

УДК 661.481+620.193  
DOI 10.26456/vtchem2024.4.16

## ИССЛЕДОВАНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ НИКЕЛЕВЫХ И МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ ЭЛЕКТРОЛИЗНОГО ПРОИЗВОДСТВА ФТОРА

**В.Л. Софронов, Ю.П. Дамм, Е.Ю. Карташов, С.А. Ткачук,  
К.А. Эйрих**

*ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет  
МИФИ», Томская обл., г. Северск*

Исследованы коррозионные стойкости различных образцов конструкционных материалов и сварных швов в средах расплава электролита трифторида калия и газообразного фтора, перспективных с точки зрения использования в аппаратуре для получения фтора методом среднетемпературного электролиза. При этом определены физико-механические свойства существующих и перспективных материалов, пригодных для использования в качестве конструкционных для изготовления основных конструктивных элементов электролизеров. Полученные результаты исследований и выданные рекомендации будут использоваться при выборе конструкционных материалов для элементов опытных и промышленных электролизеров.

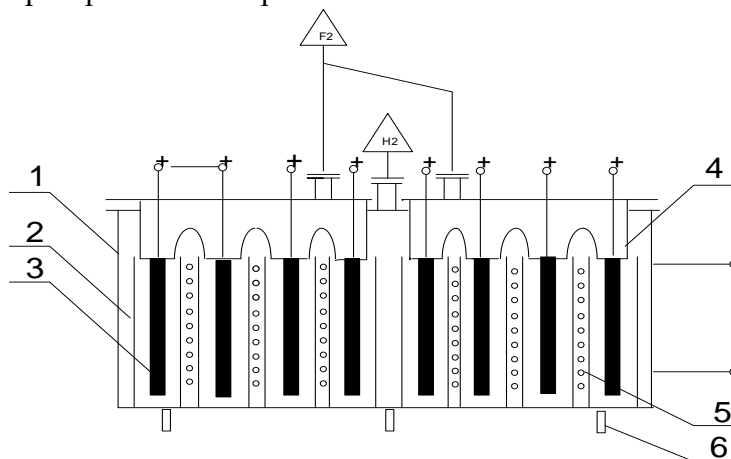
**Ключевые слова:** фтор, электролиз, конструкционные материалы, скорость коррозии.

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 (трифторида) калия  $KF \cdot 2HF$ , который насыщают фтороводородом до содержания 39-41 % мас. по HF [9, 13].

Рассматривая промышленный метод получения фтора с помощью среднетемпературного электролиза (СТЭ) расплава дигидрофторида калия ( $KF \cdot 2HF$ ), первоначально следует обратить внимание на материалы, из которых изготавливают корпус аппарата, теплообменные элементы, колокола, электроды и другие конструктивные элементы электролизеров (рис. 1).

Корпус аппарата, теплообменные элементы и катоды в основном изготавливают из относительно дешевой стали – Ст3. Однако этот материал имеет достаточно высокую скорость коррозии на уровне 2-3 мм/г. [7, 10, 11], а продукты коррозии к тому же существенно повышают энергетический расход на производство фтора. Для увеличения срока службы электролизера и повышения показателей процесса электролиза,

нелегированные стали следует заменить на более стойкие хромомолибденовые стали, никелевые сплавы, монель-металлы или магниевые сплавы. Эти же материалы, видимо, следует использовать для изготовления газоразделительного колокола, разделяющего анодное и катодное пространства аппарата.



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

Следует отметить, что при электролизном производстве фтора коррозионно-активной средой является не только газообразный фтор, но также газообразный фтороводород и расплавы гидрофторидов щелочных металлов. Стойкость материалов в этих средах существенно зависит от температуры, концентрации реагентов, присутствия различных примесей в продуктах и т.д. Следует отметить, что литературные данные по коррозионной стойкости различных материалов, используемых в технологии фтора, достаточно противоречивы [7, 10, 11]. Так, в работе [10] отмечено, что сплавы на основе магния в расплавах гидрофторидов калия устойчивы только при анодной их поляризации.

В связи с этим объектами исследований являлись среднетемпературные электролизеры, а целью работы – определение скорости коррозии и стойкости образцов никелевых и магниевых сплавов, а также их сварных швов в реальных условиях работы в СТЭ в системах «газообразный фтор (анодный газ) – жидкость (расплав электролита)».

В табл. 1 представлены материалы, использованные нами при коррозионных исследованиях, которые имели форму буквы «П». В работе использовали для повышения коррозионной стойкости вышерассмотренных материалов покрытия на основе фторопластовых-эпоксидных лаков (лаков холодного отверждения ЛФЭ-32 ЛНХ и ЛФЭ-42 ЛХ) [7].

Никель представляет собой серебристый не тускнеющий на воздухе, устойчивый к воздействию коррозии пластичный металл. Сплав НП 2 — это сплав, особенность которого заключается в высоком содержании никеля на уровне 97-99,5 %. В виде примесей в составе этих металлов присутствуют медь, марганец, магний, кремний, железо и углерод [6].

В работе для изготовления образцов из никеля марки НП 2, использованных нами для коррозионных испытаний, применяли аргонодуговую сварку. Сварку образцов НП 2 в среде аргона проводили при напряжении на дуге 10-15 В и величине сварочного тока - 200-250 А.

Таблица 1  
Марки исследованных образцов металлов и сплавов

№ образца	Марка материала
1	Никель НП 2
2	Никель НП 2 с покрытием 1 - ЛФЭ-32 ЛНХ
3	Никель НП 2 с покрытием 2 - ЛФЭ-42 ЛХ
4	Магниевый сплав МА 2
5	Магниевый сплав МА 2 с покрытием 1 - ЛФЭ-32 ЛНХ
6	Магниевый сплав МА 2 с покрытием 2 - ЛФЭ-42 ЛХ

Примечания: буквенные и цифровые индексы в маркировке фторопласто-эпоксидных лаков:

- буква Л – лак;
- Ф-32ЛН – полимерная основа – фторопласт-32Л марки «Н»;
- буква Э – эпоксидная смола ЭД-8;
- буква Х – тип отверждения – холодное.

Магний можно описать как очень легкий и довольно хрупкий металл. Магний же является основой сплава МА 2, его содержание может колебаться в диапазоне от 94,493 % до 96,650 % [4].

Сплав МА 2 в виду малой степени легирования отличается повышенной пластичностью, характеризуется малой анизотропией свойств (не более 5-10 %). Сварку проводили электродуговым способом с использованием «лапши», нарубленной из того же материала.

Исследуемые образцы материалов покрывали фторопластовыми-эпоксидными лаками (ЛФЭ-32 ЛНХ и ЛФЭ-42 ЛХ) следующим образом:

- проводили обезжиривание поверхности образцов ацетоном (ЧДА), предварительно механически зачистив поверхности металлической щёткой;
- наносили антикоррозионную смесь на поверхности образцов методом окунания в ванну с приготовленным раствором;

- сушили образцы с покрытием при температуре 20 °С в течение 4 часов, затем проводили повторный процесс нанесения и далее третий;
- сушили после окончания нанесения покрытий все образцы в электрической печи при температуре от 70 °С до 80 °С в течение 5 часов.

### **Методики проведения исследований образцов материалов**

Качество поверхности исследованных образцов вначале оценивали визуально. Микроструктуру исследуемых образцов определяли по методике, приведенной в ГОСТ 5640-68 [12], а приготовление микрошлифа производили по методике, указанной в ГОСТ 5640-68 с учетом методических указаний «Лабораторные работы по металлоскопению. Приготовление макро и микрошлифов для металлографических исследований» [1].

Металлографические исследования с оценкой глубины проникновения межкристаллитной коррозии (МКК) на образцах, прошедших коррозионные испытания проводили по методике, приведенной в ГОСТ 6032-2017 [1, 12]. Микротвердость исследуемых образцов определяли по методике, приведенной в ГОСТ 9450-76 [2], на приборе ПМТ-2.

Химический состав поверхности исследуемых образцов после их коррозионного воздействия определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) по методике, приведенной в ГОСТ 28033-89 [3].

### **Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ)**

СЭМ образцов до и после коррозионного воздействия проводили на сканирующем электронном микроскопе Vega3 SBH, оснащенном детекторами вторичных электронов (secondary electrons, далее SE). SE-детектор благодаря малой глубине выхода SE-электронов позволяет различить морфологические особенности поверхности, а BSE-детектор выявить неоднородности в фазовом распределении [8]. Условия съемки: высокий вакуум, напряжение 20 кВ, рабочее расстояние – 15 мм, остальные параметры переменные. Для выбранных по результатам анализа SE- и BSE-изображений областей проводили сканирование в режиме «Карты распределения элементов», производили качественную идентификацию пиков и редактирование изображений по цвету, яркости и контрастности. После выявления неоднородностей в распределении элементов выбирали точки для получения отдельных спектров, характеризующих качественный состав отдельных фаз.

### **Основные характеристики исследуемых образцов и результаты их коррозионных испытаний**

Шесть образцов были установлены на колокол СТЭ, после чего была проведена их пассивация. При этом часть образца погружалась в расплав электролита, а часть - оставалась в газовой фазе.

**Визуальный контроль** поверхности образцов на наличие локальных видов коррозии (питтинги, язвы, ножевая коррозия) провели в соответствии с требованиями ГОСТ 9.908. Результаты визуального осмотра и анализа поверхности образцов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты визуального осмотра поверхности образцов после их испытаний в течение 1500 часов

<b>Никель, НП 2</b>	
Номер образца	Коррозионное состояние
1, ув.200 <sup>x</sup>	Коррозии нет, питтингов нет, МКК нет
2, ув.200 <sup>x</sup>	Коррозии нет, питтингов нет, МКК нет
3, ув.200 <sup>x</sup>	Коррозии нет, питтингов нет, МКК нет
1, сварной шов, ув.200 <sup>x</sup>	Коррозии нет, питтингов нет, МКК нет
2, сварной шов, ув.200 <sup>x</sup>	Коррозии нет, питтингов нет, МКК нет
3, сварной шов, ув.200 <sup>x</sup>	Коррозии нет, питтингов нет, МКК нет
<b>Магний, МА 2</b>	
4, ув. 200 <sup>x</sup>	Общая и язвенная коррозия. Глубина язв до 0,2 мм
5, ув.200 <sup>x</sup>	Общая и язвенная коррозия. Глубина язв до 0,3 мм
6, ув.200 <sup>x</sup>	Общая и язвенная коррозия. Глубина язв до 0,5 мм
4, сварной шов, ув.200 <sup>x</sup>	Общая и язвенная коррозия. Глубина язв до 0,3 мм
5, сварной шов, ув.200 <sup>x</sup>	Общая и язвенная коррозия. Глубина язв до 0,4 мм
6, сварной шов, ув.200 <sup>x</sup>	Общая и язвенная коррозия. Глубина язв до 0,7 мм

Из данных, представленных в табл. 2, видно, что материалы из различных образцов металлов имеют разную стойкость как в расплаве электролита, так и в газовой фазе. Последняя состоит в основном из фтора и фтороводорода (2-3 % мас.). Лучшую коррозионную стойкость в анодном пространстве имеет сплав никеля НП 2, меньшие магниевый сплав МА 2. Покрытия, нанесенные на металлические образцы, существенно не повлияли на их коррозионную стойкость. Исследованные материалы по различному корродировали в расплаве электролита и в газовой фазе.

Никелевые образцы и сварные швы на них, покрытые защитной пленкой и не покрытые, практически не корродируют в газовой фазе, они не подвержены также питтинговой и межкристаллитной коррозии.

Магниевые образцы, покрытые защитной пленкой и не покрытые, подверглись общей и язвенной коррозии. Причем глубина коррозионных язв на покрытых защитной пленкой образцах оказалась несколько выше (0,3-0,5 мм), чем на непокрытых (0,2 мм). Образцы, покрытые составом 2 (ЛФ-42Л) претерпели также межкристаллитную коррозию.

### Показатели коррозии образцов в расплаве электролита и газовой фазе

С каждого исследованного в условиях коррозионного воздействия образца вырезали по 2 образца из зоны, подверженной коррозионному воздействию в расплаве электролита и газовой области, соответственно, затем микрометром измеряли их размеры взвесили на аналитических весах и рассчитали скорости коррозии. Полученные данные показателя изменения массы (К) и глубинного показателя коррозии (П) представлены в табл. 3.

Из данных табл. 3 следует, что скорости коррозии образцов, определенные для коррозии в расплаве электролита и газовой фазе, зависят как от вида материала образца, так и вида антикоррозионного покрытия.

Для всех образцов максимальная скорость коррозии наблюдается при их испытании в расплаве электролита и минимальная – в газовой фазе. Например, для никелевого образца скорости коррозии получились 0,087 и 0,013 мм/г., для магниевых образцов 3,335 и 0,268 мм/г. при их испытании в расплаве электролита и в газовой фазе, соответственно.

Относительно высокие скорости коррозии магниевых образцов можно объяснить тем, что коррозионные испытания проводили без их анодной защиты. При подключении анодной защиты скорость коррозии этих материалов уменьшается на порядок и более [6].

Таблица 3  
Скорости коррозии исследуемых образцов в условиях СТЭ

Материал исследуемого образца	К, г/(м <sup>2</sup> · ч)	П, мм/г.	К, г/(м <sup>2</sup> · ч)	П, мм/г.
	Газовая фаза		Расплав электролита	
НП 2	0,0117	0,013	0,0881	0,087
НП 2 с покрытием 1	0,0351	0,040	0,3807	0,375
НП 2 с покрытием 2	0,0566	0,064	0,4588	0,452
МА 2	0,0060	0,035	0,2481	1,249
МА 2 с покрытием 1	0,0186	0,107	0,6623	3,335
МА 2 с покрытием 2	0,0190	0,110	0,8791	4,426

Фторопластовые покрытия в комплексе с эпоксидным лаком холодного отверждения типа ЛФЭ-32 ЛНХ и ЛФЭ-42 ЛХ во всех случаях не улучшает антикоррозионные свойства металлических материалов, а в большинстве случаев их ухудшает. Так, для никелевых образцов средние скорости коррозии составили 0,375-0,452 мм/г. и 0,087 мм/г., соответственно покрытых защитной пленкой и не покрытых. Видимо, защитные пленки разрушаются в условиях электролитического получения фтора и при этом одновременно разрушают защитную

оксидную и фторидную пленки, которые имеются или образуются на их поверхностях.

Наиболее устойчивым материалом как в газовой среде, так и в расплаве электролита является никель. В связи с вышеизложенным никель и сплавы на его основе, а также магний и сплавы на его основе, последние при подключении анодной защиты, являются материалами, которые можно рекомендовать для использования в технологии фтора. При этом не рекомендуется их покрывать фторопластовыми лаками типа ЛФЭ-32 ЛНХ и ЛФЭ-42.

### Твердость образцов и их механические свойства

В ходе работы определили твердости исследуемых образцов по Бринеллю и по Роквеллу до и после их коррозионных испытаний. Для механических испытаний были подготовлены по 2 образца размерами 20x160 мм из исходных НП 2, МА 2, а также после их коррозионных испытаний. Полученные значения твердости образцов и их механические свойства представлены в табл. 4 и 5.

Из данных, представленных в табл. 4 и 5, следует, твердости образцов по Бринеллю и Роквеллу, а также предел их прочности практически не изменились при коррозионных испытаниях всех образцов. Изменения этих параметров находятся в пределах погрешностей их определения.

Таблица 4

Твёрдости исследуемых образцов

Образец	Твердость исходных образцов (до испытаний)		Твердость после коррозионных испытаний	
	по Бринеллю, HRB	по Роквеллу, HВ	по Бринеллю, HRB	по Роквеллу, HВ
НП 2	74	126	75	110
МА 2	300	350	280	340

Таблица 5

Механические свойства образцов

Марка образца	Нагрузка, МПа	Нагрузка, кг	Площадь поперечного сечения, мм <sup>2</sup>	Относит. удлинение, %	Предел прочности, МПа
НП 2	51,7/56,3	5266/5735	101/118	25	524/488
МА 2	15,3/16,4	1558/1672	61/69	15	255/242

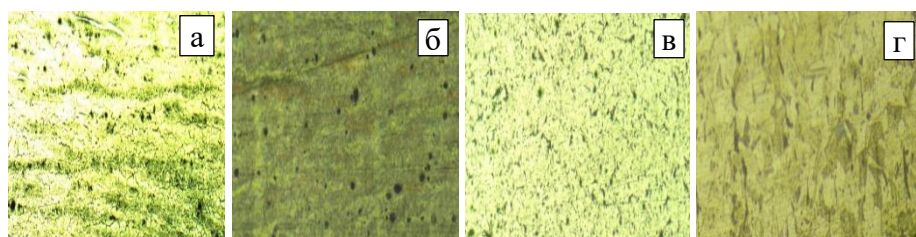
Так, для образца из никеля марки НП 2 твердость по Бринеллю и предел прочности составили 74 ед., 450-550 МПа [6] и 75 ед., 488-524 МПа, соответственно до и после коррозионных испытаний. Относительное удлинение определили после коррозионных испытаний

только для образца № 1 (НП 2), которое составило 25 %, т.е. оно находится в пределах литературных данных (20-40 %) [6].

В ходе работы определили химический состав исследованных образцов методом РФА. Однако содержание некоторых элементов невозможно было определить методом РФА, поэтому для их определения использовали аналитические методы. По полученным результатам был сделан вывод, что химический состав всех образцов материалов практически не изменился при коррозионных испытаниях.

### **Металлографические исследования образцов до и после коррозионных испытаний**

Для проведения металлографических исследований вырезали прямоугольные образцы из исходных образцов и образцов из зон, подверженных коррозии в расплаве электролита и в газовой среде размерами 15x15 мм. Подготовку образцов для исследования их микроструктуры проводили по методике, приведенной выше. Микроструктуры образцов никеля марки НП 2, магния - МА 2 до и после их коррозионных испытаний приведены на рис. 2.



Р и с . 2. Микроструктура сплава МА 2 (а, б) и сплава НП 2 (в, г) - до и после коррозионных исследований в СТЭ

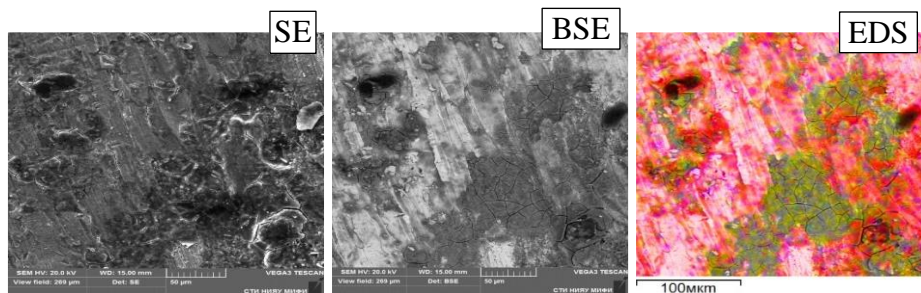
Из данных, представленных на рис. 2, видно, что микроструктура образцов всех металлов существенно не изменяется при коррозионных испытаниях. Это говорит о том, что внутренние слои металла, после снятия слоя продуктов коррозии, практически не меняют свою структуру.

### **Исследование поверхности и химического состава образцов и продуктов коррозии на сканирующем электронном микроскопе**

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) использовали для детализации результатов металлографических исследований, поэтому их результаты взяли за исходные данные. На основании этого для каждого образца изучали поверхность, непосредственно или через слой покрытия контактирующую со средой. При наличии язв также

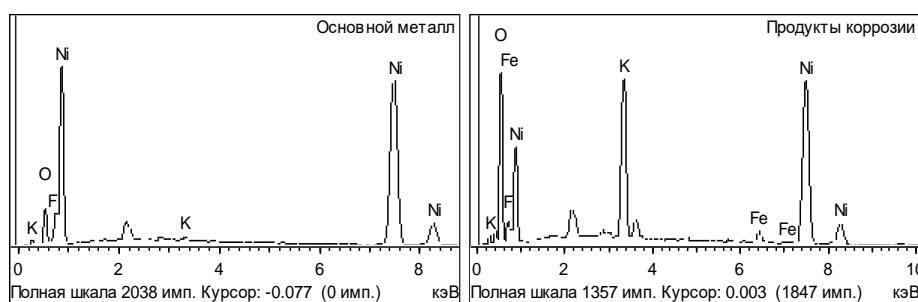


делали серию снимков и проводили картирование. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3-6.

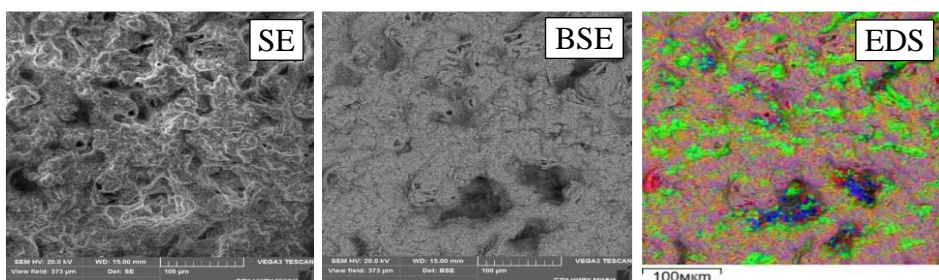


Розовые области – Ni, зеленые – продукты коррозии

Р и с . 3 . Изображение корродировавшей поверхности образца № 1



Р и с . 4 . Примеры энергодисперсионных спектров для образца № 1



Области разного цвета – продукты коррозии разного состава  
Р и с . 5 . Изображение корродировавшей поверхности образца № 4

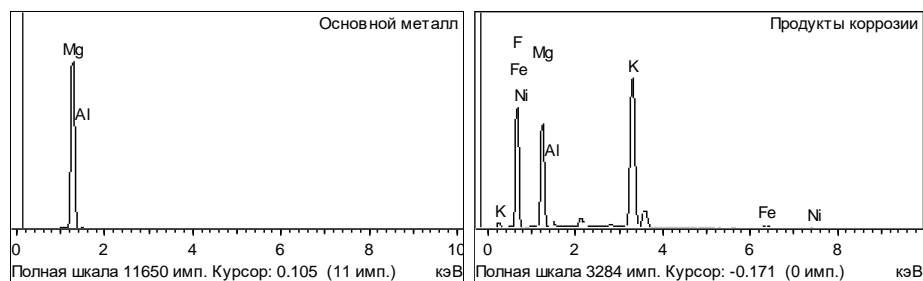


Рис. 6. Примеры энергодисперсионных спектров для образца № 4

Никелевые пластины. Визуально эти образцы прокорродировали в меньшей степени, чем магниевые. На поверхности образца № 1 (рис. 4) присутствуют кольцевидные области коррозии. Продукты коррозии представляют собой в основном фториды никеля-калия (рис. 4). При этом поверхность основного металла полностью покрыта тонкой пленкой фторидов (содержание фтора на поверхности – до 3,6 % мас.).

Магниевые пластины. Поверхность образцов рыхлая, практически полностью покрыта продуктами коррозии. Характер коррозии – межкристаллический (рис. 5), где в результате воздействия коррозионной среды произошло травление материала и стали хорошо видны отдельные зерна металла. Продукты коррозии по химическому составу соответствуют фторидам калия-магния (рис. 6).

### **Заключение**

Приведен краткий обзор коррозионной стойкости конструкционных материалов, используемых в технологии получения фтора методом СТЭ. Показано, что в этом случае коррозионно-активной средой являются газообразный фтор, фтороводород и расплавы гидрофторидов щелочных металлов.

Проведены металлографические исследования на макро- и микроуровне, а также их механических характеристик и химического состава образцов сплавов никеля и магния до и после их коррозионных испытаний. Показано, что для всех образцов максимальная скорость коррозии наблюдается при их испытании в расплаве электролита и минимальная – в газовой фазе. Наиболее устойчивым материалом в газовой среде и в расплаве электролита является никель марки НП 2.

Антикоррозионные фторопластовые покрытия в комплексе с эпоксидным лаком холодного отверждения типа ЛФЭ-32 ЛНХ и ЛФЭ-42 ЛХ во всех случаях не улучшили антикоррозионные свойства металлических материалов, а, наоборот, ухудшили. Видимо, защитные пленки разрушаются в условиях электролитического получения фтора.

### **Список литературы**

1. ГОСТ 9450-76 Микротвердости вдавливанием алмазных наконечников».
2. ГОСТ 9012-59 «Металлы и сплавы. Метод измерения твердости по Бринеллю».
3. ГОСТ 28033-89 «Метод рентгенофлуоресцентного анализа».
4. ГОСТ 14957-76 «Сплавы магниевые деформируемые».
5. ТУ 6-05-1884-80 «Лаки фторопластовые и фторопласто-эпоксидные холодного и горячего отверждения».

6. ОСТ 492-2006 «Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые».
7. Барабанов В.Г., Зотиков В.С., Лимонова Л.П. и др. Коррозия оборудования в производстве галогенсодержащих веществ. — СПб: ТЕЗА, 1998. — 252 с.
8. Быков Ю.А., Карпучин С.Д. РЭМ и рентгеноспектральный анализ / ВГУ им. Н.Э. Баумана. — М.: 2010. - 44 с.
9. Галкин Н.П. Технология фтора. - М.: Атомиздат, 1968. — 187 с.
10. Зусайлов Ю.Н. Контроль качества продукции в производствах угольных анодов, фтора и гексафторида урана. — Ангарск: АГТУ, 2017. — 267 с.
11. Рачев Х.Д. Справочник по коррозии. — М.: Мир, 1982. — 520 с.
12. Самоцкий А.И. Лабораторные работы по металлосведению. — М.: Металлургия, 1981. — 144 с.
13. Софронов В.Л., Дамм Ю.П., Жиганов А.Н. и др. Поляризация и коррозия магниевых сплавов, используемых при производстве фтора/ Вестник Тверского ГУ. № 4, 2018. С. 76-87.

*Об авторах:*

СОФРОНОВ Владимир Леонидович – доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии материалов современной энергетики (ХиТМСЭ) Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65); e-mail: vlsofronov@mephi.ru

ДАММ Юрий Петрович – аспирант кафедры химии и технологии материалов современной энергетики (ХиТМСЭ) Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65); e-mail: damm\_u\_p@mail2000.ru

КАРТАШОВ Евгений Юрьевич, кандидат технических наук, заведующий кафедрой машин и аппаратов химических и атомных производств (МАХАП) Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65); e-mail: kart.62@yandex.ru

ТКАЧУК Семён Александрович – преподаватель кафедры машины и аппараты химических и атомных производств (МАХАП) Северского технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65); e-mail: semenaleksandroviht@gmail.com

ЭЙРИХ Кристина Анатольевна – магистрант кафедры химии и технологии материалов современной энергетики (ХиТМСЭ) Северского

технологического института – филиала Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (636036, г. Северск, пр. Коммунистический, 65); e-mail: kristina.ejrix.00@mail.ru

**STUDIES OF CORROSION RESISTANCE OF NICKEL AND  
MAGNESIUM ALLOYS IN THE CONDITIONS OF ELECTROLYSIS  
PRODUCTION OF FLUORINE**

**V.L. Sofronov, Yu.P. Damm, E.U. Kartashov, S.A. Tkachuk,  
K.A. Eirich**

*National Research Nuclear University MEPHI (Moscow Engineering Physics  
Institute), Tomsk region, Seversk*

The corrosion resistance of various samples of structural materials and welds in the melt media of potassium trifluoride electrolyte and gaseous fluorine, promising from the point of view of use in equipment for obtaining fluorine by medium-temperature electrolysis, is investigated. At the same time, the physicomechanical properties of existing and promising materials suitable for use as structural materials for the manufacture of the main structural elements of electrolyzers are determined. The obtained research results and recommendations will be used in the selection of structural materials for elements of experimental and industrial electrolyzers.

**Keywords:** *fluorine, electrolysis, structural materials, corrosion rate.*

Дата поступления в редакцию: 31.10.2024.  
Дата принятия в печать: 06.11.2024.