



Záverečná karta projektu

Názov projektu Evidenčné číslo projektu **APVV-19-0270**

Interakcia fluoridových taveninových systémov prvkov vzácnych zemín s oxidmi kritických prvkov v kontexte špeciálnych aplikácií.

Zodpovedný riešiteľ **Miroslav Boča**

Príjemca **Ústav anorganickej chémie SAV, v. v. i.**

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Ústav anorganickej chémie SAV, v.v.i.

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

-

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

-

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1. KUBÍKOVÁ, Blanka** - MLYNÁRIKOVÁ, Jarmila - WU, Shuang - MIKŠÍKOVÁ, Eva - PRIŠČÁK, Jozef - BOČA, Miroslav - KORENKO, Michal. Physicochemical investigation of the ternary (LiF+MgF₂)eut + LaF₃ molten system. In Journal of Chemical and Engineering Data, 2020, vol. 65, p. 4815-4826.
2. KUBÍKOVÁ, Blanka** - MLYNÁRIKOVÁ, Jarmila - MATSELKO, Oksana - MIKŠÍKOVÁ, Eva - NETRIOVÁ, Zuzana - VASKOVÁ, Zuzana - BOČA, Miroslav. Phase equilibria and volume properties of (LiF-MgF₂)eut-LnF₃ (Ln = Sm, Gd, Nd) molten systems. In Journal of Molecular Liquids, 2022, vol. 353, art. no. 118694.
3. KRISHNAN, Dhiya - KORENKO, Michal** - ŠIMKO, František - KUBÍKOVÁ, Blanka - RAKHMATULLIN, Aydar. Thermal Analysis and Phase Equilibria of the Molten System Na₃AlF₆-NdF₃-Nd₂O₃. In JOM : Journal of the Minerals, Metals and Materials Society, 2024, vol. 76, no. 3, p. 1587-1593.
4. AMBATI, Ramu - PAVLÍK, Viliam - SILLIKOVÁ, Veronika - BOČA, Miroslav. Corrosion Behavior of Incoloy (R) 800H, Hastelloy (R) G35 (R) and 316L Stainless Steel in the Molten Eutectic Fluoride Mixture FLiNaK and Its Vapors. In Materials, 2023, vol. 16, no. 7, art. no. 2679-1-2679-14.
5. PAVLÍK, Viliam** - BOČA, Miroslav - KITYK, Anna. Accelerated corrosion testing in molten fluoride salts: Effect of additives and the crucible material. In Corrosion Science, 2022, vol. 195, art. no. 110011.

Uplatnenie výsledkov projektu

Projekt bol podávaný s charakterom základného výskumu. Napriek tomu by získané výsledky mohli nájsť uplatnenie v kľúčových oblastiach priemyslu, ako napr. produkcia kovov, energetiké aplikácie alebo korózna ochrana.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Výsledky riešenia projektu tvoria súbor unikátnych dát, ktoré kombinujú experimentálne a teoretické prístupy na komplexné pochopenie správania sa zmesí fluoridových tavenín s dôrazom na fluoridy vybraných lantanoidov. Konkrétne boli študované fázové rovnováhy, hustota a objemové vlastnosti pre systémy $(\text{LiF}-\text{NaF})_{\text{eut}}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Nd}$) a $(\text{LiF}-\text{MgF}_2)_{\text{eut}}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Nd}$) doplnené o meranie povrchového napätia a elektrickej vodivosti pre systém $(\text{LiF}-\text{MgF}_2)_{\text{eut}}-\text{LaF}_3$. Znalosť teplotnej a koncentračnej závislosti spomínaných vlastností je nevyhnutná pre akékoľvek praktické aplikácie. Z toho dôvodu bol väčší dôraz kladený na systémy na báze NdF_3 , konkrétne meranie elektrickej vodivosti $(\text{LiF}-\text{CaF}_2)_{\text{eut}}-\text{NdF}_3$ a $(\text{LiF}-\text{NaF})_{\text{eut}}-\text{NdF}_3$ a meranie fázových rovnováh systému $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NdF}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$. Zásadným získaným poznatkom je, že pre zvýšenie rozpustnosti oxidu lantanoidu Ln_2O_3 , napr. pre proces elektrolytickej výroby kovov lantanoidov, je potrebné do zmesi pridať korešpondujúci fluorid lantanoidu. Takto je možné dosiahnuť rozpustnosť až 46 mol % Nd_2O_3 v eutektickej zmesi ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NdF}_3$), čo je unikátny výsledok (na porovnanie rozpustnosť Nd_2O_3 v zmesi $\text{LiF}-\text{NaF}$ je na úrovni jednotiek percent). Paralelným aspektom štúdia fyzikálnochemických vlastností je aj štúdium koróznej odolnosti vybraných superzliatin (Incoloy 800H, Hastelloy- N, Hastelloy- G35 a nehrdzavejúca oceľ SS316L). Pri tomto štúdiu boli simulované reálne podmienky interakcie zliatin s roztavenou eutektickou zmesou $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$, pričom bola analyzovaná interakcia zliatiny priamo s taveninou, ako aj s parami taveniny, za podmienok inertnej atmosféry, ako aj za podmienok riadeného prídavku kyslíka. Výsledky ukázali, že zliatiny podliehajú rozdielnym mechanizmom korózie. Kľúčovým výsledkom korózných testov je, že najväčšie korózne napadnutie zliatin nastáva, ak je v systéme prítomný vodíkový protón.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The results of the project form a set of unique data that combine experimental and theoretical approaches for a comprehensive understanding of the behavior of fluoride melt mixtures with an emphasis on the fluorides of selected lanthanides. The phase equilibria, density and volume properties for the systems $(\text{LiF}-\text{NaF})_{\text{eut}}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Gd}, \text{Nd}$) and $(\text{LiF}-\text{MgF}_2)_{\text{eut}}-\text{LnF}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Nd}$) were studied supplemented by surface tension and electrical conductivity measurements for the system $(\text{LiF}-\text{MgF}_2)_{\text{eut}}-\text{LaF}_3$. Knowledge of the temperature and concentration dependence of the mentioned properties is essential for any practical applications. For this reason, more emphasis was focused on NdF_3 -based systems, namely the measurement of electrical conductivity of $(\text{LiF}-\text{CaF}_2)_{\text{eut}}-\text{NdF}_3$ and $(\text{LiF}-\text{NaF})_{\text{eut}}-\text{NdF}_3$ and phase equilibrium measurements of $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NdF}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$. The essential obtained knowledge is that for the solubility increase of lanthanoid oxide Ln_2O_3 , e.g. for the process of electrolytic production of lanthanide metals, it is necessary to add the corresponding lanthanide fluoride to the mixture. In this way, it is possible to achieve a solubility of up to 46 mol% Nd_2O_3 in the eutectic mixture ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{NdF}_3$), which is a unique result (for comparison, the solubility of Nd_2O_3 in the $\text{LiF}-\text{NaF}$ mixture is at the level of few percent). A parallel aspect of the study of physico-chemical properties is also the study of the corrosion resistance of selected superalloys (Incoloy 800H, Hastelloy- N, Hastelloy- G35 and stainless steel SS316L). In these studies, the real conditions of the interaction of alloys with the molten $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}$ eutectic mixture were simulated, while the interaction of the alloy directly with the melt, as well as with their vapors, under inert atmosphere conditions, as well as under controlled oxygen addition conditions, was analyzed. The results showed different corrosion mechanisms of the alloys. A key result of the corrosion tests is that the highest corrosion attack of alloys occurs when a hydrogen proton is present in the system.