Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра редких металлов и наноматериалов

На правах рукописи

ТРУБЧЕНИНОВА Анастасия Ивановна

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЕ FLiNaK, СОДЕРЖАЩЕМ ТЕТРАФТОРИД УРАНА

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Ребрин Олег Иринархович

Екатеринбург – 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ ... 3
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ... 9
ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ ... 33
2.1 Приготовление среды для коррозионных испытаний ... 33
2.2 Гравиметрический метод исследования коррозии ... 42
2.3 Аналитический метод исследования коррозии ... 43
2.4 Металлографический и рентгеновский микроанализ ... 44
2.5 Механические испытания ... 47
ГЛАВА 3. КОРРОЗИОННЫЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ... 49
3.1 Исследование микроструктуры материалов в исходном состоянии ... 50
3.2 Коррозионные изотермические испытания в системе FLiNaK+UF_4 ... 64
Заключение к Главе 3 ... 93
ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННЫЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ... 96
4.1 Методика проведения коррозионных неизотермических испытаний ... 96
4.2 Обоснование и выбор материалов для коррозионных неизотермических испытаний ... 104
4.3 Длительные коррозионные неизотермические испытания образцов в расплаве FLiNaK+UF_4 ... 104
4.4 Механические испытания ... 122
Заключение к Главе 4 ... 124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ... 126
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ... 129
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ... 130
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ ... 130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Развитие ядерных технологий, направленных на создание высокоэффективных и безопасных источников энергии, является одной из приоритетных задач современной энергетической стратегии. В качестве альтернативы твердотопливным реакторам рассматривается концепция жидкосолевых ядерных реакторов (ЖСР), в которых топливо представляет собой композицию из растворенных в несущем расплаве галогенидов делящихся материалов.

Перспективным вариантом топливной композиции в ЖСР является эвтектическая смесь фторидов щелочных металлов 46,5 LiF – 11,5 NaF – 42 KF мол. % (FLiNaK), которую выгодно отличают высокая растворимость фторидов актинидов, низкая токсичность и относительно невысокая температура плавления.

Для реализации технологии ЖСР с топливной композицией на основе FLiNaK необходим подбор конструкционных материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью в расплавленных электролитах, термической и радиационной стойкостью, хорошими механическими свойствами и технологичностью.

Степень разработанности темы исследования

Общие представления об электрохимической природе коррозионного процесса и избирательном вытравливании хрома развиты, в частности, в работах Смирнова М.В., Озеряной И.Н. Применительно к фторидным расплавам электрохимическая природа коррозии, закономерности селективного растворения хрома, составы никельсодержащих сплавов и ранжирование конструкционных материалов по коррозионной стойкости наиболее полно отражены в фундаментальных и обзорных трудах Новикова В.М., Игнатьева В.В., Каспаровой О.В., Greenspan E., Allen T., Williams D.F., McCoy H.E. (Oak Ridge National Laboratory) и др. Изучение

влияния микроструктурных факторов на коррозионное поведение сплавов показало, что границы зерен (ГЗ) являются предпочтительными путями диффузии и зонами локализации коррозионных процессов.

Несмотря на значительный объем экспериментальных результатов, до сих пор не сформировано целостное представление о механизмах коррозионных процессов материалов в расплавах, что связано с отсутствием единых методологических подходов. Большинство исследований ограничиваются определением общей скорости коррозии по убыли массы или глубине проникновения, тогда как оценка характера разрушения (сплошная, межкристаллитная коррозия) остается преимущественно качественной.

Цель и задачи работы

Целью работы является установление закономерностей коррозии конструкционных материалов (сталей/сплавов на основе железа, никелевых и молибденовых сплавов) в урансодержащем расплаве FLiNaK, топливной соли жидкосолевого реактора.

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Анализ характеристик исходных конструкционных материалов, включающий химический анализ, исследования микроструктуры, а также изучение механических свойств в исходном состоянии.

2. Проведение изотермических и неизотермических коррозионных испытаний материалов с последующей оценкой характеристик коррозионного процесса.

3. Анализ микроструктуры, определение механических свойств материалов после коррозионных испытаний.

4. Схематичное описание коррозионных процессов, протекающих при контакте конструкционных материалов с урансодержащим расплавом FLiNaK.

5. Разработка рекомендаций по использованию исследованных конструкционных материалов в технологии ЖСР.

Объекты исследования

Для коррозионных испытаний были выбраны материалы различных групп: коррозионностойкие стали/сплавы на основе железа (12Х18Н10Т, 06ХН28МДТ, SS 316L), никелевые сплавы (ХН62М-ВИ, Hastelloy® B-3®, Hastelloy® HYBRID BC1®), молибденовые сплавы (МВ10, МВ30).

Коррозионные испытания были реализованы в расплаве FLiNaK+UF_4 (6,6 мас.%). Выбор расплавленного электролита, содержащего ионы U(IV), обусловлен необходимостью моделирования предельно допустимых условий эксплуатации ЖСР, так как система с добавлением тетрафторида урана обладает наибольшей коррозионной активностью среди солевых композиций AnF_4-FLiNaK, где An – такие актиниды как Pu, Th, Np с валентностью IV.

Научная новизна и теоретическая значимость

– Применены для коррозионных исследований в изотермических и неизотермических условиях в расплаве FLiNaK+UF_4 разработанные на кафедре редких металлов и наноматериалов УрФУ оригинальные методики, которые обеспечивают единый подход к оценке коррозионной стойкости материалов (идентичность условий проведения испытаний и сопоставимость получаемых результатов).

– Для точной характеристики степени межкристаллитной и равномерности сплошной коррозии предложено использование количественных показателей *k*- и η-параметров, соответственно.

– Предложены схемы протекания коррозионных процессов в сталях и сплавах при выдержке в контакте с расплавом FLiNaK+UF_4.

Практическая значимость работы

1. Определены количественные характеристики коррозии конструкционных материалов в расплаве FLiNaK+UF_4, в том числе параметры изменения их механических свойств.

2. Показана нецелесообразность использования сталей/сплавов на основе железа в качестве конструкционных материалов для эксплуатации в контакте с расплавом FLiNaK+UF_4.
3. Установлено, что по совокупности коррозионных и механических свойств наилучшими характеристиками обладают никелевые сплавы с пониженным содержанием хрома.
4. Показано, что молибденовые сплавы имеют лучшие показатели по коррозионной стойкости, однако из-за низкой технологичности будут иметь ограниченное применение в технологиях ЖСР.
5. Результаты проведенных испытаний позволяют обоснованно подойти к оценке ресурса конструкционных материалов для ЖСР с топливной композицией на основе FLiNaK.

Методология и методы исследования

Была предложена комплексная методология проведения коррозионных испытаний. Для оценки скорости коррозии использовали гравиметрический и аналитический методы. Чтобы определить характер коррозионных разрушений, исследовать изменения в микроструктуре материалов, установить схемы коррозионных процессов и оценить степень межкристаллитной и равномерность сплошной коррозии (k- и η-параметры) использовали металлографический анализ, представленный оптической и электронной микроскопией в сочетании с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА).

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Оригинальные методики проведения изотермических и неизотермических коррозионных испытаний, включающие определение k- и η-параметров.
2. Результаты изотермических и неизотермических коррозионных испытаний материалов в расплавах FLiNaK+UF_4, а также показатели изменения механических характеристик материалов с наилучшими коррозионными свойствами после неизотермической выдержки.
3. Схемы протекания коррозионных процессов, которым подвержены исследуемые конструкционные материалы, причины развития межкристаллитной коррозии в расплавах FLiNaK+UF_4.

Личный вклад автора

Экспериментальные данные получены и обработаны лично соискателем. Постановка цели и задач, выбор объектов и методик исследования, обсуждение и интерпретация результатов выполнены совместно с научным руководителем д.х.н., профессором О.И. Ребриным. Публикации подготовлены при участии соавторов.

Степень достоверности

Результаты, представленные в данном исследовании, обладают высокой степенью достоверности, что подтверждается применением современных методик и инструментальных средств оценки коррозионных свойств материалов. Коррозионные испытания проводили в соответствии с разработанными методиками, обеспечивающими воспроизводимость и сопоставимость полученных экспериментальных данных.

Апробация результатов

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях: VIII, IX, X, XI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2021, 2022, 2023, 2024»

(г. Екатеринбург); XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных твердых электролитов» (г. Екатеринбург), Третья и Четвертая Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (г. Нальчик); XI, XII Научный семинар «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (г. Снежинск), XII Международная конференция по реакторному материаловедению, посвященной 60-летию материаловедческого комплекса АО «ГНЦ НИИАР» (г. Казань), XI Российская конференция «Радиохимия-2025» (г. Красноярск).

Публикации

Основные результаты работы, а также разработки по методологии изучения коррозии в расплавленных средах, представлены в 13 публикациях, включая тезисы докладов. По теме исследования опубликовано 4 статьи в научных журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, из перечня ВАК РФ.

Структура и объём диссертации.

Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка используемой нормативной документации и списка использованных источников. Объем диссертации составляет 142 страницы, включая 34 рисунка, 65 таблиц и список использованных источников из 100 наименований.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В рамках современной энергетической стратегии приоритетное значение отводится развитию ядерных технологий, ориентированных на создание высокоэффективных и безопасных источников энергии. Перспективной альтернативой традиционным твердотопливным реакторам выступает концепция жидкосолевых ядерных реакторов, отличительной особенностью которых является использование топлива в растворенном состоянии непосредственно в солевом теплоносителе. Данная концепция допускает широкий спектр конструктивных реализаций, определяемых целевым назначением установки. Ключевым преимуществом таких систем выступает отсутствие жестких ограничений по энерговыделению, связанных с условиями теплоотвода в активной зоне, что позволяет достигать высокой плотности потока нейтронов и, следовательно, рассматривать ЖСР как универсальный инструмент для решения широкого круга задач в различных сценариях развития ядерной энергетики [1, 2, 3].

В настоящее время концепция жидкосолевого реактора переживает новый этап развития, однако степень ее разработанности кардинально различается в различных странах. Разработки проектов полномасштабных и исследовательских ЖСР ведутся по всему миру, в частности в Китае, США, Великобритании и Франции [1, 3].

Лидером по темпам развития и внедрения технологии ЖСР является Китай, где построен и успешно запущен экспериментальный реактор мощностью 2 МВт(т) – TMSR-LF1 (Thorium Molten Salt Reactor – Liquid Fueled). Это первый в мире действующий ЖСР нового поколения. Китай активно исследует оба направления развития топливного цикла: ториевый цикл (как долгосрочную цель для независимости от уранового импорта) и урановое топливо (FLiBe с низкообогащенным ураном) для более быстрого внедрения.

В конкуренции не уступают позиций Соединенные Штаты Америки, считающиеся исторической родиной ЖСР (экспериментальный реактор

MSRE в ORNL), где в настоящее время снова возродился интерес к концепции и разработкам жидкосолевой технологии. Активно ведутся исследования, сфокусированные на понимании механизмов коррозии, разработке конструкционных коррозионностойких материалов, таких как сплавы и композиты, в частности доработка и модификация, разработанного при создании MSRE никелевого сплава Hastelloy-N. США обладают сильнейшей научной школой в области разработки и создания жидкосолевых технологий, однако до физического запуска демонстрационного реактора предстоят работы в течение нескольких лет.

В Европе нет единого подхода, но несколько стран ведут активные и качественные исследования. Например, Великобритания проявляет интерес к развитию и совершенствованию технологий реакторов нового поколения, таких как реактор FLEX, которые могут использовать отработанное ядерное топливо для производства чистой энергии. Реактор FLEX представляет собой версию всемирно запатентованной технологии SSR компании Moltex Energy. Эта технология разрабатывается совместно с компанией-партнером MoltexFLEX, являющейся представителем Канады, – Moltex Energy Canada, – занимающейся разработкой версии быстрого спектра и процессом «Waste To Stable Salt» (прим. перевод: «отходы в стабильную соль»), который будет производить топливо для реактора из переработанного отработавшего ядерного топлива.

В Чехии активно ведутся исследования в институте ядерных исследований (Centrum Výzkumu Řež), где проводится разработка передовых энергетических технологий с широким спектром задач: от крупномасштабного хранения энергии, водородных технологий, высокоэффективных термодинамических схем, технологий для реакторов IV поколения до термоядерных технологий. Также осуществляется разработка технологий переработки ядерного топлива, оптимизации и обращения с радиоактивными и токсичными отходами, ведется оптимизация химических режимов энергоустановок.

В рамках Национального центра научных исследований (CNRS, Франция) осуществляется международный проект по разработке быстрого реактора на расплавленных солях MSFR (Molten Salt Fast Reactor) с торий-урановым топливным циклом и активной зоной полостного типа. Данная инициатива поддерживается консорциумом нескольких европейских стран. Конструкция реактора MSFR характеризуется интегральной компоновкой, в которой ключевые компоненты, включая теплообменники и насосы, интегрированы в корпус аппарата. В качестве важного этапа, предваряющего создание полномасштабного промышленного образца, было принято решение о проектировании и сооружении демонстрационного исследовательского реактора MSFR Demo тепловой мощностью 100 МВт.

В других странах также ведутся исследования по программам развития жидкосолевых ядерных технологий. Например, Индия, имея огромные запасы тория, заинтересована в ториевом цикле. Однако разработка технологии пока находится на начальном этапе – проводятся теоретические и экспериментальные исследования. В свою очередь, Южная Корея вслед за другими передовыми атомными державами, разрабатывает современный жидкосолевой реактор на быстрых нейтронах, имеет программы исследований в области ЖСР (MISAP – Molten Salt Advanced Reactor Platform), но в основном в университетах и научных институтах.

В России на настоящий момент Государственная корпорация «Росатом» предполагает использовать технологии жидкосолевых ядерных реакторов с циркулирующим топливом в качестве нового элемента в системе атомной энергетики для сжигания минорных актиноидов. Создание исследовательского жидкосолевого реактора с 2020 года ведется во ФГУП «Горно-химический комбинат» в г. Железногорск.

Особой задачей на пути реализации подобных реакторов является подбор конструкционных материалов, сохраняющих приемлемую коррозионную стойкость к воздействию агрессивных фторидных расплавов топливной композиции при температурах до 750 °С в течение длительных

выдержек. В качестве базового варианта топливной композиции рассмотрена соль 46,5 LiF – 11,5 NaF – 42 KF мол. % (FLiNaK), которая характеризуется более высокой растворимостью фторидов актиноидов и существенно меньшей токсичностью по сравнению с традиционно используемым расплавом 73 LiF – 27 BeF_2 мол. % (FLiBe). Физико-химические свойства систем на основе фторидов представлены в таблице 1. FLiNaK является одним из потенциальных теплоносителей в ЖСР благодаря своей химической стойкости и устойчивости к радиолизу [4-6].

В качестве потенциальных конструкционных материалов для основных узлов ядерно-энергетической установки ЖСР с использованием активной зоны в виде солевых расплавов традиционно рассматриваются сплавы и стали различных классов. Коррозионная стойкость таких материалов является предметом изучения многих исследовательских групп в течение многих лет. Однако несмотря на обширную базу экспериментальных данных, до сих пор не сформировано понимание коррозионных процессов металлических материалов, что связано с отсутствием единых подходов к организации и проведению коррозионных испытаний, включающих последующие процедуры обработки полученных результатов. Кроме того, большая часть испытаний была выполнена в период, когда уровень понимания коррозионных процессов, используемые технологии и инструментальная база не были так развиты, как в настоящее время.

Таблица 1 – Физико-химические показатели перспективных систем на основе фторидов [7]

Параметр	$LiF–BeF_2$	LiF–NaF–KF
Химический состав, мол.%	66:34	46,5:11,5:42
Химический состав, мас.%	51,7:48,3	29,2:11,7:59,1
Температура плавления, °С	459	454
Плотность, г/см^3	2,28-0,000488·t [°C]	2,53-0,00073·t [°C]
550 °С (823 К)	2,01	2,13
650 °С (923 К)	1,96	2,06
750 °С (1023 К)	1,91	1,98
Теплоёмкость (~750 °С), кал/(г-гр.)	0,57	0,39
Вязкость, мПа·с = сП	$0{,}0116 \cdot e^{(3755/T\ [K])}$	$0{,}04 \cdot e^{(4170/T\ [K])}$
550 °С (823 К)	11,12	5,73
650 °С (923 К)	6,78	3,18
750 °С (1023 К)	4,56	1,98
Теплопроводность, Вт/(м-К)	k = 0,0005·T[K] + 32,0/M [г/моль] – 0,34	
550 °С (823 К)	1,04	0,85
650 °С (923 К)	1,09	0,90
750 °С (1023 К)	1,14	0,95

Фундаментальные и значимые работы по разработке технологий с жидкосолевым теплоносителем начались еще в конце 1960-х годов в Национальной Ок-Риджской лаборатории (ORNL – Oak Ridge National Laboratory, США). Тогда активно создавалась исследовательская реакторная установка с циркулирующим топливом на основе расплавов солей фторидов – исследовательский реактор MSRE, который отработал на полной мощности более 13 000 часов. Основным конструкционным материалом, разработанным для создания MSRE, стал никелевый сплав Hastelloy-N, показав хорошую стойкость к коррозии во фторидных солях, удовлетворительные прочностные характеристики в диапазоне

650-700 °C [8-12]. Из минусов эксплуатации Hastelloy-N была выявлена склонность к охрупчиванию вследствие образования теллуридов вдоль границ зерен под облучением. Однако данный проект был закрыт, а интерес развития программы жидкосолевой технологии угас.

В СССР основные экспериментальные и расчетные исследования по созданию ЖСР начались во второй половине 1970-х годов в ИАЭ им. И.В. Курчатова [13]. В ходе проведенных исследований был создан сплав ЭК-50 (ХН80МТЮ), отличающийся по своему составу от базисного сплава Hastelloy N меньшим содержанием хрома, титана и наличием до 1 мас.% алюминия. С 2000 г. в рамках проекта Molten Salt Actinide Recycler and Transmuter (MOSART) мощностью 2 400 МВт [14-18], рассчитанного на использование в качестве топлива солевой смеси фторидов натрия, лития и бериллия, были проведены коррозионные испытания сплавов на основе никеля (ХН80МТ-ВИ, ХН80МТЮ и MONIKR) в статических и динамических условиях длительностью до 1200 часов. При этом максимальная скорость коррозии наблюдалась спустя 200 часов после начала испытаний и в дальнейшем имела тенденцию на уменьшение вне зависимости от марки сплава и введения плутония в электролит. Важно отметить, что все коррозионные тесты проводились при относительно отрицательных значениях ОВ-потенциала среды в отсутствие ионов *d*-элементов и урана.

В настоящее время на решение проблемы установления закономерностей коррозионных процессов в фторидных расплавах направлены исследования ряда научных групп мирового сообщества.

Коррозионные исследования сталей

Аустенитные нержавеющие стали, благодаря своей доступности и широкому применению в атомной промышленности, рассматривались в качестве кандидатов для ЖСР. Однако многочисленные исследования показывают их недостаточную коррозионную стойкость во фторидных расплавах по сравнению с никелевыми сплавами.

Например, в расплаве FLiNaK сталь 12Х18Н10Т продемонстрировала значительно более низкую стойкость, чем сплавы Monel 404 и Hastelloy C2000 [19]. Аналогично, сталь SS 316L показала худшую стойкость, чем никелевый сплав Hastelloy N, в расплаве FLiBe [20]. А исследования [21] коррозионного поведения пары из нержавеющей стали SS 316L и никелевого сплава Hastelloy N в среде FLiNaK при 700 °C показали, что индивидуальный Hastelloy N имеет наилучшую коррозионную стойкость в сравнении с SS 316L, однако в паре данные сплавы меняют поведение: коррозия стали SS 316L ускоряется, а Hastelloy N замедляется за счёт железа, переходящего из стали в расплав, а затем осаждающегося на поверхности Hastelloy N, тем самым защищая его от коррозионных атак. Механизм подобного явления объясняется тем, что растворённое железо вступает в процесс сплавления с никелем, являющимся основой сплава Hastelloy N, с образованием концентрационной области, которая усиливает массоперенос железа. Взаимодействие пары Hastelloy N и SS 316L зависит от гальванической коррозии и переноса железа. Таким образом, данное исследование доказало, что при наличии в системе материалов различных классов не исключено их воздействие друг на друга вплоть до изменения основных механизмов коррозии, что важно понимать и контролировать при создании конструкционных элементов установок.

Несмотря на это, в реакторах Kairos Power в качестве основного конструкционного материала для зон, контактирующих с расплавленной солью FLiBe, выбрана аустенитная нержавеющая сталь SS 316H (аналог SS 316L). Данный выбор обусловлен оптимальным сочетанием высокотемпературной прочности, коррозионной стойкости с технологической выгодой, что делает SS 316H предпочтительнее других кандидатов [22, 23].

Было установлено, что на коррозию сталей сильное влияние оказывает их микроструктура и предварительная обработка. Холодная прокатка стали SS 316L приводит к значительному ускорению коррозии из-за увеличения плотности высокоугловых границ зерен и дислокаций, которые служат

быстрыми путями для диффузии хрома [24]. Попытки улучшить стойкость за счет создания микроструктуры с мелкими, равномерно распределенными карбидами в высокоуглеродистой аустенитной стали привели к обратному эффекту: высокая плотность межфазных границ также ускорила диффузию и коррозионные процессы разрушения стали [25].

Для защиты сталей были предложены новые подходы. Метод высокотемпературной пассивации стали 12Х18Н10Т путем добавления в расплав FLiNaK ионов кислорода (в виде Li_2O) позволил сформировать на поверхности защитный оксидный слой и снизить скорость коррозии на порядок [26].

Ещё более радикальным методом является контроль окислительно-восстановительного потенциала среды. Добавление в расплав металлического лития в качестве восстановителя позволило практически полностью подавить коррозию стали SS 316H [27]. Также была показана чрезвычайная эффективность химической очистки соли, которая снизила глубину коррозии стали SS 316H на порядки по сравнению с термически очищенной солью [28]. Исследования низкоактивируемой ферритной стали JLF-1 показали, что её коррозия сильно зависит от содержания HF в расплаве и гальванических эффектов при контакте с другими металлами [29, 30].

Таким образом, были выделены следующие закономерности в коррозионном поведении сталей при выдержке в расплавах солей. Основным механизмом коррозии сталей в расплавах фторидов является селективное растворение наиболее термодинамически активного компонента – хрома [20, 31]. Этот процесс приводит к образованию на поверхности пористого слоя, обедненного хромом. Чаще всего коррозия протекает по межкристаллитному механизму [19]. Для аустенитных сталей это связано с явлением высокотемпературной сенсибилизации. При рабочих температурах (500-550 °C) по границам зерен происходит выделение вторичных фаз, обогащенных хромом. В работе [32] было показано, что в хлоридном расплаве в сталях типа SS 316L выделяются не карбидные фазы, а интерметаллиды (χ-

фазы). Это приводит к обеднению хромом прилегающих к границе областей матрицы и возникновению микрогальванических пар, где обедненные зоны выступают анодом и селективно растворяются.

Микроструктура играет определяющую роль. Высокая плотность дефектов, таких как высокоугловые границы зерен и дислокации, служит быстрыми путями для диффузии хрома из объема к поверхности, что лимитирует и ускоряет общую скорость коррозии [24, 25].

Механизм может быть изменен путем модификации среды. Введение в расплав ионов кислорода приводит к смене механизма с локальной (межкристаллитной, питтинговой) коррозии на равномерную поверхностную пассивацию за счет формирования защитного слоя $LiCrO_2$ [33] или смешанных оксидов Fe-Cr-O [26]. Гальванические эффекты также критичны: при контакте со сплавом Hastelloy N сталь SS 316L становится анодом, и ее коррозия резко ускоряется [21, 34].

Коррозионные исследования никелевых сплавов

Никелевые сплавы исторически являются основными кандидатами для работы в ЖСР. Сплав Hastelloy N (и его аналоги GH3535, UNS N10003), разработанный в рамках программы MSRE (ORNL), до сих пор считается эталонным материалом благодаря высокой термодинамической устойчивости никеля и молибдена во фторидах [23, 31]. Однако опыт его эксплуатации выявил ряд проблем, в частности, склонность к межкристаллитному растрескиванию под действием теллура и охрупчиванию под действием гелия при нейтронном облучении [23, 35].

В последнее время ведутся активные разработки новых и модифицированных никелевых сплавов. Например, модификация Hastelloy N путем легирования ниобием и титаном улучшает стойкость сплава к теллуровому и гелиевому охрупчиванию [23, 36].

Исследовательская группа [37] провела ряд коррозионных испытаний сплава Hastelloy N (UNS N10003), модифицированного различными

содержаниями иттрия (содержание иттрия, мас.%: 0,00 (сплав I), 0,05 (сплав II), 0,10 (сплав III), 0,30 (сплав IV), 0,50 (сплав V)). Коррозионные выдержки проводились в среде FLiNaK при 800 °C в течение 1000 часов. Авторы данного исследования заключили, что добавление оптимального количества иттрия (~0,05 мас.%) в сплав UNS N10003 приводит к формированию на поверхности защитного слоя YF_3/Y_2O_3, что значительно повышает коррозионную стойкость.

Придерживаясь пути улучшения коррозионных свойств сплава, была проведена работа [38]: методом оксидно-дисперсионного упрочнения сплавы матрицы Ni-17Mo были модифицированы 1 мас.% Y_2O_3, впоследствии произведена оценка их коррозионной стойкости в солевых расплавах FLiNaK при 650 °C в течение 100 часов, а также определены их механические свойства. Результаты проведенной работы показали, что коррозия Ni-17Mo-1 мас.% Y_2O_3 носит сплошной поверхностный характер, в то время как Hastelloy N подвергается межкристаллитному разрушению в следствие вытравливания наиболее электроотрицательных компонентов сплава. Сплошной характер коррозии является наиболее предпочтительным среди возможных, поскольку не ведёт к ухудшению механических свойств сплава в процессе эксплуатации. Необходимо отметить, что исследователи также зафиксировали улучшение механических свойств (высокий предел текучести и предел прочности) сплава Ni-17Mo-1 мас.% Y_2O_3 в сравнении с Hastelloy N. Добавка 1 мас.% Y_2O_3 улучшила сопротивляемость сплава к распуханию вследствие воздействия гелия, образующегося в процессе эксплуатации реактора.

В работе [39] сравнивается стойкость к коррозии в расплавленных фторидных солях (FLiNaK) трёх никелевых сплавов: MA754 – оксидно-дисперсно-упрочнённый сплав Ni-Cr с наночастицами Y_2O_3, предназначенный для высокотемпературных применений (> 750 °C), промышленных сплавов GH3535 и Hastelloy N. Полученные результаты показали принципиальную возможность создания нового поколения радиационностойких и

коррозионностойких материалов для энергетических систем на расплавленных солях путём комбинирования преимуществ двух классов сплавов: а именно, путём разработки низкохромистых оксидно-упрочненных сплавов на базе системы Ni-Mo-Cr, которые сочетали бы превосходные высокотемпературные механические свойства, обеспечиваемые наноразмерными дисперсными частицами, с высокой коррозионной стойкостью в агрессивных фторидных средах.

Для повышения эффективности реакторов разрабатываются сплавы для работы при температуре выше 800°C. Перспективным кандидатом является сплав Ni-26W-6Cr, где молибден заменен на более тугоплавкий и термодинамически стабильный вольфрам. В условиях очищенной соли его коррозионная стойкость сопоставима со стойкостью Hastelloy N [40, 41].

Альтернативным вариантом с целью улучшения коррозионных свойств никелевых сплавов является создание защитных покрытий. Например, нанесение никелевых покрытий на высокопрочные сплавы (Inconel 617, Incoloy 800H), неустойчивые к коррозии в расплавах, является эффективным методом защиты. Однако критически важна целостность покрытия, так как его повреждение может привести к катастрофической гальванической коррозии основного металла [42, 43].

Сравнительные исследования показали превосходство никелевых сплавов над сталями. Сплав Monel 404 продемонстрировал исключительную коррозионную стойкость в расплаве FLiNaK [19]. Российский сплав ХН80МТБ показал лучшую стойкость к общей и теллуровой коррозии по сравнению с Hastelloy-N и GH3535 [44]. Микроструктура также играет важную роль: было показано, что сварной шов сплава GH3535 обладает несколько лучшей коррозионной стойкостью, чем основной металл, из-за более крупного размера зерна и, соответственно, меньшей плотности границ зерен – основных путей для диффузии [45]. Пластическая деформация (ползучесть) при высоких температурах, наоборот, ускоряет коррозию за счет накопления дислокаций, которые также служат быстрыми диффузионными путями [24, 46].

Превалирующим механизмом коррозии никелевых сплавов, как и для сталей, является селективное растворение хрома [41, 47]. В сильноокислительных условиях, например, при высокой влажности, в процесс может вовлекаться и молибден [48]. Скорость процесса зачастую лимитируется скоростью твердотельной диффузии активных компонентов из объема сплава к границе раздела с расплавом [44, 45, 47]. Соответственно, к факторам, ускоряющим диффузию, можно отнести высокую плотность границ зерен и дислокаций, которые впоследствии усиливают коррозию.

К специфическим и характерным механизмам коррозии для никелевых сплавов относятся:

1. Теллуровое межкристаллитное растрескивание. Атомы теллура диффундируют преимущественно по границам зерен, что является доминирующим механизмом при рабочих температурах ЖСР (~700 °C) [49]. Сегрегация теллура на границах ослабляет их и приводит к охрупчиванию и образованию трещин [44, 50, 51].

2. Окислительно-восстановительный процесс. Примесные ионы металлов (например, Fe^{3+}) в расплаве действуют как окислители для хрома в сплаве ($Cr + Fe^{3+} \rightarrow Cr^{3+} + Fe$). Это приводит к формированию на поверхности сплава слоя, обедненного хромом [28].

3. Гальванические эффекты и массоперенос. При контакте с графитом [20] или при повреждении защитного никелевого покрытия [42] никелевые сплавы могут становиться анодами, что приводит к их ускоренному разрушению. В паре с менее благородной сталью SS 316L никелевый сплав Hastelloy N выступает в роли катода, на котором осаждается железо, переносимое со стали [34]. Этот массоперенос обусловлен не только гальваническим эффектом, но и градиентом химической активности железа в двух разных сплавах [34, 53].

4. Склонность фтор-ионов соли к комплексообразованию. Химия коррозионных процессов сильно зависит от состава соли. В расплаве FLiNaK (с избытком свободных ионов F^-) продукт коррозии Cr (II) нестабилен и

диспропорционирует на Cr (III) и металлический Cr. Это регенерирует сильный окислитель Cr (III) и создает каталитический цикл, ускоряющий коррозию. В нейтральном расплаве FLiBe (где ионы F^- связаны в комплексы) Cr (II) стабилен, и коррозия протекает медленнее [54].

Коррозионные исследования молибденовых сплавов

К настоящему моменту в научно-технической литературе данные по исследованию коррозионных свойств молибденовых сплавов ограниченны. Изучение коррозионного поведения молибденовых сплавов проводилось на начальных этапах реализации проекта MSRE в ORNL [55, 56]. Имеются также современные косвенные данные по изучению коррозионной стойкости молибдена и молибденовых сплавов в расплавах FLiNaK [57, 58].

Исследования чистого молибдена в расплаве FLiNaK в диапазоне температур 550-750 °C в течение 100 часов показали его очень высокую коррозионную стойкость [58]. Скорость коррозии была крайне низкой и даже при максимальной температуре 750 °C не превышала 0,071 мм/год. Разрушение поверхности было равномерным, без признаков локальной коррозии. На основании этих результатов молибден был признан перспективным конструкционным материалом для работы в контакте с FLiNaK при температурах до 750 °C [58].

В то же время, исследования сплава TZM (Mo-0,5%Ti-0,08%Zr-0,02%C) выявили более сложное поведение, зависящее от условий эксперимента. В одном из исследований оценивалась совместимость сплава TZM с топливной солью LiF-BeF_2-ThF_4-UF_4 при очень высокой температуре 1100 °C в течение 1011 часов [56]. Результаты показали, что коррозионное воздействие с точки зрения потери массы или образования видимых дефектов (трещин, язв) было пренебрежимо малым. Более того, образцы, находившиеся в расплаве, показали незначительное увеличение массы, что было связано с осаждением железа из соли на их поверхности. Однако металлографический анализ выявил существенные изменения в микроструктуре: поверхностный слой сплава на

глубину до 100 мкм подвергся рекристаллизации, что привело к снижению его прочностных характеристик до уровня чистого рекристаллизованного молибдена.

Совершенно иные результаты были получены при испытании сплава TZM в расплаве FLiNaK при 600 °C в течение 100 часов, где ключевым фактором оказалась чистота соли [57]. В этом исследовании TZM показал наихудшую коррозионную стойкость по сравнению с никелевыми сплавами Hastelloy-N и Hastelloy B-3. В соли, прошедшей только статическую очистку, TZM продемонстрировал весьма высокую потерю массы. Применение более эффективной динамической очистки соли позволило значительно снизить коррозию, и потеря массы уменьшилась. Это указывает на критическую важность контроля примесей в солевом расплаве при использовании молибденовых сплавов.

Рассматриваемые механизмы коррозии молибденовых сплавов в расплавленных солях могут принципиально различаться. Для сплава TZM при высоких температурах (1100 °C) основным механизмом является не прямое растворение молибдена, а избирательное вытравливание легирующих элементов [56]. Титан и цирконий, являясь сильными восстановителями, вступают в окислительно-восстановительные реакции с примесями в соли, в первую очередь с фторидом железа (FeF_2). В результате реакций легирующие элементы переходят в расплав в виде фторидов, а восстановленное железо осаждается на поверхности сплава. Этот процесс имеет два ключевых последствия. Во-первых, оно приводит к изменению химического состава приповерхностного слоя. Во-вторых, поскольку именно титан и цирконий в твердом растворе значительно повышают температуру рекристаллизации TZM (до ~1390 °C), их удаление из поверхностного слоя приводит к его рекристаллизации при температуре испытаний (1100 °C). Этот процесс контролируется диффузией легирующих элементов в твердой фазе, а его скорость со временем замедляется [56].

В случае испытаний TZM в соли FLiNaK при более низкой температуре (600 °C) доминирующим стал другой механизм, связанный с примесями в соли, в частности с водой [57]. Остаточная влага в расплаве приводит к образованию высококоррозионного газа – фтороводорода (HF). Молибден особенно чувствителен к влаге и легко образует летучий оксид MoO_3, который растворяется в соли, что и объясняет значительную потерю массы, особенно в недостаточно очищенной соли.

Для чистого молибдена в очищенной соли FLiNaK основным механизмом является медленное равномерное растворение [58]. Высокая химическая стабильность самого молибдена обеспечивает низкую скорость коррозии. При температурах 650-750 °C на поверхности может образовываться тонкий, плохо сцепленный слой, содержащий молибден и кислород, что, вероятно, связано с реакцией на остаточные примеси кислорода в соли.

Немаловажным аспектом, определяющим интенсивность коррозионных процессов, является чистота используемой солевой системы (расплава) [31, 35]. Конструкционные компоненты реакторов находятся в процессе эксплуатации в непосредственном контакте с расплавом циркулирующей соли при высокой температуре. Конструкционные материалы не будут подвергаться сильной коррозии в чистой расплавленной соли, однако при приготовлении солевой системы невозможно избежать даже минимального загрязнения примесями. Таким образом, проблема коррозионной активности расплавленной соли может быть решена путем снижения содержания примесей за счёт оптимизации процесса приготовления и очистки соли.

Одной из действующих технологических схем получения солевой системы FLiNaK является высокотемпературное сплавление индивидуальных фторидов LiF, KF и NaF с последующей очисткой от примесей продувкой газовой смесью H_2/HF. Такой способ очистки позволяет удалить такие примеси, как вода, кислород, ионы металлов, а также элементы, образующие летучие фториды (SiF_4). Авторами работы [59, 60] была разработана

эффективная технология приготовления высокочистой системы FLiNaK. В результате были подобраны оптимальные условия проведения процесса гидрофторирования: температура очистки 650 °C; высота жидкости 0,9 м; время очистки 48 ч; отношение потока H_2/HF = 10. Однако метод очистки путем гидрофторирования имеет ряд недостатков, таких как высокие затраты на организацию процесса, сложность технологического оформления и высокие требования к хранению и использованию продувочных газов HF и H_2 по причине их повышенной взрывоопасности.

Говоря о технологической стороне организации процесса гидрофторирования, некоторые исследователи столкнулись с проблемой закупорки трубок системы вследствие коррозии конструкционных материалов [61]. Не оставляя без внимания обнаруженную проблему, был проведён ряд испытаний с последующим всесторонним анализом наблюдаемого явления. Было обнаружено, что закупорка происходит на участке сварного шва в трубе, где расплавленная соль FLiNaK продувалась потоком H_2/HF. В основном блокировка определяется образованием соединений $KNiF_3$, K_2NaNiF_6, K_2NiF_4, которые являются продуктами коррозии никелевого сосуда. В блокированном сегменте также прослеживались следы металлического никеля, образующегося в результате восстановления Ni^{2+} водородом. Температура плавления Ni, $KNiF_3$, K_2NiF_4 и K_2NaNiF_6 выше температуры гидрофторирования, поэтому данные соединения в расплавленной соли не растворяются и осаждаются, в первую очередь, в местах сварных соединений. Таким образом, следует избегать дефектов сварки, таких как неполное проплавление в системе обработки расплавленной соли.

Авторами этой же статьи [61] была обнаружена другая закупорка систем, а именно на выходе газа H_2 из трубки, которая погружена в расплавленную соль FLiNaK, где расплавленная соль FLiNaK обрабатывалась H_2. Блокировка в основном состоит из металлического Ni, что следует отнести к реакции восстановления Ni^{2+} с помощью H_2. Восстановление Ni^{2+} до металлического Ni создает градиент концентрации Ni^{2+} в расплавленной соли

FLiNaK, а затем вызывает диффузию Ni^{2+} в направлении выхода газообразного H_2 . Металлический Ni, восстановленный из Ni^{2+}, осаждался на внутренней поверхности трубы на выходе газа, что постепенно приводило к сужению горловины выхода газа H_2, что в итоге ведет к блокировке выходного отверстия трубки. Для решения наблюдаемых проблемных процессов, должна быть обеспечена возможность избежать такого рода закупорки путем уменьшения количества Ni-содержащих продуктов коррозии, контролируя соотношение H_2 и HF при барботировании и добавлением фильтров в систему обработки.

Как альтернативный способ очистки соли рядом исследователей предлагается использовать переплавку с бифторидом аммония [31]. Твердый бифторид аммония NH_4HF_2 рекомендовали для удаления примесей оксидов металлов во фторидных солях, поскольку он безопаснее и удобнее в использовании, чем газообразный HF/H_2. Нагревание смеси твердого бифторида аммония и фторидной соли приведет к переходу оксидов во фториды, что сопровождается выделением газообразного NH_4F и водяного пара, как описано в схеме реакции 1. Дальнейшую очистку предлагается проводить зонной плавкой и фильтрацией расплавов через никель.

$$2NH_4HF_2 + O^{2-} \rightarrow 2\ NH_4F + 2F^- + H_2O_п \qquad (1)$$

Однако данный метод очистки, на настоящий момент используется крайне редко, поскольку гидрофторирование даёт большие коэффициенты эффективности очистки, нежели метод с использованием бифторида. Некоторые группы учёных ведут активные разработки по совершенствованию переплава с NH_4HF_2, однако описанных технологических систем в литературе пока нет.

По причине невозможности полноценной очистки солевой системы FLiNaK был проведен ряд исследований, направленных на изучение механизмов влияния примесный компонентов на коррозионный процессы конструкционных материалов.

Так, авторами [33] были исследованы коррозионные характеристики стали SS 316L в расплавленной соли FLiNaK без и с добавками O^{2-} (1000 ppm). Результаты показали, что SS 316L подвергается коррозии в расплавленном FLiNaK. Коррозионные продукты Cr_2O_3 и Fe_3O_4 были обнаружены на поверхности SS 316L в дополнение к подповерхностным пустотам. Когда O^{2-} был добавлен, продукты коррозии превращались в $LiCrO_2$, что защищало компоненты сплава от диффузии в расплавленную соль.

Совершенно противоположное явление наблюдалось в работе [62], где утверждается, что наличие кислорода в солевой системе влечёт негативные последствия с точки зрения ускорения коррозионных процессов. Оксидные примеси в расплавленных солях присутствуют в виде O^{2-} , который может быть введен кислородом и примесями воды. Хотя O^{2-} не окисляет металлы, он все же может влиять на коррозию конструкционных материалов из-за образования продуктов коррозии в виде оксидов, вместо традиционных галогенидов.

Ещё одними из распространённых примесей в солевых расплавах являются металлы и их ионные формы. Многочисленные исследования показали, что фториды хрома заметно усиливают коррозию чистого металла (Ni, Cr и Fe), Hastelloy N, SS 316L в расплавленных солях FLiNaK. Как фториды никеля, так и фториды железа ускоряют коррозию конструкционных сплавов. FeF_2 и FeF_3 (0,01-10 мол. % в соли FLiNaK) могут значительно ускорить коррозию сплава Incoloy 800H. Относительно высокие концентрации Fe в соли FLiNaK приводят к осаждению металлического Fe на поверхности сплава. Из-за проблем с определением конкретного валентного состояния железа в расплавленных фторидах механизм коррозии, вызванной фторидами железа, в данной работе не выяснен.

Однако недавнее исследование по данной проблематике [52] внесло некоторую ясность в понимание механизма коррозии вследствие воздействия фторидов железа. В этом исследовании систематически изучалось стабильное

валентное состояние растворенных фторидов железа в расплавленной соли FLiNaK и их влияние на сплав GH3535 при 700 °C. Результаты УФ-видимой абсорбционной спектроскопии показали, что фторид железа первоначально растворялся в FLiNaK в виде $[FeF_4]^{2-}$, который одновременно превращался в $[FeF_4]^-$. Однако из-за более сильной координации $[FeF_4]^-$ имеет тенденцию к образованию более стабильного $[FeF_6]^{3-}$. С помощью анализа CV и SWV был обнаружен пик восстановления Fe (III) до Fe (II), дополнительно подтверждая, что добавка FeF_2 нестабильна и может быть преобразована в Fe (III). Кроме того, по рентгенограмме соли FLiNaK-FeF_2 были обнаружены Na_3FeF_6, K_3FeF_6 и металлическое железо, что указывает на превращение Fe (II) в Fe (III) в результате схемы реакции 2 диспропорционирования:

$$3Fe\ (II) \rightarrow Fe + 2\ Fe\ (III) \qquad (2)$$

Коррозия сплава GH3535 в расплаве соли FLiNaK усугублялась фторидами железа (в том числе FeF_2 и FeF_3), а глубина обедненных хромом и обогащенных железом слоев увеличивалась с увеличением содержания фторидов железа за счет окислительно-восстановительного процесса по схеме реакции 3:

$$Fe\ (III) + Cr \rightarrow Fe + Cr\ (III) \qquad (3)$$

Результаты исследования [63] демонстрируют, что введение фторидов металлов (CrF_3, FeF_2, FeF_3 и NiF_2) в расплав FLiNaK значительно усиливает коррозию сплава Incoloy 800H/HT. Данные добавки, особенно фториды более благородных металлов (никеля, трёхвалентного железа), выступают в роли мощных окислителей, резко ускоряющих коррозию за счёт окислительно-восстановительных реакций, в которых компоненты сплава (в первую очередь хром, а затем и железо) вытравливаются в первую очередь. Полученные данные имеют важное практическое значение, указывая на критическую опасность накопления продуктов коррозии (фторидов металлов) в теплоносителе, что может привести к самоускоряющемуся коррозионному процессу в замкнутых системах.

Ключевым результатом работы [63] является установленная последовательность коррозионного воздействия разных добавок, выраженная в величинах потери массы: $CrF_3 < FeF_2 < FeF_3 < NiF_2$. Эта последовательность точно соответствует порядку стандартных электродных потенциалов соответствующих металлов (Cr^{3+}/Cr, Fe^{2+}/Fe, Fe^{3+}/Fe, Ni^{2+}/Ni), что указывает на электрохимическую природу коррозионного процесса в этой системе. Чем благороднее металл, фторид которого добавлен в расплав, тем более сильным окислителем он является по отношению к компонентам сплава, приводя к их более интенсивному вытравливанию. Наибольшая потеря массы наблюдалась при добавлении NiF_2.

Авторы [47] исследовали влияние железа на коррозионные свойства сплава Hastelloy N в расплавленных средах FLiNaK при 850 °C. Результаты показали, что в первую очередь с поверхности сплава непрерывно вытравливается хром. В свою очередь, ионы железа, находящие в расплавленной соли в виде Fe^{2+}, вступают в реакцию с хромом, накапливаясь на поверхности сплава и диффундируют в объем, заполняя пустоты, вызванные растворением Cr. Также было отмечено, что коррозия сплава Hastelloy N в присутствии ионов Fe^{2+} в основном контролируется окислительно-восстановительной реакцией между ионами железа и хрома. В течение всего процесса коррозии Fe и Cr в сплаве сохраняют состояние металла с нулевой валентностью, что означает, что на поверхности сплава не образуется новых соединений с высокими валентностями Cr и Fe. Дополнительно было подтверждено, что вытравление Cr обусловлено процессом образования карбидов типа $M_{12}C$, что в силу градиента концентрации между матрицей сплава и карбидом интенсифицирует процесс коррозии.

Основные результаты работы [40] демонстрируют сложную картину коррозии сплава Ni-26W-6Cr в высокотемпературном расплаве FLiNaK, где ключевую роль играют металлические примеси. Однако детальный анализ выявил два взаимосвязанных и управляемых разными факторами процесса.

Основным коррозионным механизмом является избирательное вытравливание хрома из приповерхностного слоя сплава. Этот процесс инициируется и значительно ускоряется присутствием в расплаве примесей железа (Fe^{2+}), с которыми хром вступает в окислительно-восстановительные реакции. В результате формируется неоднородный обедненный хромом слой толщиной до 23 микрометров, при этом диффузия хрома особенно активна вдоль границ зерен, что способствует образованию язв и питтингов.

Накопление продуктов коррозии, таких как ионы Cr^{3+}, Cr^{2+}, Mo^{3+} и Ni^{2+}, приводит к критическому явлению – образованию «автокаталитической зоны» в толще коррозионного слоя. В этой зоне продукты реакции сами становятся окислителями. Например, трифторид молибдена (MoF_3) может реагировать с никелем матрицы, образуя фторид никеля (NiF_2) и выделяя металлический Mo, который накапливается в прилегающей обедненной никелем области. Образовавшийся NiF_2, в свою очередь, диффундирует и атакует сплав. Одновременно ионы Cr^{3+} участвуют в обратных реакциях диспропорционирования с металлическим хромом, продолжая его растворение, а также образуют соединения типа $LiCrO_2$ при взаимодействии с примесями кислорода в соли. Таким образом, возникает самоподдерживающаяся (автокаталитическая) реакция, которая существенно ускоряет локальную коррозию даже после потребления исходных внешних примесей. [64].

Сульфат-ионы также являются чрезвычайно опасной примесью. Они действуют как сильный окислитель, резко ускоряя коррозию как сталей [65], так и никелевых сплавов [66, 67].

Группа исследователей [68] наблюдала неожиданный характер неравномерной сплошной коррозии для сплава UNS N10003, погруженного в расплав соли FLiNaK с содержанием ионов SO_4^{2-} (32,9 ppm) при 650 °C в течение 400 часов. Результаты проведенной работы показывают, что коррозионные пустоты, образованные поры, внедренные частицы и внутрезерненные границы образуются только на некоторых участках

поверхности сплава, в то время как другие участки поверхности остаются не подверженными коррозии. В то же время были зафиксированы мелкие выделения Cr_3S_4 по границам зерен, а также карбидно-матричные фазы под поверхностью. Неравномерная коррозия в основном была вызвана следовыми количествами SO_4^{2-}, что объясняет обеднение поверхности по хрому и железу, а также сульфидирование Cr и Mo внутри матрицы сплава.

На протекание коррозионных процессов также оказывают влияние продукты деления (Te, Eu) и их имитаторы, которые вызывают сильное межкристаллитное охрупчивание и растрескивание никелевых сплавов, проникая по границам зерен [23, 44, 49-51].

Теллур – один из наиболее агрессивных продуктов деления во фторидных расплавах. Его присутствие приводит к межкристаллитному охрупчиванию никелевых сплавов вследствие образования по границам зерен хрупких теллуридных фаз на основе никеля и хрома. Предположительным механизмом с точки зрения многих исследователей [23, 44, 49-51, 69-77] является диффузия теллура вдоль границ зёрен никелевых сплавов с последующим формированием фаз Ni_3Te_2 и Cr_3Te_4, что вызывает ослабление межзеренных связей и межкристаллитное растрескивание. Данные исследования также подтверждают, что даже малые количества теллура (< 0,1 мас.%) способны вызывать охрупчивание никелевых сплавов в расплавах на основе FLiNaK при 600-700 °C, особенно при наличии радиационных дефектов. Таким образом, теллур в расплавах фторидов выступает дополнительным фактором деградации сталей и сплавов, усиливающим межкристаллитное растрескивание и снижение пластичности при повышенных температурах.

Редкоземельные и рассеянные элементы, такие как европий и уран, также выступают в роли окислителей, ускоряя коррозию сталей [78]. Показано, что EuF_3 и теллур оказывают синергетический эффект, резко усиливая растрескивание сплава GH3535 [79]. Имитаторы актинидов (CeF_3, NdF_3) также усиливают коррозию [19].

В связи с сильным влиянием примесей, ключевыми методами борьбы с коррозией являются очистка соли [28, 59, 60, 80] и активный контроль окислительно-восстановительного потенциала среды, например, путем введения восстановителей (металлический литий [27]) или поддержания определенного соотношения ионов с разной валентностью (U^{4+}/U^{3+}) [23].

Помимо рассмотренных факторов, оказывающих влияние на коррозионные процессы, особое внимание следует уделить такому параметру, как состояние микроструктуры материалов и протекающие процессы изменения структуры в течение высокотемпературного воздействия (образование дефектов, выделение избыточных фаз, нарушение кристаллической структуры и т.п.). Существующие данные противоречивы: например, старение сплава VDM® Alloy C-4 при 550°C в течение 2500 часов привело к образованию фазы $Ni_2(Cr,Mo)$, что улучшило коррозионную стойкость в расплаве $KCl\text{-}AlCl_3$ [81]. Это согласуется с результатами Tawancy и Alhems [82], которые наблюдали снижение скорости коррозии при образовании упорядоченной фазы.

В то же время [83] обнаружили, что образование фазы Ni_2Cr в сплаве Ni-33 ат.% Cr ускоряет коррозию в хлоридных расплавах из-за анизотропного поведения и внутренних напряжений. Другие исследования [84] показали, что холодная деформация увеличивает коррозионную чувствительность стали SS 316L во FLiNaK.

Важным фактором межкристаллитной коррозии является образование карбидов или топологически плотноупакованных фаз. Например, в стали AISI 316 после коррозионных испытаний в расплаве $LiF\text{-}BeF_2$ при 700°C наблюдалось выделение фазы Cr_7C_3 по границам зерен, что инициировало МКК [85]. Аналогичные процессы были зафиксированы в сталях AISI 316L, AISI 316Ti и AISI 321 в расплавах NaCl-KCl при 750°C [32, 86].

Было исследовано также коррозионное поведение сплавов Hastelloy® G-35®, VDM® Alloy 600, VDM® Alloy C-4 и VDM® Alloy 625 в расплаве $KCl\text{-}AlCl_3$ при 450-650°C [87]. Повышение температуры увеличивало

скорость коррозии и меняло её механизм. Образование карбидов типа $Me_{23}C_6$ и фаз (например, σ-фазы) ускоряло межкристаллитную коррозию и коррозионное растрескивание.

Таким образом, современные тенденции в развитии жидкосолевых реакторных технологий, включающих в себя всесторонние исследования коррозионной стойкости конструкционных материалов, получили широкое распространение. В настоящее время ведутся активные исследования по поиску решения проблем коррозионной устойчивости материалов. Информационная база обогатилась новыми теориями и методами улучшения как конструкционных материалов, так и технологий очистки солевых систем. Однако несмотря на обилие имеющихся данных, в настоящее время не сформировано единое мнение о выборе оптимального конструкционного материала, устойчивого во фторидных расплавах. Во многом это обусловлено отсутствием единого подхода к получению и анализу экспериментальных данных, а также недостатком сведений по раскрытию механизма процессов коррозии в галоидных расплавах.

Несмотря на большой поток исследовательских работ и в силу отсутствия на сегодняшний день коррозионностойкого конструкционного материала, необходимость проведения детального комплексного исследования процессов коррозии в топливной соли не вызывает сомнений.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1 Приготовление среды для коррозионных испытаний

2.1.1 Подготовка исходных веществ

Важным фактором, влияющим на коррозионные процессы, является наличие примесей в расплаве, где реализуется высокотемпературная выдержка исследуемых образцов. В связи с этим, особое внимание уделяли процедурам синтеза коррозионной среды. В настоящей работе в качестве коррозионной среды использован расплав на основе фторидов лития, натрия и калия с добавками тетрафторида урана (FLiNaK+UF_4).

Классическим способом приготовления системы FLiNaK считается сплавление фторидов лития, натрия и калия в необходимом соотношении (п. 2.1.2).

На первом этапе приготовления коррозионной среды выполняли длительную сушку индивидуальных фторидов.

Фторид калия, в силу повышенной гигроскопичности, подвергали сушке в три стадии в вакуумном сушильном шкафу: 120 часов при 60 °C; 120 часов при 200 °C и 120 часов при 400 °C. Затем в инертной атмосфере бокса соль расплавляли при 950 °C и выдерживали в течение 3 часов в условиях вакуума.

Фториды лития и натрия сушили в течение 12 часов при 400 °C в сушильном вакуумном шкафу, расплавляли при 950 °C в инертной атмосфере и выдерживали в течение 3 часов в условиях вакуума.

Вариации и эффективность методов очистки расплава от примесей представлены в работах [31, 59-61].

Продолжительность всех этапов сушки индивидуальных веществ выбрана с целью достижения максимальной степени очистки от примесных компонентов, в первую очередь, от кислорода и влаги. К контролируемым примесным компонентам также относятся алюминий, железо, кальций, магний, кремний, сера, хлор, свинец. Дополнительно в список контролируемых примесей были включены возможные продукты коррозии

исследуемых материалов, такие как хром, железо, никель, молибден, вольфрам. Химический примесный состав полученных после процесса сушки индивидуальных фторидов представлен в таблице 2. Для компонентов, содержание которых ниже предела обнаружения метода рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, установлено значение менее $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ мас.%.

Таблица 2 – Примесный состав солей после сушки, мас.%

Элемент	Содержание		
	LiF	KF	NaF
O	$5{,}1 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-1}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$
Cl	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
Si	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	$8{,}9 \cdot 10^{-3}$
Al	$4{,}7 \cdot 10^{-3}$	$6{,}4 \cdot 10^{-3}$	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$
Ni	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}3 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$
S	$1{,}7 \cdot 10^{-3}$	$5{,}2 \cdot 10^{-3}$	$2{,}4 \cdot 10^{-3}$
Mg	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$3{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$
Ca	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Fe	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$4{,}8 \cdot 10^{-3}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
W	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$

2.1.2 Методика синтеза расплава LiF–NaF–KF

Приготовление солевой системы (расплава) FLiNaK (рисунок 1) выполнили путем сплавления индивидуальных фторидов лития, натрия и калия, прошедших предварительную процедуру сушки согласно п. 2.1.1 в соотношении LiF : NaF : KF = 46,5 : 11,5 : 42,0 мол.% (или LiF : NaF : KF = 29,2 : 11,7 : 59,1 мас.%) в инертной атмосфере на протяжении 2-х часов, достаточных для гомогенизации расплава.

Полученный примесный состав приготовленной солевой системы FLiNaK и предъявляемые к нему требования представлены в таблице 3. Если требуемая чистота не была достигнута, проводили дополнительную очистку гидрофторированием расплава.

Соотношение макрокомпонентов: фторидов лития, натрия и калия (LiF : NaF : KF = 29,2 : 11,7 : 59,1 мас.%) определяет температуру плавления солевой системы и растворимость продуктов коррозии. Выбор соотношения содержания фторидов лития, натрия и калия выполнен на основе анализа диаграммы плавкости соответствующей солевой системы [88] и растворимости продуктов коррозии.

Допустимые концентрации микрокомпонентов определены в ходе работы, где было оценено влияние примесных компонентов на коррозию материалов [89], а также приняты во внимание аппаратурные возможности аналитических методов.

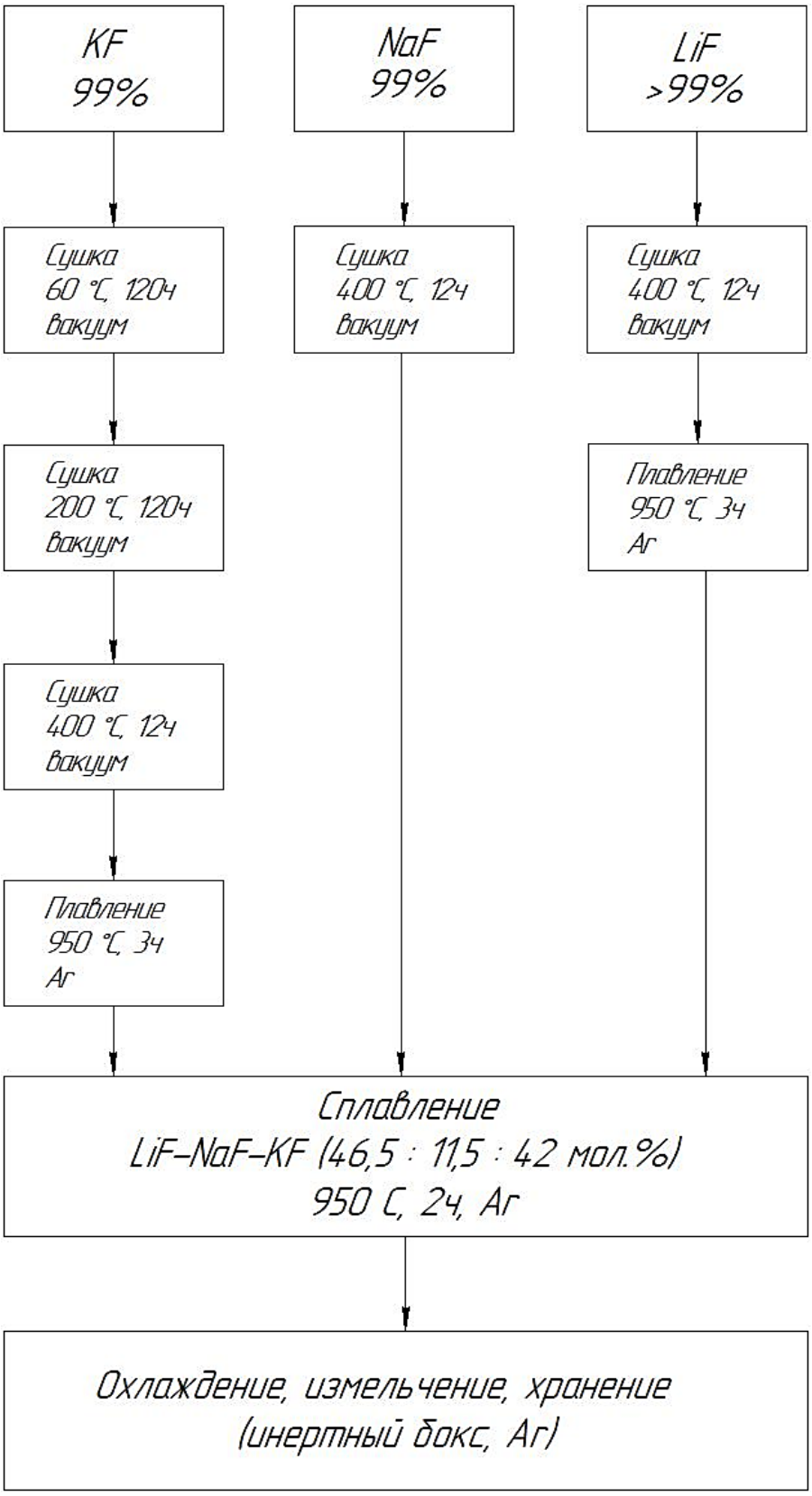


Рисунок 1 – Основные этапы процесса приготовления расплава FLiNaK

Таблица 3 – Примесный состав приготовленной солевой системы FLiNaK, а также требования к допустимому содержанию примесей, мас.%

Элемент	Содержание, массовая доля, %	Допустимое содержание, не более, массовая доля, %
Al	$4{,}6\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
Ca	$1{,}3\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
Si	$6{,}5\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
Cl	$7{,}7\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
Mg	$1{,}8\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
O	$9{,}0\cdot10^{-3}$	$1{,}0\cdot10^{-2}$
Fe	$4{,}3\cdot10^{-3}$	$5{,}0\cdot10^{-3}$
Mo	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$
Ni	$2{,}1\cdot10^{-3}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$
Pb	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$
Cr	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$	$2{,}5\cdot10^{-3}$
S	$5{,}1\cdot10^{-4}$	$1{,}0\cdot10^{-3}$
Ti	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$	не нормируется
W	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$	не нормируется

2.1.3 Методика синтеза тетрафторида урана

Для получения тетрафторида урана применили метод осаждения из водных растворов, содержащих ионы четырехвалентного урана (IV) с использованием 40 % раствора плавиковой кислоты в соответствии со схемой реакции 4:

$$U^{4+} + 4F^{-} + nH_2O \rightarrow UF_4 \cdot nH_2O \qquad (4)$$

Исходным веществом для получения тетрафторида урана является водный раствор сульфата уранила ($UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$). Для реализации основополагающей реакции (5) необходимо перевести уран из шестивалентного состояния в четырёхвалентное. Для этого к раствору сульфата уранила добавляли железную стружку, что позволяет восстановить

U (VI) до U (IV). Процесс реализуется в сернокислом растворе согласно схеме реакции 5:

$$UO_2^{2+} + Fe + 4H^+ \rightarrow U^{4+} + Fe^{2+} + 2H_2O \quad (5)$$

Удаление большего количества примесных компонентов достигается посредством четырёх циклов декантации и промывки полученного осадка кристаллогидрата тетрафторида урана горячим 1 % раствором плавиковой кислоты. Далее провели декантацию полученного осадка кристаллогидрата тетрафторида урана водой и осуществили двухстадийную сушку в вакууме. Первый этап сушки проводили при 360 °С, второй – при 550 °С (рисунок 2). Химический анализ примесного состава полученного тетрафторида урана приведен в таблице 4.

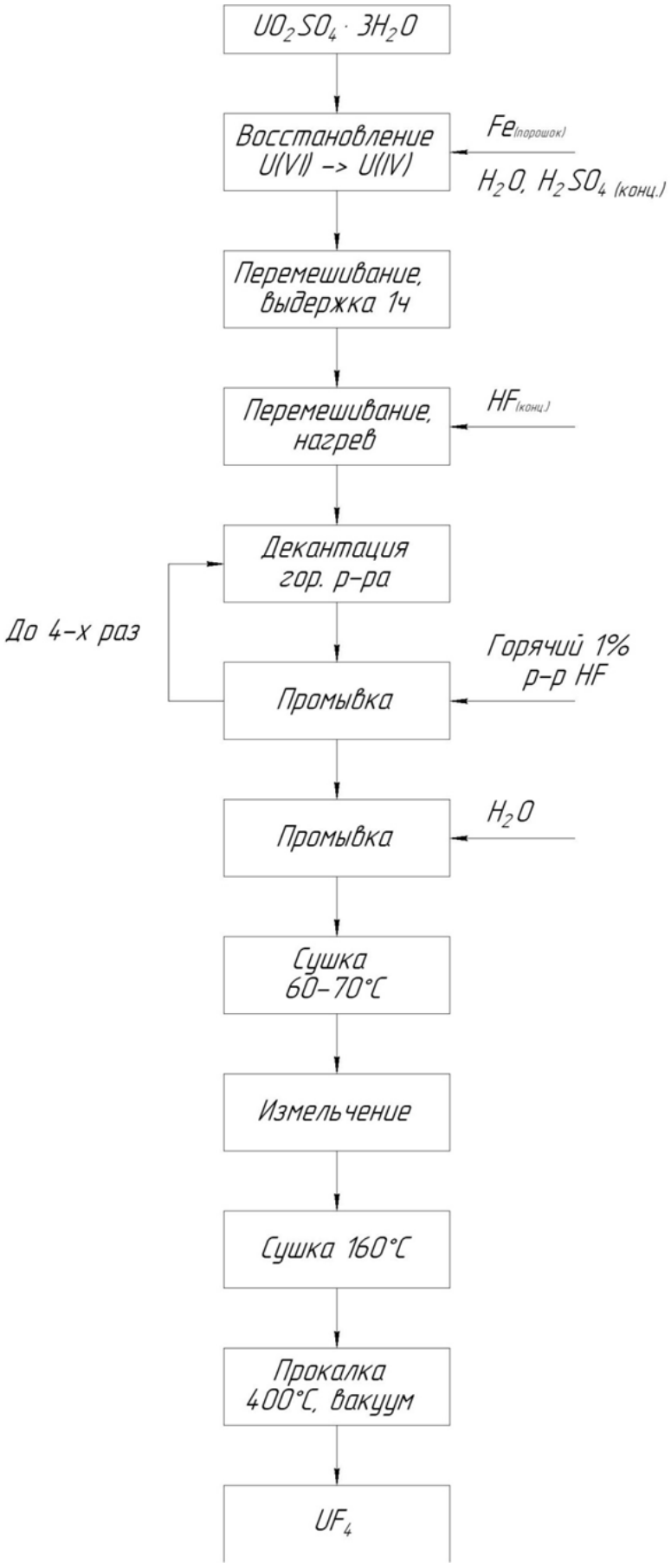


Рисунок 2 – Основные этапы процесса приготовления тетрафторида урана

Таблица 4 – Примесный состав приготовленного тетрафторида урана (UF_4)

Элемент	Содержание, массовая доля, %
O	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$
S	$1{,}8 \cdot 10^{-2}$
Fe	$1{,}3 \cdot 10^{-2}$
Ni	$1{,}1 \cdot 10^{-2}$
Cl	$6{,}2 \cdot 10^{-3}$
Si	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Al	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Ca	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Mo	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Mg	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Pb	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Ti	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
W	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$
Cr	$< 1{,}0 \cdot 10^{-4}$

2.1.4 Методика синтеза коррозионной среды LiF–NaF–KF+UF_4

Приготовление среды для коррозионных испытаний выполнили путем сплавления FLiNaK и UF_4 в соотношении 93,4 : 6,6 мас.% соответственно. Процесс сплавления проводили в инертном боксе при температуре 850 ˚C в течение 2 часов. Основные этапы синтеза расплава FLiNaK+UF_4 представлены на рисунке 3. В таблице 5 приводятся результаты определения содержания примесей в приготовленной системе FLiNaK+UF_4.

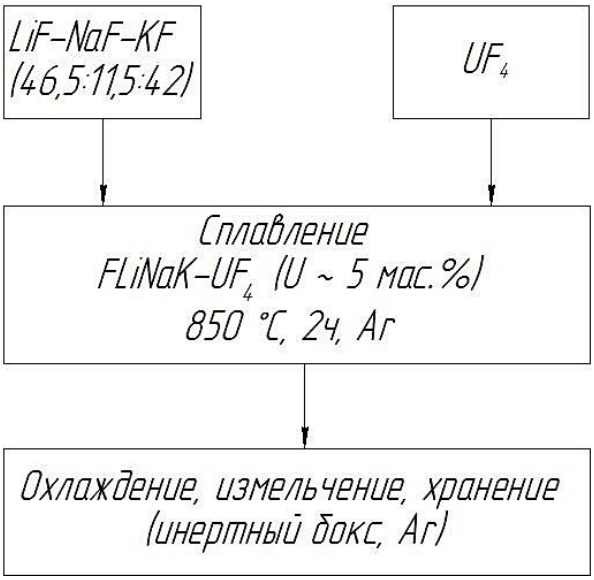


Рисунок 3 – Основные этапы процесса приготовления солевой системы $FLiNaK+UF_4$ (ω_U = 5 мас.% или ω_{UF4} = 6,6 мас.%)

Таблица 5 – Примесный состав расплава $FLiNaK+UF_4$, мас.%

Элемент	Содержание, массовая доля, %
Fe	$1{,}1\cdot10^{-2}$
O	$9{,}0\cdot10^{-3}$
Ni	$6{,}2\cdot10^{-3}$
Cl	$5{,}1\cdot10^{-3}$
Si	$3{,}6\cdot10^{-3}$
S	$2{,}3\cdot10^{-3}$
Al	$2{,}0\cdot10^{-3}$
Mg	$1{,}1\cdot10^{-3}$
Ca	$1{,}0\cdot10^{-3}$
Cu	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$
Mo	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$
Pb	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$
Cr	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$
Ti	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$
W	$< 1{,}0\cdot10^{-4}$

2.2 Гравиметрический метод оценки скорости коррозии

Сущность гравиметрического метода сводится к определению изменения массы образца исследуемого материала, подвергаемого воздействию какой-либо среды в определенных условиях (ГОСТ 9.908-85). Образцы взвешивали непосредственно до и после удаления с поверхности продуктов коррозии и остатков электролита.

Скорость сплошной коррозии [г/(м^2·ч)] рассчитывали по формуле 6:

$$\upsilon' = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}, \qquad (6)$$

где $\Delta m = (m_0 - m_1)$ – убыль массы образца, г; m_0 – масса образца до испытаний, г; m_1 – масса образца после испытаний и удаления продуктов коррозии, г; S – площадь поверхности образца, м^2; τ – продолжительность испытания, ч.

Полученное значение скорости коррозии [г/(м^2·ч)] может быть пересчитано в [мм/год] согласно формуле 7:

$$\upsilon = 8{,}76 \cdot \frac{\upsilon'}{\rho}, \qquad (7)$$

где ρ – плотность образца, г/см^3; 8,76 – коэффициент перехода от υ' [г/(м^2·ч)] к υ [мм/год].

Допускается численное выражение скоростей коррозии в [мкм/год].

Установленные скорости сплошной коррозии образцов усредняли и оценивали среднеквадратичное отклонение ($\Delta\upsilon$) скорости коррозии по формуле 8:

$$\Delta\upsilon = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(\upsilon_i - \bar{\upsilon})^2}{n-1}}, \qquad (8)$$

где υ_i – скорость коррозии i-ого образца, $\bar{\upsilon}$ – средняя скорость коррозии, n – количество испытанных образцов.

Итоговый результат определения скорости коррозии приведен в виде ($\bar{\upsilon} \pm \Delta\upsilon$).

2.3 Аналитический метод оценки скорости коррозии

Аналитический метод определения скорости коррозии заключается в проведении элементного анализа электролита до и после коррозионных испытаний с целью определения количества продуктов коррозии, перешедших в расплав из исследуемых образцов. В данной работе в качестве метода анализа солевых систем выбран рентгенофлуоресцентный спектральный анализ (РСФА) при помощи волнодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра «ADVANT’X 4200W». Его точность зависит от уровня определяемых содержаний компонентов: для наиболее низких значений (1-10 ppm) точность определения составляет 20-30 отн. %; для диапазона содержаний от 10 до 100 ppm точность варьируется в диапазоне 10-20 отн.%. Погрешность анализа составляет до 10% в зависимости от анализируемого элемента.

Массовая доля продуктов коррозии напрямую связана с убылью массы образцов, вследствие чего представляется возможным рассчитать Δm [г] следующим образом (формула 9)

$$\Delta m = \frac{\omega}{100\%} \cdot m_{плава}, \quad (9)$$

где ω – суммарная массовая доля компонентов, перешедших в расплав из образцов, %; $m_{плава}$ – масса плава без образцов, г.

Дальнейший расчёт скорости коррозии проводили согласно формуле 10:

$$\upsilon' = \frac{\Delta m}{S_\Sigma \tau}, \quad (10)$$

где S_Σ – площадь поверхности всех образцов, находящихся в контакте с расплавом, м^2; τ – продолжительность испытания, ч.

Полученное значение скорости коррозии [г/(м^2·ч)] может быть пересчитано в [мм/год] согласно формуле 7.

2.4 Металлографический и рентгеновский микроанализ

Поверхность образцов до и после выдержки в расплаве исследовали с помощью металлографического анализа и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Отмытые от остатков электролита образцы после коррозионных испытаний подвергали заливке на автоматическом электрогидравлическом прессе для горячей запрессовки. Образцы помещали в запрессовочный цилиндр вместе со специальной смолой для запрессовки. Получение шлифа происходило при температуре 180 °C и прилагаемом усилии 50 кН. В качестве прессовочной массы использовали термопластичную, электропроводящую смолу на основе акрила с металлическим наполнителем для электролитического полирования.

Выравнивание, шлифовку и полировку полученной заготовки шлифа проводили на полуавтоматическом шлифовально-полировальном станке с автоматическим устройством для шлифования и полирования. Процесс обработки шлифа состоит из нескольких шагов, каждый из которых определяется зернистостью абразивных материалов. На первом этапе осуществляли выравнивание поверхности шлифа с целью достижения конечной плоскостности с разностью высот порядка 1 мкм на 1 см. Плоское шлифование производили в три этапа с повышением зернистости абразивных материалов (SiC) 220→600→1200. После этого переходили к заключительной стадии обработки шлифа – полированию. Механическое полирование представляет собой микрогеометрическое сглаживание плоской металлической поверхности при одновременном удалении искаженного при предшествующей обработке слоя. Процедуру осуществляли с помощью специальных полировальных дисков различной упругости в комбинации с использованием алмазных и кремне-коллоидных суспензий. Конечная шероховатость поверхности шлифа не превышала 0,4 мкм.

Съемку поперечного среза поверхности шлифов проводили на инвертированном оптическом металлографическом микроскопе Olympus

GX-71F. Полученные изображения обрабатывали и анализировали с помощью системы «SIAMS Photolab».

Микрорентгеноспектральный анализ осуществляли на растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6490 с приставкой для микроанализа Oxford Inca. Энергодисперсионный спектральный анализ микроструктуры шлифов металлических материалов позволяет определять элементный состав с порогом чувствительности примесей менее 0,1 %.

2.4.1 Методика определения параметра межкристаллитных разрушений (*k*-параметр)

В большинстве случаев коррозионные разрушения носят сплошной равномерный, сплошной неравномерный или межкристаллитный характер разрушений.

Для оценки межкристаллитных коррозионных процессов используется *k*-параметр, характеризующий количество трещин усредненной глубины на 1 см протяженности поверхности образца в поперечном сечении [17]. Определение *k*-параметра образцов конструкционных материалов производили в два этапа.

На первом этапе образцы после коррозионных испытаний подвергали заливке согласно методике, описанной в п. 2.4.

На втором этапе производили регистрацию поперечного среза поверхности шлифов либо с помощью металлографического оптического микроскопа, либо с помощью растрового электронного микроскопа. При этом производили съемку поверхности общей протяженностью (l) не менее 1000 мкм с регистрацией глубины трещин (d). Минимально допустимое количество измеренных трещин – не менее 10 штук. В случае недостаточного количества трещин на протяженности поверхности в 1000 мкм, длина исследуемой поверхности была увеличена. При отсутствии трещин на поверхности исследуемых образцов *k*-параметр принимали равным нулю. Далее производили расчет среднего арифметического ($d_{ср}$) по всем

установленным глубинам трещин. Регистрацию глубин трещин производили при увеличении с кратностью не менее 300. Расчет *k*-параметра [шт×мкм/см] выполнили по формуле 11:

$$k = n \cdot d_{ср.}/l, \qquad 11)$$

где n – количество трещин (штук), шт; $d_{ср}$ – средняя глубина трещин, мкм; l – протяжённость исследованной поверхности, см.

Чем выше значение оцененного *k*-параметра, тем интенсивнее межкристаллитные разрушения материала [90].

2.4.2 Методика определения параметра равномерности сплошной коррозии (η-параметр)

В случае протекания коррозионных процессов сплошного характера разрушения оценивается степень равномерности растравливания (поражения) поверхности (η-параметр) [66, 68]. Оценку данного параметра проводили в два этапа.

На первом этапе образцы после коррозионных испытаний подвергали заливке согласно методике, описанной в п. 2.4.

На втором этапе производили регистрацию поперечного среза поверхности шлифов либо с помощью металлографического оптического микроскопа, либо с помощью растрового электронного микроскопа. При этом производится съемка всей поверхности образца с регистрацией глубины поражений (d_{max}).

Далее оценивали параметр равномерности поражений (доли) по формуле 12:

$$\eta = \frac{\Delta H}{d_{max}}, \quad (12)$$

где ΔН – идеальная глубина сплошной коррозии (предполагается, что коррозия распространяется равномерно), мкм; d_{max} – максимальная глубина поражений, мкм.

В свою очередь ΔН рассчитывали по формуле 13:

$$\Delta H = \frac{\Delta m}{\rho}, \quad (13)$$

где Δm – потеря массы образца на единицу площади, г/см^2; ρ – плотность исследуемого сплава, г/см^3.

В случае, если полученное значение η-параметра находится в диапазоне от 0 до 0,4 [доли], считали, что коррозионные разрушения имеют сплошной неравномерный характер. Если же значение η-параметра попадает в интервал от 0,5 до 1,0 [доли], то поверхность подвержена сплошному равномерному коррозионному разрушению.

В отличие от традиционного описания процессов коррозии (скорости коррозии, характер и глубина поражений), данные параметры позволяют проводить количественное сопоставление материалов по степени локализации коррозионных поражений, что расширяет информативность коррозионных испытаний и создаёт основу для прогнозирования ресурса конструкций [90].

2.5 Механические испытания

Механические свойства оцениваются только для образцов до и после неизотермических коррозионных испытаний. Для оценки механических свойств исследуемых материалов должны быть определены следующие характеристики: условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), временное сопротивление ($\sigma_в$), относительное удлинение (δ_0), относительное сужение (ψ). Испытания проводятся при температуре неизотермических коррозионных испытаний. Высокотемпературные испытания на определение растяжения должны соответствовать ГОСТ 9651-84.

Механические испытания образцов реализовывали при помощи разрывной машины Instron 3382 (Instron, США). Перед механическими испытаниями проводят измерение размеров образца, определение его начальной площади поперечного сечения, установление, нанесение и измерение начальной расчётной длины. Острые края образцов могут являться концентраторами механических напряжений, что может привести к аномальным результатам коррозионных испытаний, вследствие этого на заключительных этапах подготовки края образцов аккуратно закругляли.

Испытания проводили в соответствии с ГОСТ 1497-2023 и ГОСТ 9651-84. Определение требуемых прочностных и пластических характеристик и обработку результатов проводили согласно ГОСТ 1497-2023.

ГЛАВА 3 КОРРОЗИОННЫЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

Для коррозионных испытаний были выбраны материалы различных групп: аустенитные стали/сплавы на основе железа (12Х18Н10Т, 06ХН28МДТ, SS 316L), никелевые сплавы с различным содержанием хрома (ХН62М-ВИ, Hastelloy® B-3®, Hastelloy® HYBRID BC1®) и молибденовые сплавы (МВ10, МВ30). Химический состав материалов представлен в таблицах 6-8.

Таблица 6 – Химический состав исследуемых сталей/сплавов на основе железа, мас.%

Материал	Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Si	S	C	P	Co	Cu	N
12Х18Н10Т	осн.	17,1	9,9	–	1,3	0,7	0,7	0,005	0,09	0,03	н/о	н/о	0,01
06ХН28МДТ	осн.	27,1	23,3	2,6	0,7	0,6	0,5	0,022	0,06	0,04	н/о	2,3	0,01
SS 316L	осн.	16,7	10,1	2,0	1,5	0,01	0,4	0,025	0,03	0,04	0,2	0,4	0,07

Таблица 7 – Химический состав исследуемых никелевых сплавов, мас.%

Материал	Ni	Cr	Mo	Fe	Mn	Ti	Al	W	Co	C	ΣSi, S, P
ХН62М-ВИ	осн.	23,2	12,8	0,5	0,03	0,08	0,1	н/о	н/о	0,005	<0,07
Hastelloy® HYBRID BC1®	осн	15,2	21,9	1,1	0,3	н/о	0,3	н/о	н/о	<0,001	<0,03
Hastelloy® B-3®	осн.	1,6	28,5	1,4	0,7	<0,01	0,3	0,2	0,05	0,002	<0,05

Таблица 8 – Химический состав исследуемых молибденовых сплавов, мас.%

Материал	Mo	W	Ni	Fe	Si	C	O	N
МВ10	осн.	9,9	0,0004	0,0011	0,0009	0,0023	0,0033	0,0020
МВ30	осн.	29,9	0,0006	0,0013	0,0009	0,0024	0,0033	0,0020

В качестве системы для коррозионных испытаний выбрана солевая композиция (расплав) на основе эвтектической смеси LiF-KF-NaF (FLiNaK) с добавками тетрафторида урана (UF_4): FLiNaK+UF_4 (6,6 мас.%).

Испытания материалов реализованы в изотермических и неизотермических условиях. Изотермические испытания предусматривают проведение коррозионной выдержки в статических условиях, что означает отсутствие движения расплава. В свою очередь, неизотермические испытания организованны так, чтобы в процессе коррозионной выдержки осуществлялось перемешивание расплава за счет естественной конвекции, достигающейся благодаря разности температур в верхней и нижней зонах рабочего пространства, при этом температура в зоне выдержки образцов соответствует заданной.

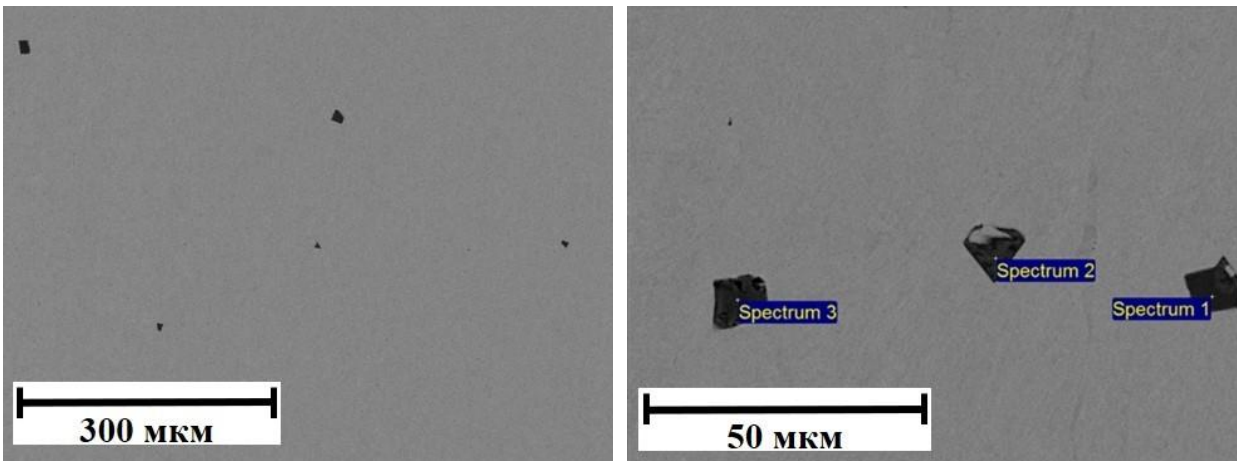
По результатам изотермических испытаний определены материалы, показавшие наилучшую коррозионную стойкость, после чего следовал цикл неизотермических (естественная циркуляция расплава) испытаний выбранных материалов. Продолжительность ампульных испытаний составляет 100 часов при температуре 650 и 750 °С, неизотермических – 1000 часов при 650 °С.

3.1 Исследование микроструктуры материалов в исходном состоянии

3.1.1 Коррозионностойкие стали/сплавы на основе железа

Исследуемая сталь 12Х18Н10Т изготовлена ООО «Континенталь». Микроструктура стали представлена на рисунке 4 и является типичной для материалов аустенитного класса, в структуре прослеживаются темные избыточные включения. Установлено, что темным включениям соответствуют частицы, обогащенные по титану (таблица 9). Данная избыточная фаза образуется в процессе изготовления стали при взаимодействии титана с азотом при высоких температурах. Добавление титана в сталь предотвращает образование карбида хрома из-за сильного взаимодействия титана с углеродом. Идентифицированные выделения не должны оказывать негативное влияние на процессы коррозии. Результаты химического

микрорентгеноспектрального анализа стали 12Х18Н10Т представлены в таблице 10.



а **б**

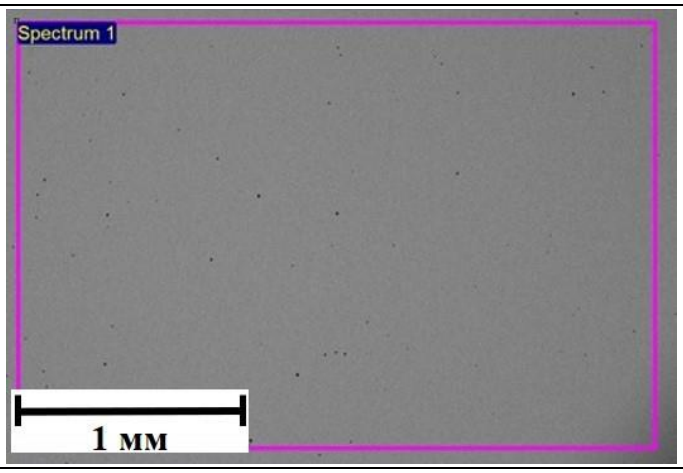
Рисунок 4 – Структура стали 12Х18Н10Т в исходном состоянии (а – ×200, б – ×1200)

Таблица 9 – Химический состав стали 12Х18Н10Т в точках Spectrum 1, 2, 3, мас.%

Элемент	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
N+C	20,2	18,5	19,6
Ti	79,8	81,5	80,4

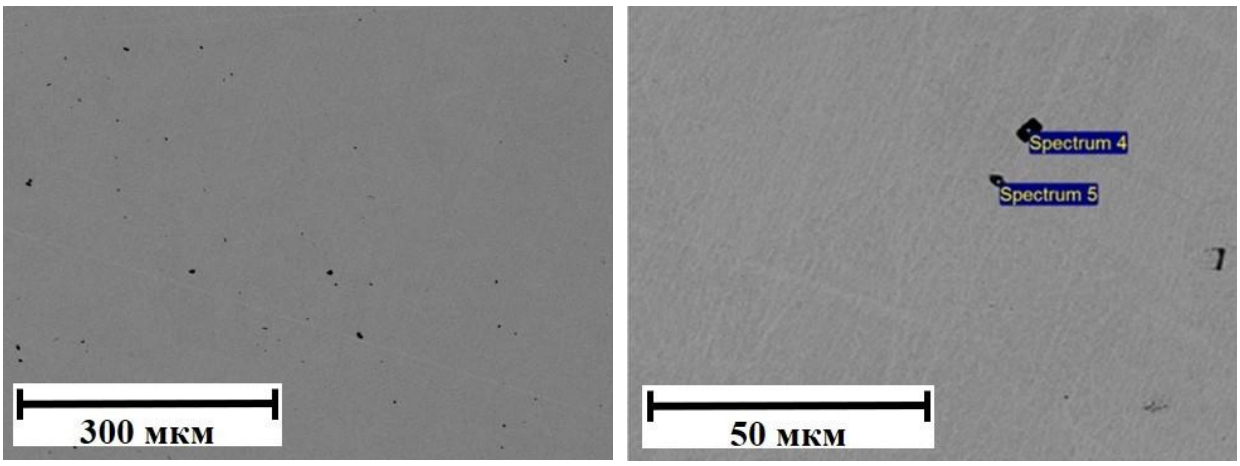
Таблица 10 – Химический состав стали 12Х18Н10Т в области Spectrum1, мас.%

Элемент	МРСА
Fe	69,9
Cr	18,3
Ni	9,8
Mn	1,1
Ti	0,4
Si	0,5



Материал 06ХН28МДТ относится к представителям группы железно-никелевых сплавов, однако для удобства восприятия информации данный

сплав отнесен в группу сталей (в рамках данной работы рассмотрен как сталь). Микроструктура стали 06ХН28МДТ представлена на рисунке 5 и является типичной для материалов данного класса. В структуре материала прослеживаются темные избыточные включения. Как и в случае со сталью 12Х18Н10Т, показано, что темным включениям соответствуют частицы, обогащенные по титану (таблица 11). Результаты химического микрорентгеноспектрального анализа стали 06ХН28МДТ представлены в таблице 12.



а б

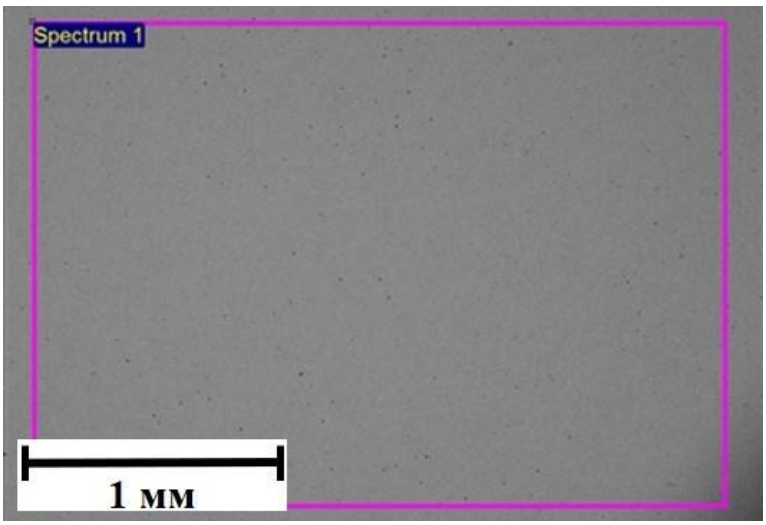
Рисунок 5 – Структура стали 06ХН28МДТ в исходном состоянии (а – ×200, б – ×1200)

Таблица 11 – Химический состав стали 06ХН28МДТ в точках Spectrum 4, 5, мас.%

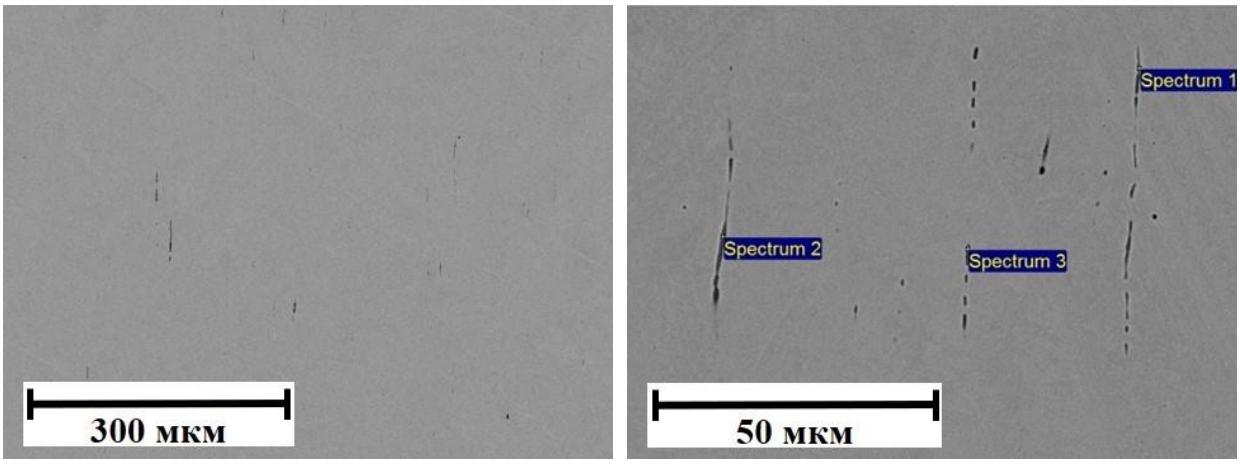
Элемент	Spectrum 4	Spectrum 5
Ti	77,2	78,0
N+C	22,8	22,0

Таблица 12 – Химический состав стали 06ХН28МДТ в области Spectrum 1, мас.%

Элемент	МРСА
Fe	42,7
Cr	23,2
Ni	27,2
Mo	2,4
Cu	2,9
Mn	0,3
Ti	0,7
Si	0,6



В качестве объекта исследования в настоящей работе также определена сталь SS 316L от производителя ООО «Континенталь». Микроструктура стали представлена на рисунке 6 и является типичной для сталей аустенитного класса, также в структуре идентифицированы продольные темные избыточные включения. Темным включениям соответствуют частицы, обогащенные по марганцу и молибдену (таблица 13). Результаты химического микрорентгеноспектрального анализа стали SS 316L представлены в таблице 14.



а **б**

Рисунок 6 – Структура стали SS 316L в исходном состоянии

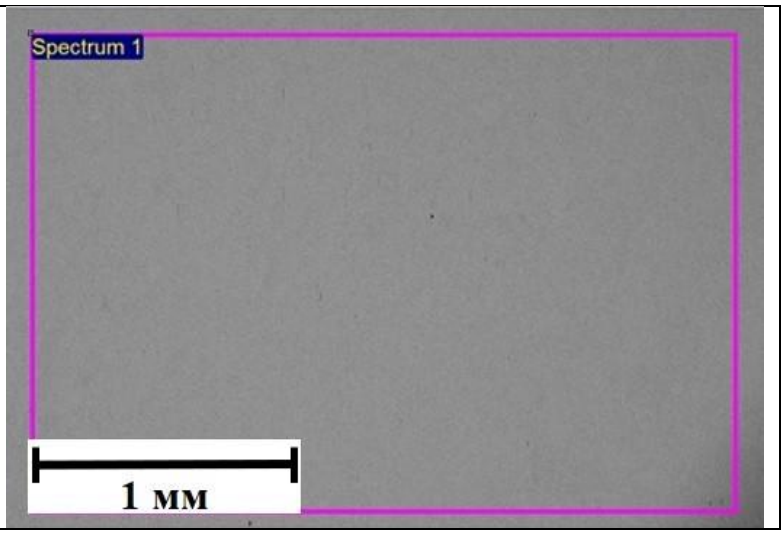
(а – ×200, б – ×1200)

Таблица 13 – Химический состав стали SS 316L в точках Spectrum 1, 2, 3, мас.%

Элемент	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
Cr	14,2	11,9	11,9
Mn	13,2	19,9	22,1
Fe	47,0	37,9	36,7
Ni	7,1	5,6	5,2
Mo	18,5	24,7	24,1

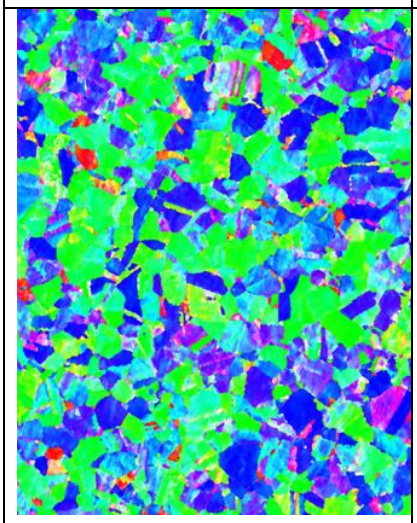
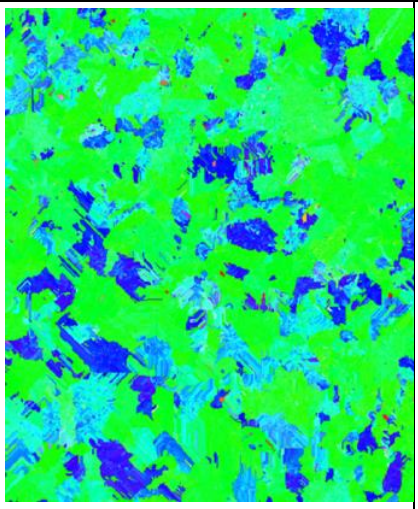
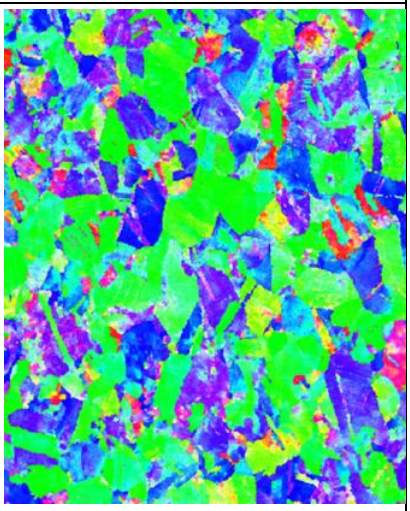
Таблица 14 – Химический состав стали SS 316L в области Spectrum 1, мас.%

Элемент	МРСА
Fe	68,2
Cr	17,6
Ni	10,4
Mo	2,0
Mn	1,5
Si	0,3



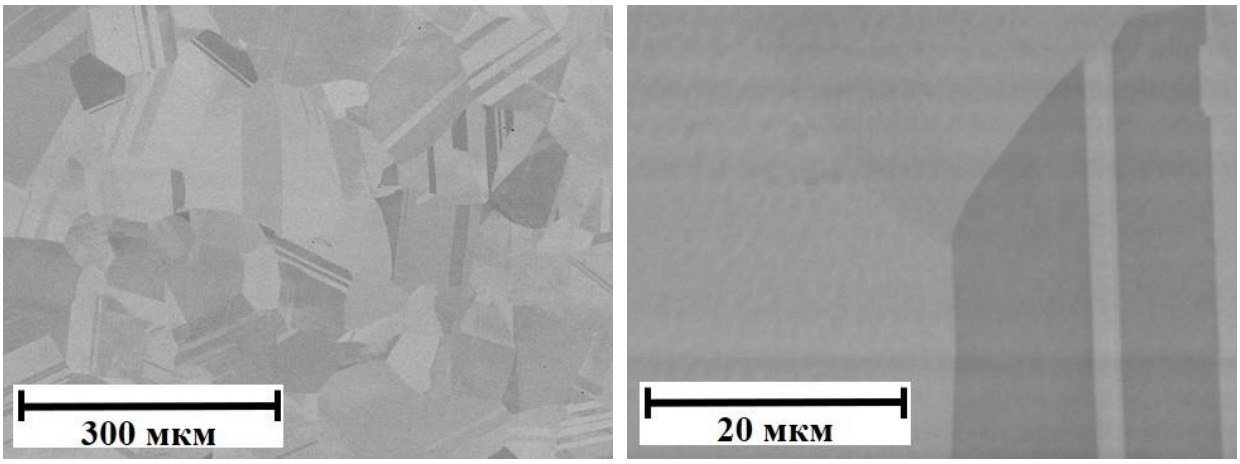
Также была исследована зёренная структура сталей в исходном состоянии, результаты испытаний приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Зёренная структура и средний размер зерна исследуемых сталей

12Х18Н10Т	06ХН28МДТ	SS 316L
 100 мкм	 500 мкм	 500 мкм
Анализируемая площадь составляла 0,08 мм^2. Средний диаметр зерна, определенный по 4077 зернам, равен 4 мкм	Анализируемая площадь составляла 1,7 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 4579 зернам, равен 17 мкм	Анализируемая площадь составляла 2,9 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 2944 зернам, равен 26 мкм

3.1.2 Никелевые сплавы

В настоящем исследовании использовали сплав ХН62М-ВИ от изготовителя АО «Металлургический завод» Электросталь». Микроструктура сплава ХН62М-ВИ соответствует структуре материалов данного типа и представлена на рисунке 7. В данном сплаве прослеживается чистая структура твердого раствора на основе никеля (γ-твердый раствор) без избыточных фаз. Результаты химического микрорентгеноспектрального анализа сплава ХН62М-ВИ представлены в таблице 16.

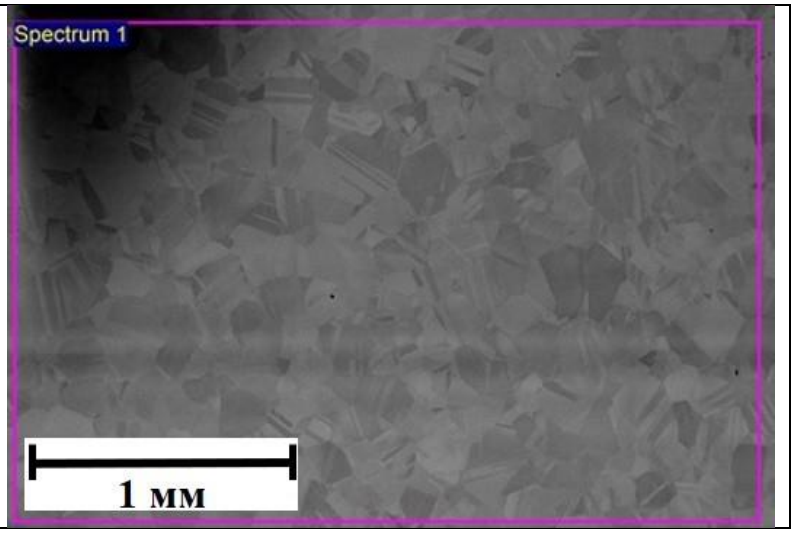


а **б**

Рисунок 7 – Микроструктура сплава ХН62М-ВИ в исходном состоянии (а – ×200, б – ×1790)

Таблица 16 – Химический состав сплава ХН62М-ВИ в области Spectrum 1, мас.%

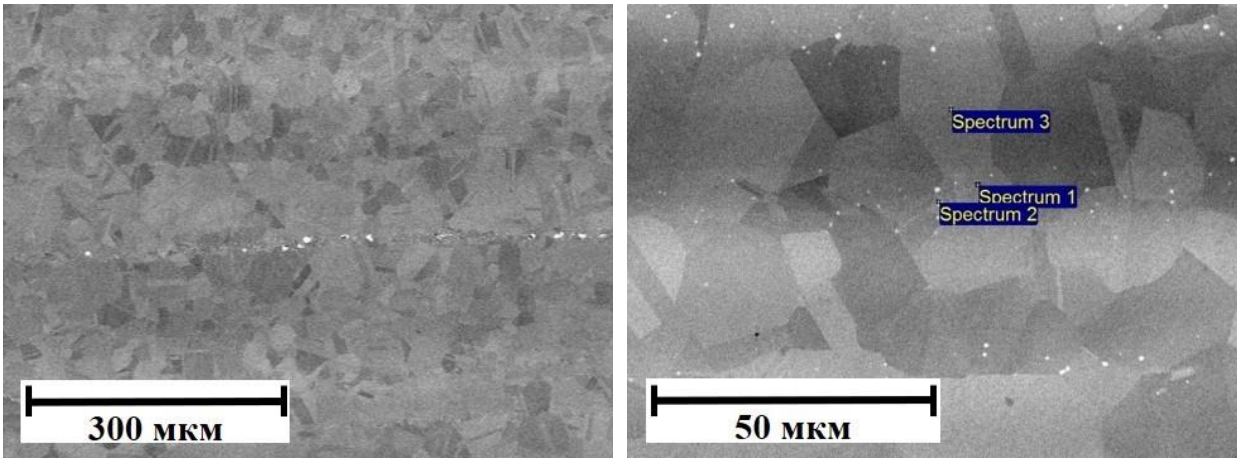
Элемент	МРСА
Al	0,1
Cr	23,5
Fe	0,3
Ni	64,0
Mo	12,1



Микроструктура сплава Hastelloy® B-3 от изготовителя HAYNES INTERNATIONAL AG соответствует структуре материалов данного типа и представлена на рисунке 8. В данном сплаве, помимо твердого раствора на основе никеля, прослеживаются частицы избыточных фаз, а также неметаллических включений. Избыточным фазам соответствуют светлые частицы, в то время как неметаллические включения имеют более темный цвет. Данное различие обусловлено составом фаз и особенностью принципа работы микроскопа в режиме обратно-рассеянных электронов

(ориентационно-композиционный контраст), в следствие чего более тяжелые элементы (с большим массовым числом) отображаются светлее, а более легкие – темнее.

Установлено, что неметаллические включения содержат увеличенное количество титана, ниобия, магния и кислорода (таблица 17). Светлые избыточные фазы – это интерметаллидные частицы, отличающиеся высоким содержанием молибдена и имеющие ориентированную структуру, располагаясь вдоль направления деформации, в то время как неметаллические включения распределены случайным образом. Результаты МРСА сплава Hastelloy® B-3® представлены в таблице 18.



а **б**

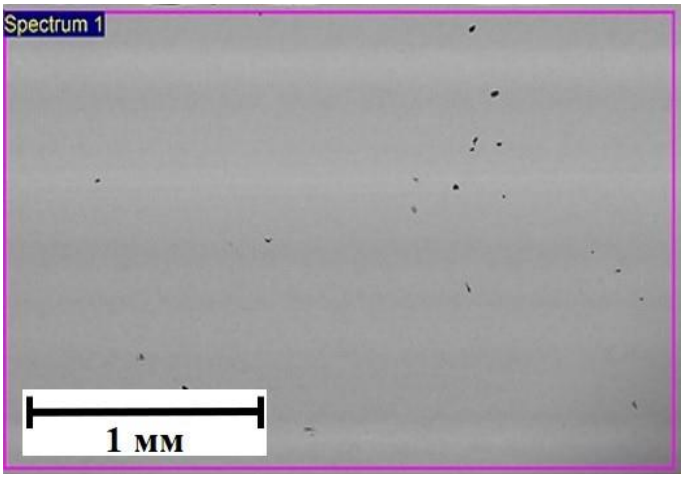
Рисунок 8 – Структура сплава Hastelloy® B-3® в исходном состоянии (а – ×200, б – ×1200)

Таблица 17 – Химический состав сплава Hastelloy® B-3® в точках Spectrum 1, 2, 3, мас.%

Элемент	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O	5,5	н/о	н/о
Mg	9,0	н/о	н/о
Si	н/о	1,0	0,5
Ti	15,0	н/о	н/о
Cr	1,0	1,0	1,5
Mn	н/о	н/о	1,0
Fe	1,0	1,0	1,5
Ni	46,0	43,0	68,0
Nb	2,5	н/о	н/о
Mo	20,0	54,0	27,5

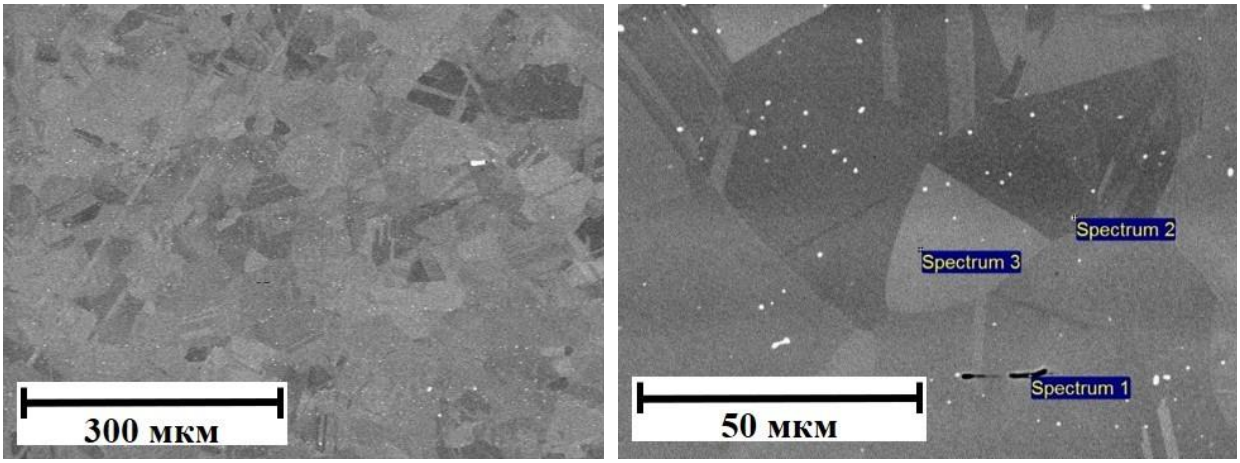
Таблица 18 – Химический состав сплава Hastelloy® B-3® в области Spectrum 1, мас.%

Элемент	МРСА
Ni	66,4
Mo	28,5
Cr	2,0
Fe	1,5
Mn	1,0
Al	0,3
W	0,2



В настоящем исследовании использовали сплав Hastelloy® HYBRID-BC1® от изготовителя HAYNES INTERNATIONAL AG. Микроструктура сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® представлена на рисунке 9. В данном сплаве, помимо твердого раствора на основе никеля, прослеживаются частицы избыточных фаз, а также неметаллических включений.

Было определено, что светлые частицы имеют повышенное содержание молибдена, а темные – магния и кислорода (таблица 19). Результаты МРСА сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® представлены в таблице 20.



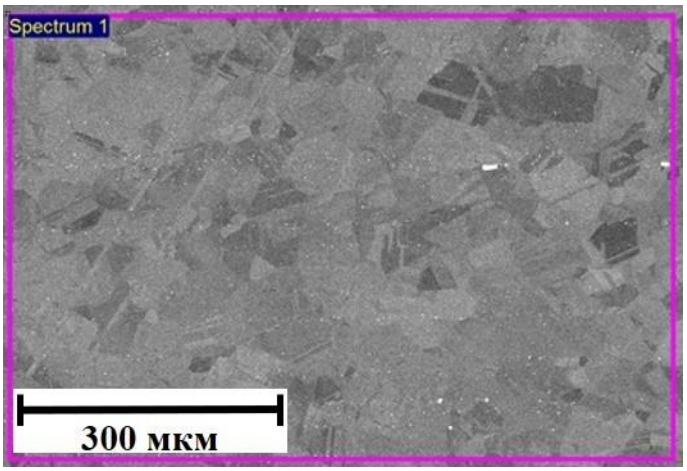
а **б**

Рисунок 9 – Структура сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® в состоянии поставки (а – ×200, б – ×1200)

Таблица 19 – Химический состав сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® в точках Spectrum 1, 2, 3, мас.%

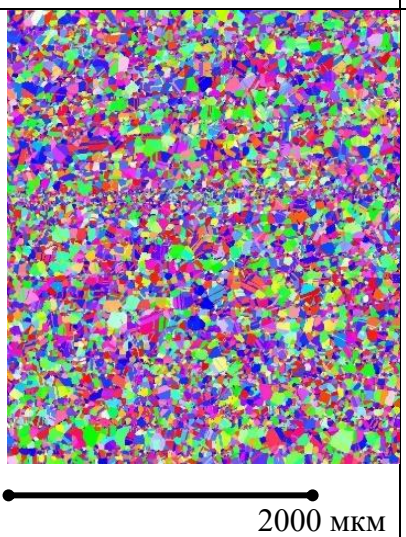
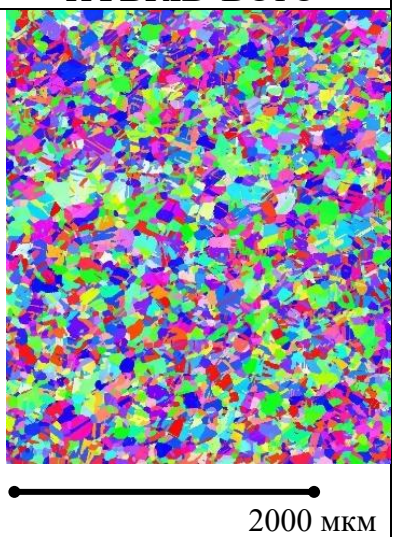
Элемент	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
O	12,0	н/о	н/о
Mg	17,0	н/о	н/о
Cr	12,0	14,0	16,0
Fe	1,0	1,0	1,0
Ni	45,5	43,5	60,5
Mo	12,5	41,5	22,5

Таблица 20 – Химический состав сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® в области Spectrum 1, мас.%

Элемент	МРСА	
Ni	60,8	
Mo	22,0	
Cr	15,5	
Fe	1,0	
Mn	0,2	
Al	0,5	

Также была исследована зёренная структура сплавов в исходном состоянии, результаты испытаний приведены в таблице 21.

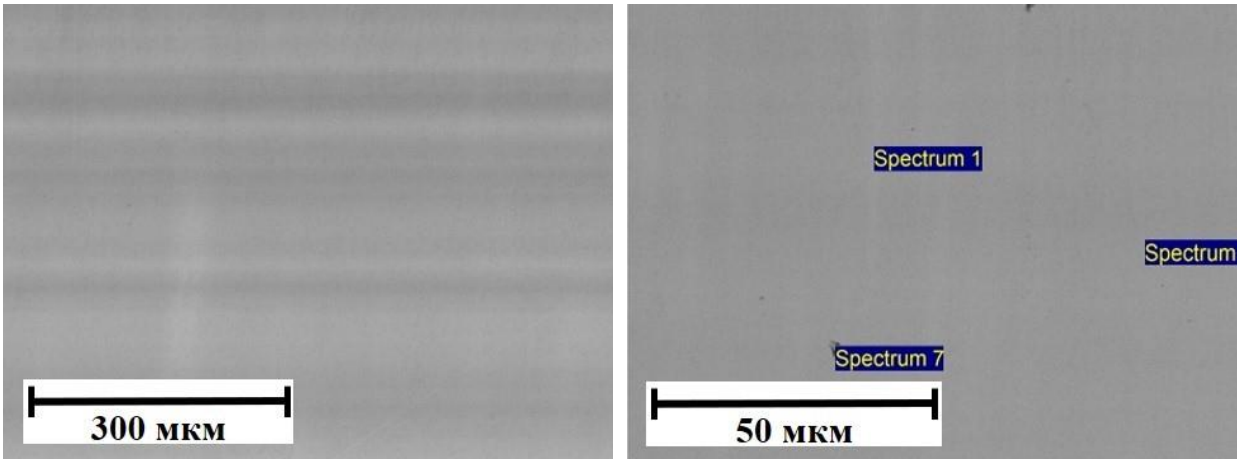
Таблица 21 – Зёренная структура и средний размер зерна исследуемых никелевых сплавов

ХН62М-ВИ	Hastelloy® B-3®	Hastelloy® HYBRID-BC1®
		
500 мкм	2000 мкм	2000 мкм
Анализируемая площадь составляла 2,6 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 972 зернам, равен 52 мкм	Анализируемая площадь составляла 4,3 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 10872 зернам, равен 19 мкм	Анализируемая площадь составляет 4,3 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 2 610 зернам, равен 38 мкм

3.1.3 Молибденовые сплавы

В настоящем исследовании использовали сплавы МВ10 и МВ30 от изготовителя АО «ПКФ «УралМет»». Микроструктура сплавов типична и представлена рисунках 10, 11. Структуре материалов свойственна химическая неоднородность, которая проявляется в виде обедненных (темные зоны) и обогащенных (светлые зоны) вольфрамом зон относительно среднего состава (таблицы 22, 23). В структуре материалов обнаружены локализованные включения (таблицы 22, 23), обогащенные по кремнию. Данные включения являются следствием процесса технологической выплавки и могут оказывать влияние на протекания коррозионных процессов, интенсифицируя их вследствие образования комплексных соединение кремния и фтора, например, SiF_4, K_2SiF_6, Na_2SiF_6, $[SiO_4]^{4-}$, $[Si_2O_5]^{2-}$, $[SiO_3F]^{3-}$, $[SiO_2F_2]^{2-}$ и $Si_4O_7F_2$. Однако поскольку данные включения единичны, их влияние на коррозионный процесс для данного материала незначительно.

Результаты МРСА сплавов МВ10, МВ30 представлены в таблицах 24, 25.



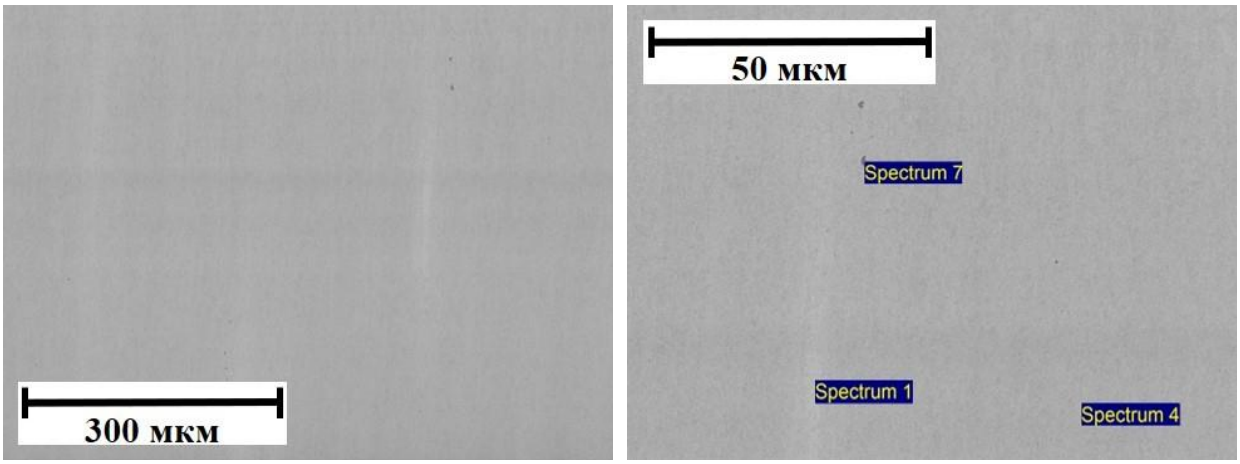
а **б**

Рисунок 10 – Структура сплава МВ10 в исходном состоянии

(а – ×200, б – ×1200)

Таблица 22 – Химический состав сплава МВ10 в точках Spectrum 1, 4, 7, мас.%

Элемент	Spectrum 1	Spectrum 4	Spectrum 7
Mo	82,0	90,0	76,8
W	18,0	10,0	9,1
Si	н/о	н/о	14,1



а **б**

Рисунок 11 – Структура сплава МВ30 в исходном состоянии (а – ×200, б – ×1200)

Таблица 23 – Химический состав сплава МВ30 в точках Spectrum 1, 4, 7, мас.%

Элемент	Spectrum 1	Spectrum 4	Spectrum 7
Mo	67,0	33,0	40,1
W	33,0	67,0	23,7
Si	н/о	н/о	36,2

Таблица 24 – Химический состав сплава МВ10 в области Spectrum 1, мас.%

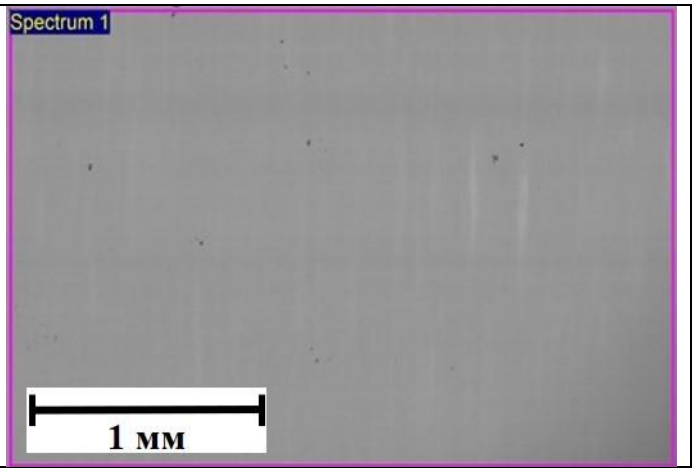
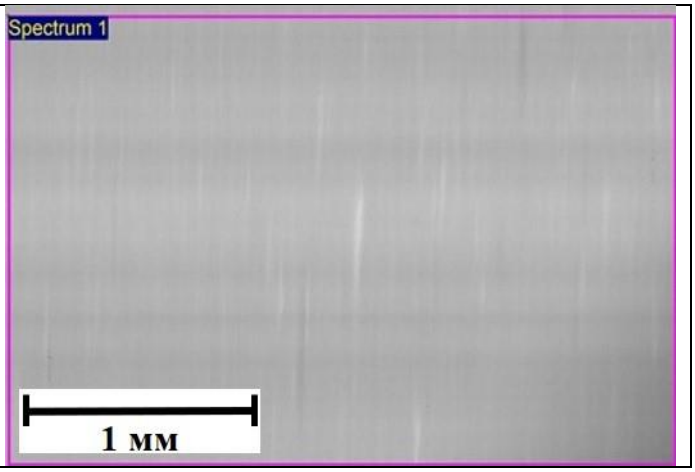
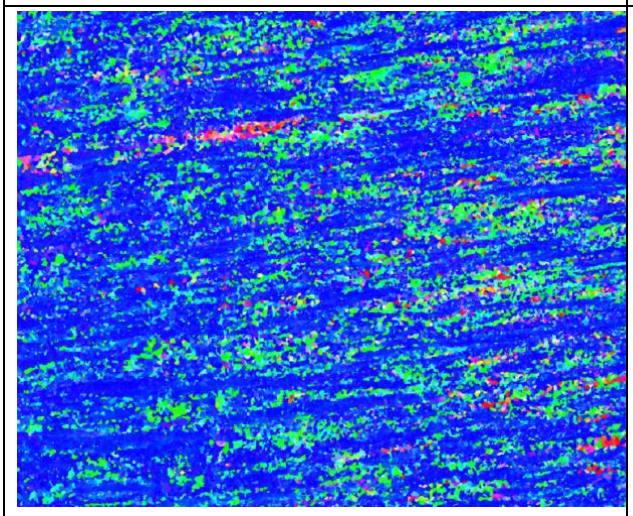
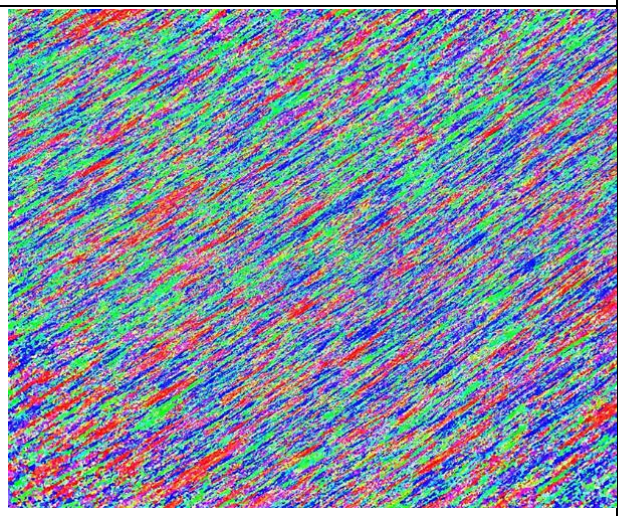
Элемент	МРСА	
Mo	89,0	
W	10,1	

Таблица 25 – Химический состав сплава МВ30 в области Spectrum 1, мас.%

Элемент	МРСА	
Mo	69,8	
W	31,2	

Также была исследована зёренная структура сплавов в исходном состоянии, результаты испытаний приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Зёренная структура и средний размер зерна исследуемых молибденовых сплавов

МВ10	МВ30
 500 мкм	 500 мкм
Анализируемая площадь составляет 4,3 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 27583 зернам, составил 7 мкм	Анализируемая площадь составляет 3,0 мм^2. Средний размер зерна, определенный по 141 825 зернам, составил 4 мкм

3.2 Коррозионные изотермические испытания в расплаве FLiNaK+UF_4

3.2.1 Методика проведения коррозионных изотермических испытаний

3.2.1.1 Требования к объектам испытаний

Требования к объектам испытаний, а именно к образцам до коррозионных выдержек, представлены в таблице 27. Для изотермических испытаний использовали образцы простой формы: параллелепипед или цилиндр. Поверхность испытываемых образцов не должна иметь видимых дефектов, таких как царапины, включения, трещины, точки и поры, поскольку наличие неоднородности поверхности может привести к локализации коррозионных процессов и, как следствие, некорректным результатам испытаний. Также любые краевые дефекты образцов являются

концентраторами механических напряжений, что может привести к аномальным результатам испытаний. Вследствие этого, края образцов были аккуратно закруглены.

Образцы для коррозионных испытаний подвергали шлифовке, осуществляемой в несколько стадий с поэтапным понижением размеров зерна абразивного материала. В результате этих операций средняя шероховатость поверхности (R_a) соответствовала значениям, указанным в таблице 27. Степень шероховатости оценивали с помощью профилометра (степень точности 1), параметр шероховатости R_a определяли в соответствии с ГОСТ 2789-73 «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики». Образцы цилиндрической формы обрабатывали на металлообрабатывающем центре с числовым программным управлением. При работе с образцами, для исключения непредусмотренного термического воздействия на структуру и свойства материала, все операции, оказывающие на них механическое воздействие (резка, шлифовка, полировка), выполняли с использованием водяного охлаждения.

У образцов до коррозионных испытаний фиксировали линейные размеры, массу и шероховатость поверхности, а также рассчитывали площадь поверхности каждого образца.

Для достижения высокого уровня воспроизводимости результатов коррозионных испытаний и всестороннего изучения коррозионных процессов в каждом испытании использовали три образца одного вида материала.

В дополнение, у образцов до испытаний (в исходном состоянии) производили исследование микроструктуры с целью контроля размера и формы зерна, наличия избыточных фаз, включений. Проводили также контроль материалов на предмет соответствия химического состава сертификату производителя (п.3.1).

Солевую систему для коррозионных испытаний готовили в соответствии с п. 2.1.

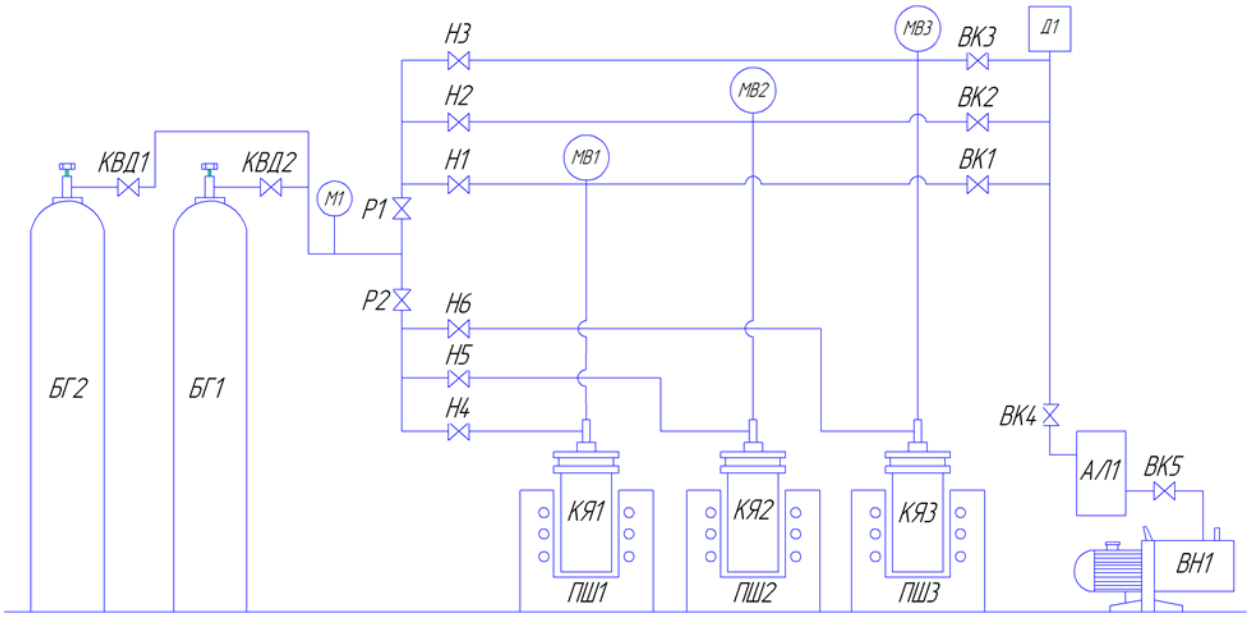
Таблица 27 – Требования к образцам до проведения изотермических коррозионных испытаний

Критерии	Требования
Форма образца	параллелепипед, цилиндр
Шероховатость	R_a не более 1 мкм
Масса образца	взвешивание на весах
Площадь поверхности образца	не менее 3 $см^2$
Количество	не менее 3 шт
Микроструктура	контроль размера и формы зерна, наличие/отсутствие избыточных фаз, включений
Химический состав	контроль соответствия сертификату производителя и заявленным требованиям

3.2.1.2 Проведение коррозионных *изотермических* испытаний

Испытания в изотермических условиях проводили на установке, которая дает возможность проведения коррозионных выдержек в атмосфере различных инертных газов. В настоящих коррозионных тестах в качестве инертной среды использовали аргон (не ниже марки 5.0). Установка для коррозионных испытаний представляет собой систему, включающую в себя программируемые печи сопротивления, серию реторт (ячеек) из коррозионностойкой стали и газо-вакуумную систему (рисунок 12). Каждая реторта независимо подключена к газовакуумной системе, полностью выполненной из коррозионностойкой стали, все соединения резьбовые. Подача газа в каждую реторту осуществляется через комплекс редукторов тонкой настройки, сброс газа – через систему барботеров и азотную ловушку.

Давление во всей системе контролируется датчиком давления с электронным вакуумметром, температура и продолжительность выдержки контролируется ПИД-регуляторами. Дополнительно, температура контролируется с помощью термопар с вольтметрами. Такая организация эксперимента позволяет достичь высокой инертности газовой среды, стабильности работы системы, высокой воспроизводимости получаемых результатов при длительных испытаниях.



БГ – баллон газовый, КВД – вентиль-клапан высокого давления, М – манометр, Р – редуктор, Н – вентиль-нагнетатель, МВ – мановакуумметр, ВК – вакуумный вентиль-клапан, Д – датчик контроля давления с вакуумметром, КЯ – коррозионная ячейка, ПШ – печь шахтная, АЛ – азотная ловушка, ВН – вакуумный насос

Рисунок 12 – Схема установки для изотремических коррозионных испытаний

В каждую реторту помещали тигель из стеклоуглерода СУ-2000 с тремя образцами и приготовленной солевой системой для коррозионных испытаний. Расположение образцов в тигле должно соответствовать требованиям:

– размещение образцов для коррозионных испытаний осуществляли таким образом, чтобы они не экранировали друг друга от влияния коррозионной среды;

– площадь контакта образца с дном и стенками тигля должна быть минимальна (рисунок 13);

– объем коррозионной среды (расплава) должен быть не менее 10 $см^3$ на 1 $см^2$ площади поверхности образцов, находящихся в контакте с расплавом (ГОСТ 9.905-2007).



1 – инертная атмосфера (аргон); 2 – коррозионная среда (расплав); 3 – образец

Рисунок 13 – Расположение образцов в тигле при изотермических коррозионных испытаниях

Далее реторту герметизировали, вакуумировали, заполняли аргоном и помещали в печь. Выдержку образцов осуществляли при 650 и 750 °С. Продолжительность коррозионных испытаний составляла 100 часов.

По завершении коррозионной выдержки образцы исследуемых материалов извлекали из коррозионной среды, тщательно отмывали в 1М растворе $Al(NO_3)_3$ до постоянной массы и сушили. Фиксировали массы отмытых образцов и по их изменению для каждого образца рассчитывали скорость коррозии, согласно п. 2.2.

Электролит после испытаний переносили в инертный бокс, полностью измельчали, усредняли и подвергали химическому анализу для определения содержания продуктов коррозии. Требования к образцам после коррозионных испытаний представлены в таблице 28.

Таблица 28 – Требования к образцам после коррозионных испытаний

Параметр/критерий	Требования
Визуальный контроль	определение цвета образцов, состояния поверхности, наличия продуктов коррозии, видимые дефекты, сколы
Скорость коррозии	в соответствии с п. 2.2
Продукты коррозии	химический анализ расплава после коррозионных испытаний
Тип коррозионного разрушения	оценка согласно ГОСТ 9.908-85
Глубина проникновения коррозии	оценивается при анализе микроструктуры
k-параметр, шт. × мкм/см	согласно методике п. 2.4.1; чем ↑ k, тем ↑ МКК
η-параметр, доли	согласно методике п. 2.4.2; $0 < \eta < 0{,}4$ неравномерная, $0{,}5 < \eta < 1{,}0$ равномерная
Микроструктура	наличие/отсутствие вторых фаз, включений, оценка состояния поверхности образца, МРСА

3.2.2 Коррозионные изотермические испытания сталей/сплавов на основе железа

Исходя из информации, имеющейся в зарубежной научно-технической литературе, нержавеющая сталь SS 316L считается одним из основных претендентов на роль конструкционного материала оборудования в ЖСР. В России в качестве кандидатной нержавеющей стали с позиции доступности и освоения материала в промышленном производстве рассматривается марка 12Х18Н10Т (ближайшие зарубежные аналоги AISI 904L, AISI 316L). Перспективным считается материал 06ХН28МДТ, который относится к группе сплавов на основе железа с повышенным содержанием никеля, тем

самым является переходным материалом от группы сталей к группе никелевых сплавов.

Скорость коррозии (таблица 29) определена двумя независимыми методами: гравиметрическим (грав.м.) и аналитическим (ан.м.). Аналитический метод реализован посредством химического анализа системы FLiNaK+UF_4 до и после коррозионных испытаний с целью контроля содержания продуктов коррозии (таблица 30).

Таблица 29 – Скорость коррозии образцов сталей после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 при 650 и 750 °С в течение 100 часов, мкм/год

Температура испытаний, °С	650		750	
Метод анализа	грав.м.	ан.м.	грав.м.	ан.м.
12Х18Н10Т	175±9	181±8	737±99	769±11
06ХН28МДТ	359±11	311±10	831±102	805±55
SS 316L	151±10	148±11	275±11	279±17
SS 316L (в расплаве FLiNaK)	44±5	60±6	173±27	158±11

Таблица 30 – Содержание продуктов коррозии в системе FLiNaK+UF_4 после выдержки образцов сталей при 650 и 750 °С в течение 100 часов, ppm

Температура испытаний, °С	650		750	
Продукт коррозии	Cr	Fe	Cr	Fe
12Х18Н10Т	210	87	654	100
06ХН28МДТ	319	< 5	765	< 5
SS 316L	133	58	322	17

Ранее были реализованы коррозионные испытания сталей в расплаве FLiNaK без добавок тетрафторида урана [91, 93]. В качестве примера в таблице 29 приведены результаты подобных тестов для стали SS 316L. Полученные результаты свидетельствуют о том, что солевая система с добавлением тетрафторида урана обладает большей коррозионной

активностью и позволяет реализовать более консервативный (подразумеваются предельно допустимые условия эксплуатации) сценарий эксплуатации ЖСР.

Согласно данным химического анализа основным продуктом коррозии является хром (в расплаве находится в ионной форме в виде соединений фторидов [31, 63, 94]), который в первую очередь вытравливается из структуры материала как наиболее электроотрицательный компонент материалов. Сопутствующий продукт коррозии – железо (в расплаве находится в ионной форме в виде соединений фторидов [31, 52, 63, 94]).

В подтверждение данной теории был реализован ряд экспериментов, направленных на изучение коррозионной стойкости индивидуальных металлов в аналогичных условиях при 650 °С (рисунок 14) [95]. Показано, что скорость коррозии у электроотрицательного хрома в 100 раз выше, чем у электроположительного никеля. Преимущественное вытравливание хрома – распространенное явление, которое также отмечено во многих исследовательских работах [25, 96-98].

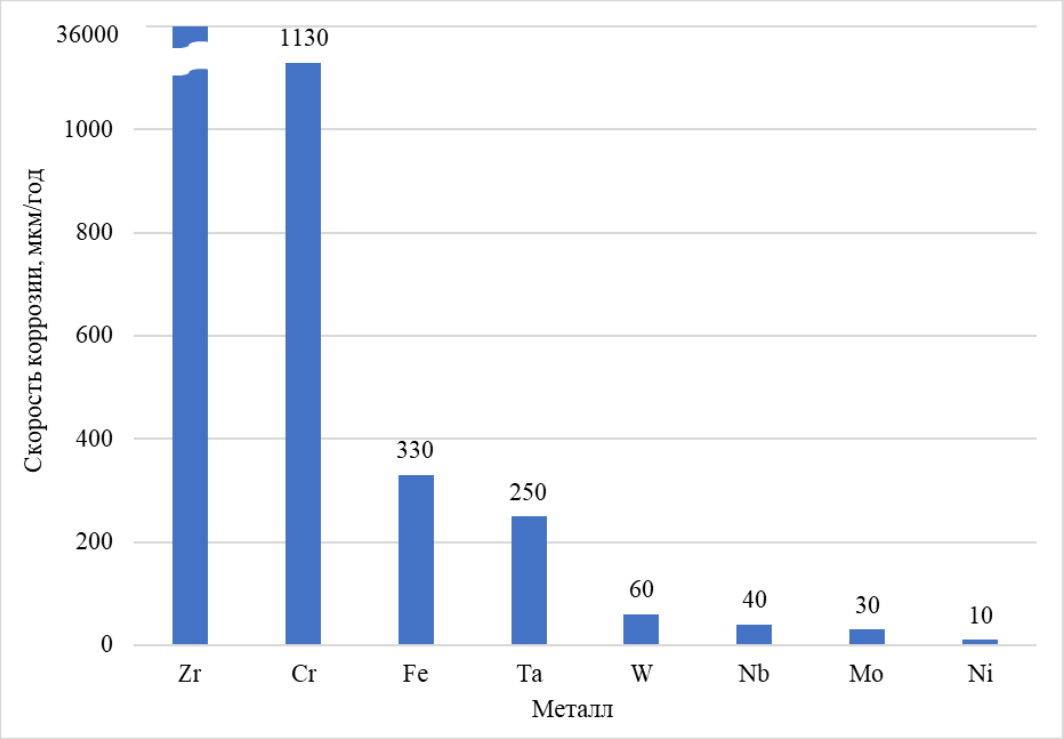


Рисунок 14 – Ряд коррозионной стойкости индивидуальных металлов

При 650 °С скорость коррозии 06ХН28МДТ значительно выше, чем у сталей 12Х18Н10Т и SS 316 L, что может быть объяснено повышенным содержанием хрома в составе материала. При повышении температуры коррозионных тестов скорость коррозии возрастает в 1,5-2 раза для всех материалов, что указывает на интенсификацию протекающих коррозионных процессов. Определенные значения скорости коррозии исследуемых сталей указывают на их низкую коррозионную стойкость в расплаве FLiNaK+UF_4.

Для того чтобы наиболее полно оценить коррозионную стойкость материалов, необходим комплексный подход к изучению протекающих процессов. Кроме оценки скорости и состава продуктов коррозии, важную информацию о процессах коррозии несут исследования микроструктуры материала, направленные на определение характера и глубины разрушений, процессы формирования поверхностных слоев, выделения вторых фаз, а также иных микроструктурных трансформаций.

Снимки поперечных шлифов образцов сталей после коррозионных испытаний в FLiNaK+UF_4, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 15.

Отмечено (рисунок 15), что после выдержки при 650 °С образцы стали 12Х18Н10Т подвержены межкристаллитной коррозии глубиной до 40 мкм. При повышении температуры коррозионных испытаний до 750 °С процессы межкристаллитного разрушения интенсифицируются. Отмечен рост глубины поражений до 55 мкм (750 °С) и увеличение их количества. Согласно данным микрорентгеноспектрального анализа (таблица 31) по мере приближения к поверхности образца, а также в местах межкристаллитных поражений, содержание хрома падает.

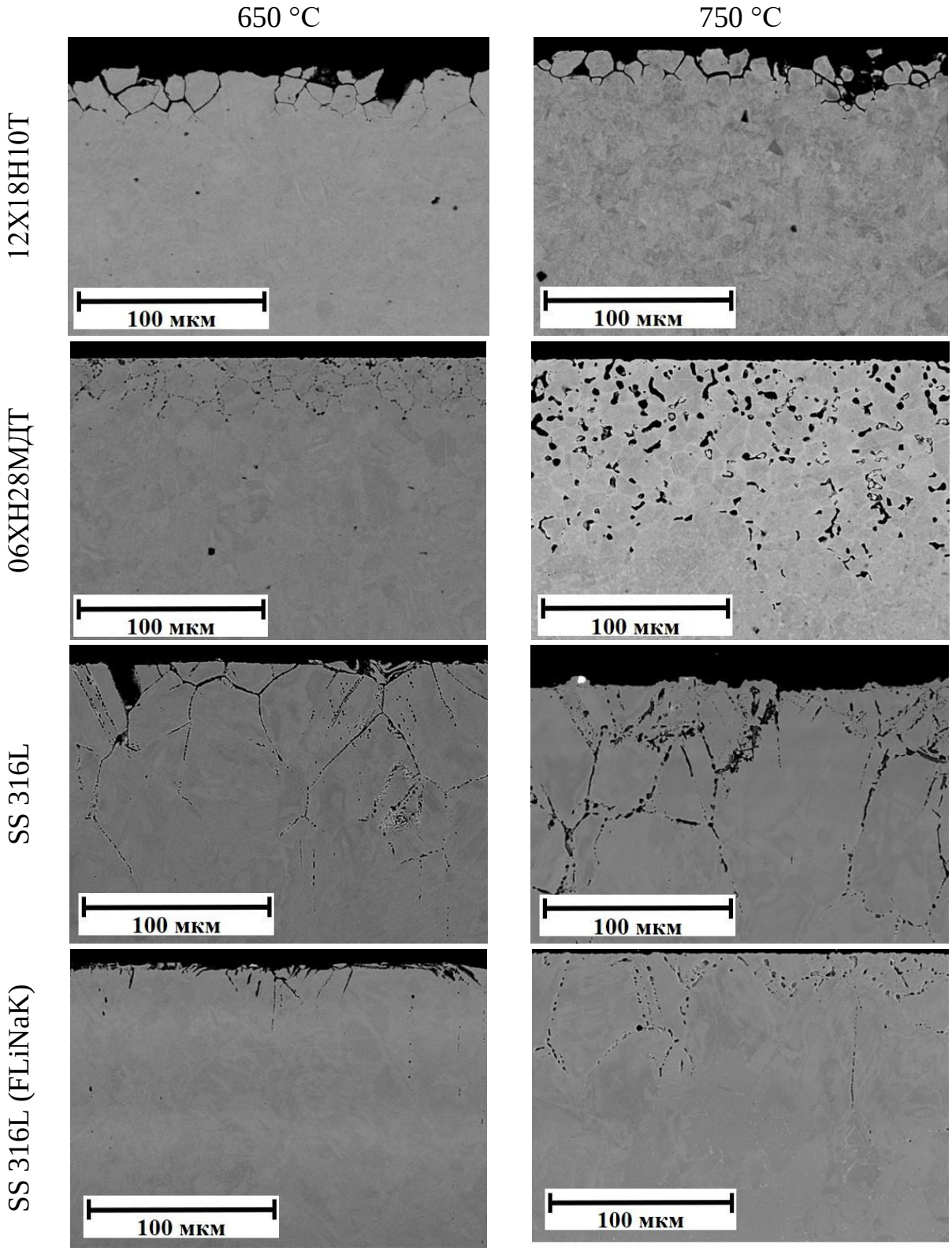
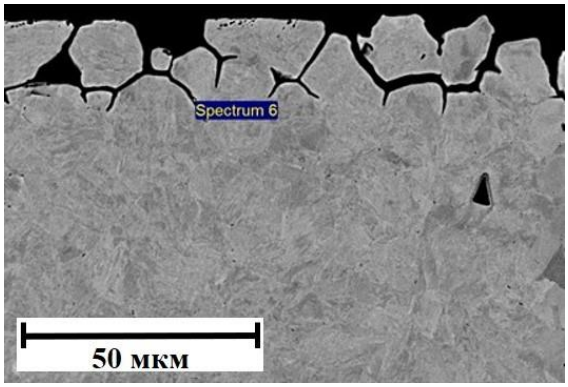


Рисунок 15 – Микроструктура шлифов образцов сталей после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650, 750 °С

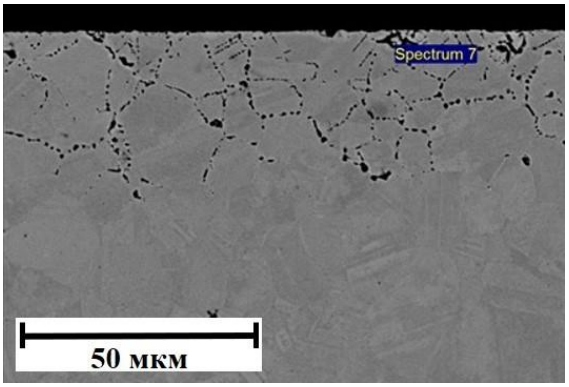
Образцы материала 06ХН28МДТ подвержены межкристаллитным коррозионным поражениям как после выдержки при 650 °С, так и после выдержки при 750 °С. С увеличением температуры выдержки в материале также интенсифицируются и коррозионные разрушения. Наблюдаемые коррозионные поражения имеют губчатую структуру, что говорит об избирательности процесса коррозии за счет вытравливания хрома. Данный факт подтверждают результаты проведенного МРСА – в зоне коррозионных поражений концентрация хрома по мере приближения к поверхности снижается (таблица 32, 33). Уменьшение содержания хрома отмечено также в областях, прилегающим к образовавшимся коррозионным порам.

Таблица 31 – МРСА в точке Spectrum 6 образца стали 12Х18Н10Т после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 750 °С



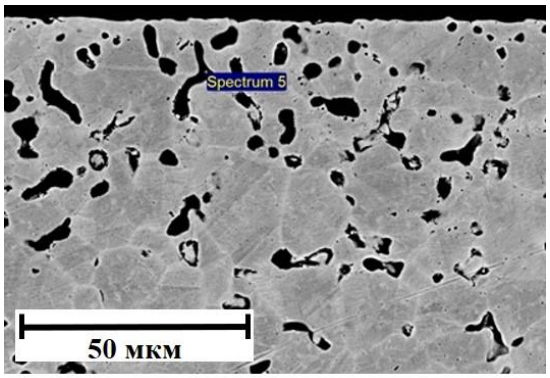
Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Si	0,4	0,7
Ti	1,3	1,5
Cr	10,7	9,5
Fe	78,9	80,2
Ni	8,7	8,1

Таблица 32 – МРСА в точке Spectrum 7 образца стали 06ХН28МДТ после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Si	0,2	0,4
Cr	1,3	1,2
Fe	56,4	64,8
Ni	36,2	29,7
Cu	3,7	2,8
Mo	2,2	1,1

Таблица 33 – МРСА в точке Spectrum 5 образца стали 06ХН28МДТ после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 750 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Si	0,3	0,5
Ti	0,4	0,5
Cr	4,1	4,4
Fe	57,0	58,2
Ni	30,3	29,4
Cu	4,5	4,1
Mo	2,5	1,5

Результаты исследования образцов стали SS 316L показали, что после выдержки при температуре 650 °С в расплавленной соли FLiNaK+UF_4 (6,6 мас.%) в течение 100 часов материал подвержен межкристаллитной коррозии (рисунок 15). При повышении температуры до 750 °С процессы межкристаллитной коррозии становятся более интенсивными.

Для всех исследуемых сталей зафиксировано, что развитию межкристаллитной коррозии предшествовал процесс выделения вторых фаз по границам зерен.

Для оценки степени межкристаллитных поражений (*k*-параметра) дополнительно изучали поверхность материала посредством оптической микроскопии. Согласно полученным данным (таблица 34), значения степени межкристаллитных поражений (*k*-параметра) для всех исследуемых материалов уже при 650 °С существенно превышают 10 000 шт×мкм/см, что указывает на их низкую сопротивляемость межкристаллитным разрушениям. При увеличении температуры коррозионной выдержки до 750 °С данный показатель также увеличивается (вплоть до 45 000 шт×мкм/см), что подтверждает низкую стойкость исследуемых сталей к МКК в условиях проведения испытаний.

Таблица 34 – Результаты расчета *k*-параметра после выдержки сталей в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов

Материал	t, °C	$d_{макс}$, мкм	$d_{сред}$, мкм	*k*, шт×мкм/см
12Х18Н10Т	650	40	35	13 631
	750	55	47	16 747
06ХН28МДТ	650	68	54	15 425
	750	114	89	32 698
SS 316L	650	315	215	21 500
	750	519	501	45 325

Размер зерна у образцов данной группы материалов после коррозионных испытаний остался в пределах стабильных значений (± 5%) относительно исходного состояния. Коррозионная выдержка при температурах 650, 750 °С не оказывает влияния на изменение размеров зерна.

Появление МКК в аустенитных сталях объясняется эффектом сенсибилизации: нагрев стали выше 450-500 °С приводит к образованию вторых фаз по границам зерен.

В течение высокотемпературной выдержки в структуре 12Х18Н10Т выделяются мелкодисперсные карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ (преобладающая вторая фаза) и сопутствующая фаза в малом количестве – σ-фаза (интерметаллиды на основе железа и хрома, в которых активно растворяется никель и молибден).

Железоникелевый сплав 06ХН28МДТ также подвержен выделению вторых фаз по границам зерен, где преобладающая фаза – σ-фаза, обогащенная по железу, хрому, молибдену и никелю, а сопутствующие фазы в малом количестве – карбид хрома, χ-фаза (промежуточная фаза на пути образования более стабильной σ-фазы).

Ранние работы показывают, что преобладающей второй фазой в материале SS 316L (AISI 316L) являются карбиды хрома, однако недавние

исследования [32] установили, что конкурирующей фазой также является χ-фаза, обогащенная по железу, хрому и молибдену.

Образование всех типов наблюдаемых вторых фаз на границах зерен приводит к развитию межкристаллитных разрушений в материале. Данные типы фаз обогащены электроотрицательными компонентами (Cr, Fe). При выделении вторых фаз по границам зерен в приграничной области материала происходит сильное обеднение по электроотрицательным компонентам, и в силу большой разницы потенциалов между второй фазой и обедненной зоной формируется микрогальванопара. Однако, поскольку энергия связи во второй фазе высокая, то сама фаза не подвергается растворению, выступая в качестве катода в формируемой микрогальванопаре, а обедненная зона становится анодом. При контакте с окислителями из расплава (тетрафторидом урана) происходит растворение анодных зон. Предполагаемая схема коррозии сталей протекает в несколько этапов и описывается схемой:

1-й этап: образование вторых фаз по ГЗ

СТАЛЬ/СПЛАВ → $Cr_{23}C_6$/σ-фаза/χ-фаза

2-й этап: образование микрогальванопар

(Анод) $Me_{\text{обедненная зона}}$ | FLiNaK+ UF_4| вторая фаза (Катод)

3-й этап: окисление анодных зон микрогальванопар,

восстановление на катоде

(Анод) $Me_{\text{обедненная зона}} - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ (Me – Cr)

(Катод) $U^{4+} + \bar{e} \rightarrow U^{3+}$

Изучение коррозионного поведения сталей в расплаве FLiNaK+UF_4 показало, что данный класс материалов подвержен значительным коррозионным разрушениям, о чем говорят высокие значения скоростей коррозии. Различные значения скорости коррозии в ряду исследуемых сталей объясняются их химическим составом. Так, в первую очередь, интенсивность коррозионного процесса зависит от содержания более электроотрицательных

компонентов в составе материала, например, хрома и железа. При повышении концентрации данных компонентов в составе материала увеличивается степень их коррозионного разрушения. Также на процесс коррозии влияет температура выдержки: при увеличении температуры процесса происходит рост скорости коррозии.

По результатам коррозионных испытаний класса сталей различного состава установлено, что помимо значительной общей коррозии характерной чертой их коррозионного разрушения являются интенсивные межкристаллитные поражения, обусловленные процессом выделения вторых фаз вдоль границ зерен, в результате чего происходит формирование микрогальванопар с последующим растворением их анодных зон.

Дополнительной задачей при проведении настоящего исследования было внедрение количественных характеристик процессов коррозии, отвечающих за степень межкристаллитной коррозии, а именно *k*-параметра. Полученные экспериментальные значения *k*-параметра соответствуют наблюдаемой картине коррозии сталей в расплаве FLiNaK+UF_4: результаты подтвердили значительную склонность сталей к МКК, а также увеличение степени межкристаллитной коррозии с ростом температуры.

3.2.3 Коррозионные изотермические испытания никелевых сплавов

Никелевые сплавы на настоящий момент – основные претенденты на роль конструкционного материала корпуса реактора и системы трубопроводов в ЖСР. Коррозионностойкие сплавы системы «никель – молибден – хром» в зависимости от содержания хрома и молибдена условно разделяют на различные подгруппы. Так, российский сплав ХН62М-ВИ относится к С-семейству. Сплав Hastelloy® B-3® принадлежит к B-классу, характеризующимся повышенным содержанием молибдена и низким содержанием хрома, а сплав Hastelloy® HYBRID BC1® является гибридным между С- и В- подгруппами.

Полученные экспериментальные значения скорости коррозии исследуемых материалов в расплаве FLiNaK+UF_4 при различных температурах приведены в таблице 35, содержания продуктов коррозии в солевых системах после коррозионных тестов в различных условиях представлены в таблице 36.

Таблица 35 – Скорость коррозии образцов никелевых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 при 650 и 750 °С в течение 100 часов, мкм/год

Температура испытаний, °С	650		750	
Метод анализа	грав.м.	ан.м.	грав.м.	ан.м.
ХН62М-ВИ	159±16	168±14	351±22	344±15
Hastelloy® HYBRID BC1®	87±8	81±4	144±12	131±11
Hastelloy® B-3®	25±2	20±2	35±3	31±3

Таблица 36 – Содержание продуктов коррозии в расплаве FLiNaK+UF_4 после выдержки образцов никелевых сплавов при 650 и 750 °С в течение 100 часов, ppm

Температура испытаний, °С	650			750		
Продукт коррозии	Cr	Fe	Mo	Cr	Fe	Mo
ХН62М-ВИ	380	< 5	< 5	550	< 5	< 5
Hastelloy® HYBRID BC1®	280	123	< 5	310	115	< 5
Hastelloy® B-3®	119	< 5	121	149	< 5	130

Согласно данным химического анализа, основным продуктом коррозии является хром, представляющий более электроотрицательный компонент сплава, определяющий преимущественное разрушение материалов. Для материала Hastelloy® B-3® в качестве сопутствующего продукта коррозии выступает молибден, что косвенно может указывать на смену механизма и характера коррозионного процесса.

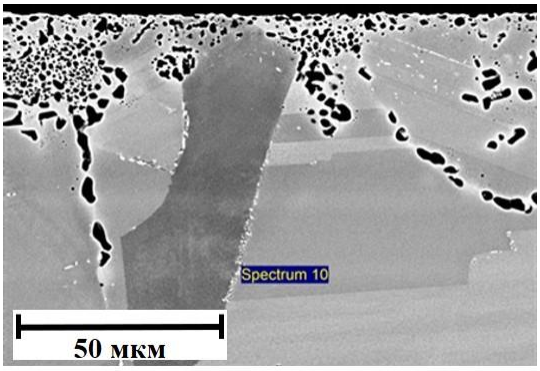
Значения скорости коррозии для сплава ХН62М-ВИ максимальны среди исследуемых никелевых сплавов, что свидетельствует о его худшей коррозионной стойкости к воздействию расплава $FLiNaK+UF_4$. По результатам экспериментов во всем исследуемом температурном диапазоне образцы никель-молибденового сплава Hastelloy® B-3® показали наиболее низкие значения скорости коррозии, что указывает на хорошую коррозионную стойкость данного материала к воздействию расплавов фторидов солей с содержанием тетрафторида урана. Значения скорости коррозии сплава Hastelloy® HYBRID BC1® при 650 и 750 °С показали промежуточный результат, что говорит об определяющей роли хрома как компонента сплава по отношению к общей коррозии.

Снимки поперечных шлифов образцов после испытаний в расплаве $FLiNaK+UF_4$ при различных температурах, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 16.

Данные структурного анализа свидетельствуют о том, что образцы материала ХН62М-ВИ при 650 °С подвержены сплошной коррозии, также наблюдается начало развития межкристаллитных поражений. Глубина поражений не превышает 55 мкм.

По результатам выполненных оценок при помощи оптической микроскопии сделан вывод, что данный материал подвержен неравномерному коррозионному растравливанию поверхности (ХН62М-ВИ: η = 0,1). Экспозиция при 750 °С показала, что образцы данного сплава подвержены межкристаллитной коррозии, наблюдается процесс цепочечного выделения вторых фаз по границам зерен, обогащенных по молибдену, никелю и хрому (таблица 37). Как при 650 °С, так и при 750 °С структура разрушений губчатая, что указывает на избирательность процесса коррозии в силу вытравливания наиболее электроотрицательного компонента сплава – хрома.

Таблица 37 – МРСА в точке Spectrum 10 образца сплава ХН62М-ВИ после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 750 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	36,8	43,0
Fe	0,5	0,6
Ni	42,5	43,7
Mo	20,2	12,7

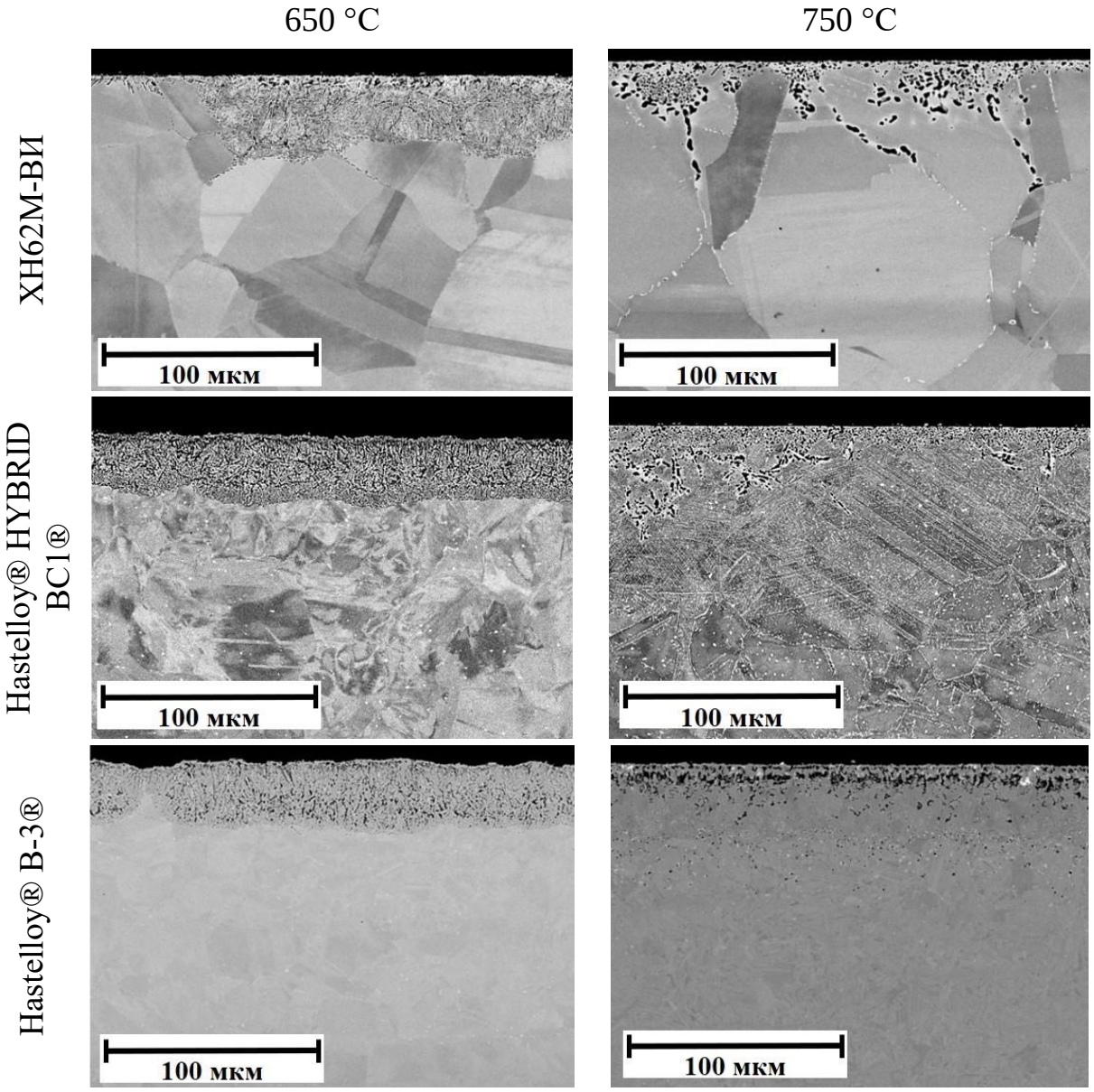
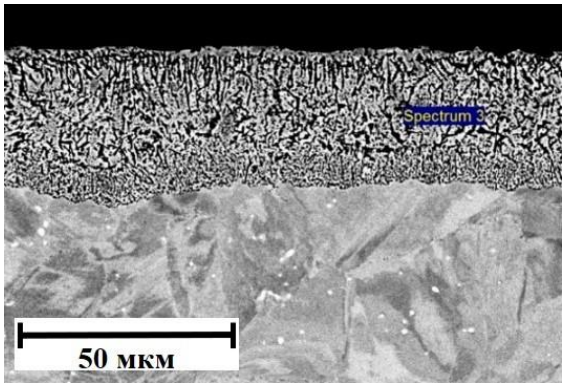


Рисунок 16 – Микроструктура шлифов образцов никелевых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650, 750 °С

В структуре материала Hastelloy® HYBRID BC1® наблюдаются избыточные интерметаллидные фазы, присущие ему в исходном состоянии. Фазы распределены по всей структуре материала (транскристаллитно), преимущественно состоят из никеля и молибдена, и не оказывают влияния на развитие коррозионных процессов. При 650 °С в структуре образцов наблюдается растравливание поверхности за счет вытравливания хрома (таблица 38). Глубина поражений не превышает 45 мкм, а оцененный η-параметр говорит о равномерности протекающей сплошной коррозии (η = 1,0).

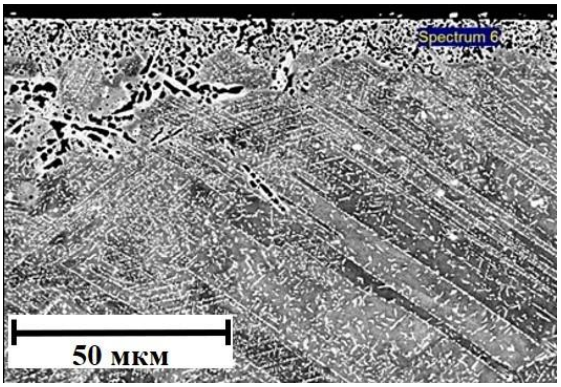
После выдержки при 750 °С начинают проявляться разрушения в результате процессов межкристаллитной коррозии, прослеживается выделение вторых фаз. Образующиеся фазы преимущественно состоят из хрома, молибдена и никеля (Cr – 15,8 мас.%; Ni – 50,4 мас.%; Mo – 32,7 мас.%), которые вытравливаются в первую очередь (таблица 39). На данном этапе вторые фазы не оказывают значимого влияния на развитие межкристаллитных процессов, однако с увеличением продолжительности выдержки данный процесс способен вызвать негативные последствия.

Таблица 38 – МРСА в точке Spectrum 3 образца сплава Hastelloy® HYBRID BC1® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	0,3	0,3
Fe	3,1	2,7
Ni	69,9	83,5
Mo	26,7	13,5

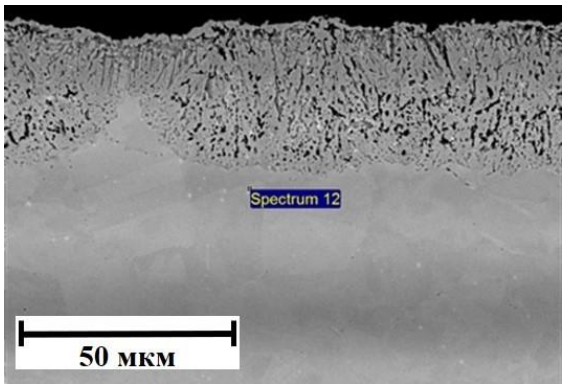
Таблица 39 – МРСА в точке Spectrum 6 образца сплава Hastelloy® HYBRID BC1® после выдержки в расплаве $FLiNaK+UF_4$ в течение 100 часов при 750 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	6,0	7,2
Fe	5,8	6,7
Ni	69,2	73,8
Mo	19,0	12,3

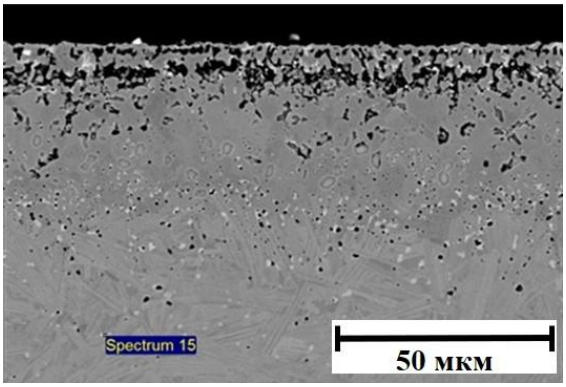
Анализ полученных снимков микроструктуры показал, что сплав Hastelloy ® B-3 ® не подвержен межкристаллитным разрушениям, коррозия обуславливается сплошным растравливанием поверхности. Структура разрушений губчатая, что указывает на избирательность процесса коррозии в силу вытравливания более электроотрицательных компонентов сплава. Глубина сплошной коррозии при 650 °С не превышает 30 мкм, при 750 °С – 60 мкм. Оцененные с помощью оптической микроскопии значения η-параметра при 650 °С указывают на равномерность коррозионных разрушений (η = 0,8), в то время как при повышении температуры коррозия протекает более неравномерно (η = 0,3). Дополнительно, по мере коррозионной выдержки при высоких температурах наблюдается выделение вторых фаз, обогащенных молибденом и обедненных по содержанию хрома и железа (таблицы 40, 41). Однако данные фазы распределены обособленно, не образуя сплошной сетки по границам зерен. Наблюдается, что вторые фазы, образовавшиеся при высокотемпературной выдержке сплава Hastelloy ® B-3 ®, не приводят к развитию процессов МКК.

Таблица 40 – МРСА в точке Spectrum 5 образца сплава Hastelloy® B-3® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Fe	1,1	1,5
Ni	46,3	56,4
Mo	52,2	42,1

Таблица 41 – МРСА в точке Spectrum 15 образца сплава Hastelloy® B-3® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 750 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	1,2	1,6
Fe	0,9	1,1
Ni	41,7	60,2
Mo	55,3	35,7
Al, Mn	0,9	1,4

При исследуемых температурах для сплавов ХН62М-ВИ, Hastelloy® HYBRID BC1® прослеживается начало развития коррозионных разрушений по цепочечным выделениям, что говорит о негативном влиянии процесса выделения вторых фаз по границам зерен на коррозионное поведение материалов. Для оценки степени протекающих межкристаллитных коррозионных процессов был определен *k*-параметр (таблица 42). Установлено, что образцы материала ХН62М-ВИ при 750 °С подвержены критическим межкристаллитным разрушениям. Значения *k*-параметра для сплава Hastelloy® HYBRID BC1® при 750 °С указывают на малую степень протекающих межкристаллитных процессов. Тем не менее, несмотря на межкристаллитные разрушения, их интенсивность кратно меньше, чем у сталей, что говорит о их лучшей сопротивляемости МКК.

Сплав Hastelloy ® B-3 ® не показывает тенденций к развитию процессов МКК в ходе выдержке в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов как при 650 °С, так и при 750 °С.

Таблица 42 – Результаты расчета *k*-параметра после выдержки никелевых сплавов в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов

Материал	t, °С	$d_{макс}$, мкм	$d_{сред}$, мкм	*k*, шт×мкм/см
ХН62М-ВИ	650	55	50	129
	750	65	58	2 333
Hastelloy® HYBRID BC1®	650	0	0	0
	750	21	15	253
Hastelloy® B-3®	650	0	0	0
	750	0	0	0

При изучении коррозионного поведения различных сплавов системы «никель-хром-молибден» в расплаве FLiNaK+UF_4. Были установлены следующие зависимости:

1) Значения скорости коррозии напрямую зависят от состава материала. Поскольку в составе сплава ХН62М-ВИ содержание хрома достаточно велико (23,2 мас.%), то его скорость коррозии выше за счет вытравливания хрома. Для материала Hastelloy® HYBRID BC1® концентрация хрома ниже (15,2 мас.%), поэтому значения скорости коррозии для данного сплава ниже, чем для ХН62М-ВИ. В сплаве Hastelloy® B-3®, где содержание хрома и железа не превышает 2,0 мас.%, скорость его коррозии имеет наименьшее значение из всех исследуемых материалов;

2) Согласно МРСА, для материалов ХН62М-ВИ при 650 и 750 °С, Hastelloy® HYBRID BC1® при 750 °С характерно образование вторых фаз, обогащенных по хрому до 35-40 мас.% (более электроотрицательный компонент), по которым развиваются межкристаллитные поражения.

Отмечено, что увеличение температуры до 750 °С приводит к интенсификации процессов МКК для сплава ХН62М-ВИ.

3) МРСА установил, что для Hastelloy® B-3® при 750 °С характерно образование по границам зерен вторых фаз, обогащенных по молибдену, при этом наблюдается сплошной характер коррозионных разрушений.

4) Худшую сопротивляемость МКК по результатам оценки *k*-параметра (2333 шт×мкм/см) показал материал ХН62М-ВИ;

5) Поскольку сплав Hastelloy® B-3® подвержен только сплошной коррозии была оценена только степень ее равномерности (η-параметр). Значения η-параметра свидетельствуют о протекании равномерной сплошной коррозии в исследуемом материале при 650 °С, и о неравномерном ее характере при 750 °С.

Согласно полученным данным, можно схематично предположить возможную схему коррозии никелевых сплавов. Сначала в процессе высокотемпературного нагрева в структуре материалов происходит выделение вторых фаз по границам зерен. Дальнейшее развитие коррозионных процессов зависит от электрохимической природы выделившихся вторых фаз.

Если по границам зерен образуются фазы, обогащенные по электроотрицательным компонентам (например, по хрому), то коррозия распространяется межкристаллитно. При этом сама сформировавшаяся вторая фаза значительно обогащена хромом (до 30-60 мас.%) и выступает в роли микроанода, подвергаясь селективному растворению в результате контакта с окисляющими компонентами электролита (рисунок 17). Данный процесс наблюдается в случае коррозии материалов ХН62М-ВИ при 650 и 750 °С, Hastelloy® HYBRID BC1® при 750 °С и схематично может быть представлен как:

1-й этап: образование вторых фаз по ГЗ

СПЛАВ → фаза, обогащенная по Cr

2-й этап: образование микрогальванопар

(Анод) фаза, обогащенная по Cr | FLiNaK+UF_4|Зерно (Катод)

3-й этап: окисление анодных зон микрогальванопар,

восстановление на катоде

(Анод) $Me_{из\ фазы} - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ (Me – Cr)

(Катод) $U^{4+} + \bar{e} \rightarrow U^{3+}$

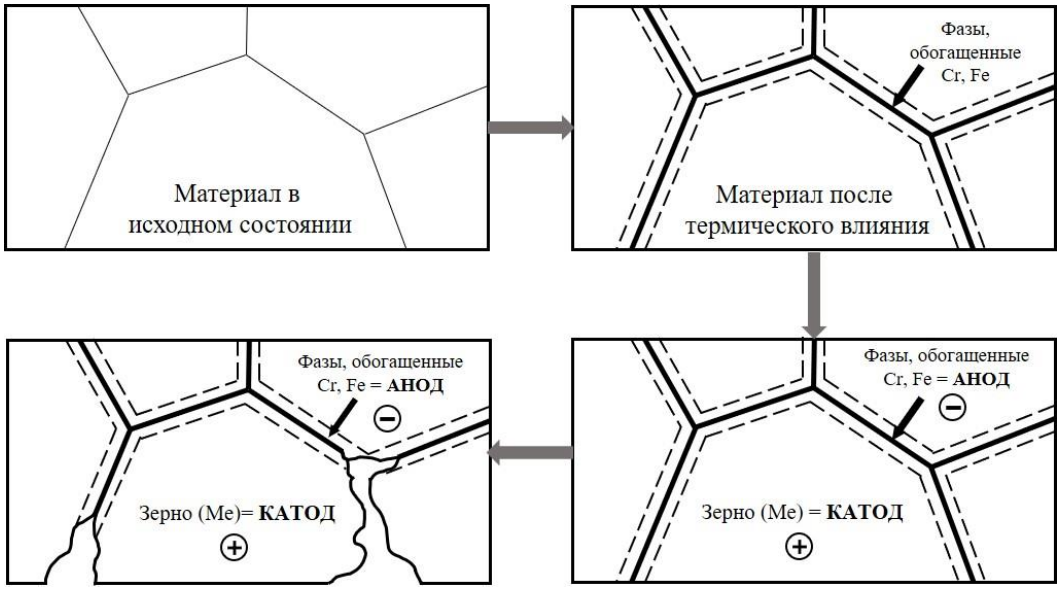


Рисунок 17 – Схема коррозионного процесса разрушения материалов по межкристаллитному механизму в результате выделения вторых фаз по ГЗ

В случае, когда по границам зерен образуются фазы, обогащенные по электроположительным компонентам (молибден, никель), то коррозия распространяется по сплошному фронту растравливания поверхности (рисунок 18). Образующиеся вторые фазы выступают в качестве микрокатодов, а тело зерна – микроанода. Обладая более отрицательным потенциалом относительно выделившейся фазы и большей площадью поверхности, происходит незначительная интенсификация разрушения приповерхностного слоя в зернах материалов за счёт окислительно-восстановительных процессов. Незначительная локализация коррозионных процессов по границам зерен возможна, поскольку состав обедненной зоны при формировании вторых фаз изменяется. Однако, из-за низкой разницы потенциалов обедненной зоны и выделившейся фазы данный процесс незначителен на фоне сплошного растравливания металла. Данный процесс наблюдается в случае коррозии сплава Hastelloy® B-3® при 750 °C и схематично может быть представлен как:

1-й этап: образование вторых фаз по ГЗ

СПЛАВ → фаза, обогащенная по Mo

2-й этап: образование микрогальванопар

(Анод) Зерно | $FLiNaK+UF_4$| фаза, обогащенная по Mo (Катод)

3-й этап: окисление анодных зон микрогальванопар,

восстановление на катоде

(Анод) $Me_{\text{из зерна}} - n\bar{e} \rightarrow Me^{n+}$ (Me – Cr)

(Катод) $U^{4+} + \bar{e} \rightarrow U^{3+}$

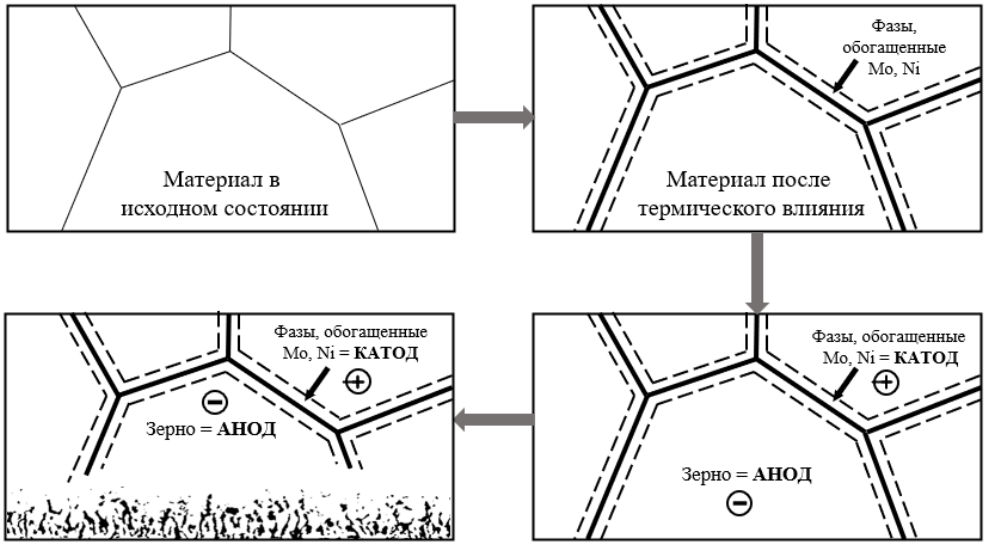


Рисунок 18 – Схема коррозионного процесса разрушения материалов по сплошному механизму в результате выделения вторых фаз по ГЗ

3.2.4 Коррозионные изотермические испытания молибденовых сплавов

Экспериментальные значения скорости коррозии исследуемых материалов в расплаве FLiNaK+UF_4 при различных температурах приведены в таблице 43, содержания продуктов коррозии в солевых системах после коррозионных тестов в различных условиях представлены в таблице 44.

Таблица 43 – Скорость коррозии образцов молибденовых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 при 650 и 750 °С в течение 100 часов, мкм/год

Температура испытаний, °С	650		750	
Метод анализа	грав.м.	ан.м.	грав.м.	ан.м.
МВ10	7±1	7±1	10±3	11±3
МВ30	8±1	7±1	15±3	16±3

Таблица 44 – Содержание продуктов коррозии в системе $FLiNaK+UF_4$ после выдержки образцов молибденовых сплавов при 650 и 750 °С в течение 100 часов, ppm

Температура испытаний, °С	650		750	
Продукт коррозии	W	Mo	W	Mo
МВ10	< 5	8	< 5	10
МВ30	< 5	10	< 5	15

Значения скорости коррозии материалов МВ10, МВ30 в исследуемом диапазоне температур крайне малы, что на данном этапе указывает на хорошую коррозионную сопротивляемость данного материала к воздействию расплава $FLiNaK+UF_4$. Основной продукт коррозии – молибден (в расплаве находится в ионной форме в виде соединений фторидов [57, 64]). Поскольку основные компоненты материалов (Mo, W) являются более электроположительными, то коррозионный процесс протекает с минимальной скоростью (по сравнению со сталями и хромсодержащими никелевыми сплавами). Вытравливание молибдена обусловлено процессом незначительного окисления, за счет присутствия сильного окислителя в солевой системе – тетрафторида урана.

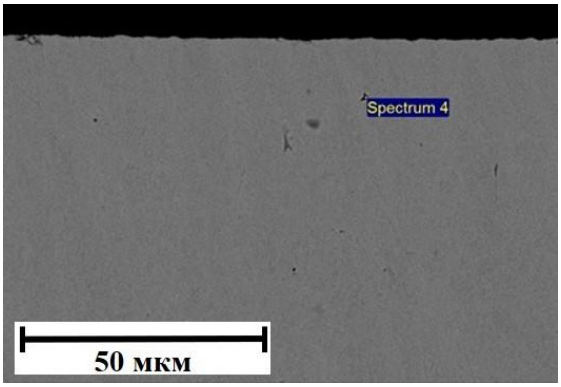
Повышение температуры коррозионного процесса ведет к увеличению скорости коррозии и количества продуктов коррозии в 1,5-2 раза.

Снимки поперечных шлифов образцов после испытаний в расплаве $FLiNaK+UF_4$ при различных температурах, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 19.

Образцы исследуемого материалов МВ10, МВ30 подвержены сплошному растравливанию поверхности как при 650 °С, так и при 750 °С. В структуре материалов обнаружены локализованные включения, обогащенные по кремнию, который является остаточным следствием особенностей технологического процесса изготовления сплава (таблицы 45, 46). Данные включения присутствуют в исходном состоянии

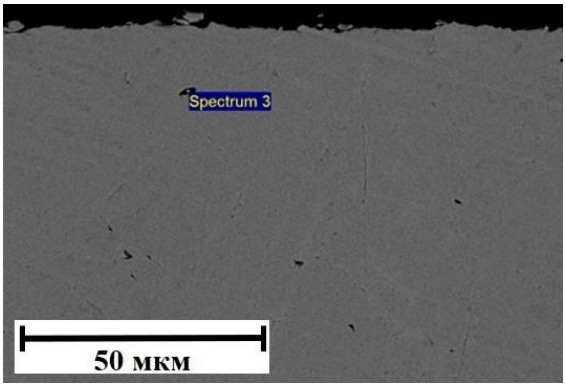
материала, являющиеся следствием процесса технологической выплавки. Данные включения могут оказывать влияние на протекания коррозионных процессов, интенсифицируя их вследствие образования комплексных соединение кремния и фтора, например, SiF_4, K_2SiF_6, Na_2SiF_6, $[SiO_4]^{4-}$, $[Si_2O_5]^{2-}$, $[SiO_3F]^{3-}$, $[SiO_2F_2]^{2-}$ и $Si_4O_7F_2$. Однако поскольку данные включения единичны, их влияние на коррозионный процесс для данного материала незначительно.

Таблица 45 – МРСА в различных точках структуры (Spectrum 4) образца сплава МВ10 после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Si	10,9	25,5
Mo	78,7	70,8
W	10,4	3,7

Таблица 46 – МРСА в различных точках структуры (Spectrum 3) образца сплава МВ30 после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Si	36,2	70,1
Mo	40,5	23,0
W	23,3	6,9

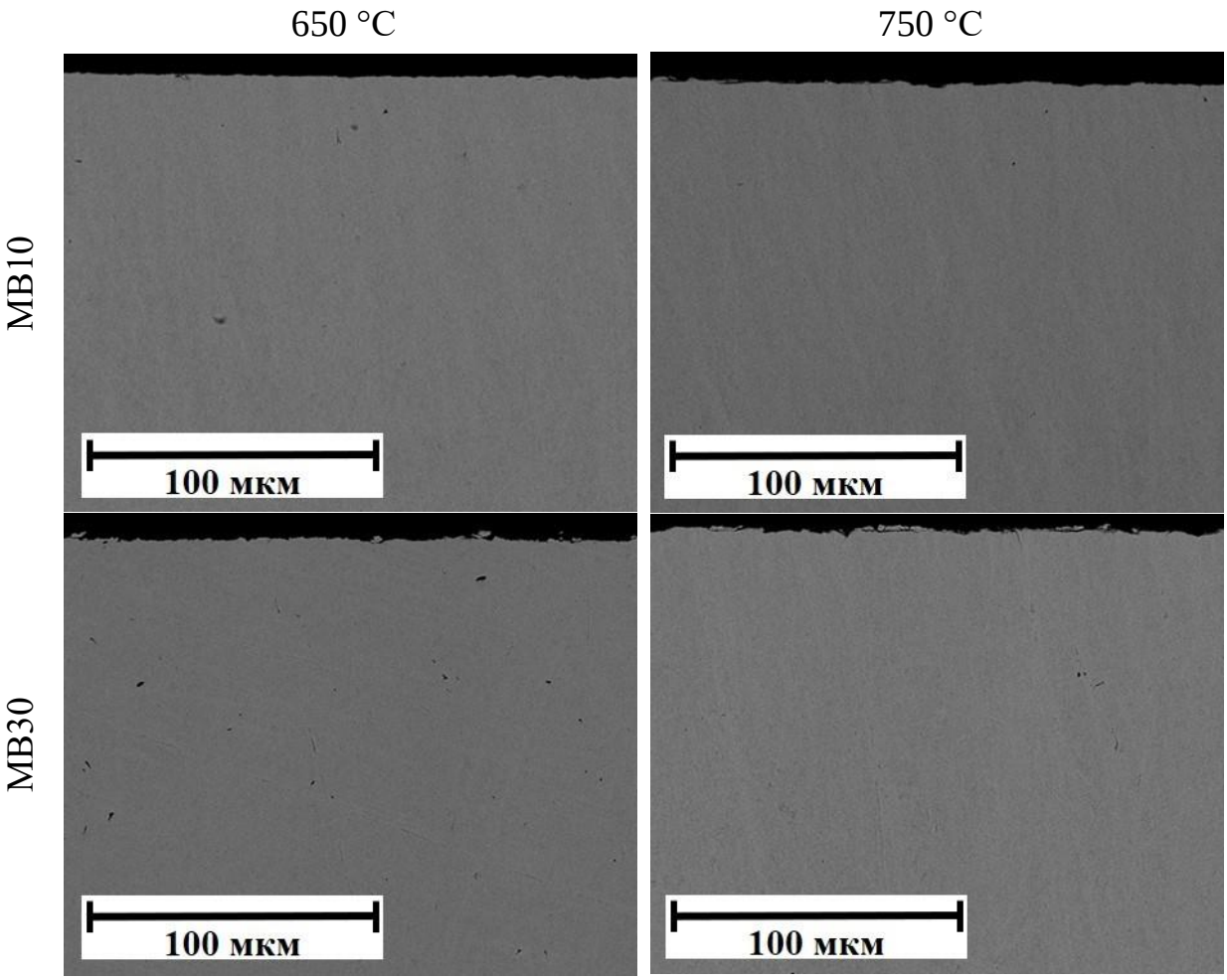


Рисунок 19 – Микроструктура шлифов образцов молибденовых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650, 750 °С

Оцененные значения η-параметра указывают на равномерность протекающей сплошной коррозии во всем интервале температур (таблица 47).

Таблица 47 – Характеристики, используемые для расчета *k*- и η-параметров

Материал	t, °С	$d_{макс}$, мкм	η, доли
МВ10	650	5	1,0
	750	5	1,0
МВ30	650	5	1,0
	750	5	1,0

С точки зрения коррозионного поведения молибденовые сплавы обладают наилучшими показателями: минимальные значения скорости коррозии и отсутствие межкристаллитных поражений. Температура испытаний незначительно влияет на скорость коррозии образцов сплавов МВ10, МВ30. Материалам свойственны разрушения сплошного характера, процесс выделения по границам зерен вторых фаз во время коррозионной выдержки отсутствует. Сплошное растравливание происходит за счет протекания процесса коррозии по всей поверхности материала, обусловленное вытравливанием молибдена при взаимодействии с окисляющим компонентом расплава – тетрафторидом урана.

Заключение по Главе 3

По результатам анализа материалов в состоянии поставки установлено, что микроструктура, идентифицированные избыточные включения во всех случаях являются нормой и не предполагают негативного влияния на коррозионную стойкость.

Наименьшую коррозионную стойкость показали материалы класса аустенитных сталей/сплавов на основе железа. Данные материалы обладают наибольшими значениями скорости коррозии (650 °С – до 356 мкм/год; 750 °С – до 831 мкм/год), подвержены значительной общей коррозии вследствие вытравливания хрома, а также подвержены интенсивным межкристаллитным коррозионным поражениям, обусловленных процессом выделения вторых фаз вдоль границ зерен.

Рассчитанный *k*-параметр для сталей превышает 10 000 шт×мкм/см, с ростом температуры возрастает в 1,5-2 раза, подтверждая высокую склонность материалов к межкристаллитному разрушению.

Показано, что коррозия аустенитных сталей в расплаве FLiNaK+UF_4 включает стадии выделения вторых фаз по границам зёрен с последующим формированием микрогальванопар и растворением их анодных зон. Данный

механизм является общепризнанным при описании коррозионных процессов сталей в различных средах (как хлоридных расплавах, так и растворах).

Полученные результаты показывают, что с ростом температуры испытаний для материалов класса сталей происходит увеличение скорости коррозии, глубин поражений и интенсивность межкристаллитной коррозии в 1,5-2 раза.

Никелевые сплавы обладают повышенной коррозионной стойкостью. В сравнении с классом сталей значения скорости коррозии для никелевых сплавов ниже в 2-4 раза. Установлено, что, чем выше содержание хрома в составе никелевого сплава, тем выше скорость его коррозии.

При 750 °С для всех исследуемых сплавов никелевой группы характерен процесс выделения вторых фаз по границам зерен. Однако развитие процесса коррозии зависит от состава выделяющихся вторых фаз:

– обогащенные более электроотрицательным хромом фазы играют роль микроанодов, которые селективно растворяются и провоцируют развитие МКК. Данный процесс характерен для сплавов ХН62М-ВИ, Hastelloy® HYBRID BC1®.

– обогащенные более электроположительными компонентами фазы (Mo) выступают в качестве микрокатодов, приводящих к сплошному растравливанию поверхности с незначительной локализацией коррозионных разрушений по обедненным зонам. Данный процесс характерен для сплава Hastelloy® B-3®.

Оцененный *k*-параметр демонстрирует высокую чувствительность к межкристаллитным коррозионным процессам: для сплава ХН62М-ВИ рост температуры с 650 до 750 °С вызывает увеличение *k*-параметра с 129 до 2333 шт×мкм/см (рост в 18 раз), тогда как общая скорость коррозии за тот же интервал возрастает лишь в 2 раза. Значение η-параметра для сплава Hastelloy® B-3® снижается с 0,8 при 650 °С до 0,3 при 750 °С, что свидетельствует о возрастании степени неравномерности коррозионного

процесса, при этом межкристаллитная коррозия вглубь материала не развивается.

Минимальную скорость коррозии показали молибденовые сплавы. Скорость их коррозии не превышает 16 мкм/год. Во всем диапазоне исследуемых температур для данных сплавов характерно сплошное равномерное растравливание (глубиной до 5 мкм, $\eta = 1$) за счет взаимодействия молибдена с окисляющим компонентом расплава – тетрафторидом урана.

ГЛАВА 4. КОРРОЗИОННЫЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

4.1 Методика проведения коррозионных неизотермических испытаний

4.1.1 Требования к объектам испытаний

Требования к объектам испытаний, а именно к образцам для коррозионных выдержек представлены в таблице 48. Для неизотермических испытаний используются пропорционально плоскопараллельные или пропорционально цилиндрические образцы (рисунок 20). Форма образцов для данных испытаний определяется требованиями последующих механических испытаний по ГОСТ 9651-84. Процедуры подготовки образцов к коррозионным испытаниям соответствуют процедурам, описанным в п.3.2.1.

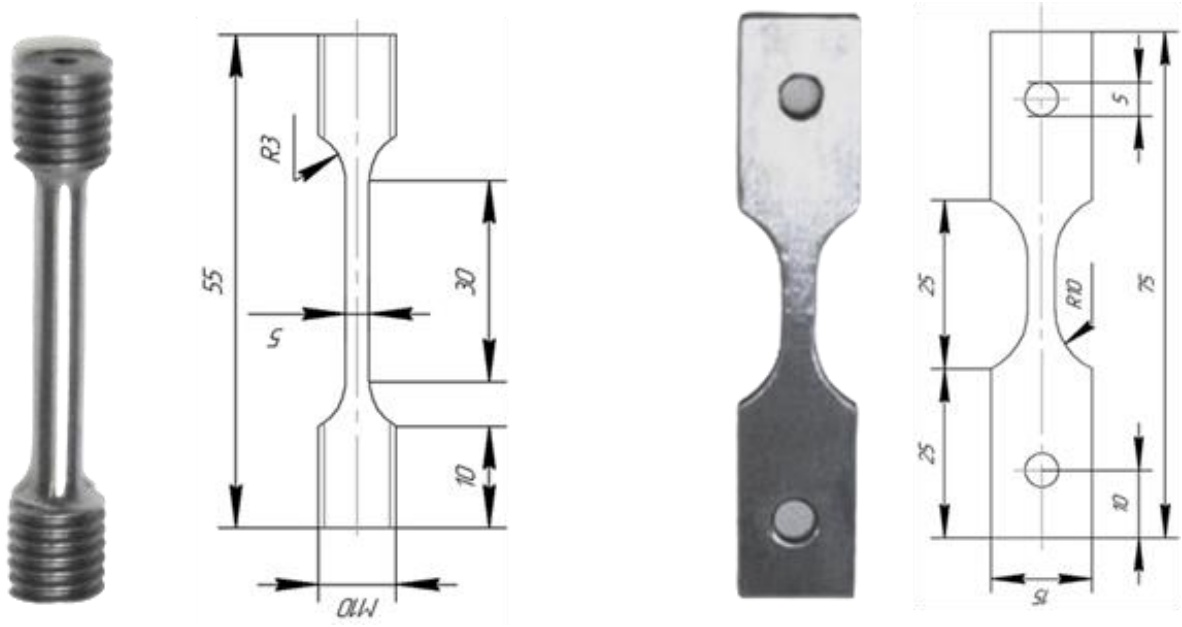


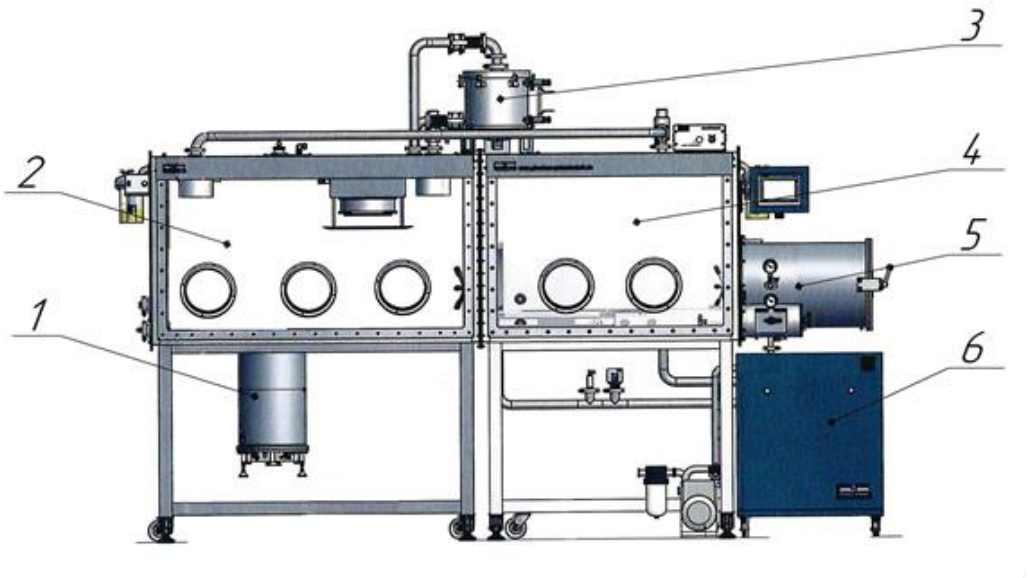
Рисунок 20 – Форма и размеры образцов для неизотермических коррозионных испытаний

Таблица 48 – Требования к образцам для неизотермических коррозионных испытаний (до проведения коррозионных испытаний)

Критерии	Требования
Форма образца	пропорциональные плоскопараллельные; пропорциональные цилиндрические
Шероховатость	не более 1 мкм
Масса образца	взвешивание на весах
Количество	не менее 2 шт. одной формы
Площадь поверхности образца	не менее 20 $см^2$
Микроструктура	контроль размера и формы зерна, наличие/отсутствие избыточных фаз, включений
Химический состав	контроль соответствия сертификату производителя и заявленным требованиям

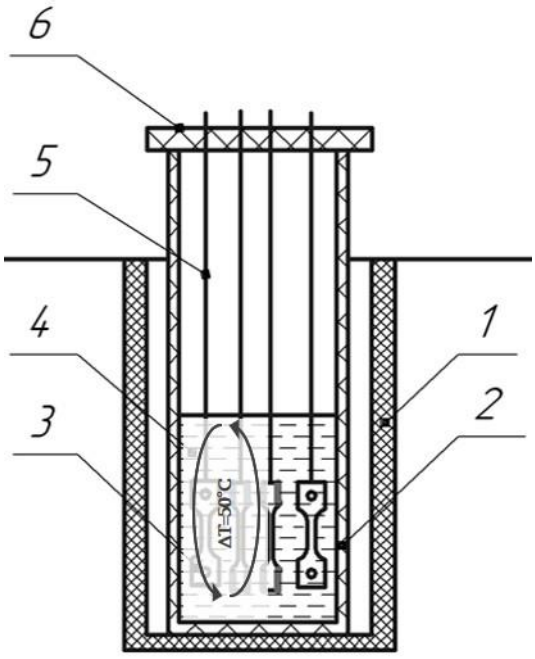
4.1.2 Проведение коррозионных неизотермических испытаний

Коррозионные неизотермические испытания образцов осуществляли на установке для исследования коррозии, обеспечивающей длительную высокотемпературную выдержку в расплавленных средах. Установка представляет собой комплекс, состоящий из бокса с сухой инертной атмосферой (Glovebox Systemtechnik Gmbh.) (рисунок 21), шахтной печи сопротивления и стеклоуглеродного тигля с крышкой (рисунок 22).



1 – шахтная печь сопротивления, 2 – зона подготовки и проведения экспериментов, приготовления солей, 3 – система фильтрации атмосферы камеры, 4 – зона измельчения и хранения солей, 5 – шлюз, 6 – автоматизированная система управления

Рисунок 21 – Схема инертного бокса Glovebox Systemtechnik Gmbh



1 – шахтная печь, 2 – стеклоуглеродный тигель, 3 – образец сплава, 4 – солевой расплав, 5 – подвес, 6 – стеклоуглердная крышка

Рисунок 22 – Схема ячейки для неизотермических коррозионных исследований

Образцы размещали таким образом, чтобы они не экранировали друг друга от влияния среды. Позиционирование образцов осуществляли с помощью подвесов, которые фиксировались на крышке тигля. Выдержку образцов осуществляли при температуре 650 °С. Градиент по высоте рабочей зоны тигля (150 мм от дна) составил 50 °С от заданной температуры, за счет чего осуществлялось конвекционное перемешивание расплава в тигле. Несмотря на разницу температур по высоте рабочей зоны, ячейка сконструирована таким образом, чтобы в зоне выдержки образцов температура соответствовала заданной (650 °С). Время выдержки образцов в расплаве составило 250, 500 и 1000 часов. Независимый контроль температуры выдержки и температурного градиента осуществляли с помощью термопары.

По окончании коррозионной неизотермической выдержки производили отбор расплава на химический анализ с целью контроля примесного состава, а также на содержание продуктов коррозии.

По завершении коррозионной неизотермической выдержки следовали процедуры по извлечению, отмывке и всестороннему изучению образцов согласно п. 3.2.1.2, таблица 28.

Было реализовано численное моделирование процесса массопереноса солей LiF-NaF-KF (FLiNaK) в тигле при рабочей температуре 650 °С, а также проведена оценка скорости движения потоков в коррозионной ячейке.

Моделирование проводилось на основании уравнений Навье-Стокса и переноса энергии в пакете ANSYS FLUENT. Для дискретизации уравнений использовали метод контрольного объема. Для связывания полей скорости и давления использовали алгоритм SIMPLE, а для дискретизации по времени применяли полностью неявную схему.

Расчеты показали, что конвекция в расплаве соли носит трехмерный и нестационарный характер. На рисунках 23-26 приведены результаты расчета в солевой системе FLiNaK для температурного режима – 650°С. На рисунке 23 представлены поля скорости в вертикальном сечении тигля для

4-х последовательных моментов времени с разностью в 10 секунд. Из рисунка видно, что поле течения постоянно меняется во времени, что говорит о нестационарности конвективного течения. На рисунке 24 отображены линии тока и поле скорости в векторном виде. Поле скорости в горизонтальных плоскостях на высоте 3 и 12 см от дна представлено на рисунке 25. Зависимости от времени максимальной и средней по объему скорости приведены на рисунок 26.

Также было проведено усреднение по времени среднеобъемных и максимальных скоростей при 650 °С: $U_{ср}$=0,012 м/с и U_{max}= 0,046 м/с соответственно.

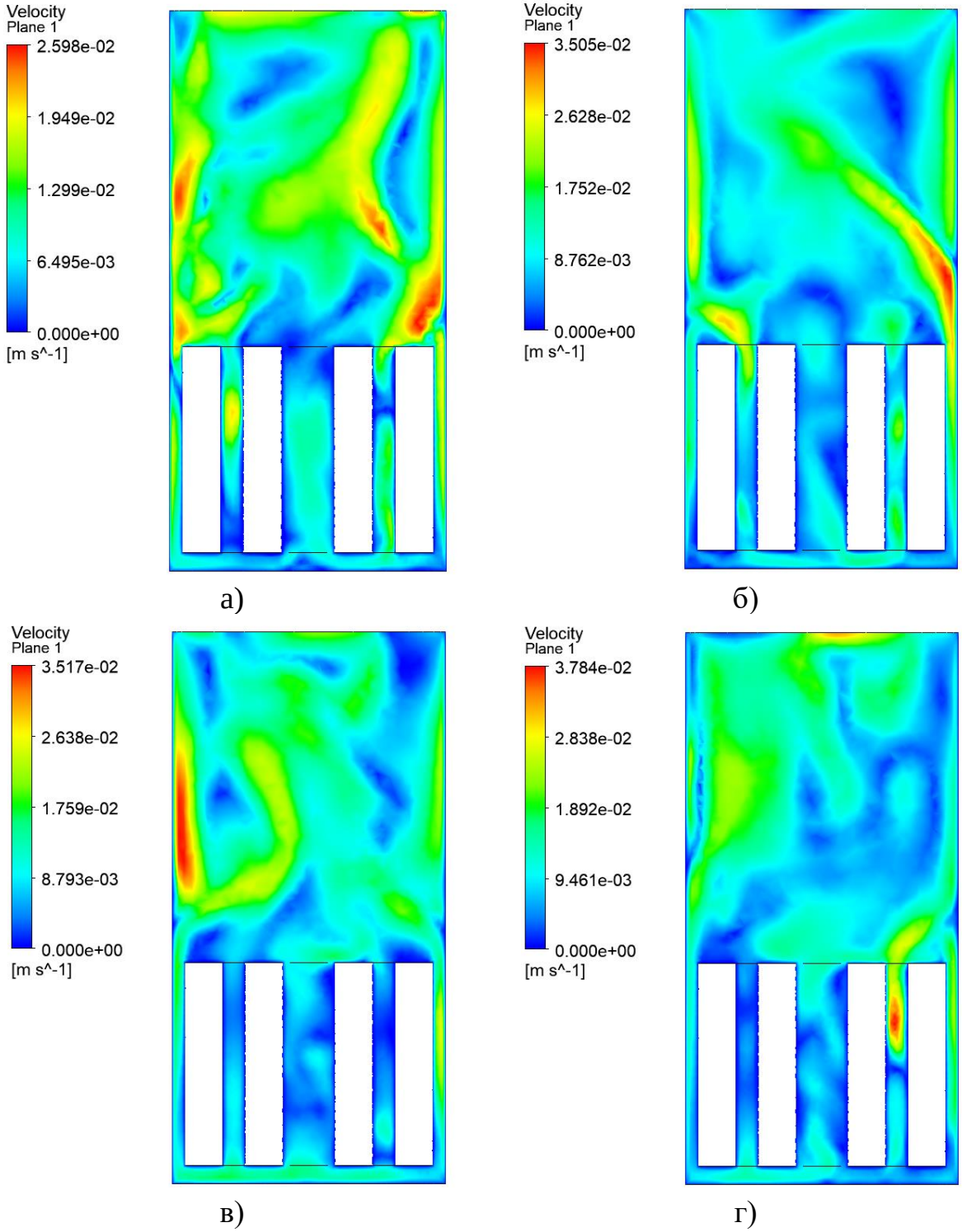
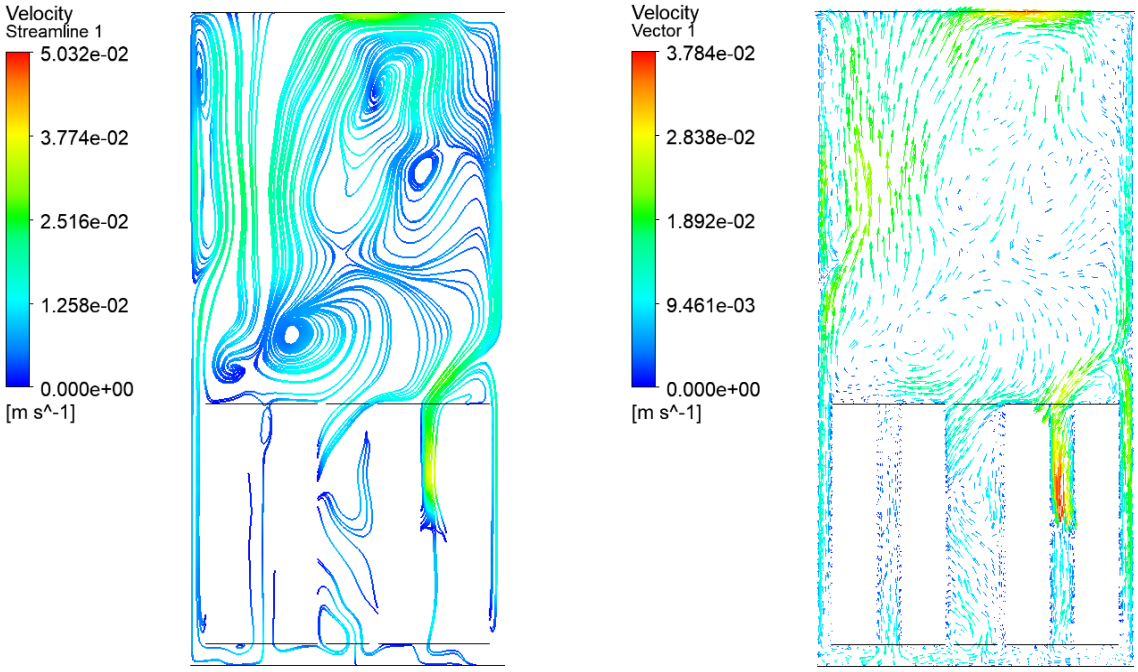


Рисунок 23 – Поля скорости в вертикальном сечении тигля для различных моментов времени: а) 170 с, б) 180 с, в) 190 с, г) 200 с



а) б)

Рисунок 24 – Линии потока (а) и поле скорости в векторном виде (б) для момента времени 200 с

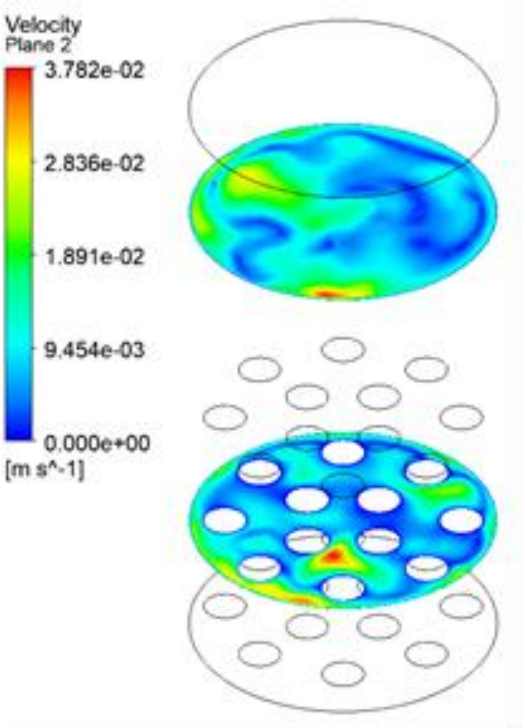
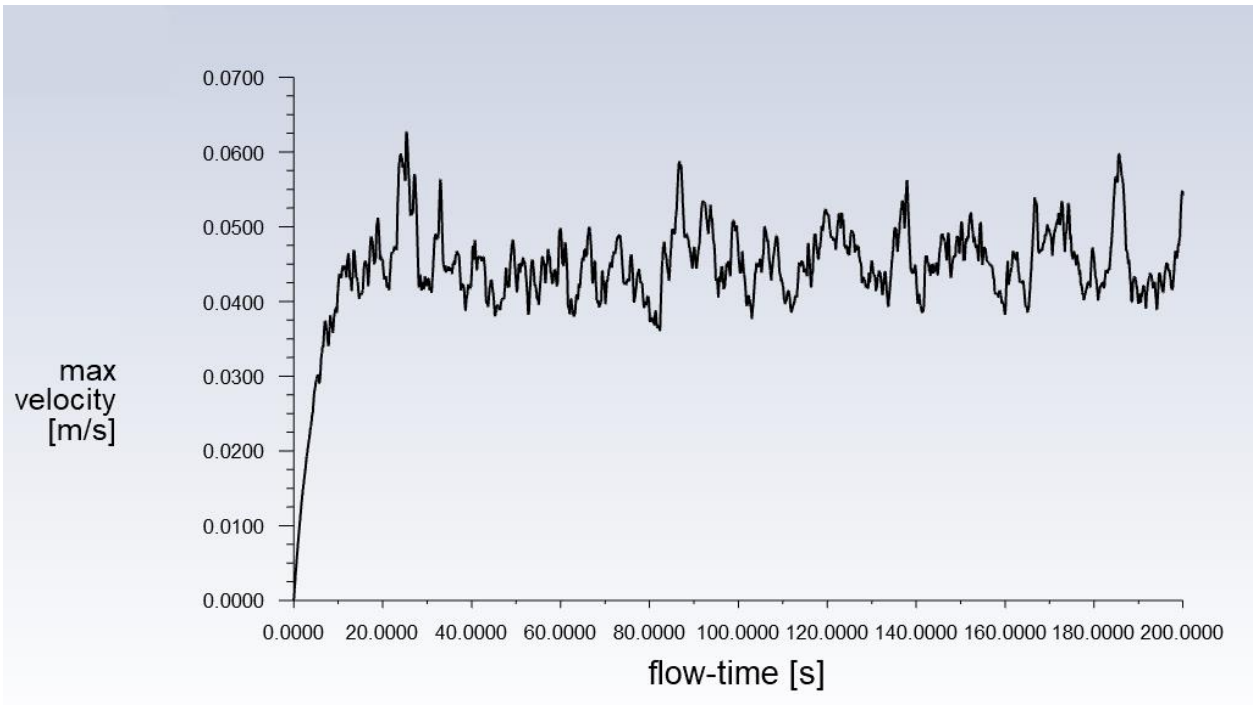
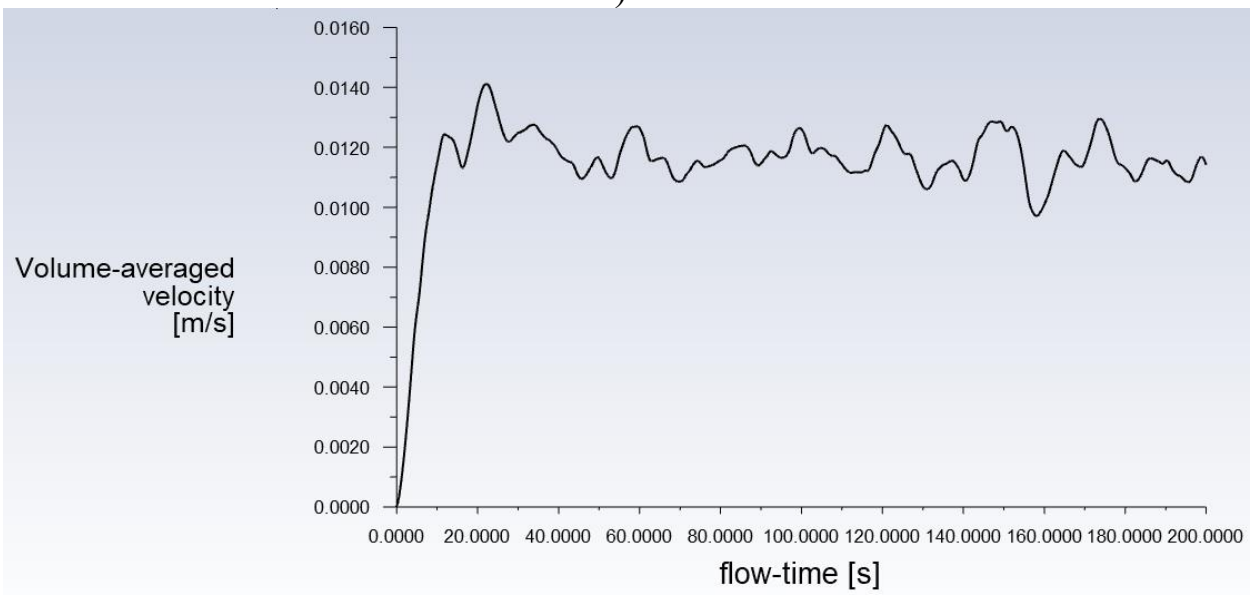


Рисунок 25 – Поле скорости в горизонтальных сечениях (на высоте 3 см и 12 см)



а)



б)

Рисунок 26 – Зависимость от времени максимальной скорости (а) и средней скорости по объему (б) для солевой системы FLiNaK

4.2 Обоснование и выбор материалов для коррозионных неизотермических испытаний

По результатам изотермических испытаний определены материалы, показавшие наилучшую коррозионную стойкость: никелевые сплавы (Hastelloy® B-3®, Hastelloy® HYBRID BC1®) и молибденовые сплавы (МВ10, МВ30).

Исследована коррозионная стойкость выбранных материалов в расплаве FLiNaK+UF_4 при неизотермических условиях продолжительностью 1000 часов при температуре в зоне выдержки образцов 650 °С.

Выбор температуры для неизотермических испытаний обусловлен необходимостью создания условий, при которых планируется использование системы FLiNaK в процессе эксплуатации ЖСР.

4.3 Длительные коррозионные неизотермические испытания образцов в расплаве FLiNaK+UF_4

4.3.1 Коррозионные неизотермические испытания сплава Hastelloy® B-3®

Скорость коррозии (таблица 49) определены гравиметрическим методом анализа. После 1000-часов коррозионной выдержки производили отбор расплава для оценки количества продуктов коррозии посредством химического рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (таблица 50).

Таблица 49 – Скорость коррозии образцов сплава Hastelloy® B-3® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

Продолжительность, ч	100	500	1000
Скорость коррозии, мкм/год	24	12	8

Таблица 50 – Содержание продуктов коррозии в расплаве $FLiNaK+UF_4$ после 1000 часов выдержки образцов сплава Hastelloy® B-3® при 650 °C, ppm

Элемент	Ni	Mo	Cr	W
Содержание, ppm	8	3	127	<1

В первые 100 часов для материала характерны максимальные значения скорости коррозии, после чего с увеличением продолжительности выдержки идет постепенное снижение скоростей коррозии вплоть до минимальных значений. В литературе [99, 100] данное поведение объясняется возникающими диффузионными затруднениями в приповерхностном слое как со стороны солевой системы, так и со стороны образца. Однако в данном типе коррозионных испытаний подобные диффузионные затруднения отчасти снимаются со стороны расплава по причине его постоянного движения у поверхности образцов.

Химический анализ коррозионной среды показал основным продуктом коррозии наиболее электроотрицательный компонент сплава – хром.

Снимки поперечных шлифов образцов, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 27. Результаты МРСА в различных областях структуры материала отображены в таблице 51. При помощи оптической микроскопии проведены дополнительные исследования структуры материала с целью полноценного изучения коррозионных разрушений, снимки представлены на рисунке 28.

Данный сплав не подвержен межкристаллитным разрушениям, выделение вторых фаз в процессе коррозионной выдержки не наблюдается, коррозионный характер разрушений обуславливается растравливанием поверхности по сплошному фронту. Структура разрушений губчатая, что указывает на избирательность процесса коррозии в силу вытравливания хрома (таблица 51). С увеличением времени коррозионной выдержки увеличивается глубина поражений.

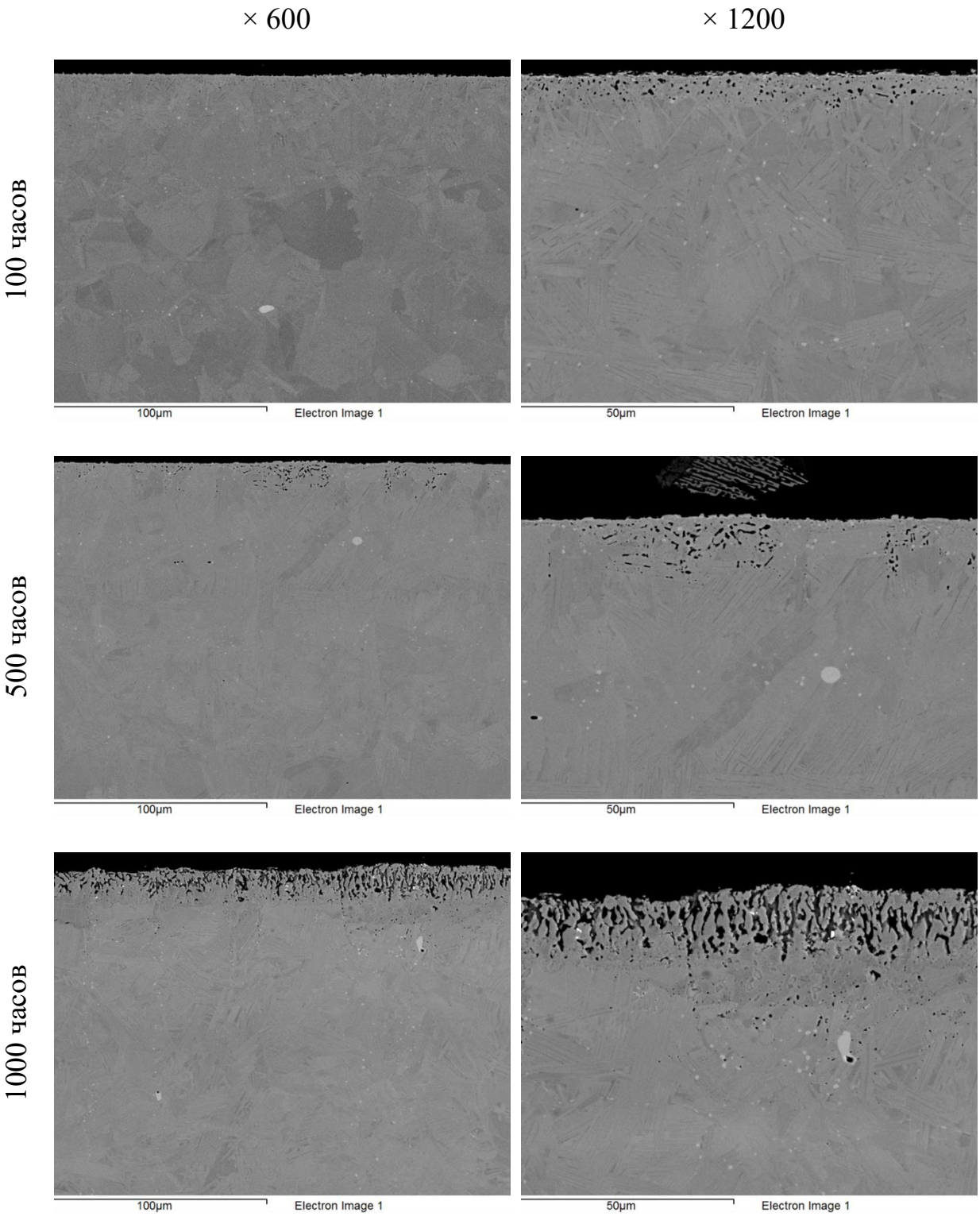
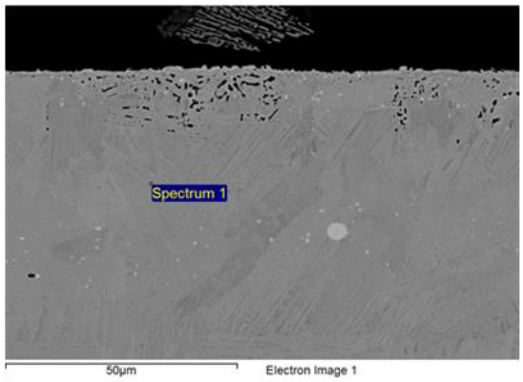
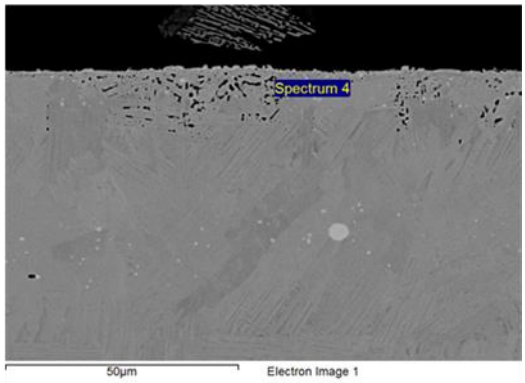


Рисунок 27 – Микроструктура шлифов образцов (при различном увеличении, электронный микроскоп) сплава Hastelloy® B-3® после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °C

Таблица 51 – МРСА в различных точках структуры (Spectrum 1, 4, 7) образца сплава Hastelloy® B-3® после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 500 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	1,9	1,6
Fe	1,7	2,0
Ni	69,7	77,8
Mo	26,5	18,2
W	0,2	0,4



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	0,4	0,5
Fe	4,1	4,5
Ni	65,5	69,1
Mo	27,2	16,3
W	0,2	0,4

Оцененные значения η-параметра (таблица 52) говорят о неравномерности сплошной коррозии в течение выдержки.

Таблица 52 – Характеристики, используемые для расчета η-параметра

Материал	Время, час	$d_{макс}$, мкм	η, доли
Hastelloy® B-3®	100	4	0,3
	500	5	0,3
	1000	32	0,5

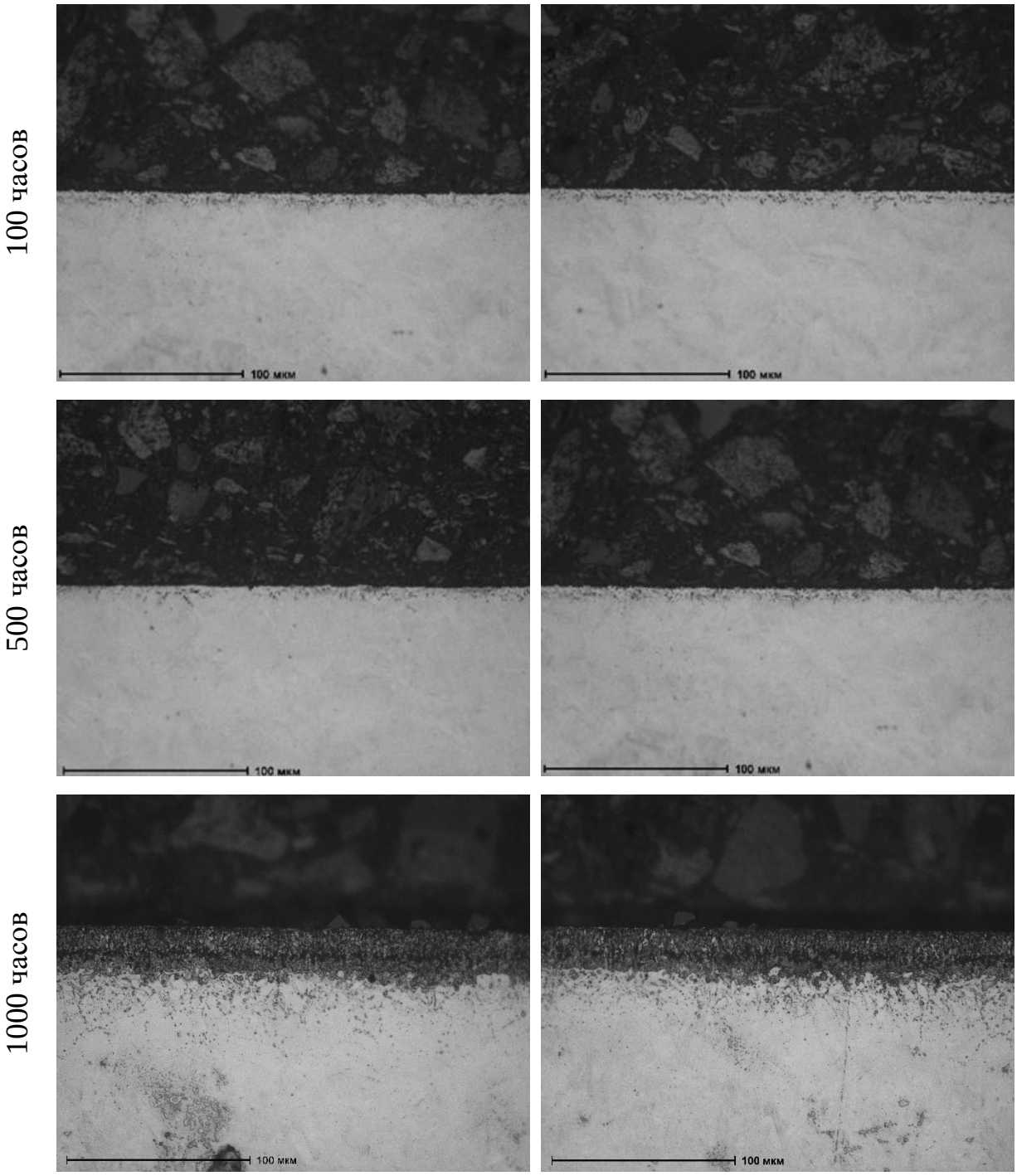


Рисунок 28 – Микроструктура шлифа (в разных областях образца, оптический микроскоп, ×500) образцов сплава Hastelloy® B-3® после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °C

4.3.2 Коррозионные неизотермические испытания сплава Hastelloy® HYBRID BC1®

Скорость коррозии (таблица 53) определены гравиметрическим методом анализа. В таблице 54 приведены результаты химического анализа электролита по окончании коррозионной выдержки.

Таблица 53 – Скорость коррозии образцов сплава Hastelloy® HYBRID BC1® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С, мкм/год

Продолжительность, ч	100	500	1000
Скорость коррозии, мкм/год	86	65	52

Таблица 54 – Содержание продуктов коррозии в системе FLiNaK+UF_4 после 1000 часов выдержки образцов сплава Hastelloy® HYBRID BC1® при 650 °С, ppm

Элемент	Ni	Mo	Cr
Содержание, ppm	5	2	400

Увеличение продолжительности коррозионной выдержки приводят к уменьшению значений скорости коррозии.

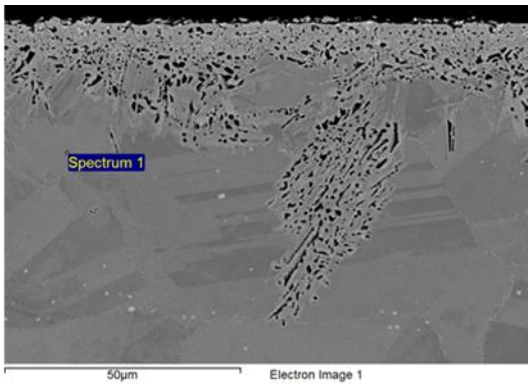
Снимки поперечных шлифов образцов, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 29. Результаты микрорентгеноспектрального анализа в различных областях структуры материала отображены в таблице 55. При помощи оптической микроскопии проведены дополнительные исследования структуры материала с целью полноценного изучения коррозионных разрушений, снимки представлены на рисунке 30.

Исследуемому материалу свойственны интенсивные коррозионные разрушения, однако развития межкристаллитной коррозии не наблюдается, также как и выделения вторых фаз. В процессе коррозионной выдержки

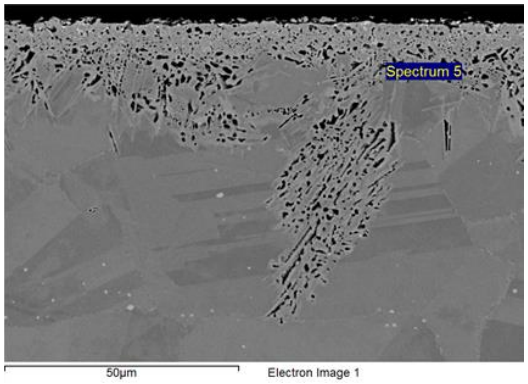
протекает смешанная коррозия: на сплошное растравливание накладываются локальная транскристаллитная коррозия. Транскристаллитная коррозия развивается вследствие накопленных дефектов в результате процедур выплавки и обработки образцов сплава.

Структура разрушений губчатая, что указывает на вытравливание хрома. Данный факт подтверждается проведенным МРСА (таблица 55).

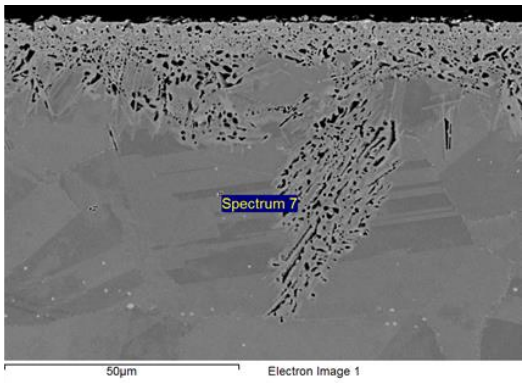
Таблица 55 – МРСА в различных точках структуры (Spectrum 1, 5, 7) образца сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 1000 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	16,0	19,3
Fe	1,2	1,3
Ni	61,8	65,8
Mo	21,0	13,7



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	0,4	0,4
Fe	5,2	10,6
Ni	67,0	70,7
Mo	27,4	18,3



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Cr	14,2	19,1
Fe	0,8	1,0
Ni	41,8	48,5
Mo	43,1	31,4

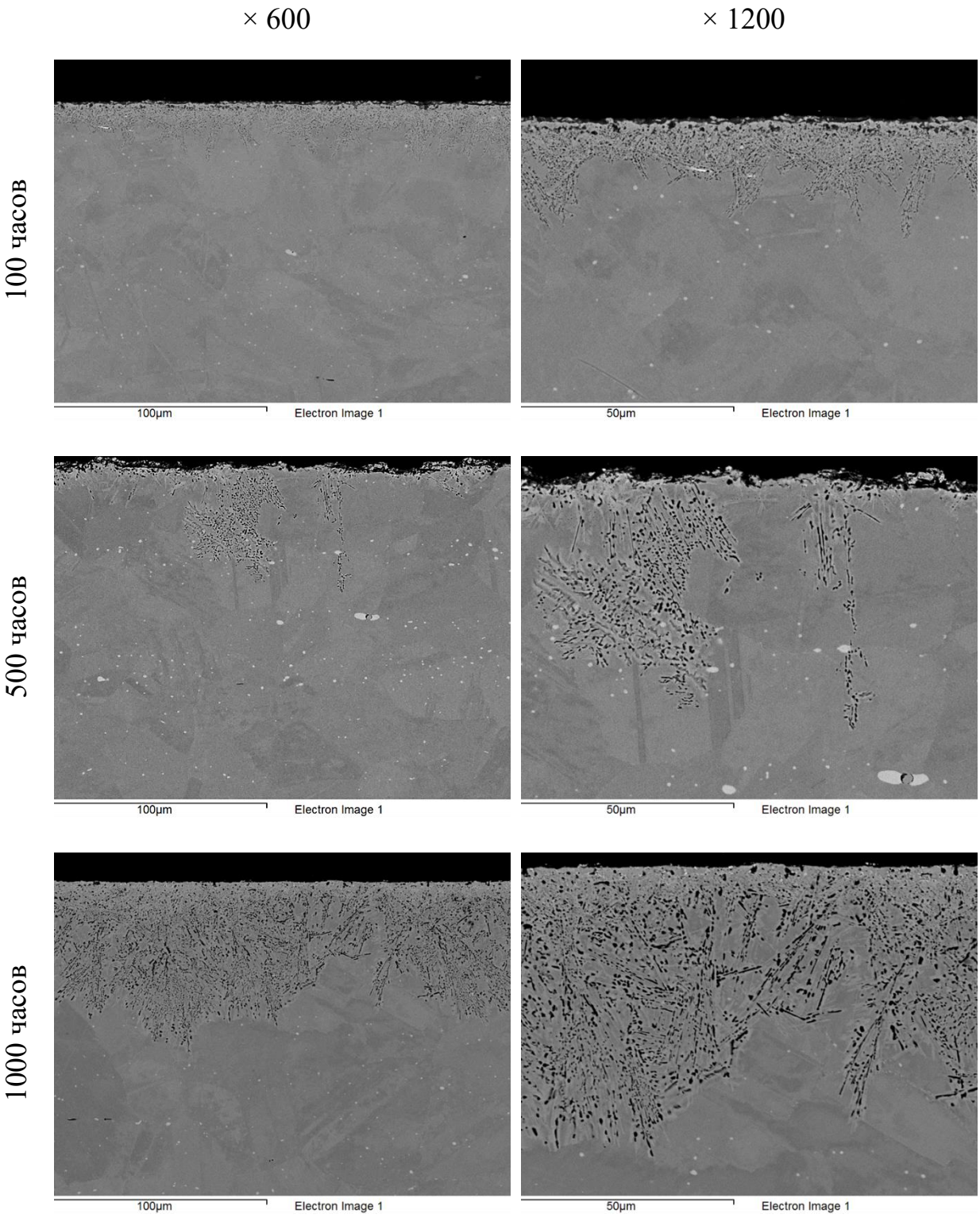


Рисунок 29 – Микроструктура шлифов образцов (при различном увеличении, электронный микроскоп) сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °C

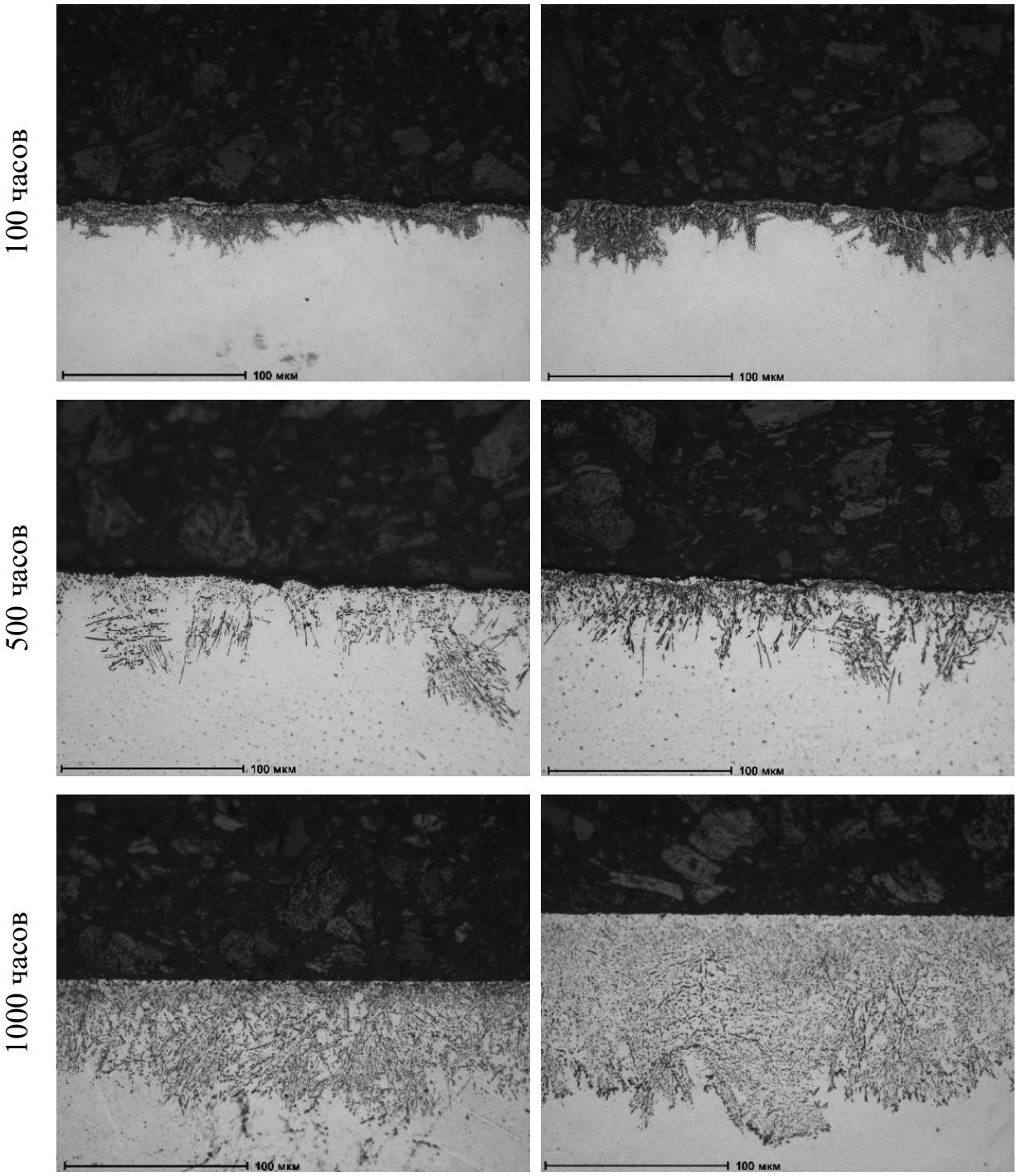


Рисунок 30 – Микроструктура шлифов (в разных областях образца, оптический микроскоп, ×500) образцов сплава Hastelloy® HYBRID-BC1® после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °C

Оцененные значения η-параметра (таблица 56) говорят о неравномерности протекающих коррозионных процессов.

Таблица 56 – Характеристики, используемые для расчета η-параметров

Материал	Время, час	$d_{макс}$, мкм	η, доли
Hastelloy® HYBRID-BC1®	100	40	0,1
	500	73	0,3
	1000	85	0,3

В условиях неизотермической выдержки при 650 °С для никелевых сплавов характерно классическое поведение: коррозионное разрушение протекает за счет процесса вытравливания хрома. Материалы в процессе длительной выдержки не подвержены межкристаллитной коррозии, процесс выделения вторичных фаз отсутствует.

Среди изученных материалов группы, включающей сплавы Hastelloy® B-3® и Hastelloy® HYBRID BC1®, наиболее интенсивным разрушениям подвержен сплав Hastelloy® HYBRID BC1®, поскольку содержание хрома в его составе примерно в 10 раз выше, чем в сплаве Hastelloy® B-3® вследствие чего и процессы, обусловленные вытравливанием хрома, выражены в большей степени.

4.3.3 Коррозионные неизотермические испытания сплава МВ10

Скорость коррозии (таблица 57) определены гравиметрическим методом анализа. В таблице 58 приведены результаты химического анализа электролита по окончании коррозионной выдержки.

Таблица 57 – Скорость коррозии образцов сплава МВ10 после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

Продолжительность, ч	100	500	1000
Скорость коррозии, мкм/год	20	5	1

Таблица 58 – Содержание продуктов коррозии в системе FLiNaK+UF_4 после 1000 часов выдержки образцов сплава МВ10 при 650 °С, ppm

Элемент		Mo	W
Содержание	до испытаний	<1	< 1
	после испытаний	40	5

По мере коррозионной выдержки скорость коррозии уменьшаются. Основной продукт коррозии – молибден. Коррозионный процесс протекает за счет незначительного окисления молибдена тетрафторидом урана.

Снимки поперечных шлифов образцов, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 31. Результаты микрорентгеноспектрального анализа в различных областях структуры материала отображены в таблице 59. При помощи оптической микроскопии проведены дополнительные исследования структуры материала с целью полноценного изучения коррозионных разрушений, снимки представлены на рисунке 32.

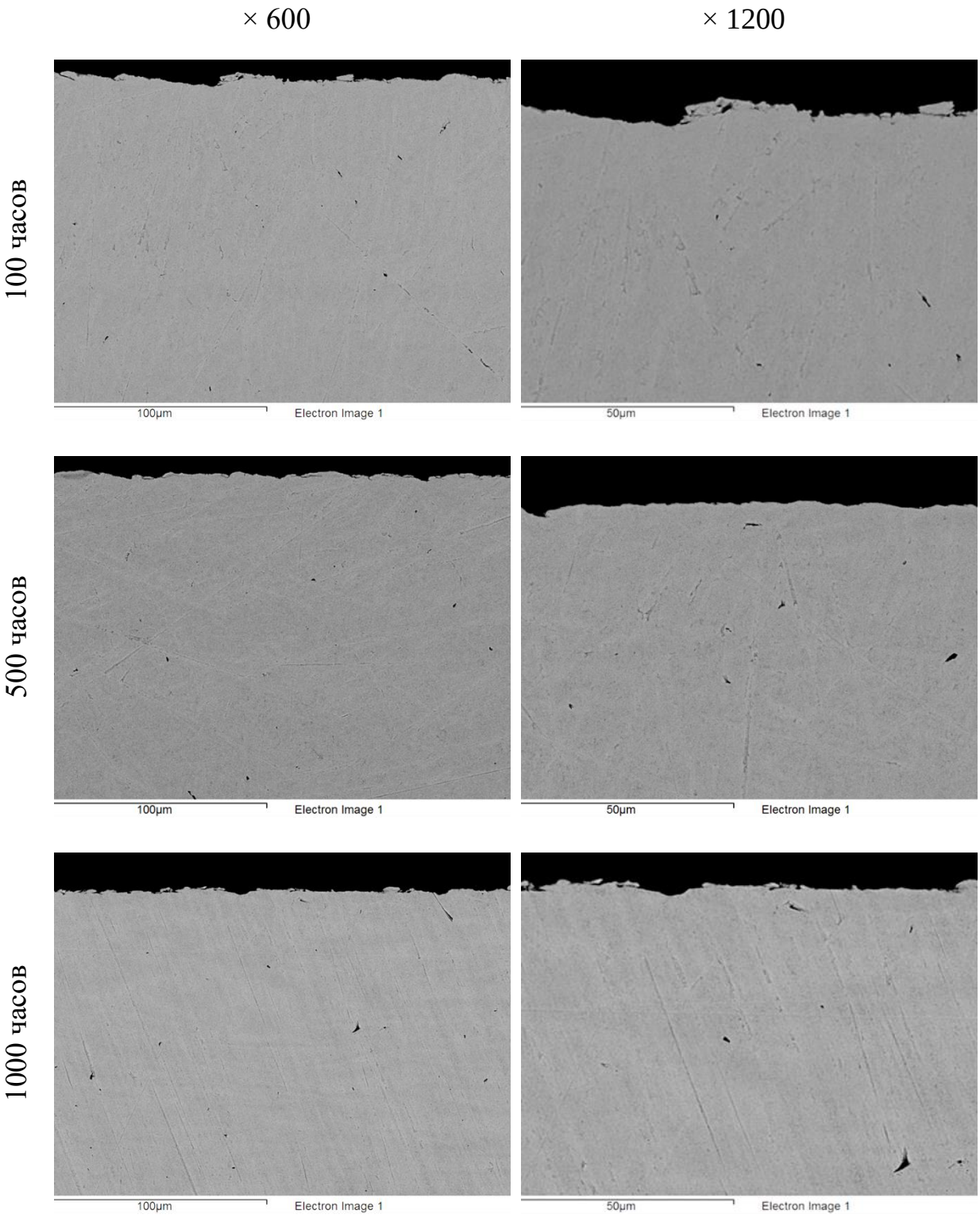
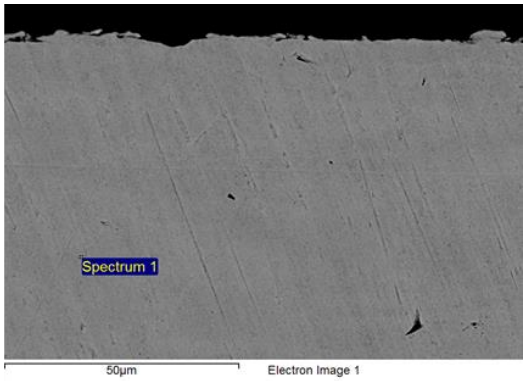
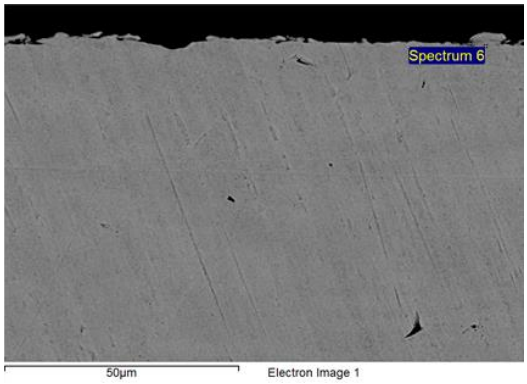


Рисунок 31 – Микроструктура шлифов образцов (при различном увеличении, электронный микроскоп) сплава МВ10 после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

Таблица 59 – МРСА в различных точках структуры (Spectrum 1, 6) образца сплава МВ10 после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 1000 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Mo	90,2	95,3
W	9,8	4,7



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Mo	90,2	94,7
W	9,8	5,3

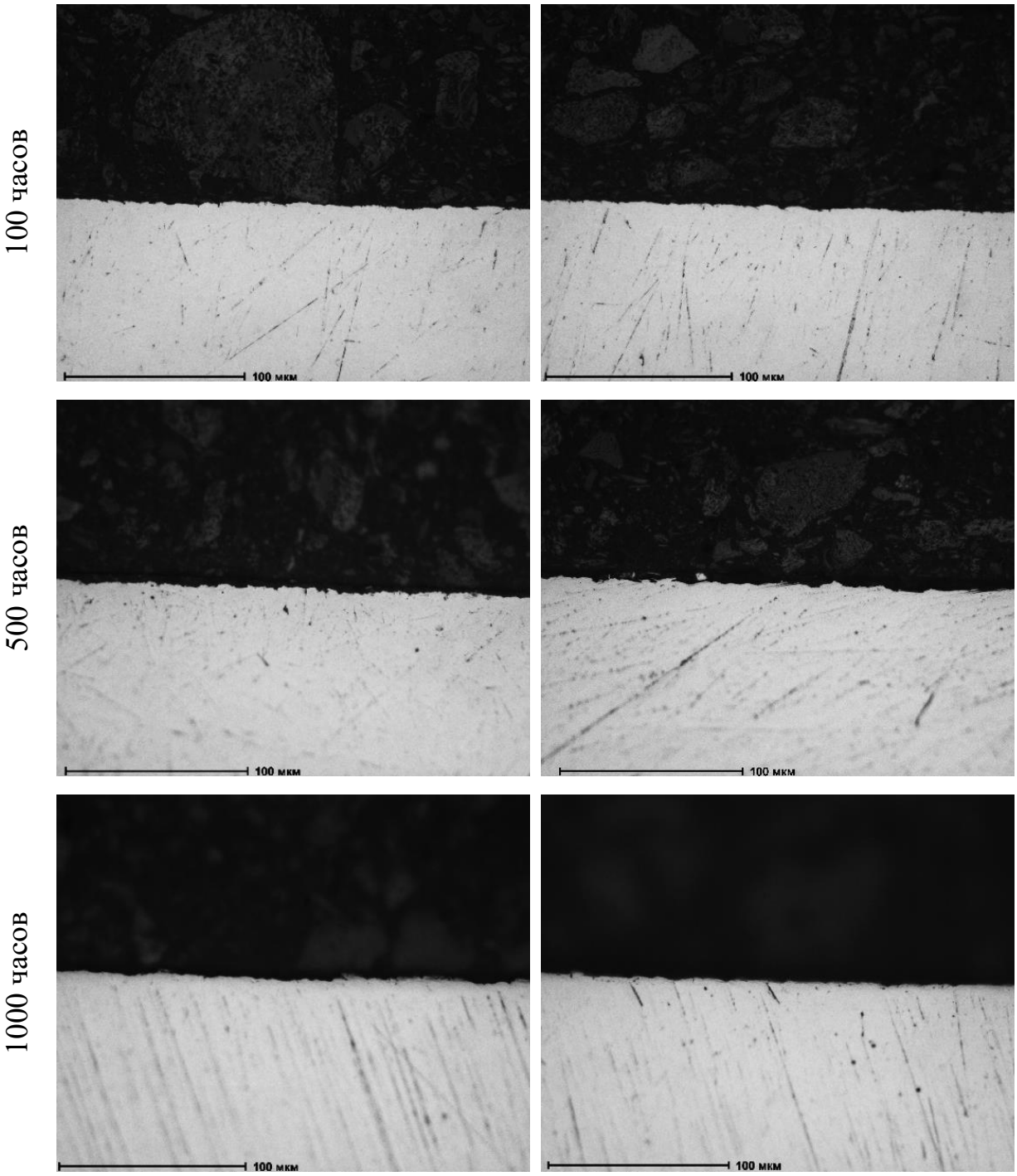


Рисунок 32 – Микроструктура шлифов (в разных областях образца, оптический микроскоп, ×500) образцов сплава МВ10 после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

В процессе неизотермических испытаний материал подвержен сплошной коррозии с минимальными разрушениями. Оцененные значения

η-параметра (таблица 60) говорят о равномерности сплошной коррозии по течению 1000-часовой коррозионной выдержки.

Таблица 60 – Характеристики, используемые для расчета η-параметра

Материал	Время, час	$d_{макс}$, мкм	η, доли
МВ10	100	5	1,0
	500	5	1,0
	1000	5	1,0

4.4.4 Коррозионные неизотермические испытания сплава МВ30

Скорость коррозии (таблица 61) определены гравиметрическим методом анализа. В таблице 62 приведены результаты химического анализа электролита по окончании коррозионной выдержки.

Таблица 61 – Скорость коррозии образцов сплава МВ30 в процессе выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

Продолжительность, ч	100	500	1000
Скорость коррозии, мкм/год	26	7	2

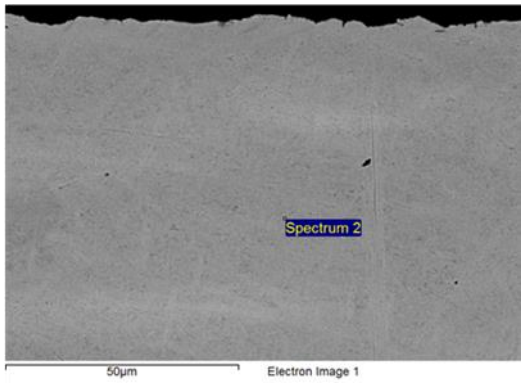
Таблица 62 – Содержание продуктов коррозии в системе FLiNaK+UF_4 после 1000 часов выдержки образцов сплава МВ30 при 650 °С, ppm

Элемент		Mo	W
Содержание	до испытаний	<1	<1
	после испытаний	51	5

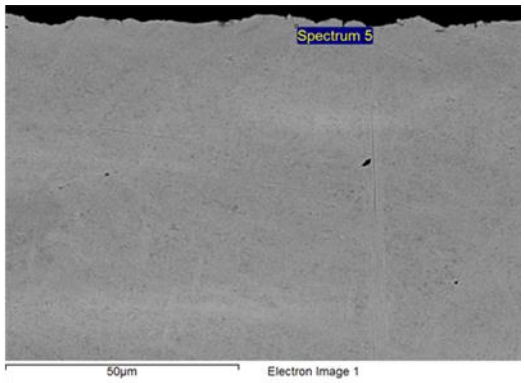
По мере продолжительности коррозионной выдержки скорость коррозии уменьшается. Основной продукт коррозии – молибден. Разрушение материала протекает за счет процессов окисления молибдена тетрафторидом урана.

Снимки поперечных шлифов образцов, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 33. Результаты микрорентгеноспектрального анализа в различных областях структуры материала отображены в таблице 63. При помощи оптической микроскопии проведены дополнительные исследования структуры материала с целью полноценного изучения коррозионных разрушений, снимки представлены на рисунке 34.

Таблица 63 – МРСА в различных точках структуры (Spectrum 2, 5) образца сплава МВ30 после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 1000 часов при 650 °С



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Mo	71,2	82,3
W	32,8	17,7



Элемент	Содержание	
	мас.%	ат.%
Mo	70,7	82,2
W	29,3	17,8

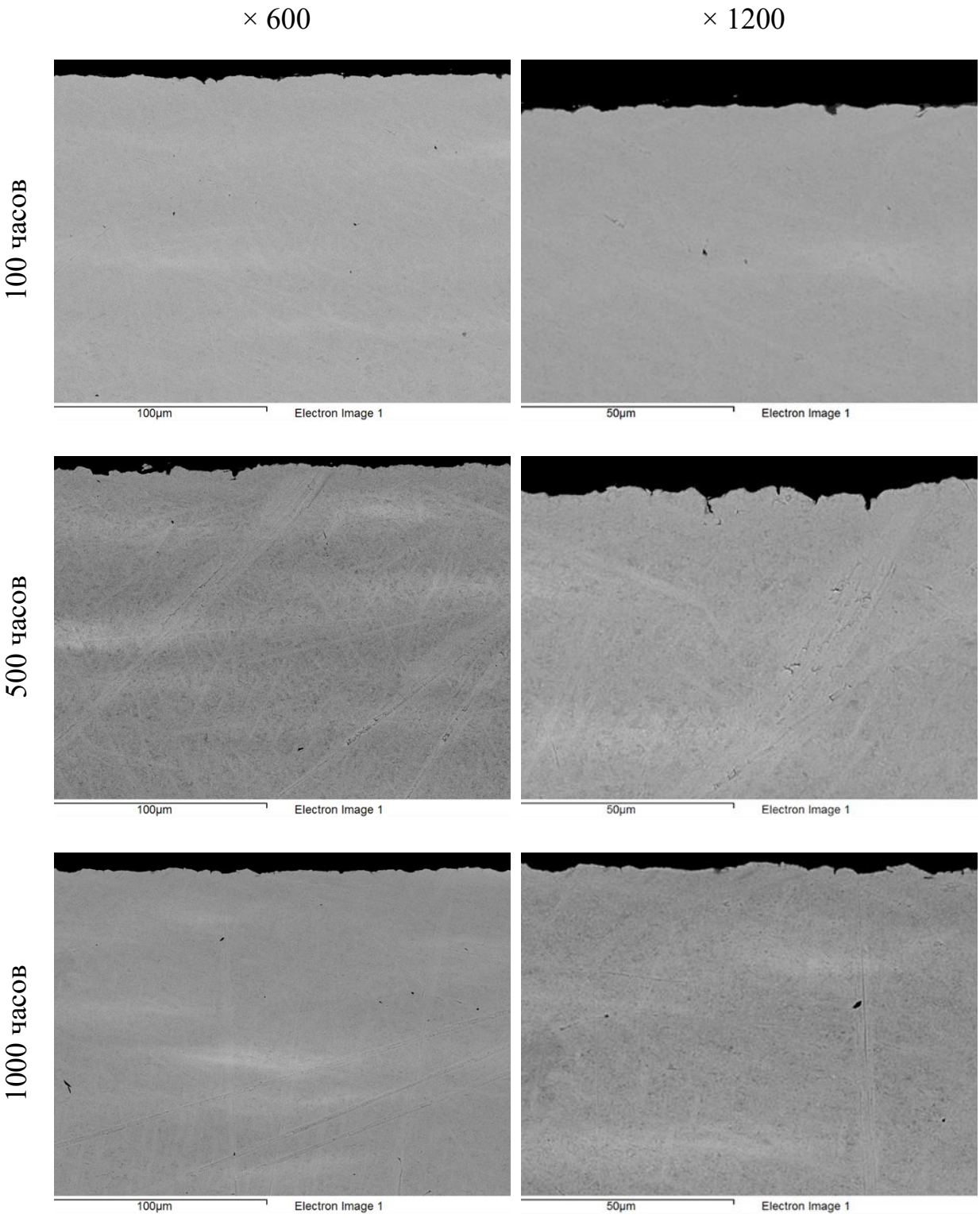


Рисунок 33 – Микроструктура шлифов образцов (при различном увеличении, электронный микроскоп) сплава МВ30 после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

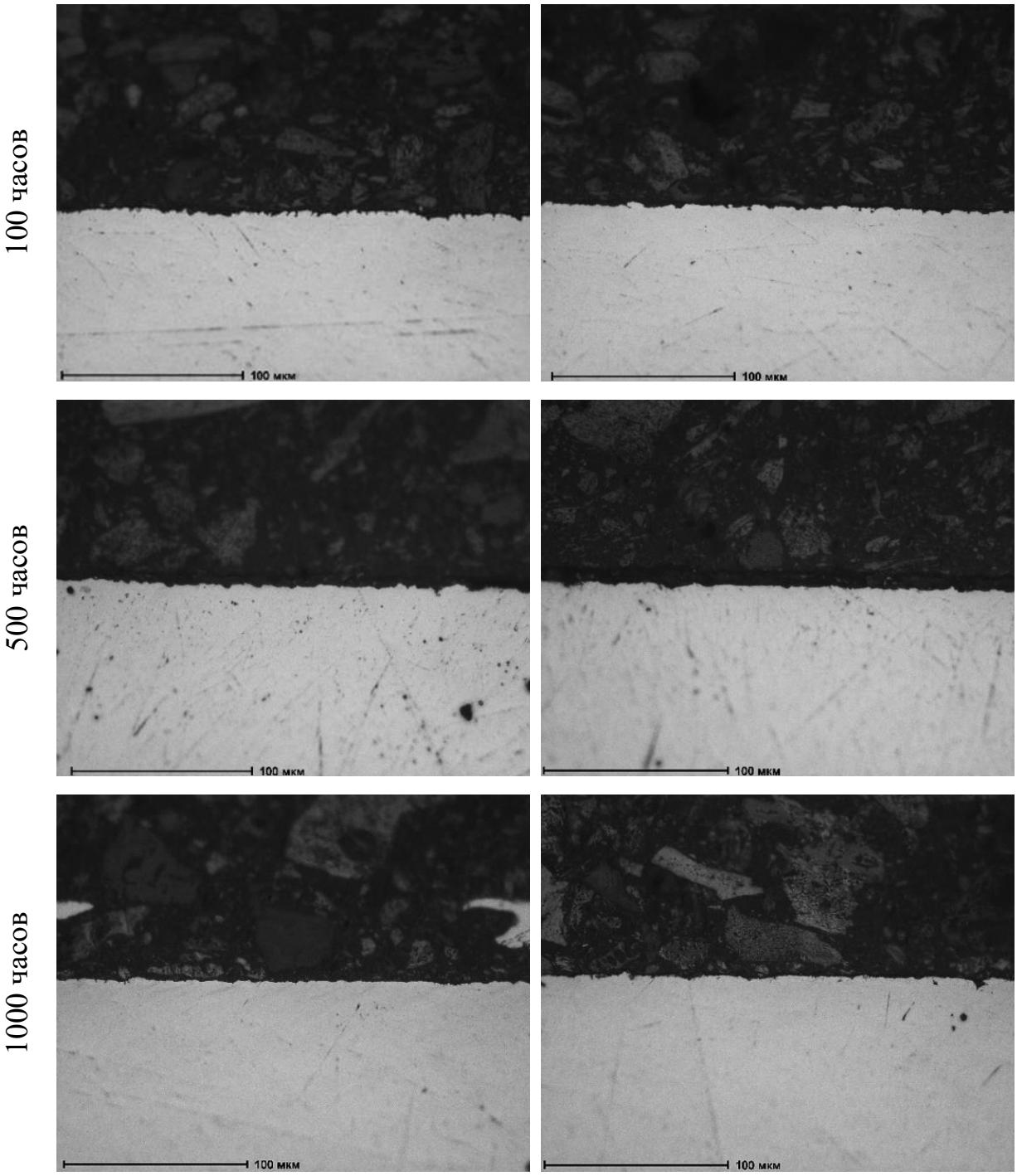


Рисунок 34 – Микроструктура шлифов (в разных областях образца, оптический микроскоп, ×500) образцов сплава МВ30 после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

В процессе неизотермических испытаний материал подвержен сплошной коррозии с минимальными разрушениями. Оцененные значения η-параметра (таблица 64) говорят о равномерности сплошной коррозии во время 1000-часовой коррозионной выдержки.

Таблица 64 – Характеристики, используемые для расчета η-параметра

Материал	Время, час	$d_{макс}$, мкм	η, доли
МВ30	100	15	0,9
	500	10	0,9
	1000	5	1,0

Изученные молибденовые сплавы подвержены равномерной сплошной коррозии. Схема предполагаемых разрушений в условиях неизотермических испытаниях идентичена схеме коррозии при испытании данных материалов в изотермических условиях и описан в Главе 3 п. 3.2.4.

4.4 Механические испытания

После коррозионных неизотермических испытаний были определены механические свойства образцов (таблица 65), такие как условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), временное сопротивление ($\sigma_в$), общее удлинение (δ) и относительное сужение (ψ).

Сравнительный анализ механической стойкости исследуемых групп материалов показывает существенные различия в характере изменения прочностных и пластических свойств никелевых и молибденовых сплавов в зависимости от продолжительности высокотемпературной выдержки.

Для никелевых сплавов свойственно типичное поведение: в процессе коррозионной выдержки увеличиваются прочностные характеристики, при этом снижаются пластические свойства. У сплава Hastelloy® B-3® пластичность за 1000 часов при 650 °C падает до нуля, что указывает на его

склонность к охрупчиванию, в то время как Hastelloy® HYBRID BC1® демонстрирует лучшие (но снижающиеся) пластические свойства.

В отличие от никелевых сплавов, у материалов на основе молибдена не наблюдается повышения прочностных свойств с течением времени: напротив, их прочностные характеристики либо остаются на стабильно низком уровне, либо демонстрируют тенденцию к снижению относительно исходного состояния. При этом пластические свойства молибденовых сплавов сохраняются на относительно высоком уровне на протяжении всего эксперимента.

Оцененные механические характеристики показывают, что никелевые сплавы после экспозиции в солевом расплаве обладают лучшими прочностными характеристиками при минимальных пластических показателях, в то время как молибденовые сплавы – наоборот, показывают лучшие пластические характеристики, существенно уступая материалам на основе никеля по прочностным свойствам. Стоит отметить, что несмотря на хорошие пластические свойства, использование молибденовых сплавов в технологиях ЖСР ограничено в силу их малой прочности и низкой технологичности, связанной с проблемами изготовления сложных деталей, особенностями изготовления сварных соединений. Также критической проблемой является низкая жаростойкость молибденовых сплавов при высоких температурах на воздухе.

Таблица 65 – Механические характеристики исследуемых материалов

Время выдержки, ч	Предел текучести (МПа)	Временное сопротивление (МПа)	Общее удлинение, %	Относительное сужение, %
Hastelloy® B-3®				
ВСП	535	975	51	50
250	884	942	2	5
500	827	897	1	1
1000	795	805	0	0
Hastelloy® HYBRID BC1®				
ВСП	510	890	50	52
250	706	1035	32	25
500	673	1006	26	22
1000	655	915	17	14
МВ10				
ВСП	310	315	25	85
250	143	272	55	59
500	158	282	50	61
1000	143	268	50	63
МВ30				
ВСП	550	585	26	51
250	424	485	26	58
500	484	493	25	47
1000	466	494	27	54

Заключение по Главе 4

По результатам длительных коррозионных испытаний в условиях движения расплава наилучшую коррозионную стойкость показали сплавы молибденовой группы. На протяжении 1000 часов экспозиции материалы МВ10, МВ30 сохранили минимальные значения скорости коррозии, а также не были подвержены межкристаллитной коррозии. Разрушения данного класса материала в процессе коррозии происходит по сплошному фронту за счет

окисления молибдена тетрафторидом урана. С точки зрения коррозионной стойкости данная группа материалов является перспективной на роль конструкционных для эксплуатации во фторидных расплавах.

Среди никель-молибденовой группы хороший результат коррозионной стойкости показал материал Hastelloy® B-3®. Установлено, что данный материал обладает низкими значениями скорости коррозии после длительной выдержки, однако разрушения поверхности материалов возрастают по мере коррозионной выдержки. На данном этапе исследований, данные разрушения некритичны, однако в более долгосрочной перспективе может привести к ухудшению коррозионной стойкости материала. Положительным качеством для сплава Hastelloy® B-3® является отсутствие межкристаллитной коррозии.

В случае сплава Hastelloy® HYBRID BC1®, для которого характерно повышенное содержание хрома относительно сплава Hastelloy® B-3®, наблюдается заметная интенсификация коррозионных процессов. Разрушения носят критический характер, их глубина достигает 85-100 мкм вглубь сплава при 1000-часовой выдержке. Уже на данном этапе можно сделать вывод о неприемлемой коррозионной стойкости материала Hastelloy® HYBRID BC1® в исследуемых условиях за счет непрерывного процесса вытравливания хрома.

Оценка механических характеристик показывает, что сплавы на основе никеля обладают самой высокой прочностью при минимальных пластических показателях, в то время как молибденовые сплавы, наоборот, показывают лучшие пластические характеристики, уступая другим образцам по прочности.

.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые проведены сравнительные коррозионные исследования обширной группы материалов (аустенитные стали/сплавы на основе железа, никелевые и молибденовые сплавы) в расплаве FLiNaK+UF_4 (6,6 мас.%). в идентичных условиях. Использованы разработанные на кафедре редких металлов и наноматериалов УрФУ оригинальные методики испытаний в изотермических и неизотермических условиях. В отличие от используемых в мировой практике подходов, которые ограничиваются определением скорости коррозии по убыли массы и оценкой глубины коррозионных поражений, а также качественной оценкой характера коррозионных разрушений, в работе впервые применены две количественные характеристики: k-параметр – для оценки интенсивности межкристаллитной коррозии и η-параметр – для оценки равномерности сплошной коррозии.

1. Анализ материалов в состоянии поставки подтвердил соответствие исходного химического состава материалов данным производителя. Согласно литературным данным, их микроструктура типична, а избыточные включения не превышают норму.

2. Коррозионные испытания в изотермических условиях показали, что наименьшей стойкостью обладают аустенитные стали/сплавы на основе железа (скорость коррозии до 831 мкм/год), для которых характерна интенсивная межкристаллитная коррозия (k> 45 000 шт×мкм/см), обусловленная выделением вторых фаз по границам зерен. С ростом температуры испытаний от 650 до 750°C происходит увеличение скорости коррозии, глубины поражения и интенсивности межкристаллитной коррозии в 1,5-2 раза.

Промежуточную стойкость продемонстрировали никелевые сплавы (скорость коррозии ниже в 2-4 раза по сравнению со сталями); при этом сплавы с высоким содержанием хрома (ХН62М-ВИ, Hastelloy® HYBRID BC1®) подвержены межкристаллитной коррозии (k до 2333 шт×мкм/см), тогда

как Hastelloy® B-3® (с минимальным содержанием хрома) подвержен сплошной неравномерной коррозии (η=*0,3*);

Наибольшую стойкость показали молибденовые сплавы (МВ10, МВ30), скорость коррозии которых не превысила 16 мкм/год; для них характерно равномерное сплошное растравливание поверхности за счет окисления молибдена тетрафторидом урана.

3. В результате неизотермических испытаний (1000 часов, 650 °С) установлены те же закономерности, что и в изотермических экспериментах: молибденовые сплавы сохранили минимальные скорости коррозии (не более 2 мкм/год) и отсутствие межкристаллитной коррозии, среди никелевых сплавов лучший результат показал Hastelloy® B-3® (8 мкм/год).

4. Предложены схемы, описывающие развитие коррозионных процессов исследуемых групп материалов:

– коррозия сталей/сплавов на основе железа протекает через избирательное вытравливание хрома как наиболее электроотрицательного компонента. Выделение по границам зерен вторых фаз с бóльшим содержанием хрома приводит к образованию микрогальванопар с последующим растворением анодных зон, что провоцирует развитие межкристаллитной коррозии.

– коррозионный процесс никелевых сплавов зависит от состава выделяющих вторых фаз. В сплавах с большей концентрацией хрома (ХН62М-ВИ, Hastelloy® HYBRID BC1®) при высоких температурах образуются фазы, обогащенные по хрому (электроотрицательный компонент) и выступающие в роли микроанодов, провоцирующих развитие межкристаллитной коррозии. В сплаве Hastelloy® B-3 (с минимальным содержанием хрома) вторые фазы обогащены молибденом (электроположительный компонент) и выступают в роли микрокатодов, что приводит к незначительной локализации коррозии в обедненных молибденом зонах матрицы.

– для молибденовых сплавов характерно сплошное равномерное растворение поверхности без локализации коррозионных разрушений по причине отсутствия формирования вторых фаз по границам зерен.

5. Механические испытания образцов после неизотермической коррозионной выдержки показали, что сплавы на основе никеля сохраняют уровень прочностных характеристик в 2-5 раз выше по сравнению с молибденовыми сплавами, к недостаткам которых относятся также ограниченная технологичность и пониженная жаростойкость на воздухе.

6. На основании комплекса проведенных исследований установлено, что необходимым сочетанием показателей коррозионной стойкости и механической прочности для работы в условиях ЖСР обладают никелевые сплавы. Применение материалов на основе молибдена, несмотря на наилучшие коррозионные характеристики, требует решения технологических и инженерных задач, связанных с минимизацией недостатков, обусловленных низкими показателями прочности, жаростойкости и технологичности.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящей работе применяются следующие сокращения и условные обозначения:

ЖСР	–	жидкосолевой реактор
TMSR-LF1	–	Thorium-based Molten Salt Reactor-Liquid Fuel
MSRE	–	Molten Salt Reactor Experiment
ORNL	–	Oak Ridge National Laboratory
FLEX	–	Flexible (or Fast) Low-power Experimental
SSR	–	Super Safe Reactor
CNRS	–	Centre National de la Recherche Scientifique
MSFR	–	Molten Salt Fast Reactor
MISAP	–	Molten Salt Advanced Reactor Platform
FLiNaK	–	смесь фторидов лития, натрия, калия (LiF-NaF-KF)
FLiBe	–	смесь фторидов лития и бериллия (LiF-BeF_2)
MOSART	–	Molten Salt Actinide Recycler and Transmuter
CV	–	циклическая вольтамперометрия
SWV	–	квадратно-волновая вольтамперометрия
ВСП	–	в состоянии поставки (исходное состояние)
РСФА	–	рентгеноспектральный флуоресцентный анализ
ПИД	–	пропорционально-интегрально-дифференцирующий
МРСА	–	микрорентгеноспектральный анализ
МКК	–	межкристаллитная коррозия
ГЗ	–	границы зерен

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ НОРМАТИВНОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ

ГОСТ 9.908-85. «Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости».

ГОСТ 9651-84. «Металлы. Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах».

ГОСТ 1497-2003. «Металлы. Методы испытаний на растяжение».

ГОСТ 2789-73. «Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики»

ГОСТ 9.905-2007. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Методы коррозионных испытаний. Общие требования.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Dolan T.J. Molten-Salt Reactors and Thorium Energy // Woodhead Publishing, 2017.

2. Greenspan E. ENCYCLOPEDIA OF NUCLEAR ENERGY. VOLUME 1. Fundamentals and History of Development of Nuclear Energy. Commercial Nuclear Power Reactors and Their Design. Advanced Nuclear Reactor Concepts Under R&D // Elsevier, 2021.

3. STATUS OF MOLTEN SALT REACTOR TECHNOLOGY / TECHNICAL REPORTS SERIES No. 489 // INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, VIENNA, 2023.

4. Allen T., Burlet H., Nanstad R. K., Samaras M., Ukai S. Advanced structural materials and cladding // MRS Bulletin. – 2009. – Vol. 34, Is. 1. – P. 20-27. – DOI: 10.1557/mrs2009.8.

5. Metzger G.E. Survey of structural materials for the molten salt experimental (MOSEL) reactor // Nuclear Engineering and Design. – 1968. –Vol. 7. – P. 29-39. – DOI: 10.1016/0029-5493(68)90124-6.

6. Krejčí M. Overview of materials and fluoride salts used in molten salt reactors // Proceedings of the Competitive exhibition of student and doctoral theses FST 2019. - 2019. - P. 167-175.

7. Williams, D. F., Toth, L. M., Clarno, K. T. Assessment of Candidate Molten Salt Coolants for the Advanced High-Temperature Reactor (AHTR) // ORNL-TM-2006-12 – 2006 – Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge – United States – P.69.

8. Madic C., Testard F., Hudson M.J. [et al.]. PARTNEW: New solvent extraction processes for minor actinides. Final report. // CEA Report 6066. – 2004.

9. Masset P., Konings Rudy J. M., Malmbeck R. [et al.]. Thermochemical properties of lanthanides (Ln¼La, Nd) and actinides (An¼U, Np, Pu, Am) in the molten LiCl-KCl eutectic // Journal of Nuclear Materials – 2005. – Vol. 344. – P.173-179. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2005.04.038.

10. McCoy H. E. Jr. Status of materials development for Molten Salt Reactors // ORNL-TM-5920 – 1978 – Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge – United States – P. 39.

11. Laidler J. J. Battles J. E. Miller W. E., Ackerman J. P., Carls E. L. Development of pyroprocessing technology // Progress in Nuclear Energy – 1997. – Vol. 31, N 1-2. – P. 131-140.

12. Inoue T., Tanaka H. Recycling of actinides produced in LWR and FBR fuel cycles by applying pyrometallurgical process // Proceedings of GLOBAL – Yokohama, Japan, October 5-10 – 1997. – P. 646-652.

13. Новиков В.М., Игнатьев В.В., Федулов В.И., Чередников В.Н. Жидкосолевые ЯЭУ: перспективы и проблемы // М.: Энергоатомиздат, 1984.

14. Annual Report 2016 Generation IV international Forum // Nuclear Energy Agency. – 2016. – P.162.

15. The Weinberg Foundation. Report for the All-Party Parliamentary Group on Thorium Energy // Thorium-Fuelled-Molten-Salt-Reactors-Weinberg-Foundation. – 2013.

16. Ignatiev V. V., Surenkov A. I., Gnidoi I. P. [et al.]. Investigation of the corrosion resistance of nickel-based alloy in fluoride melts // Atomic Energy. – 2006. – Vol. 101, No. 4. – P.730-738. – DOI: 10.1007/s10512-006-0160-y.

17. Ignatiev V. V., Surenkov A. I. Alloys compatibility in molten salt fluorides: Kurchatov Institute related experience // Journal of Nuclear Materials. – 2013. – Vol. 441. – P. 592–603. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.007.

18. Ignatiev V. V. Calculation of safety related parameters for Na, Li, Be/F MOSART concept. Working materials // Consultancy on “Studies of Innovative Reactor Technology Options for Effective Incineration of Radioactive Waste”, Vienna, Austria. –2006. – P. 128-139.

19. Karfidov E., Nikitina E., Erzhenkov M. [et al.]. Corrosion Behavior of Candidate Functional Materials for Molten Salts Reactors in LiF–NaF–KF Containing Actinide Fluoride Imitators // Materials – 2022. – Vol.15(3) – P.761. – DOI: 10.3390/ma15030761.

20. Zheng G., Sridharan K. Corrosion of structural alloys in high-temperature molten fluoride salts for applications in molten salt reactors // Nuclear Materials – 2018. – Volume 70. – P. 1535–1541. – DOI: 10.1007/s11837-018-2981-2.

21. Hua Sun, Xiangbin Ding, Hua Ai, Guanhong Lei, Xinmei Yang, Jian-Qiang Wang. Interaction mechanisms of a Hastelloy N-316L stainless steel couple in molten LiF-NaF-KF salt / Corrosion Science – 2020. – Vol. 164 – P. 1-10. – DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108317.

22. KP-FHR Metallic Material Qualification Topical Report // KAIROS POWER LLC, KP-NRC-2304-003, United States, 2023.

23. Wright R. N., Sham T.–L. Status of Metallic Structural Materials for Molten Salt Reactors // Idaho National Laboratory, ART Program, INL/EXT-18-45171, 2018.

24. Muránsky O., Karatchevtseva I., Danon E A. [et al.]. Impact of dislocations and dislocation substructures on molten salt corrosion of alloys under plasticity-imparting conditions // Corrosion Science – 2020 – Vol. 176 – 108915. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108915.

25. Sasidhar K. N., Gordon R., Willing E., Sridharan K. Corrosion behavior of a high-carbon austenitic stainless steel with ultrafine $Cr_{23}C_6$ precipitates in molten

FLiNaK salt // Corrosion Science – 2025 – Vol. 244. – 112660. – DOI: 10.1016/j.corsci.2024.112660.

26. Karfidov E., Zaikov Yu. P., Nikitina E. [et al.]. High-Temperature Passivation of the Surface of Candidate Materials for MSR by Adding Oxygen Ions to FLiNaK Salt // Materials – 2022. – Vol.15 – 5174. – DOI: 10.3390/ma15155174.

27. Sankar K. M., Singh P. M. Effect of Li metal addition on corrosion control of Hastelloy N and stainless steel 316H in molten LiF-NaF-KF // Journal of Nuclear Materials – 2021. – Vol. 555. – 153098. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153098.

28. Park J., Leong A., Zhan J. Static corrosion of stainless steel 316H in chemically purified molten NaF-KF-UF_4 salt // npj Materials Degradation – 2024. – Vol. 8., № 59. – P.1-10. – DOI: 10.1038/s41529-024-00457-7.

29. Yamazaki G., Nagasaka T., Yagi J [et al.]. Electrochemical measurements of the corrosion of pure Fe and JLF-1 steel in HF-containing molten FLiNaK salt // Fusion Engineering and Design – 2021. – Vol. 162. – 112134. – DOI: 10.1016/j.fusengdes.2020.112134

30. Kondo M., Nagasaka T., Xu Q. [et al.]. Corrosion characteristics of reduced activation ferritic steel, JLF-1 (8.92Cr–2W) in molten salts FLiBe and FLiNaK // Fusion Engineering and Design – 2009. – Vol. 84. – P.1081-1085. – DOI: 10.1016/j.fusengdes.2009.02.046.

31. Guo S., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science – 2018. – Vol. 97. – P.448-487. – DOI: 10.1016/j.pmatsci.2018.05.003

32. Polovov I. B., Abramov A.V., Dedov K. V. [et al.]. Corrosion of Austenitic Steels and Their Components in Uranium-Containing Chloride Melts // ECS Transactions – 2017. – – Vol. 77., № 11. – P.847-855. – DOI: 10.1149/07711.0847ecst.

33. Ai H., Shen M., Sun H. [et al.]. Effects of O^{2-} additive on corrosion behavior of Fe–Cr–Ni alloy in molten fluoride salts // Corrosion Science – 2019 – Vol. 150. – P. 175-182. – DOI: 10.1016/j.corsci.2019.01.040.

34. Sellers R. S., Cheng W-J., Kelleher B. C. [et al.]. Corrosion of 316l stainless steel alloy and Hastelloy-N Superalloy in molten eutectic LiF-NaF-KF salt and interaction with graphite // Materials For Nuclear Systems – 2013 – Vol. 188. – P. 192-199. – DOI: 10.13182/NT13-95.

35. Rowcliffe A. F., Mansur L. K., Hoelzer D. T., Nanstad R. K. Perspectives on radiation effects in nickel-base alloys for applications in advanced reactors // Journal of Nuclear Materials – 2009 – Vol. 392. – P. 341-352. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.03.023.

36. Wang W., Jiang L., Ye Xiang-Xi [et al.]. Effect of Nb addition on the microstructure of Ni–12Mo–7Cr based superalloy // Journal of Alloys and Compounds – 2020. – Vol. 828. – 154137. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.154137.

37. Xiaoli Li, Bin Leng, Xiangxi Ye [et al.]. Effect of yttrium content on the corrosion behavior of nickel-based UNS N10003 alloy in high-temperature molten LiF-NaF-KF salt // Corrosion Science – 2022. – Vol. 194. – 109940. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109940.

38. Cheng Li, Guanhong Lei, Jizhao Liu [et al.]. A potential candidate structural material for molten salt reactor: ODS nickel-based alloy // Journal of Materials Science & Technology – 2022. – Vol. 109. – P. 129–139. – DOI: 10.1016/j.jmst.2021.08.071.

39. Lee M., Muransky O., Karatchevtseva I., Huang H., Laws K. J. Corrosion performance of Ni-based structural alloys for applications in molten-salt based energy systems: Experiment & numerical validation// Corrosion Science – 2021. – Vol. 190. – 109607. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109607.

40. Ai Hua, Shulin Liu, Ye Xiang-Xi [et al.]. Metallic impurities induced corrosion of a Ni-26W-6Cr alloy in molten fluoride salts at 850 °C // Corrosion Science – 2021. – Vol. 190. – 109079. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.109079.

41. Ai Hua, Ye Xiang-Xi, Jiang Li [et al.]. On the possibility of severe corrosion of a Ni-W-Cr alloy in fluoride molten salts at high temperature // Corrosion Science – 2019. – Vol. 149. – P. 218-225. – DOI: 10.1016/j.corsci.2019.01.012.

42. Gao Lina, Han Fenfen, Chen Shuangjian, Ye Xiang-Xi, Leng Bin. High-temperature corrosion behavior of Inconel 617 with Ni-claddings in molten FLiNaK salt // Materials and Corrosion– 2021. – Vol. 73. – P. 486-496. – DOI: 10.1002/maco.202112757.

43. Dai Qilong, Ye Xiang-Xi, Ai Hua [et al.]. Corrosion of Incoloy 800H alloys with nickel cladding in FLiNaK salts at 850 °C // Corrosion Science – 2018. – Vol. 133. – P. 349-357. – DOI: 10.1016/j.corsci.2018.01.026.

44. Surenkov A. I., Ignatiev V. V., Trun'kin M. Yu. [et al.]. Investigation of the corrosion resistance of nickel-molybdenum alloys in the eutectic LiF-NaF-KF // Atomic Energy – 2021. – Vol. 129., №. 3. – P. 135-140. – DOI: 10.1007/s10512-021-00724-9.

45. Danon A. E., Muransky O., Karatchevtseva I. [et al.]. Molten salt corrosion (FLiNaK) of a Ni–Mo–Cr alloy and its welds for application in energy-generation and energy-storage systems // Corrosion Science – 2020. – Vol. 164. – 108306. – DOI: 10.1016/j.corsci.2019.108306.

46. Zhu H., Muransky O., Wei T. [et al.]. The effect of applied stress on the high-temperature creep behaviour and microstructure of NiMoCr Hastelloy-N® alloy // Materialia – 2021. – Vol. 16. – 101069. – DOI: 10.1016/j.mtla.2021.101069.

47. Ye Xiang-Xi, Ai Hua, Guo Zhi [et al.]. The high-temperature corrosion of Hastelloy N alloy (UNS N10003) in molten fluoride salts analysed by STXM, XAS, XRD, SEM, EPMA, TEM/EDS // Corrosion Science – 2016. – Vol. 106. – P. 249-259. – DOI: 10.1016/j.corsci.2016.02.010.

48. Fan-Yi Ouyang, Chi-Hung Chang, Bo-Chien You, Tsung-Kuang Yeh, Ji-Jung Kai. Effect of moisture on corrosion of Ni-based alloys in molten alkali fluoride FLiNaK salt environments // Journal of Nuclear Materials – 2013. – Vol. 437. – P. 201-207. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.02.021.

49. Yanyan Jia, Hongwei Cheng, Jie Qiu [et al.]. Effect of temperature on diffusion behavior of Te into nickel // Journal of Nuclear Materials – 2013. – Vol. 441. – P. 372-379. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.06.025.

50. Li Jiang, Kun Yu, Jian-Ping Liang, Chao-Wen Li, Zhi-Jun Li. Simulation experiment for tellurium-induced intergranular cracking in oxidizing molten salt environment // Corrosion Science – 2023. – Vol. 225. – 111582. – DOI: 10.1016/j.corsci.2023.111582.

51. Половов И. Б., Волкович В. А., Ребрин О. И., Маркелов В. И. Определение термодинамических характеристик сплавов никеля с теллуром // Международный научно-исследовательский журнал – 2025. – Выпуск 10 (160). – С. 1-11. – DOI: 10.60797/IRJ.2025.160s.20.

52. Ai Hua, Liu Yiyang, Shen Miao [et al.]. Dissolved valence state of iron fluorides and their effect on Ni-based alloy in FLiNaK salt // Corrosion Science – 2021. – Vol. 192. – 109794. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109794.

53. Falconer C., Doniger W. H., Bailly-Salins L. [et al.]. Non-galvanic mass transport in molten fluoride salt isothermal corrosion cells // Corrosion Science – 2020. – Vol. 177. – 108955. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108955.

54. Liu Yiyang, Song Yulong, Ai Hua [et al.]. Corrosion of Cr in molten salts with different fluoroacidity in the presence of CrF_3 // Corrosion Science – 2020. – Vol. 169. – 108636. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108636.

55. Federer J. I., Poteat L. E. A STUDY OF THE ADHERENCE OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM COATINGS // ORNL-TM-3609 – 1971 – Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge – United States.

56. Koger J. W., Litman A. P. COMPATIBILITY OF MOLYBDENUM-BASE ALLOY TZM WITH LiF-BeF_2-ThF_2-UF_4 at 1100 C // ORNL-TM-2724 – 1969 – Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge – United States.

57. Ouyang F.-Y., Wang Y.-S., Wang M.-Y. [et al.]. Influence of purification process on incipient material corrosion in molten FLiNaK salts // Corrosion Engineering – 2014. – Vol. 49., № 2. – P. 101-108. – DOI: 10.1179/147842213X13826021335978.

58. Polovov I. B., Abramov A.V., Alimgulov R.R. [et al.]. Corrosion of Metallic Materials in the Molten FLiNaK // ECS Transactions – 2020. – – Vol. 59. – MA2020-02-P. 2973. – DOI: 10.1149/MA2020-02592973mtgabs.

59. Guoqiang Zong, Zhi-Bing Zhang, Jia-Hong Sun, Ji-Chang Xiao. Preparation of high-purity molten FLiNaK salt by the hydrofluorination process // Journal of Fluorine Chemistry – 2017. – Vol. 197. – P. 134-141. – DOI: 10.1016/j.jfluchem.2017.03.006.

60. Zong G., Chen B., Zhang L. [et al.]. Preparation of FLiNaK molten salt // Nuclear Techniques – 2014. – Article at Conference paper. – Vol. 37., № 5.

61. Huajian Liu, Shuangjian Chen, Jie Fu [et al.]. Study on the Mechanism of Failure in the LiF–NaF–KF Molten-Salt-Purifying Processing System // Frontiers in Materials – 2022. – Vol. 9 – 839538 – DOI: 10.3389/fmats.2022.839538.

62. Patel N. S., Pavlík V., Miroslav Boča M. High-Temperature Corrosion Behavior of Superalloys in Molten Salts – A Review // Critical reviews in solid state and materials sciences – 2016. – Vol. 42. – P. 83–97. – DOI: 10.1080/10408436.2016.1243090.

63. Pavlík V., Kontrik M., Boča V. Corrosion behavior of Incoloy 800H/HT in the fluoride molten salt FLiNaK + MF_x (MF_x = CrF_3, FeF_2, FeF_3 and NiF_2) // New J. Chem. – 2015. – Vol. 39. – P. 9841-9847. – DOI: 10.1039/c5nj01839k.

64. Wang C., Zhongli L., Chen W., Demin C. Effect of metallic ion products on the corrosion of GH3535 alloy in a eutectic (Li, Na, K)F melt // Journal of Materials Research and Technology – 2023. – Vol. 22. – P. 1014-1025. – DOI: 10.1016/j.jmrt.2022.11.174.

65. Qiu J., Leng B., Liu H. [et al.]. Effect of SO_4^{2-} on the corrosion of 316L stainless steel in molten FLiNaK salt // Corrosion Science – 2018. – Vol. 144. – P. 224-229. – DOI: 10.1016/j.corsci.2018.08.057.

66. Jia Y., Han F., Ii Z. [et al.]. Effect of SO_4^{2-} ion impurity on stress corrosion behavior of Ni-16Mo-7Cr alloy in FLiNaK salt // Journal of Nuclear Materials – 2021. – Vol. 547. – 152809. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.152809.

67. Zhu Y., Qiu J., Hou J. [et al.]. Effect of SO_4^{2-} ions on the corrosion of GH3535 weld joint in FLiNaK molten salt // Journal of Nuclear Materials – 2017. – Vol. 492. – P. 122-127. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.05.020.

68. Xu H., Liu Q., Leng B. [et al.]. Non-uniform corrosion of UNS N10003 alloy induced by trace SO_4^{2-} in molten FLiNaK salt // Corrosion Science – 2021. – Vol. 192. – 109802. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109802.

69. Jiang L., Wang K., Leng B. [et al.]. Tellurium segregation-induced intergranular corrosion of GH3535 alloys in molten salt // Corrosion Science – 2021. – Vol. 194. – 109944. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109944.

70. Luo M., Deng S-J., Li L. [et al.]. XAFS and SRGI-XRD studies of the local structure of tellurium corrosion of Ni–18%Cr alloy // Nuclear Science and Techniques – 2019. – Vol. 30. – P. 153. – DOI: 10.1007/s41365-019-0673-4.

71. Wu B-H., Jiang L., Xiang- Xi Y. [et al.]. On the origin of tellurium corrosion resistance of hot-rolled GH3535 alloy // Corrosion Science – 2020. – Vol. 170. – 108644. – DOI: 10.1016/j.corsci.2020.108644.

72. Li G., Liu Z., Wang B. Study on the infiltration mechanism of tellurium into the Inconel 718 // Metals & corrosion – 2023. – Vol. 58. – P. 1966-1978. – DOI: 10.1007/s10853-023-08150-x.

73. Hong M., Chan H. L., Xie Y. [et al.]. Effect of Tellurium Concentration on the Corrosion and Mechanical Properties of 304 Stainless Steel in Molten FLiNaK Salt // Corrosion Science – 2022. – Vol. 212. – 110913. – DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110913.

74. Hong M., Chan H. L., Scully J. R., Hosemann P. Corrosion property of Alloy 625 in Molten FLiNaK salt according to the Tellurium Concentrations // Journal of Nuclear Materials – 2023. – Vol. 584. – 154548. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2023.154548.

75. Ignatiev V.V., Surenkov A., Gnidoy I. [et al.]. Intergranular tellurium cracking of nickel-based alloys in molten Li, Be, Th, U/F salt mixture // Journal of Nuclear Materials – 2013. – Vol. 440. – P. 243-249. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.05.001.

76. Ignatiev V.V., Surenkov A., Gnidoy I. [et al.]. Compatibility of Selected Ni-Based Alloys in Molten Li,Na,Be/F Salts with PuF_3 and Tellurium Additions // Nuclear technology – 2007. – Vol. 164. – P. 130-142. – DOI: 10.13182/NT08-A4014.

77. Kasparova O. V. Intergranular Corrosion of Nickel Alloys (Review) // Protection of Metals – 2000 – Vol. 36., №6. – P. 575-583.

78. Yin T., Leong A., Zhang J. Europium-driven Alloy 709 corrosion in static FLiNaK molten salt at 700 °C // Nuclear Engineering and Technology – 2024. – Vol. 56. – P. 1738-1746. – DOI: 10.1016/j.net.2023.12.029.

79. Zhang W., Liang W-L., Leng B. [et al.]. Effect of EuF_3 concentration on the tellurium-induced corrosion and cracking behavior of GH3535 alloy in molten FLiNaK salt // Nuclear Science and Techniques – 2025. – Vol. 36. – 188. – DOI: 10.1007/s41365-025-01771-8.

80. Xie M., Li L., Ding Y-p., Zhang G-x. Study on the mechanism of deoxidization and purification for Li_2BeF_4 molten salt via graphite nanoparticles // Journal of Nuclear Materials – 2017. – Vol. 487. – P. 317-322. – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2017.01.055.

81. Polovov I. B., Abramov A. V., Gibadullina A. F. [et al.]. The effect of microstructure on the corrosion resistance of VDM® alloy C-4 in molten salts // Journal of Alloys and Compounds– 2019. – Vol. 810. – 151758. – DOI: 10.1016/j.jallcom.2019.151758.

82. Tawancy, H.M., Alhems, L.M. Correlation Between the State of Atomic Order in Selected (Ni–Mo–Cr)-Based Alloys and Their Corrosion Resistance // Metallogr. Microstruct. Anal. – 2018. – Vol. 7. – P. 746-754. – DOI: 10.1007/s13632-018-0486-6.

83. Teng F., Trishelle M. Copeland-Johnson, Julie D. Tucker, Guoping Cao, Accelerated corrosion of Ni-based alloys in molten chloride salts, due to Ni_2Cr phase formation – Materialia – 2023. – Vol. 31. – 101875. – DOI: 10.1016/j.mtla.2023.101875.

84. Maric M., Muránsky O., Karatchevtseva I. [et al.]. The effect of cold-rolling on the microstructure and corrosion behaviour of 316L alloy in FLiNaK molten salt // Corrosion Science – 2018. – Vol.142. – P. 133-144. – DOI: 10.1016/j.corsci.2018.07.006.

85. Zheng G., Kelleher B., Cao G. [et al.]. Corrosion of 316 stainless steel in high temperature molten Li_2BeF_4 (FLiBe) salt // Journal of Nuclear Materials – 2015. – Vol. 461. – P. 143-150 – DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.004.

86. Abramov A. V., Polovov I. B., Volkovich V. A., Rebrin O. I. Corrosion of austenitic stainless steels in chloride melts // Molten Salts Chemistry and Technology, M. Gaune-Escard and G.M. Haarberg, Editors, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, 2014, p. 427-448.

87. Polovov I. B., Abramov A. V., Karpov V. V. [et al.]. Corrosion of nickel-based superalloys in molten chloroaluminates // ECS Trans. – 2017. – Vol. 77., №11. – P. 753-766. – DOI: 10.1149/07711.0753ecst.

88. Технические требования к содержанию макро- и микрокомпонентов в расплаве на основе FLiNaK для исследования ее свойств в целях создания ЖСР // ФГАОУ ВО УрФУ – 2022 г.– Договор №Н.4щ.241.09.22.1125.001.ТТ.

89. Отчет о НИОКР «Экспериментальное обоснование технических требований к содержанию макро- и микрокомпонентов в расплаве на основе FLiNaK для исследования его свойств. Экспериментальная проверка коррозионной стойкости сплавов на основе никеля и молибдена в ходе неизотермических испытаний в расплавах на основе FLiBe. Этап 2022 года» // ФГАОУ ВО УрФУ – 2022 г. – Договор №Н.4щ.241.09.22.1125.

90. Трубченинова А. И., Абрамов А. В., Алимгулов А. А. [и др.]. Коррозионное поведение сталей во фторидных расплавах // Сборник материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН. 2023 – 2023. – С. 72-74.

91. Trubcheninova A.I., Abramov A.V., Alimgulov R.R., Polovov I.B., Zolotarev D.A, Markelov V.I., Gaeva S.P., Rebrin O.I. Quantitative assessment of the intensity

of intercrystalline destruction and the degree of uniformity of corrosion // Russian Metallurgy (Metally) – 2024 – Volume 4 – pages 990-998 – DOI 10.1134/S0036029524701921

92. Абрамов А. В., Половов И. Б., Трубченинова А. И., Алимгулов А. А. Влияние состава галогенидных солевых расплавов на коррозию сталей и сплавов // Сборник тезисов докладов «Арктический семинар по электрохимии редких металлов, посвященный 300-летию российской академии наук» – 2024. – С. 6-7.

93. Абрамов А. В., Половов И. Б., Трубченинова А. И. [и др.]. Основные причины коррозии сталей и сплавов в галогенидных расплавах солей // Сборник тезисов докладов «Третья Всероссийская конференция. Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» – 2024. – С. 4-6.

94. Никитина Е. В., Карфидов Э. А., Зайков Ю. П. Коррозия перспективных металлических материалов во фторидных расплавах для жидкосолевых реакторов // Расплавы – 2021 – № 1 – с. 21-45 – DOI: 10.31857/S0235010621010072.

95. Trubcheninova A. I., Abramov A. V., Alimgulov A. A. [et al.]. The Effect of Microstructural Changes in Nickel-Based Alloys on Their Corrosion Resistance in Molten Halides: A Consideration of Prospective Structural Materials for Molten Salt Reactors // Applied Sciences – 2025. – Vol. 15., №9. – 4753. – DOI: 10.3390/app15094753.

96. Lei Q., Zhang X., Gao M. [et al.]. Inconel 617 corrosion in FLiNaK molten salts: An in-situ X-ray diffraction study // Corrosion Science – 2021. – Vol. 182. – 109289. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109289.

97. Goh B., Wang Y., Nelaturu P. [et al.]. Nobility vs. mobility Insights into molten salt corrosion mechanisms of high-entropy alloys via high-throughput experiments and machine learning // Matter – 2024. – Vol. 7 – P. 2313-2335. – DOI: 10.1016/j.matt.2024.05.004.

98. D'Souza B., Leong A., Yang Q., Zhang J. Corrosion behavior of boronized nickel-based alloys in the molten chloride Salt // Corrosion Science – 2021. – Vol. 182. – 109285. – DOI: 10.1016/j.corsci.2021.109285.

99. Жук. Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. Учебное пособие для вузов // ООО ТИД «Альянс» – 2006. (перепечатка издания 1946 г.) – С. 472.

100. Блинкин В. Л., Новиков В. М. «Жидкосолевые ядерные реакторы» // М.: Атомиздат – 1978. – С. 112.