который позволяет при напряжениях от 0 до 5 В полностью их пассивировать. При этом плотность тока не превышает величины $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ А/см}^2$.

Исследован процесс коррозии при анодной пассивации образцов магниевых сплавов в процессе электролизного получения фтора и установлено, что скорость их коррозии не превышает 0,092 мм/год, а эффективность коррозионной защиты составляет 94,28 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. – М.: Высшая школа, 1984. – 510 с.
2. Галкин Н.П., Крутиков А.В. Технология фтора. – М.: Атомиздат, 1968. – 187 с.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. Электрохимия. – М.: Химия, Колос, 2006. – 672 с.
4. Белов В.Д., Колтыгин А.В., Белов Н.А., Плисецкая И.В. Инновации в области литейных магниевых сплавов // *Металлург*. 2010. №5. С. 67–70.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов: учебное пособие. – М.: Альянс, 2014. – 472 с.
6. Зусайлов Ю.Н., Варфоломеев Л.И., Кытманов В.А., Струшляк А.И. Исследование электрохимических способов защиты стали и магния в условиях работы газоразделительного колокола фторного электролизера // *Сборник научных трудов Ангарского государственного технического университета*. – 2005. – Т. 1. – № 1. – С. 33-37
7. Барабанов В.Г., Зотиков В.С., Лимонова Л.П. и др. Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ. — СПб: ТЕЗА, 1998. – 252 с.

POLARIZATION AND CORROSION OF MAGNESIUM ALLOYS USED IN THE PRODUCTION OF FLUORINE

V.L. Sophronov, Y.P. Damm, A.N. Zhiganov, YU.N. Makaseev, A.V. Polyanskaya

Seversk Technological Institute - branch of State Autonomous Educational Institution of Higher Education «National Research Nuclear University «MEPhI»

The possibilities of complete passivation of the magnesium alloy MA2-1 in the KF·2HF electrolysis melt used as a material for making a bell in the production of fluorine have been considered, and the conditions for passivation of the alloy from an external current source have been experimentally found. The corrosion rates on unpolarized and anodically polarized samples of the alloy to the potential of the region of complete passivation are also determined.

Keywords: fluorine, magnesium alloy, polarization, anodic protection, corrosion.

Об авторах:

СОФРОНОВ ВЛАДИМИР ЛЕОНИДОВИЧ, доктор технических наук, профессор кафедры Химия и химическая технология материалов современной энергетики, Северский технологический институт «Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (СТИ НИЯУ МИФИ), г. Северск, e-mail: VLSofronov@mephi.ru

ДАММ ЮРИЙ ПЕТРОВИЧ, аспирант СТИ НИЯУ МИФИ, e-mail: damm_u_p@mail2000.ru

ЖИГАНОВ АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ, доктор технических наук, профессор СТИ НИЯУ МИФИ, e-mail: ANZhiganov@mephi.ru

МАКАСЕЕВ ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ, кандидат химических наук, доцент СТИ НИЯУ МИФИ, e-mail: ynmakaseev@yandex.ru

ПОЛЯНСКАЯ АННА ВАДИМОВНА, студентка СТИ НИЯУ МИФИ, e-mail: AVPolyanskaya@mail.ru

Поступила в редакцию 24 июля 2018 г.