

*На правах рукописи*

ХВОСТОВ Сергей Сергеевич

**КОРРОЗИЯ СТАЛИ ЭП-823 В ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВАХ ПРИ  
ПИРОХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ОТРАБОТАВШЕГО  
ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА**

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от  
коррозии

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на предприятии Госкорпорации Росатом Акционерное общество «Институт реакторных материалов» (г. Заречный Свердловской области)

Научный руководитель **Зайков Юрий Павлович**  
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Трофимов Евгений Алексеевич**  
доктор химических наук, доцент, профессор кафедры «Материаловедение и физико-химия материалов» ФГАОУ ВО Южно-Уральский государственный университет (национальный исследовательский университет)  
**Сафонов Иван Александрович**, кандидат химических наук, советник Частного учреждения «Наука и инновации» Госкорпорации «Росатом»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук

Защита состоится «13» декабря 2023 г. в 15.00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направлять по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне.

*E-mail:* [N.P.Kulik@ihte.ru](mailto:N.P.Kulik@ihte.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН и на сайте [https://ihte.ru/?page\\_id=19879](https://ihte.ru/?page_id=19879)

Автореферат разослан « \_\_\_\_ » 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Н.П. Кулик

### **Актуальность работы.**

Реализуемый Госкорпорацией «Росатом» проект «Прорыв» нацелен на разработку, создание и промышленную реализацию замкнутого ядерного топливного цикла (ЗЯТЦ) на базе реакторов на быстрых нейтронах (БН).

Для реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 разрабатывается технология регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Использование солевых расплавов, обладающих высокой радиационной стойкостью, позволит перерабатывать ОЯТ с выдержкой менее года и обеспечит высокий уровень ядерной безопасности. При пирохимической переработке используемого в этих установках (СНУП ОЯТ), предполагается его растворение в расплавах хлоридов щелочных металлов с добавлением хлорида свинца.

Извлечение целевых компонентов топлива из отработавших тепловыделяющих элементов (ТВЭлов) с использованием пирометаллургических способов переработки СНУП ОЯТ в расплавах солей щелочных металлов, сопровождается коррозией оболочек ТВЭлов, изготовление которых предполагается из стали ферритно-мартенситного класса ЭП-823.

Таким образом, **актуальность темы исследования** обусловлена необходимостью получения данных о коррозионном поведении стали ЭП-823, в том числе находящейся в контакте со СНУП топливом в реакционных средах, при технологических операциях пирометаллургической переработки СНУП ОЯТ.

В научной литературе сведения о коррозии стали ЭП-823 в солевых расплавах ограничены и фрагментарны. В связи с этим в настоящей работе поставлена **цель** – установить закономерности коррозионного поведения стали ЭП-823 и её основных компонентов в условиях пирохимической переработки СНУП ОЯТ.

Работа актуальна и выполнена в рамках проектного направления «Прорыв».

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование термодинамических аспектов взаимодействия компонентов стали ЭП-823 с расплавами  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  при температурах от 500 до 750 °С.
2. Определение влияния температуры и состава коррозионной среды на коррозионное поведение стали ЭП-823 в расплавах солей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$ .

3. Определение влияния модельного UN топлива на коррозию стали ЭП-823 в расплавах солей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$ .

4. Определение влияния оксидирования поверхности стали ЭП-823 на коррозию в расплавах солей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  при наличии и отсутствии непосредственного контакта с модельным UN топливом.

5. Разработка способа определения количественных характеристик коррозионного процесса методом нейтронно-активационного анализа.

#### **Научная новизна и теоретическая значимость работы:**

1. Впервые получены количественные характеристики скорости коррозии стали ферритно-мартенситного класса ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состоянии в расплаве солей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  в диапазоне температур от 500 до 750 °С.

2. Впервые установлено влияние модельного UN топлива на коррозионное поведение стали ЭП-823 в расплавах солей  $\text{LiCl}$  и  $3\text{LiCl-2KCl}$  в зависимости от температуры и содержания  $\text{PbCl}_2$ .

#### **Практическая значимость**

Рассмотренные в работе методические аспекты исследования коррозионного поведения и массопереноса продуктов коррозии (ПК) стали ферритно-мартенситного класса ЭП-823 в расплавах солей с использованием нового способа, основанного на методе нейтронно-активационного анализа, рекомендованы для применения в экспериментальных исследованиях.

Полученные данные использованы для оценки химической устойчивости сталей ферритно-мартенситного класса типа ЭП-823 при разработке и оптимизации комбинированной технологии переработки СНУП ОЯТ.

На основе полученных результатов разработан «Способ переработки тепловыделяющих элементов с нитридным отработавшим ядерным топливом», подтвержденный патентом №RU2707562C1 от 28.11.2019 (Зайков Ю.П. Шишкин В.Ю., Ковров В.А., Потапов А.М., Суздальцев А.В., Голосов О.А., Глушкова Н.В., Хвостов С.С.)

#### **Методология и методы исследования**

Методологической основой являются исследования ведущих отечественных и зарубежных ученых в области изучения коррозии ферритно-мартенситных сталей. Для решения поставленных задач при проведении коррозионных испытаний и исследования образцов стали ЭП-823 использовались методы гравиметрии, металлографии, рентгенофазового анализа,

оптической и сканирующей электронной микроскопии, а также микронного рентгеноспектрального анализа. Диссертантом впервые был применен к коррозионным исследованиям в расплавленных солях модифицированный метод нейтронно-активационного анализа.

Проведены термодинамические расчеты взаимодействия компонентов стали ЭП-823 с расплавами солей в условиях, сходных с реальными технологическими параметрами переработки ОЯТ.

Для имитации условий эксплуатации твэлов в РУ БРЕСТ-ОД-300 оксидировали поверхность некоторых образцов стали.

#### **На защиту выносятся основные положения и результаты:**

1. Результаты термодинамических расчетов взаимодействия компонентов стали ЭП-823 с расплавами  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  при температурах от 500 до 750 °С.

2. Результаты исследований влияния коррозионных сред – расплавов  $\text{LiCl}$  и  $3\text{LiCl-2KCl}$  с различным содержанием  $\text{PbCl}_2$  – на количественные и качественные характеристики коррозии ферритно-мартенситной стали ЭП-823 в диапазоне температур от 500 до 750 °С.

3. Результаты исследований влияния предварительно нанесенной оксидной пленки на количественные и качественные характеристики коррозии ферритно-мартенситной стали ЭП-823 в расплавах  $\text{LiCl}$  и  $3\text{LiCl-2KCl}$  с различным содержанием  $\text{PbCl}_2$  в диапазоне температур от 500 до 750 °С.

4. Результаты исследований влияния температуры и контакта с модельным UN топливом на коррозионное поведение ферритно-мартенситной стали ЭП-823 в оксидированном и неоксидированном состоянии в расплавах солей  $\text{LiCl}$  и  $3\text{LiCl-2KCl}$ .

**Достоверность результатов работы** обеспечена использованием современного оборудования, взаимодополняющих методов определения коррозионных характеристик исследуемых образцов, сходимостью и воспроизводимостью результатов измерений.

Исследования выполнены на оборудовании Акционерного общества «Институт реакторных материалов» и ФГБУН Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

#### **Апробация работы**

Основные результаты и материалы диссертационной работы были представлены и обсужданы на всероссийских и международных конференциях и семинарах: Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные

материалы атомной энергетики» (г. Сочи, 2018 г.), Молодежная конференция "Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения" (г. Димитровград, 2018 г.), Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018» (г. Екатеринбург, 2018 г.), Конференция молодых специалистов "Инновации в атомной энергетике" (Москва, 2019 г.), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (Москва, 2019 г.), «Научно-техническая школа-семинар по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов» (г. Екатеринбург, 2019 г.), «Научно-технический семинар «Обращение с ОЯТ и РАО» (Москва, 2019 г.), Научно-технический семинар «Пирохимия в аспекте переработки ОЯТ» (г. Северск, 2023 г.), IX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Екатеринбург, 2023 г.).

#### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора заключается в участии в постановке задач исследования, планировании и проведении экспериментальных работ, обработке результатов измерений и оформлении публикаций.

#### **Публикации**

Основное содержание диссертационной работы отражено в 11 печатных работах, в том числе в 3 статьях в рецензируемых журналах, входящих в базы данных Scopus и Web of Science и рецензируемых журналах из Перечня ВАК, 7 публикациях в материалах конференций и 1 патенте РФ на изобретения.

#### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, 3 глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы и 15 приложений. Материал изложен на 119 страницах машинописного текста, содержит 28 таблиц, 34 рисунка. Библиографический список включает 79 ссылок.

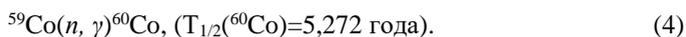
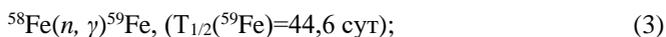
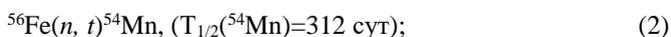
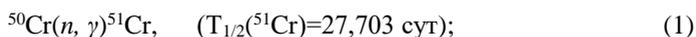
### **СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, определены научная новизна и практическая значимость результатов исследования.

**В первой главе** приводится описание современного состояния проблемы замыкания ядерного топливного цикла, а также рассмотрены

современные методы переработки смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива. В главе изложены методы определения коррозионных показателей в расплавах солей, а также данные из открытых источников о методе нейтронно-активационного анализа. Приведено описание исследуемых материалов и методик исследования.

Радиоактивные метки в виде радионуклидов  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  и  $^{60}\text{Co}$  создавали в образцах стали ЭП-823 путем нейтронной активации в активной зоне реактора ИВВ-2М основных (Fe), легирующих (Cr, Mn) и примесных элементов (Co) стали ЭП-823 по следующим реакциям:



Массу радионуклидов в образцах стали после коррозионных испытаний, в замороженных пробах солевого расплава и их возгонах определяли по выражению, в котором в качестве эталонных значений активности радионуклидов использовали их значения в образцах до испытаний.

$$m_{i,\text{пр}}=A_{i,\text{пр}} \cdot m_{\text{обр}} \cdot C_{i,\text{обр}} / (A_{i,\text{обр}} \cdot 100), \quad (5)$$

где  $m_{i,\text{пр}}$  – масса  $i$ -го радионуклида в пробе, г;  $A_{i,\text{пр}}$  – активность  $i$ -го радионуклида в пробе, Бк;  $m_{\text{обр}}$  – масса образца, г;  $C_{i,\text{обр}}$  – содержание  $i$ -го материнского для радионуклида элемента в стали, мас. %;  $A_{i,\text{обр}}$  – активность  $i$ -го радионуклида в образце, Бк; 100 – переводной коэффициент от % к отн. ед.

Значения активности радионуклидов пересчитывали, используя выражение:

$$A_i(t)=A_i(0) \cdot \exp(-0.693 \cdot t/T_{i,1/2}), \quad (6)$$

где  $A_i(0)$  – активность  $i$ -го радионуклида на момент окончания облучения,  $A_i(t)$  – активность  $i$ -го радионуклида в момент времени  $t$ ,  $T_{i,1/2}$  – период полураспада  $i$ -го радионуклида.

Приведено обоснование и описание объектов исследования – образцов стали ЭП-823 и образцов модельного топлива UN; в том числе описана подготовка образцов стали ЭП-823 к проведению коррозионных испытаний.

Во второй главе приводятся результаты термодинамических расчетов систем «элементы стали ЭП-823–KCl», «элементы стали ЭП-823–LiCl», «элементы стали ЭП-823–PbCl<sub>2</sub>», «элементы стали ЭП-823–3LiCl-2KCl», и «элементы стали в состоянии поставки и окисированном состоянии ЭП-823–3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub>».

Согласно данным термодинамических расчетов систем «элементы стали ЭП-823 – KCl; – LiCl; – PbCl<sub>2</sub>», установлено, что все компоненты стали не взаимодействуют с LiCl.

По реакционной способности взаимодействия с PbCl<sub>2</sub> элементы стали ЭП-823 можно расположить в следующей ряд Mn > V > Cr > Si > Fe.

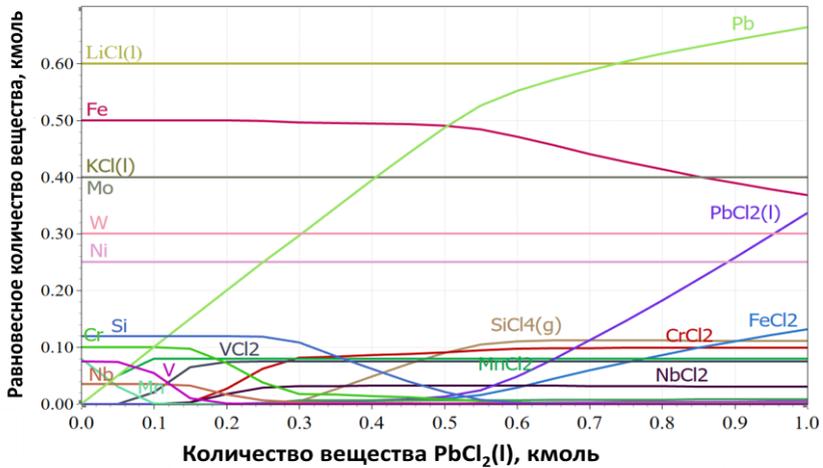


Рисунок 1 – Изменение содержания элементов модельного сплава в коррозионной среде KCl-LiCl-PbCl<sub>2</sub> при 650 °C в зависимости от содержания ее компонентов (состав модельного сплава (в кмоль): 0,5 Fe, 0,4 Mo, 0,3 W, 0,25 Ni, 0,125 Si, 0,1 Cr, 0,075 Mn, 0,05 Nb, 0,025 Nb)

Установлено, что PbCl<sub>2</sub> взаимодействует с элементами стали Mn, V, Cr, Si и Fe с образованием их хлоридов, что подтверждается значениями  $\Delta G$  реакций взаимодействия. Так при 650 °C:

$$\Delta G(\text{Nb} \rightarrow \text{K}_3\text{NbCl}_7) = -70 \text{ кДж/моль}, \quad (1)$$

$$\Delta G(\text{Mn} \rightarrow \text{MnCl}_2) = -66 \text{ кДж/моль}, \quad (2)$$

$$\Delta G(V \rightarrow VCl_2) = -43 \text{ кДж/моль}, \quad (3)$$

$$\Delta G(Cr \rightarrow CrCl_2) = -26 \text{ кДж/моль}, \quad (4)$$

$$\Delta G(Si \rightarrow SiCl_4(g)) = -21 \text{ кДж/моль}, \quad (5)$$

$$\Delta G(Fe \rightarrow FeCl_2) = -1,3 \text{ кДж/моль}. \quad (6)$$

Согласно данным термодинамических расчетов (рисунки 2 и 3) установлено, что оксидные фазы магнетита  $Fe_3O_4$  и железо-хромистой шпинели  $Cr_2FeO_4$ , образующиеся на поверхности стали ЭП-823 в свинцовом теплоносителе РУ БРЕСТ-ОД-300, содержащем кислород, являются более устойчивыми в расплавах солей по сравнению с элементами, входящими в состав оксидов. Хлорид свинца  $PbCl_2$  практически не взаимодействует с  $Fe_3O_4$  и  $Cr_2FeO_4$ . Наибольшее воздействие на оксидные фазы магнетита  $Fe_3O_4$  и шпинели  $Cr_2FeO_4$  оказывает расплав соли  $KCl$ , приводящий к образованию оксидных фаз  $K_2Cr_2O_4(g)$ ,  $K_2O \cdot Fe_2O_3$  (рисунок 2). Расплав соли  $LiCl$  оказывает наименьшее влияние, приводя к образованию оксихлоридов  $FeOCl$  и  $LiCrO_2$  (рисунок 3).

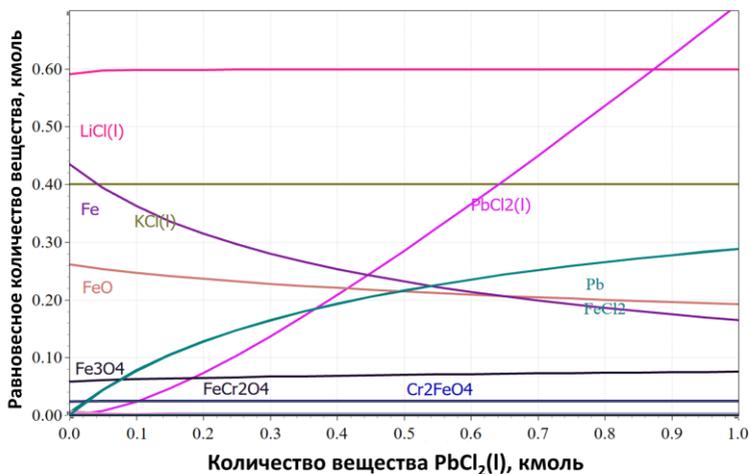


Рисунок 2 - Изменение содержания Fe и образующихся веществ при взаимодействии при 650 °C модельного образца, состоящего из 0,5 кмоль Fe, 0,25 кмоль  $Fe_3O_4$ , 0,25 кмоль  $Cr_2FeO_4$  с коррозионной средой из смеси расплава солей  $KCl$  и  $LiCl$  в зависимости от содержания ее компонентов

Термодинамические расчеты взаимодействия компонентов стали, находящихся в контакте с топливом из UN, в расплаве солей  $KCl+LiCl+PbCl_2$ , представлены на рисунке 4. Легирующие элементы стали, такие как Cr, Mn, V, Nb и Si способны вступать в реакцию взаимодействия с расплавом  $PbCl_2$  с образованием хлоридных соединений  $MnCl_2(r)$ ,  $Mn_2Cl_4(r)$ ,  $MnCl_2(t)$ ,  $VCl_2(t)$ ,  $VCl_3(t)$ ,  $VCl_2(r)$ ,  $CrCl_2(t)$ ,  $CrCl_3(t)$ ,  $NbCl_2(t)$ ,  $NbCl_3(t)$ ,  $NbCl_{2,33}(t)$ ,  $NbCl_{2,67}(t)$ ,  $NbCl_{3,13}(t)$ ,  $SiCl_4(r)$ ,  $SiCl(ж)$ .

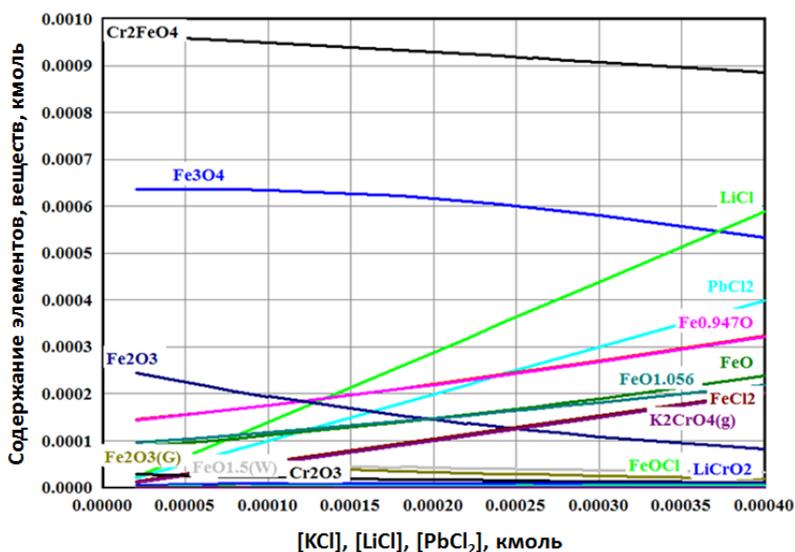


Рисунок 3 - Изменение содержания веществ, образующихся при взаимодействии модельного образца, состоящего из 1,0 моль  $Cr_2FeO_4$ , 0,75 моль  $Fe_3O_4$ , 0,2 моль  $Fe_2O_3$ , с коррозионной средой из смеси расплавов солей  $KCl$ ,  $LiCl$  и  $PbCl_2$  в зависимости от их содержания

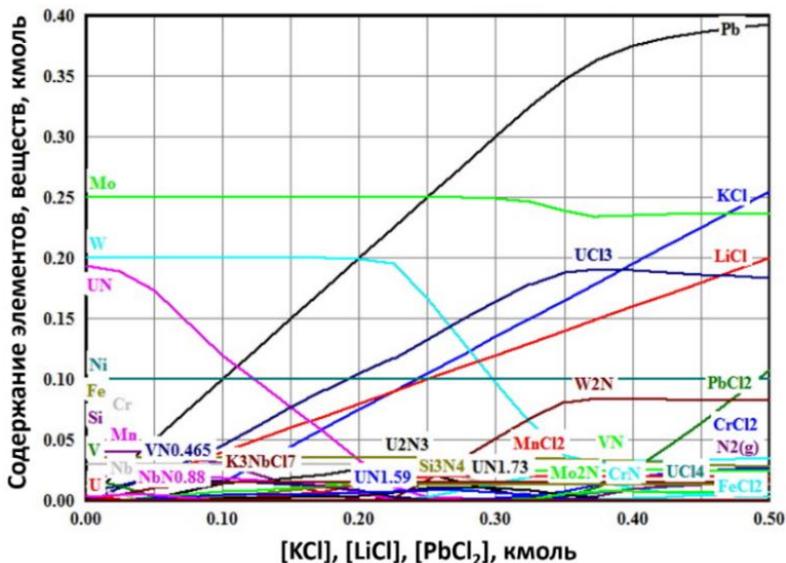
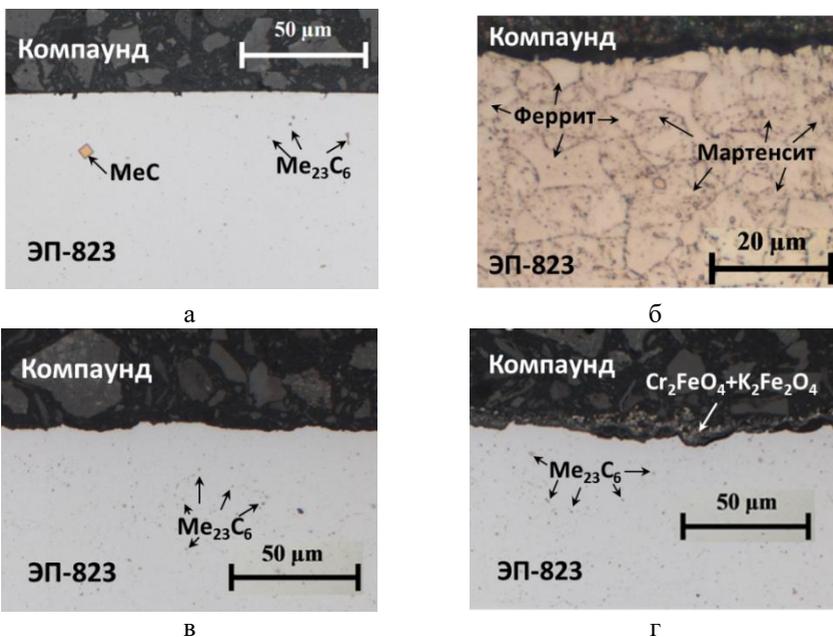


Рисунок 4 – Изменение содержания веществ, образующихся при 750 °C в результате взаимодействия модельного сплава из элементов стали ЭП-823 и топлива из мононитрида урана UN с коррозионной средой из смеси расплавов солей KCl, LiCl и PbCl<sub>2</sub>, в зависимости от их содержания

Установлено, что в расплаве солей LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> компоненты стали ЭП-823, находящейся в контакте с мононитридом урана, образуют нитриды в результате реакций взаимодействия с высвобождающимся азотом из разлагающегося мононитрида урана с последующим образованием солей CrCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> и FeCl<sub>2</sub> при повышении содержания PbCl<sub>2</sub> (рисунок 4) за исключением Fe.

**В третьей главе** в разделе 3.1 приведены результаты коррозионных испытаний и исследований стали ЭП-823 при 500 и 650 °C.

На рисунках 5 и 6 приведена микроструктура поперечного сечения образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии, после коррозионных испытаний в расплавах солей 2KCl-3LiCl, неоксидированного и оксидированного образца в 3LiCl-2KCl-nPbCl<sub>2</sub>. Установлено, что сталь ЭП-823 устойчива в коррозионном отношении в расплавах солей 3LiCl-2KCl, как при 500, так и при 650 °C.



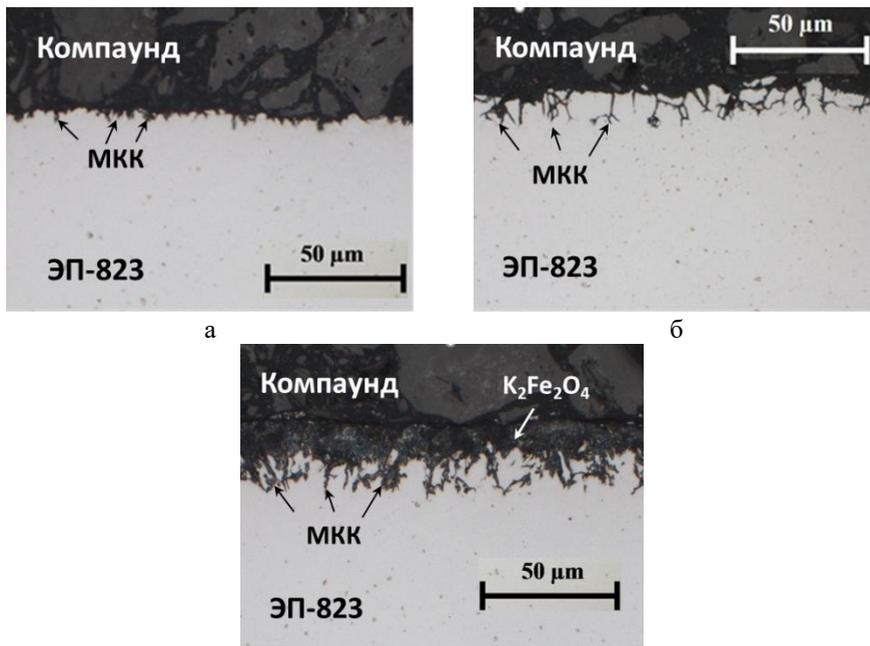
а - исходное состояние; б - неоксидированный образец  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ ,  
 в - неоксидированный образец  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ , г - оксидированный  
 образец  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$

Рисунок 5 – Микроструктура стали ЭП-823 в поперечном сечении образцов в состоянии до и после коррозионных испытаний в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $500\pm 10$  °С

При 500 °С коррозия стали в неоксидированном состоянии имеет только равномерный характер и не превышает  $\sim 0,3$  мкм (рисунок 5 б). Сталь в неоксидированном состоянии при 650 °С подвержена как равномерной, так и межкристаллитной коррозии. Глубина сплошной коррозии составила  $\sim 2$  мкм, а глубина межкристаллитной коррозии (МКК)  $\sim 4$  мкм (рисунок 6 а).

Введение  $\text{PbCl}_2$  в количестве 1 моль % в расплав солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  при 500 °С оказывает незначительное влияние на изменение состояния поверхности стали ЭП-823, находящейся в неоксидированном и оксидированном состояниях (рисунки 5 б-г), и приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали в обоих состояниях при 650 °С (рисунки 6 а-в). Глубина сплошной коррозии стали

в неоксидированном состоянии при 650 °С возрастает до ~ 22 мкм, а МКК до ~12-13 мкм, приводя к суммарной глубине коррозии, достигающей ~34 мкм.



а

б

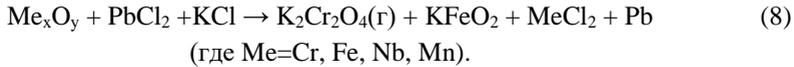
в

а - неоксидированный образец, 3LiCl-2KCl; б - неоксидированный образец, 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub>, в - оксидированный образец, 2KCl-3LiCl-PbCl<sub>2</sub>

Рисунок 6 – Микроструктура стали ЭП-823 в поперечном сечении образцов в состоянии до и после коррозионных испытаний в расплавах солей 3LiCl-2KCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> при 650±10 °С

Наличие на поверхности стали оксидной пленки толщиной ~11,6 мкм, состоящей из магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и железо-хромистой шпинели Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, защищает сталь от коррозионного воздействия расплава солей 2KCl-3LiCl-1 моль % PbCl<sub>2</sub> при 500 °С. Глубина сплошной коррозии составляет всего ~0,7 мкм, наличия МКК не выявлено, толщина оксидной пленки снижается с ~11,6 до ~6,0 мкм. Оксидная пленка толщиной ~13,6 мкм, состоящая из магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и железо-хромистой шпинели Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, в расплаве солей 2KCl-3LiCl-1 моль % PbCl<sub>2</sub> при 650 °С, трансформируется в слой KFeO<sub>2</sub>.

Это обусловлено протеканием взаимно противоположных процессов: коррозии и осаждения свинца на поверхности образцов:



Среднюю скорость коррозии  $i$ -го элемента стали ЭП-823  $K_i$  и самой стали  $K_{ЭП}$  оценивали при помощи модифицированного метода нейтронно-активационного анализа по уравнениям:

$$K_i = (m_{i,\text{п}} + m_{i,\text{в}})/(S \cdot t), \quad (9)$$

$$K_{ЭП} = \Sigma(m_{i,\text{п}} + m_{i,\text{в}})/(S \cdot t), \quad (10)$$

где  $m_{i,\text{п}}$  и  $m_{i,\text{в}}$  – масса  $i$ -го элемента стали соответственно в плавах и возгонах, г;  $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  $t$  – время коррозионных испытаний, ч.

Константы температурной зависимости средних скоростей коррозии  $i$ -го элемента стали ЭП-823  $K_i$ ,  $Q_i$  и стали  $K_{ЭП}$ ,  $Q_{ЭП}$  определяли из выражения Аррениуса

$$K_i = K_{i,o} \cdot \exp(-Q_i/RT), \quad (11)$$

$$K_{ЭП} = K_{ЭП,o} \cdot \exp(-Q_{ЭП}/RT), \quad (12)$$

где  $K_{i,o}$  и  $K_{ЭП,o}$  – константы, зависящие от состава, состояния стали ЭП-823 и состава коррозионных сред;  $Q_i$  и  $Q_{ЭП}$  – кажущиеся энергии активации коррозии соответственно  $i$ -го элемента стали ЭП-823 и самой стали в расплавах солей.

Расчетные значения средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и элементов приведены в таблице 1, а в таблице 2 - значения констант  $K_{i,o}$ ,  $K_{ЭП,o}$ ,  $Q_i$  и  $Q_{ЭП}$ , входящих в выражения (11) и (12).

Установлено, что добавки  $\text{PbCl}_2$  оказывают ускоряющее влияние на коррозию компонентов стали ЭП-823, приводя к переходу хрома и железа в расплав и образованию ими летучих соединений. Наибольший переход  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$  в газовую среду был выявлен после испытаний стали в неоксидированном состоянии.

Таблица 1 – Средняя скорость коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей (в г/(м<sup>2</sup>·ч))

Элемент	Температура, °С	Без оксида, KCl-LiCl	Без оксида, KCl-LiCl-PbCl <sub>2</sub>	С оксидом, KCl-LiCl-PbCl <sub>2</sub>
Mn	500	$4,42 \cdot 10^{-5}$	$3,72 \cdot 10^{-4}$	$8,36 \cdot 10^{-3}$
	650	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$2,41 \cdot 10^{-2}$
Cr	500	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$1,56 \cdot 10^{-2}$	$1,07 \cdot 10^{-1}$
	650	$4,73 \cdot 10^{-2}$	$1,20 \cdot 10^0$	$1,41 \cdot 10^0$
Fe	500	$8,73 \cdot 10^{-4}$	$1,16 \cdot 10^{-1}$	$3,42 \cdot 10^{-1}$
	650	$1,20 \cdot 10^{-2}$	$5,91 \cdot 10^0$	$8,04 \cdot 10^0$
ЭП-823	500	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,32 \cdot 10^{-1}$	$4,51 \cdot 10^{-1}$
	650	$6,07 \cdot 10^{-2}$	$7,13 \cdot 10^0$	$9,48 \cdot 10^0$

Таблица 2 – Значения констант температурной зависимости средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей

Материал	Параметр	Без оксида, KCl-LiCl	Без оксида, KCl-LiCl-PbCl <sub>2</sub>	С оксидом, KCl-LiCl-PbCl <sub>2</sub>
ЭП-823	$K_{ЭП,о}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	7,81	9,78	7,79
	$Q_{ЭП,о}$ , кДж/моль	159,1	157,4	120,2
Fe	$K_{Fe,о}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	3,95	9,57	7,97
	$Q_{Fe,о}$ , кДж/моль	103,4	154,9	124,3
Cr	$K_{Cr,о}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	11,46	9,80	5,92
	$Q_{Cr,о}$ , кДж/моль	225,2	171,2	93,4
Mn	$K_{Mn,о}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	4,89	7,22	5,91
	$Q_{Mn,о}$ , кДж/моль	136,5	157,0	130,2

С помощью метода нейтронно-активационного анализа показано, что наличие оксидной пленки на поверхности образцов практически не препятствует переходу <sup>51</sup>Cr в расплав солей, на ~25 % замедляет выход <sup>59</sup>Fe и снижает переход <sup>54</sup>Mn и <sup>60</sup>Co соответственно в ~3 и ~10 раз.

Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии поставки в расплаве LiCl-KCl составляют 1,1 мг/(м<sup>2</sup>·ч) при 500 °С и 60 мг/(м<sup>2</sup>·ч) при 650 °С,

а в расплаве  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  в состоянии поставки на уровне  $13,2 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $71,3 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Средние скорости коррозии стали ЭП-823, находящейся в оксидированном состоянии, в расплаве  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  составляют  $45,1 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $94,8 \text{ мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В разделе 3.2 приведены результаты коррозионных испытаний и исследований в расплаве солей  $\text{LiCl}+n\text{PbCl}_2$  при  $650$  и  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  неоксидированной и оксидированной стали ЭП-823 в состоянии без контакта и в контакте с таблетками UN.

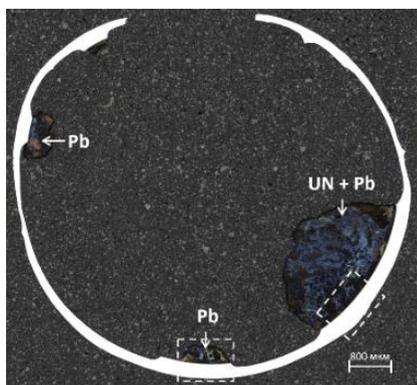
Установлено, что средние скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии без контакта с таблетками UN в расплаве солей  $\text{LiCl}+n_1\text{PbCl}_2$  с  $n_1=1,0$  моль % при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  равны  $\sim 100$  и  $\sim 35 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  соответственно для неоксидированного и оксидированного состояния стали.

Увеличение температуры расплава солей  $\text{LiCl}+n_1\text{PbCl}_2$  с  $n_1=1,0$  моль % с  $650$  до  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению значений средней скорости коррозии стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN до  $\sim 115$  и  $\sim 140 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$  соответственно для неоксидированного и оксидированного состояния стали или на  $\sim 20 \%$  и в  $\sim 4$  раза.

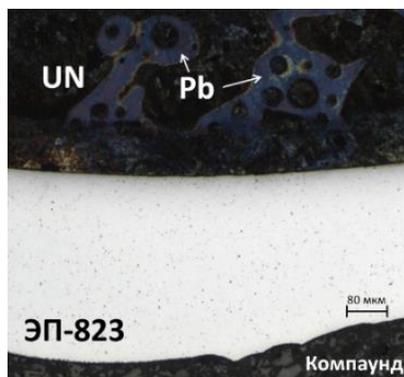
По результатам оптической металлографии в поперечном сечении неоксидированного образца, испытанного в расплаве солей  $\text{LiCl}-n_2\text{PbCl}_2$  с  $n_2=2,0$  моль % при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  (рисунок 7) показано, что большему коррозионному разрушению были подвержены поверхности образца, не находившиеся в непосредственном контакте с UN.

Коррозия носила преимущественно равномерный характер с практически одинаковым уменьшением толщины стенки образца, кроме участков на которых происходило образование осадков свинца, препятствующих растворению элементов стали (рисунок 7 а). Практически по всей наружной и внутренней поверхности образца наблюдается МКК с глубиной проникновения  $\sim 1-3 \text{ мкм}$ .

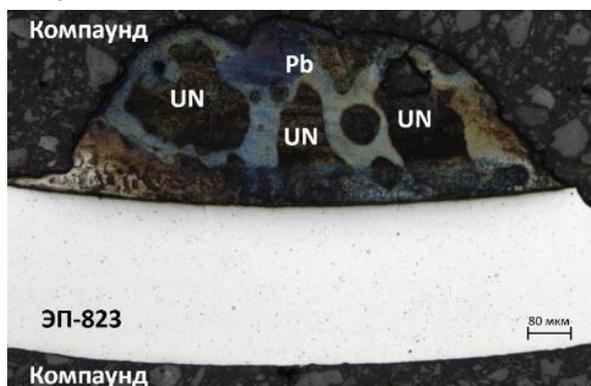
Таким образом установлено, что контакт стали ЭП-823 с таблетками UN в расплаве солей  $\text{LiCl}-n_2\text{PbCl}_2$  снижает скорость коррозии неоксидированной стали на  $\sim 20 \%$ , но увеличивает на  $\sim 20 \%$  скорость коррозии оксидированной стали.



а



б



в

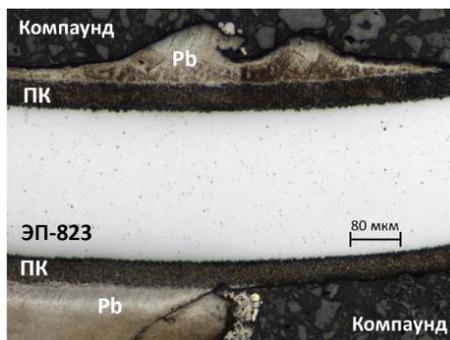
а – поперечное сечение образца; б – участок из нижней части образца, отмеченный на рисунке а; в – участок из боковой части образца, отмеченный на рисунке а

Рисунок 7 – Состояние внутренней и наружной поверхности оксидированного образца после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$   $n_2=2,0$  моль % при 650 °С

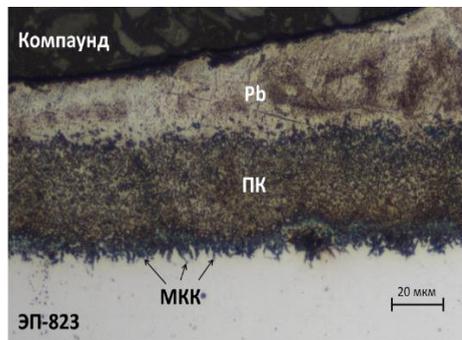
Коррозия неоксидированного образца стали в контакте с UN в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при 750 °С (рисунок 8) существенно отличается от коррозии образцов стали ЭП-823 в оксидированном и неоксидированном состоянии в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при 650 °С (рисунок 7).



а



б



в

а – поперечное сечение образца; б – участок из нижней части образца, отмеченного на рисунке а; в – состояние внутренней поверхности участка образца, отмеченного на рисунке б

Рисунок 8 – Состояние внутренней и наружной поверхности неоксидированного образца после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_2\text{PbCl}_2$  с  $n_2=2,0$  моль % при  $750^\circ\text{C}$

Основными отличиями является:

- равномерный характер протекания коррозии по всей поверхности с наружной и внутренней стороны образца, приводя к равномерному утонению толщины стенки по всему периметру образца (рисунок 8 а);
- образование сплошного слоя ПК темно-серого цвета толщиной  $\sim 35$  мкм на обеих поверхностях образца (рисунки 8 а, б),

- почти сплошной слой из свинца разной толщины по всей поверхности обеих сторон образца (рисунок 8 а).

Под слоем ПК фронт коррозии имеет межкристаллитный характер с небольшой глубиной проникновения ~2-3 мкм (рисунок 8 в).

На рисунке 9 показано, что слой ПК содержит Fe, неравномерно распределенное по линии сканирования перпендикулярно слоя, при этом содержание Fe в слое ПК примерно в 7 раз ниже, чем в объеме образца стали. Слой ПК на всю глубину пронизан свинцом, наличие которого отмечается и на поверхности слоя ПК.

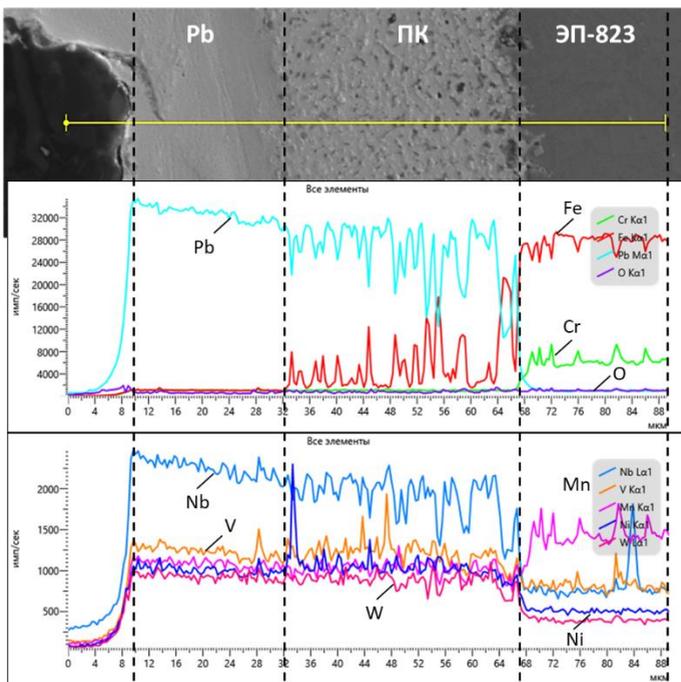


Рисунок 9 - СЭМ изображение и профили распределения элементов стали по линии сканирования участка внутренней поверхности неоксидированного образца № 12 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_2\text{PbCl}_2$  с  $n_2=2,0$  моль % при  $750^\circ\text{C}$

В слое ПК содержатся практически все элементы стали, содержание которых (за исключением Mn) превышает их содержание в стали (рисунок 9). Содержание Mn в слое ПК в ~1,5 раза ниже по сравнению с его содержанием в объеме стали. Содержание V, W и Ni в слое ПК почти в 2 раза выше по сравнению с объемом стали, в то время как хром практически отсутствует в слое ПК.

Характерной особенностью являются более высокий уровень содержания Nb в слое ПК, который в ~3-4 раза превышает его содержание в стали (рисунок 9).

Над слоем ПК имеется слой свинца (толщиной ~23 мкм на данном участке стали), в котором сохраняется равномерный характер содержания и распределения по толщине слоя всех элементов стали (рисунок 9).

## ВЫВОДЫ

Получены качественные и количественные характеристики коррозии ферритно-мартенситной стали ЭП-823 в расплавах солей LiCl-PbCl<sub>2</sub>, 2KCl-3LiCl, 2KCl-3LiCl-PbCl<sub>2</sub> с использованием модифицированного метода нейтронно-активационного анализа.

**1. В соответствии с данными термодинамических расчетов, установлено:**

- В технологически важной области 500-750 °С железо, являющееся основой стали ЭП-823, термодинамически устойчиво, так как в этой области температур в расплаве PbCl<sub>2</sub> значения  $\Delta G \approx 0,3 \div 0,9$  кДж/моль. При температурах выше ~750 °С железо способно вступать в реакцию с PbCl<sub>2</sub> с образованием соединения FeCl<sub>2</sub> ( $\Delta G = -0,5 \div -3,3$  кДж/моль);

- Реакционная способность к взаимодействию с PbCl<sub>2</sub> убывает в ряду Mn > V > Cr > Si > Fe;

- Оксидные фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и железо-хромистой шпинели Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, более устойчивы в расплавах солей по сравнению с элементами, входящими в состав оксидов. Наибольшее воздействие на оксидные фазы магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и шпинели Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> оказывает расплав соли KCl, приводящий к образованию оксидных фаз K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>(g), K<sub>2</sub>O\*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**2. На основе экспериментальных данных установлено:**

1. Сталь ЭП-823 является достаточно устойчивой в коррозионном отношении в расплавах солей 2KCl-3LiCl. При 500 °С коррозия стали имеет

только равномерный характер и не превышает  $\sim 0,3$  мкм. При  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  на поверхности стали наряду с равномерной коррозией глубиной  $\sim 2,0$  мкм обнаружена межкристаллитная коррозия с проникновением в металл по всем границам зерен на среднюю глубину  $\sim 4,0$  мкм.

2. Коррозионное воздействие расплавов солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  и  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  носит избирательный характер по отношению к компонентам стали.

3. Введение 1 моль %  $\text{PbCl}_2$  в расплав  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП-823 - на два порядка при  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  и в  $\sim 15-25$  раз при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При этом образуются летучие соединения, содержащие хром и железо.

4. Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состоянии в расплаве  $\text{LiCl}+1$  моль %  $\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  равны  $\sim 100$  и  $\sim 35$  г/( $\text{м}^2\cdot\text{ч}$ ) соответственно. Повышение температуры до  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению значений средней скорости коррозии стали ЭП-823 в этом расплаве на  $\sim 20\%$  для неоксидированного и в  $\sim 4$  раза для оксидированного состояния стали.

5. Увеличение вдвое содержания  $\text{PbCl}_2$  до 2 моль % в расплаве солей  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению скорости коррозии неоксидированной и оксидированной стали ЭП-823, находящейся в контакте с таблетками UN, соответственно в  $\sim 2,8$  и  $\sim 1,5$  раза.

6. Оксидная пленка, состоящая в равном соотношении из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и железо-хромистой шпинели  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , толщиной  $\sim 13,6$  мкм исчезает полностью в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , приводя к образованию слоя ПК из  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

7. Контакт с таблетками UN в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  снижает скорость коррозии стали ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состоянии соответственно на  $\sim 30$  и  $\sim 10\%$  до  $\sim 105$  г/( $\text{м}^2\cdot\text{ч}$ ) для обоих состояний стали.

8. Увеличение содержания  $\text{PbCl}_2$  до 2 моль % в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  при  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению скорости коррозии неоксидированной и оксидированной стали ЭП-823, находящейся в контакте с таблетками UN, соответственно на  $\sim 35$  и  $\sim 10\%$  до величин равных  $\sim 143$  и  $\sim 118$  г/( $\text{м}^2\cdot\text{ч}$ ).

## СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Generation-IV International Forum, A technology roadmap for Generation-IV nuclear energy systems. Generation-IV International Forum / US Department of Energy, Washington, DC. 2002. <http://www.gen-4.org/PDFs/GenIVRoadmap.pdf>.
2. Abram, T. Generation-IV nuclear power: a review of the state of the science / T. Abram, S. Ion // *Energy Policy*. – 2008. – Vol. 39 (12). – PP. 4323-4330.
3. Драгунов, Ю. Г. Реактор на быстрых нейтронах со свинцовым теплоносителем (БРЕСТ) / Ю. Г. Драгунов, В. В. Лемехов, А. В. Моисеев, В. С. Смирнов // *Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики, третья международная научно-техническая конференция: доклады*. - М.: ОАО «НИКИЭТ». – 2014. – Т. 1. – 476 с.
4. Handbook of Generation IV Nuclear Reactors. 6. Lead-cooled fast reactor / C.F. Smith, L. Cinotti // Naval Postgraduate School, Monterey, CA, United States; Hydromine Nuclear Energy S.a.r.l, Luxembourg // <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-100149-3.00006-9>.
5. Zrodnikov, A.V. SVBR-100 module-type fast reactor of the IV generation for regional power industry / A. V. Zrodnikov, et al. // *J. of Nucl. Mater.*, 2011. – Vol. 415 (3) – PP. 237-244.
6. Alemberti, A. European Lead Fast Reactor–ELSY / A. Alemberti, et al. // *Nuclear Engineering and Design*. – 2011. – Vol. 241(9). – PP. 3470-3480.
7. Frogheri, M. The lead fast reactor: demonstrator (ALFRED) and ELFR design / M. Frogheri, A. Alemberti, L. Mansani // in: S. Monti (Ed.), *Fast Reactors and Related Fuel Cycles: Safe Technologies and Sustainable Scenarios*. – 2015. – pp. 233-247.
8. Sienicki, J.J. Status Report on the Small Secure Transportable Autonomous Reactor (SSTAR) / J.J. Sienicki, et al. / *Lead-Cooled Fast Reactor (LFR) and Supporting Research and Developmen*. ANL-GenIV-089. ANL. – 2006. – Fig. page 28.
9. Smith, C.F., et al. SSTAR: the US lead-cooled fast reactor (LFR) / C.F. Smith, et al. // *J. of Nucl. Mater.* – 2008. – Vol. 376 (3). – pp. 255-259.

## ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Хвостов, С. С., Возможности нейтронно-активационного анализа для исследования коррозионного поведения металлических материалов в расплавах солей/ **С. С. Хвостов**, О. А. Голосов, Е. В. Никитина, Э. А. Карфилов, Н. В. Глушкова, Ю. П. Зайков.// *Расплавы*. – 2023. № 6. – С. – 536-542. – DOI 10.31857/S0235010623060038.
2. Pastukhov, V. I. Effect of grain boundaries type on carbides precipitates in tempered martensite / V. I. Pastukhov, **S. S. Khvostov**, M. L. Lobanov // *Materials Science Forum*. – 2019. – Т. – 946. – С. 368-373. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.946.368.
3. Голосов, О. А. Скорость коррозии стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов / О. А. Голосов, **С. С. Хвостов**, С. В. Старицын А. В. Барыбин, В. И. Пастухов, Н. В. Глушкова, Ю. П. Зайков, Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева // *Расплавы*. – 2023. – № 2. – С. 203-218. – DOI 10.31857/S0235010623020068.

## ПАТЕНТЫ

1. Зайков, Ю. П. Патент № 2707562 С1 Российская Федерация, МПК G21C 19/42. Способ переработки тепловыделяющих элементов: № 2018130443: заявл. 22.08.2018; опубл. 28.11.2019 / Ю. П. Зайков, В. Ю. Шишкин, В. А. Ковров, А.М. Потапов, А.В. Суздальцев, О.А. Голосов, Н.В. Глушкова, С.С. Хвостов ; заявитель Акционерное общество "Прорыв".

## Тезисы докладов

1. **Хвостов, С. С.** Влияние UN на поведение стали ЭП-823Ш в расплавах солей щелочных металлов при параметрах «мягкого хлорирования / **С. С. Хвостов**, О. А. Голосов, Е. В. Никитина [и др.] // *Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов: Сборник научных трудов XVIII Российской конференции (с международным участием), Нальчик, 21–25 сентября 2020 года / Ответственный редактор О.Р. Рахманова*. – Нальчик: Издательский Дом «Ажур», 2020. – С. 84-87.
2. **Хвостов, С. С.** Коррозионная и механическая стойкость керамики MgO в расплавах солей при параметрах металлизации и мягкого хлорирования ОЯТ / **С. С. Хвостов**, О. А. Голосов, Н. В. Глушкова, М. В. Евсеев // *Вопросы*

атомной науки и техники. Серия: Материаловедение и новые материалы. – 2019. – № 5(101). – С. 25-34.

3. Голосов, О. А. Эмпирическая модель коррозии сталей в свинце / О. А. Голосов, В. Н. Николкин, Е. А. Бахтина, **С. С. Хвостов** // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) : Сборник докладов, Екатеринбург, 18–22 сентября 2017 года. – Екатеринбург: ООО "Издательский дом "Ажур", 2017. – С. 185-189.

4. Никитина, Е. В. Исследование высокотемпературной коррозии стали ЭП-823 в расплаве LiCl-KCl с добавками (Nd, Ce, u)Cl<sub>3</sub> / Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, **С. С. Хвостов**, К. Р. Каримов // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – № 13(209). – С. 71-73.

5. Никитина, Е. В. Коррозия стали ЭП823 в расплавах хлоридов щелочных металлов, содержащих добавки CeCl<sub>3</sub>, NdCl<sub>3</sub> и PbCl<sub>2</sub> / Е. В. Никитина, Н. А. Казаковцева, Э. А. Карфидов, **С. С. Хвостов** // Современные электрохимические технологии и оборудование - 2019: Материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 13–17 мая 2019 года. – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2019. – С. 159-162.

6. Голосов, О. А. Эмпирическая модель коррозии сталей в свинце / О. А. Голосов, В. Н. Николкин, Е. А. Бахтина, **С. С. Хвостов** // Первая международная конференция по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов) : Сборник докладов, Екатеринбург, 18–22 сентября 2017 года. – Екатеринбург: ООО "Издательский дом "Ажур", 2017. – С. 185-189.

7. Хвостов, С. С. Коррозионное поведение стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов / **С. С. Хвостов**, О. А. Голосов, Ю. П. Зайков, Е. В. Никитина // XIX Российская конференция «физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов», Сборник докладов, Екатеринбург, 18–21 сентября 2023 года. – С. 74-76.