

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ  
УРАЛЬСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
(ИВТЭ УрО РАН)

На правах рукописи

Хвостов Сергей Сергеевич

**Коррозия стали ЭП-823 в хлоридных расплавах при  
пирохимической переработке отработавшего ядерного топлива**

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Зайков Юрий Павлович

Екатеринбург 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1.1. Объекты исследования .....	15
1.1.1. Характеристика образцов стали 16X12ВМСФБР (ЭП-823) .....	15
1.1.2. Характеристика образцов из монокристалла урана UN .....	17
1.2. Методика проведения коррозионных испытаний.....	18
1.2.1 Краткое описание установки и характеристика параметров коррозионных испытаний .....	18
1.2.2. Методика подготовки и проведения коррозионных испытаний образцов стали ЭП-823 .....	20
1.3 Методики исследований образцов стали ЭП-823 и таблеток UN.....	25
1.3.1 Определение коррозионных характеристик методами гравиметрии .....	25
1.3.2. Методика определения коррозионных характеристик стали ЭП-823 с использованием метода нейтронно-активационного анализа .....	26
1.3.3. Методики проведения металлографических исследований .....	28
1.3.4. Методика проведения электронно-микроскопических исследований .....	31
1.3.5. Методика проведения рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований .....	32
1.3.6 Статистический метод обработки результатов испытаний .....	32
Выводы к главе 1 .....	33
ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ «КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ-РАСПЛАВ-СНУП ОЯТ» ....	34
2.1 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав KCl».....	34
2.2 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав LiCl» .....	37
2.3 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав PbCl <sub>2</sub> » .....	40
2.4 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав смеси солей LiCl+KCl +PbCl <sub>2</sub> ».....	43
2.5 Термодинамика систем «Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> + Cr <sub>2</sub> FeO <sub>4</sub> – расплав солей LiCl+KCl+PbCl <sub>2</sub> »..	44

2.6 Термодинамика системы «UN – расплав солей LiCl+KCl +PbCl <sub>2</sub> » .....	47
2.7 Термодинамика систем «Элементы стали – N <sub>2</sub> », «UN – N <sub>2</sub> » и «Элементы стали – UN – N <sub>2</sub> » .....	48
Выводы к главе 2 .....	50
ГЛАВА 3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ЭП-823 В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ .....	52
3.1 Результаты коррозионных испытаний и исследований при 500 и 650 °С.....	52
Выводы по разделу 3.1.....	82
3.2 Результаты коррозионных испытаний и исследований при 650 и 750 °С без контакта и при контакте с UN.....	84
Выводы по разделу 3.2.....	115
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	117
ПРИЛОЖЕНИЕ А .....	127
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	129

## ВВЕДЕНИЕ

### **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) [1-7].

Для реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 разрабатывается технология регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого (СНУП) отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) [8-10]. Использование солевых расплавов, обладающих высокой радиационной стойкостью, позволит перерабатывать ОЯТ с выдержкой до года и обеспечит высокий уровень ядерной безопасности [10]. При пирохимической переработке используемого в этих установках (СНУП ОЯТ), предполагается его растворение в расплавах хлоридов щелочных металлов с добавлением хлорида свинца [11-24].

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 [25-26], изготовление которых предполагается из стали ферритно-мартенситного класса ЭП-823 [27-38].

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 выполнена в рамках проектного направления «Прорыв», что подтверждает её актуальность.

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 (LiCl-KCl)-PbCl<sub>2</sub>.

4. Определение влияния окислирования поверхности стали ЭП-823 на её коррозию в расплавах солей LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> при наличии и отсутствии непосредственного контакта с модельным UN топливом.

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

### **Степень разработанности темы исследования**

Лимитирующей стадией развития атомной энергетики, и определяющей перспективы ее развития, в настоящее время является обращение с ОЯТ. Во всех странах с атомной энергетикой (за исключением Франции) накоплены большие объемы ОЯТ, и нерешенность данной проблемы ставит под сомнение реализацию дальнейших планов развития атомных проектов [39].

В России в 2018 году в Госкорпорации «Росатом» принята и начала реализовываться новая стратегия развития отечественной атомной энергетики, базовым положением которой обозначен переход к двухкомпонентной ядерной энергетической системе с замкнутым ядерным топливным циклом [5]. Одним из элементов данной системы будет совместная работа в атомной энергетике России, реакторов на тепловых нейтронах, которые в основном эксплуатируют на большинстве АЭС, совместно с реакторами на быстрых нейтронах.

Однако главным элементом, составляющим смысл замкнутого топливного цикла, является переработка ОЯТ после его эксплуатации в реакторах АЭС. И такая переработка в промышленном масштабе все возрастающих объемов ОЯТ является одной из ключевых задач, которые предстоит решить сторонникам атомной энергетики.

Необходимо отметить, что переработка ОЯТ – это высокотехнологичный процесс, направленный на выделение из него целевых продуктов, прежде всего, урана и плутония, из которых будет вновь фабриковаться ядерное топливо, возвращаемое в энергетической цикл двухкомпонентной схемы.

Большое внимание в настоящий момент в России и мире отводится к пирохимическим способам переработки ОЯТ, в том числе и смешанного уран-плутониевого нитридного отработавшего ядерного топлива, выбранного в качестве топлива в реакторе БРЕСТ-ОД-300 [40]. К сегодняшнему дню проведено большое количество работ и накоплен большой массив данных о данном способе переработки СНУП ОЯТ [41-43]. Основоположниками данной технологии переработки СНУП ОЯТ в России выступили сотрудники Института

высокотемпературной электрохимии УрО РАН и Государственного научного центра Научно-исследовательского института атомных реакторов (ГНЦ НИИАР).

В настоящее время при переработке СНУП ОЯТ принята комбинированная технология, которая включает в себя использование, как пирометаллургических, так и гидрометаллургических способов. Головные пирохимические операции позволяют получить высокую очистку актинидов от ПД, а также сократить время выдержки ОЯТ, рисунок 1.



Рисунок 1 – Технологическая схема комбинированной переработки СНУП ОЯТ

Пирометаллургическая переработка СНУП ОЯТ предполагает использование расплавов хлоридных солей различного состава:

1. при рафинировании расплава эвтектической смеси  $\text{LiCl-KCl}$ ;
2. при «металлизации» (электрохимическом восстановлении) расплава  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ ;
3. при «мягком» хлорировании ОЯТ  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$ .

При рассмотрении проблематики пирохимических способов переработки СНУП ОЯТ не достаточно внимания уделено коррозионному поведению конструкционных материалов, контактирующих с расплавом.

В настоящее время ферритно-мартенситные стали широко используются при изготовлении различных компонентов активной зоны быстрых реакторов, что связано с их высоким сопротивлением к вакансионному распуханию и низкой скоростью радиационной ползучести. С дру-

гой стороны, возможности этих сталей ограничены склонностью к хрупкому разрушению в результате низкотемпературного радиационного охрупчивания (НТРО) в области температур  $T_{\text{обл.}} < 350$  °С и недостаточной жаропрочностью при высоких температурах (выше 600-650 °С).

Необходимо установить механизмы коррозии и массопереноса продуктов коррозии компонентов облученной стали ЭП-823 в предварительно оксидированном и неоксидированном состояниях в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ . Следует отметить, что в коррозионных исследованиях практически никогда не учитывалось предварительное облучение материала. Также необходимо учесть влияние СНУП топлива (нитрида урана) на коррозию стали ЭП-823 в средах для пирохимической переработки ОЯТ.

### **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 эвтектического состава  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  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  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  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 микронзондового рентгеноспектрального анализа. Впервые был применен к коррозионным исследованиям в расплавленных солях модифицированный диссертантом 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 обсуждались на всероссийских и международных конференциях и семинарах: Межотраслевая научно-техническая конференция «Реакторные материалы атомной энергетики» (г. Сочи, 2018), Молодежная конференция "Научные исследования и технологические разработки в обеспечение развития ядерных технологий нового поколения" (г. Димитровград, 2018), Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2018» (г. Екатеринбург, 2018), Конференции молодых специалистов "Инновации в атомной энергетике" (г. Москва 2019), Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2019» (г. Москва, 2019), «Научно-техническая школа-семинар по ядерным технологиям для молодых ученых, специалистов, студентов и аспирантов» (г. Екатеринбург, 2019), «Научно-технический семинар «Обращение с ОЯТ и РАО» (г. Москва 2019), Научно-технический семинар «Пирохимия в аспекте переработки ОЯТ» (г. Северск 2023), IX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Екатеринбург 2023).

### **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 14 приложений. Материал изложен на 117 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 56 рисунков. Библиографический список включает 79 ссылок.

**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 приведено описание современных методов переработки смешенного нитридного отработавшего ядерного топлива. В главе описываются различные методы определения коррозионных показателей в расплавах солей, а также приводятся данные из открытых источников радиохимических методов нейтронно-активационного анализа. Приводится описание исследуемых материалов и методик исследования. Описываются методы проведения коррозионных испытаний, включая способ подготовки солей для проведения экспериментов, схемы и изображения экспериментальных установок и методы послекоррозионных исследований. Подробно описан модифицированный автором метод нейтронно-активационного анализа для исследований коррозионного поведения стали ЭП-823 в расплавах солей. Приводится обоснование и описание объектов исследования – образцов стали ЭП-823 и образцов UN из обедненного мононитрида урана. В том числе описывается подготовка образцов стали ЭП-823 к проведению коррозионных испытаний.

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

Установлен избирательный характер коррозионного воздействия расплавов солей 3LiCl-2KCl и LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> на коррозию компонентов стали ЭП-823.

**Во третьей главе** представлены результаты влияния температуры, контакта с UN и расплавов солей 3LiCl-2KCl и LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> на коррозионное поведение стали ЭП-823. Установлен характер и коррозионного воздействия расплавов солей 3LiCl-2KCl и LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> на коррозию стали ЭП-823. Установлено влияние различных факторов (температуры, контакта с UN и состава расплава солей на скорость протекания коррозии стали ЭП-823). Сформулированы модельные представления о взаимодействии нитрида урана со сталью ЭП-823 при параметрах «мягкого» хлорирования при переработке ШУП ОЯТ.

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы.

## ГЛАВА 1 МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пирохимические способы переработки ОЯТ имеют существенные преимущества по сравнению с гидрометаллургической технологией. Это радикальное сокращение объемов радиоактивных отходов (РАО), технологическое обеспечение принципа нераспространения делящихся материалов и удешевление процесса регенерации ОЯТ. Разработка неводных технологий регенерации ОЯТ позволяет реализовать замкнутый топливный цикл на базе расширенного строительства реакторов БРЕСТ-ОД-300.

Солевые расплавы привлекают все больше внимания из-за возможности их использования при переработке высокооблученного ядерного топлива с малым временем выдержки. Это связано с увеличением эффективности разделения основных компонентов топлива, удалении продуктов деления, в первую очередь редкоземельных элементов, которые являются нейтронными ядами.

Солевые расплавы как среды для высокотемпературных методов переработки ОЯТ обладают рядом достоинств, такими как радиационная стойкость, позволяющая перерабатывать топливо с выгоранием 100 МВт·сут/кг и более; высокая термическая устойчивость, делающая возможным переработку топлива с удельным тепловыделением более 1 МВт/кг и временем выдержки менее года [46]. Следует отметить отсутствие кинетических затруднений химических процессов, лежащих в основе технологических операций, за счет высоких скоростей.

Разрабатываемая технология высокотемпературной переработки и последующей регенерации ОЯТ включает несколько основных операций; для реализации которой необходимы материалы, устойчивые в этих условиях, как с химической точки зрения, так и по механическим характеристикам. Механизмы протекания коррозионных процессов в столь сложных физико-химических системах «Оболочка стали-расплав-СНУП ОЯТ», до сих пор полностью не изучены.

Благодаря перечисленным свойствам солевых расплавов технология с их использованием обладает такими преимуществами, как простота технологических схем; компактность установок; минимизация и компактность радиоактивных отходов; пожаро- и взрывобезопасность.

Высокотемпературная электрохимическая технология переработки ОЯТ лишена ряда недостатков существующих ныне технологий. Поскольку расплавленные соли практически не подвергаются радиолизу, то выдержка ОЯТ до переработки может быть сокращена примерно до одного года.

Природа расплава-растворителя оказывает значительное влияние на происходящие в нем технологические процессы. В качестве солевых сред при исследовании коррозии металлических материалов рассматриваются: расплавы хлоридов лития и калия, расплавы хлоридов лития и

калия + оксид лития, расплав хлорида лития, расплав хлорида лития + оксид лития, в диапазоне температур от 500 до 650 °С, согласно схеме переработки ОЯТ. Ионные растворители способны растворять металлы и их оксиды.

Также при технологии «мягкого хлорирования», предложенной ИВТЭ [47], используются хлориды свинца и кадмия, которые в процессе хлорирования образуют жидкие металлические свинец и кадмий, которые оказывают сильное деструкционное воздействие на используемые металлические материалы.

Кинетика протекания разрушения материалов в расплавленных солях связана с сопутствующими окислительно-восстановительными реакциями, значительно влияющими на итоговые количественные характеристики коррозионного процесса.

Коррозия металлов и сплавов в хлоридных расплавах изучена рядом исследовательских групп, но единого мнения о процессах и механизмах коррозии металлов и сплавов в хлоридных расплавах на сегодняшний день не сформировано. Результаты многочисленных исследований позволяют судить об общем характере взаимодействия некоторых материалов с расплавленными солями и дают количественную характеристику коррозионного процесса применительно к ряду конкретных случаев [48-49]. В качестве критериев используются глубинный и массовый показатели коррозии, глубина фронта коррозионной атаки и электрохимические характеристики. При этом большинство исследований реализовано в окислительной атмосфере, где доминирующее влияние на процессы и скорость коррозии оказывает кислород.

Основополагающий вклад в развитие представлений о коррозии металлов и сталей в солевых расплавах внесли представители уральской научной школы под руководством М.В. Смирнова, в особенности И.Н. Озеряная [50-52]. На основании ряда выполненных исследований ими сделан вывод о том, что процесс коррозии металлов в расплавленных щелочных и щелочноземельных галогенидах является электрохимическим процессом. Основные примеси в солевых хлоридных расплавах, вызывающие коррозию металлов и сталей – это растворенные в солях газы – кислород, галогеноводороды, галогены, пары воды.

При исследовании коррозионного поведения металлов и сплавов в жидких средах, часто возникает задача определения в растворе весьма малых количеств продуктов растворения. Данная задача возникает, например, при измерении скоростей растворения коррозионно-стойких металлов и сплавов сложного состава, особенно при потенциалах пассивной области или при очень отрицательных потенциалах, при исследовании кинетики начальных стадий растворения, при определении скорости растворения микропримесей и в ряде других случаев. Чувствительность обычных, традиционных методов, используемых при таких коррозионных испытаниях, как определение потерь массы или колориметрическое определение продуктов коррозии в растворе, часто

недостаточна для проведения соответствующих измерений. В данных случаях наиболее эффективным оказывается применение метода нейтронно-активационного анализа, основанного на качественном и количественном определении химических элементов, при измерении характеристик излучения радионуклидов, образующихся при облучении материалов нейтронами [53].

Активность образовавшегося радиоактивного изотопа пропорциональна числу атомов определяемого элемента, интенсивности потока ядерных частиц и сечению ядерной реакции этих частиц с определяемым элементом. В соответствии с законом накопления радиоактивного изотопа при облучении какого-либо вещества активность (распад/сек) к концу облучения может быть вычислена по формуле:

$$A_0 = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{mk\sigma F_0}{A_B} \left[ 1 - \exp\left(-\frac{0,693t_1}{T_{1/2}}\right) \right] \quad (1.1)$$

где  $m$  – количество определяемого элемента, г;

$k$  – относительное содержание активируемого изотопа в элементе;

$\sigma$  – эффективное сечение ядерной реакции, барн

$F_0$  – интенсивность потока бомбардирующих частиц, см<sup>2</sup>·с);

$t_1$  – время облучения, с;

$A_B$  — атомный вес элемента, из которого образуется радиоактивный изотоп;

$T_{1/2}$  — период полураспада образующегося изотопа, с.

Метод НАА чрезвычайно перспективен в вопросах исследования коррозионного поведения сталей и сплавов.

В исследуемый образец вводят радиоактивный изотоп, который входит в его состав. Затем образец подвергают коррозионному испытанию в процессе которого судят о скорости коррозии стали по скорости перехода в раствор радиоактивных компонентов. Для реализации данного процесса необходимо, чтобы продукты коррозии были растворимы в данной среде [44].

Один из способов введения радиоизотопов в образец (если речь идет о гамма-источниках) – облучение в ядерном реакторе. Этот способ применяют в том случае, когда образующиеся при облучении радиоизотопы обладают подходящими ядерными характеристиками – такими, как вид и энергия излучения, удельная активность, период полураспада. Данный способ удобен тем, что радиоизотоп вводится достаточно просто и относительно равномерно по

всему объему образца, что позволяет проводить коррозионные испытания достаточно длительное время, без опасения того, что в образце изменится соотношение между радиоактивными и стабильными изотопами [44].

В работе [54] выполнены статические коррозионные ампульные испытания в ТЖМТ при температуре 720 °С облученных трубчатых образцов стали ЭП-823. Авторами впервые показана перспективность использования метода НАА для изучения процессов массопереноса элементов стали при исследовании ее коррозионного поведения в расплавах свинца.

Неоксидированные и термически оксидированные на воздухе до толщины оксидной пленки 0,3 и 1,2 мкм образцы стали ЭП-823, облученные в реакторе ИВВ-2М до флюенса нейтронов  $1,1 \cdot 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>, были подвергнуты статическим коррозионным испытаниям в свинце с единичной активностью кислорода при 720°С в течение 55 ч [54].

Методические подходы к применению методов НАА при исследовании коррозии сталей в ТЖМТ описаны в работе [55]. В статье обсуждаются экспериментальные результаты исследования выноса компонентов стали ЭП-823 в расплав свинца с использованием активационного метода анализа. Изготовленные для испытаний образцы были облучены в реакторе ИВВ-2М до флюенса нейтронов на уровне  $\sim 10^{19}$  н/см<sup>2</sup>. Проведён расчёт массового потока элементов из образца в свинец. Рассчитана убыль оксидной плёнки за счёт выноса элементов, получено, что в процессе эксперимента имело место как разложение оксидной плёнки, так и её образование за счёт коррозии образца [55].

В литературе встречаются экспериментальные данные по коррозии сталей в жидком свинце [56-59]. Основным недостатком получаемых данных является то, что в качестве основного коррозионного показателя рассматривается не глубина коррозии, а толщина оксидного слоя, формирующегося на поверхности стали. Зачастую происходит так, что в силу сложившихся условий эксперимента скорость растворения металла и скорость роста оксидного слоя на поверхности металла оказываются близки друг другу. Измеряя толщину оксидной пленки, делается ошибочный вывод о низкой скорости окисления (или растворения) металла [57].

Именно сочетание метода нейтронно-активационного анализа с гравиметрическими и химико-аналитическими исследованиями в дополнении с металлографическими исследованиями позволяет всесторонне и тщательно исследовать процессы массопереноса в системе «конструкционный материал-расплав хлоридов лития и калия – СНУП ОЯТ».

## 1.1. Объекты исследования

### 1.1.1. Характеристика образцов стали 16X12ВМСФБР (ЭП-823)

Объектом исследования являлись образцы ферритно-мартенситной стали 16X12ВМСФБР (ЭП-823), химический состав которой по ТУ 8009.00.020 [63] и данным микрозондового рентгенспектрального анализа приведен в таблице 1.1. Исследовались образцы в форме цилиндра высотой ~15 мм и ~10 мм, вырезанные электроискровым способом из тонкостенных твэльных трубок наружным диаметром 9,4 мм, с толщиной стенки 0,5 мм и наружным диаметром 6,9 мм, с толщиной стенки 0,4 мм соответственно. Масса образцов составляла ~(1,54-1,57) г. и ~(0,62-0,66) г. соответственно. Образцы стали были изготовлены в ООО «Элемаш-спецтрубопрокат» в соответствии с требованиями 8009.00.020 ТУ [63]. Характеристики и нумерация образцов представлены в Приложении А в таблицах А1 и А2.

Таблица 1.1 – Химический состав стали ЭП-823, мас. %

C*	S*	P*	Mn**	Cr**	Si**	Ni**	Fe
0,14-0,18	≤0,01	≤0,015	0,22±0,06	11,96±0,21	1,08±0,17	0,64±0,07	остаток
V**	B*	Mo**	Nb**	Ti*	W**	Ce*	Al*
0,54-0,07	≤0,006	0,80±0,23	0,48±0,03	0,01	0,64±0,28	≤0,10	≤0,02

Примечания:  
\* - по ТУ 14-131-1126-2013;  
\*\* - по данным микрозондового рентгенспектрального анализа.

Длина образцов определялась с помощью цифрового штангенциркуля с точностью 0,01 мм. Измерения наружного и внутреннего диаметров и толщины стенки осуществлялись на измерительном цифровом микроскопе ИМЦ 100x100 с точностью 1 мкм.

В таблице 1.1 приводятся результаты рентгенспектрального микроанализа (РСМА) образцов материала стали ЭП-823.

Таблица 1.2 – Химический состав стали ЭП 823, масс. %

Компонент стали	Данные РСМА	Компонент стали	Данные РСМА
Fe	83,6	Ce	–
Cr	11,5	C	–
Mn	0,7	N	–
Ni	0,7	Si	1,1
Mo	0,9	P	–
Nb	0,3	S	–
V	0,4	B	–
W	0,8	–	–

Сравнивая данные, представленные в таблице 1.2, можно заключить, что химический состав образцов по всем компонентам соответствует марочному составу стали ЭП-823. Компоненты с низким содержанием (≤0,1 масс. %) методом РСМА не детектируются.

Каждый образец шлифовали и полировали до шероховатости поверхности не более 0,4 мкм по параметру Ra с использованием системы пробоподготовки Struers. Перед выдержкой образцы промывали дистиллированной водой, этиловым спиртом, сушили и взвешивали.

Образцы стали исследовались в неоксидированном (в состоянии поставки с завода) и оксидированном (термообработанном) состоянии, имитирующем наличие оксидной пленки на поверхности оболочек твэлов после эксплуатации в РУ БРЕСТ-ОД-300 [61]. Окисление образцов стали проводили на воздухе при температуре 800 °С в течение 8; 16 ч (образцы диаметром 9,4 мм) и 30 ч (образцы диаметром 6,9 мм). Перед оксидированием образцы обезжировали, кипятили в бидистилляте, высушивали и взвешивали. Толщина оксидной пленки оценивалась расчетным способом из данных геометрических измерений и гравиметрических измерений массы образцов до и после оксидирования. Характеристика исследуемых образцов стали представлена в таблице А1 Приложения А.

Внешние виды образцов в оксидированном и неоксидированном состояниях приведены на рисунках 1.1 и 1.2.

С целью имитации фрагментов твэлов реактора БРЕСТ-300-ОД и размещения внутри образцов стали топливных таблеток из UN для определения влияния топлива на сталь в процессе пирохимических операций, производилась доработка образцов стали диаметром 6,9 мм.

Доработка включала удаление оксидной пленки с внутренней поверхности оксидированных образцов, которую удаляли механическим способом с использованием алмазных буров и абразивных шкурок разной зернистости. Учитывая необходимость размещения внутри образцов стали топливных таблеток из UN, имеющих больший диаметр по сравнению с внутренними размерами образцов стали, последние разрезались вдоль механически фрезой толщиной 0,25 мм и разворачивались до образования внутреннего диаметра ~6,8 мм.



а

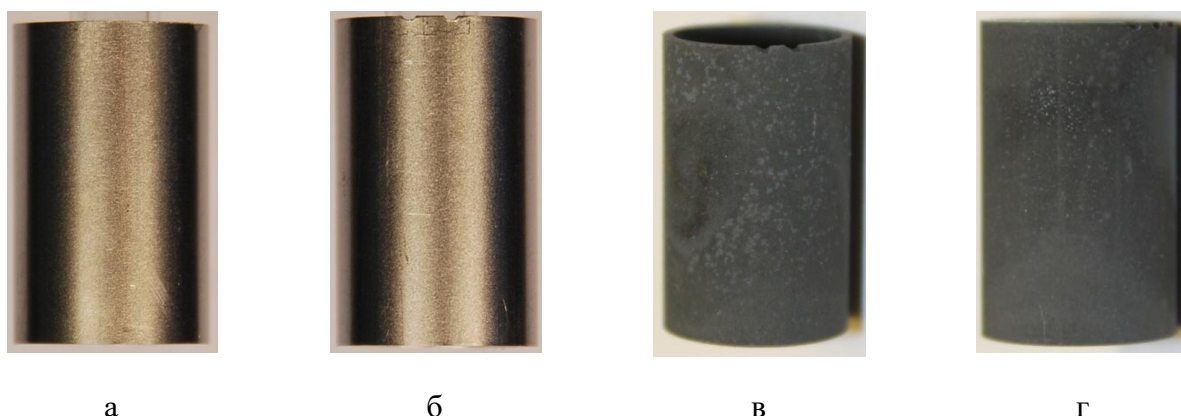


б

Рисунок 1.1 – Внешний вид образцов диаметром 6,9 мм в состоянии поставки (а) и после оксидирования (б)

Нумерция и характеристика образцов представлена в приложении А (таблица А1 и А2)





*a* - № 1-1; *б* - № 1-2; *в* - № 1-5; *г* - № 1-6;

Рисунок 1.2 – Внешний вид исследуемых образцов стали диаметром 9,4 мм в исходном (*a-б*) и оксидированном (*в-г*) состоянии

#### 1.1.2. Характеристика образцов из моонитрида урана UN

Образцы моонитрида урана представляли собой цилиндры производства ФГУП «РФЯЦ-ВНИИТФ им академ. А.Е. Забабахина» диаметром  $6,5 \pm 0,1$  мм и высотой  $5,9 \pm 0,7$  мм, плотностью  $11,3 \text{ г/см}^3$ , рисунок 1.3. Химический состав образцов UN приведен в таблице 1.3.

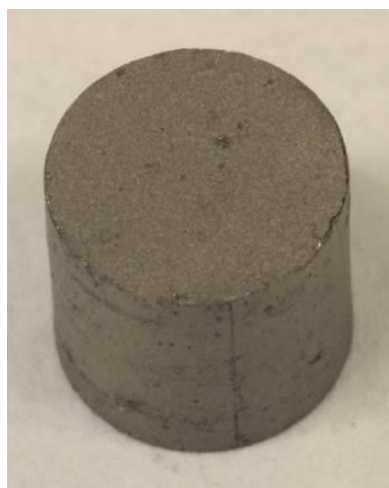


Рисунок 1.3 – Внешний вид таблетки моонитрида обедненного урана UN

Таблица 1.3 – Химический состав образцов UN, % масс.

N	O	C	Mo	$^{235}\text{U}$	$^{238}\text{U}$
5,0-5,3	0,07-0,1	0,06-0,1	0,14	0,4	Ост.

## 1.2. Методика проведения коррозионных испытаний

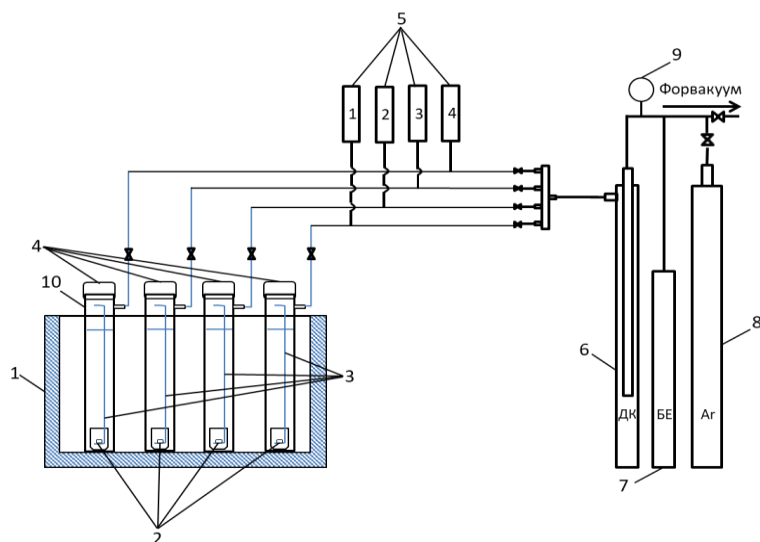
### 1.2.1 Краткое описание установки и характеристика параметров коррозионных испытаний

Коррозионные испытания неоксидированных (в состоянии поставки) и оксидированных образцов стали ЭП-823 в свободном состоянии и в контакте с таблетками UN, проводили в установке коррозионных испытаний, схема которой приведена на рисунке 1.4, а блок коррозионных испытаний установки на рисунке 1.5.

Установка коррозионных испытаний содержит два перчаточных бокса, в первом из которых размещен блок коррозионных испытаний, а второй бокс для оперативного хранения образцов, химреактивов, плавлен и растворов солей и технологической оснастки.

Установка содержит электропечь 1 с электронным блоком управления (рисунок 1.5), которая расположена в подбоксовом пространстве (на рисунке не обозначена). Внутри электропечи установлена реторта, имеющая фланец 9 (рисунок 1.5) с водяной рубашкой охлаждения. Для исключения нагрева внутрибоксового пространства между электропечью и дном бокса дополнительно организована теплоизоляция листами из асбеста.

В состав установки входит газовакуумный стенд, предназначенный для вакуумирования испытательных ампул, заполнения их аргоном высокой чистоты и поддержания избыточного давления газовой среды внутри ампул на уровне, не превышающем 1 атм. Для оперативного контроля давления в трассах стенда и внутри испытательных ампул стенд снабжен мановакууметром



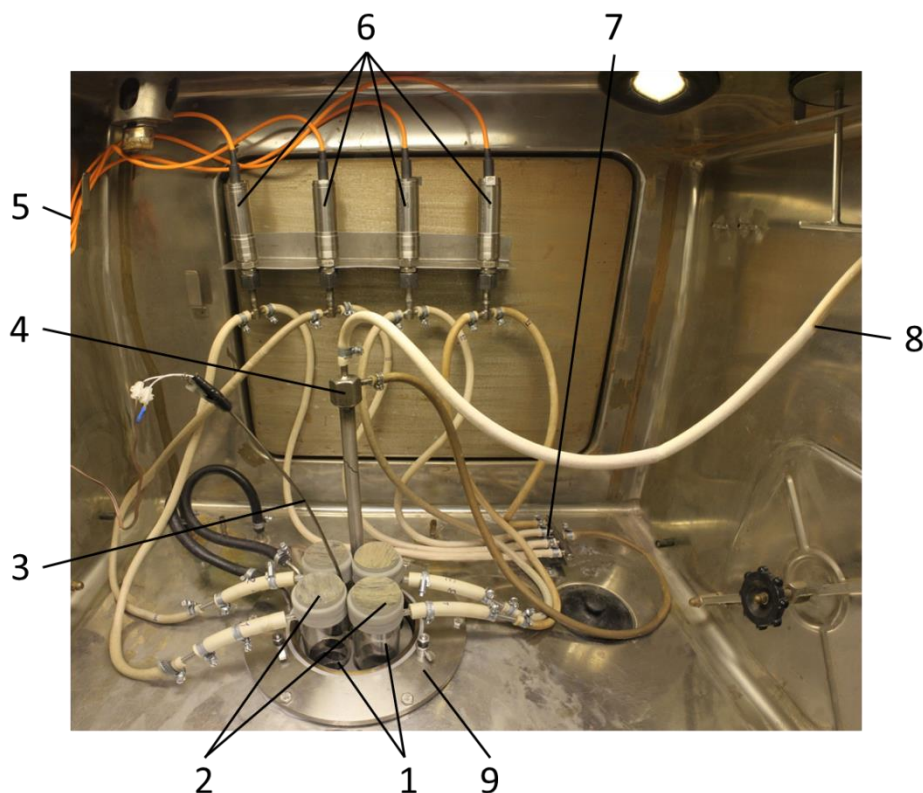
1 – электропечь; 2 – исследуемые образцы; 3 – держатели образцов; 4 – пробки; 5 – датчики давления; 6 – ДК – дожигатель кислорода с титановой стружкой; 7 – балластная емкость; 8 – баллон с особо чистым азотом; 9 – мановакууметр; 10 – кварцевые ампулы

Рисунок 1.4 – Схема установки коррозионных испытаний

Для контроля давления внутри ампул в составе установки предусматривается четыре электронных датчика давления 6 (рисунок 1.5), соединенных коммутационными проводами с компьютером 7 (рисунок 1.5) и шлангами из вакуумной резины с испытательными ампулами и через гребенку 7 (рисунок 1.5) с газовакуумным стендом.

Для обеспечения инертной среды в перчаточном боксе 2 в составе установке имеется баллон с особо чистым азотом 8 [64] (рисунок 1.4).

Коррозионные испытания образцов исследуемых материалов проводили в стеклоуглеродных тиглях, заполненных LiCl и 3LiCl-2KCl, содержащих PbCl<sub>2</sub> и расположенных на дне герметичных ампул в среде особо чистого аргона. Испытания приводили при трех температурах (500±5), (650±5) и (750±5) °С по режимам 40 экспериментов, приведенным в таблице Б1 Приложения Б.

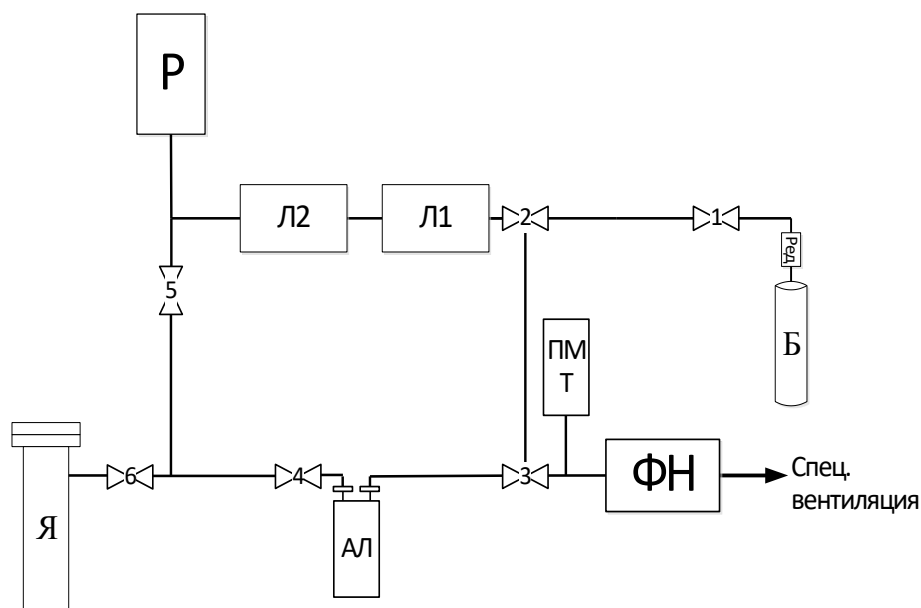


1 - кварцевые ампулы для коррозионных испытаний; 2 - герметизирующие крышки ампул; 3 - хромель-алюмелевая термопара с термопарным интерфейсом с цифровой индикацией; 4 - поглотитель кислорода; 5 - коммутационные провода датчиков давления с ПК; 6 - датчики давления; 7 - разделительная гребенка; 8 - вакуумный шланг, соединяющий ампулы, датчики давления с газовакуумным стендом; 9 - фланец реторты с водяной рубашкой охлаждения

Рисунок 1.5 - Вид испытательной части установки коррозионных испытаний

## 1.2.2. Методика подготовки и проведения коррозионных испытаний образцов стали ЭП-823

Для подготовки исходных солей, брали хлорид лития марки ЧДА и загружали в кварцевую ячейку с герметичной резиновой крышкой, подключали к газовакуумному стенду (рисунок 1.6). С помощью форвакуумного насоса вакуумировали внутреннее пространство ячейки до остаточного давления не более 3 Па (контроль давления вели при помощи вакуумметра), после чего систему промывали аргоном высокой чистоты (ТУ 6–21–12–94, фактическое содержание основного вещества не менее 99,999 % согласно паспорту производителя), дополнительно очищенным путем пропускания через ловушку с цеолитом (для очистки от возможных паров воды) и разогретую до 800 °С ловушку с циркониевой стружкой (для очистки от кислородных примесей). Далее снова откачивали всю газовакуумную систему через вентили 2, 3, 5 и 6, а после достижения остаточного давления менее 1 Па, перекрывали вентили 2 и 4 и открывали вентиль 4. Таким образом, дальнейшее вакуумирование ячейки проводилось через азотную ловушку, охлажденную до минус 195 °С, в которой конденсировались влага и другие легколетучие примеси. Ячейку устанавливали в электрическую печь с нагревателями из силицида углерода и постепенно нагревали до 550 °С, постоянно контролируя давление.



Б – баллон с аргоном высокой чистоты; ФН – форвакуумный насос; ПМТ – датчик давления ПМТ 6-3М-1; Л1 – ловушка цеолитовая; Л2 – ловушка циркониевая; АЛ – ловушка азотная; при-  
ложе Р – ресивер; Я – ячейка экспериментальная

Рисунок 1.6 – Схема газовакуумного стенда

В расплавленном состоянии вскрывали ячейку с жидким хлоридом лития и разливали в тигли из стеклоглерода и накрывали стеклоглеродными крышками. Начиная застывать расплав помещали в герметичную камеру, которая продувалась осушенным азотом, и оставляли в ней до полного охлаждения плава. Полученные слитки загружали через вакуумируемый шлюз в бокс СПЕКС ГБ-02М. Слитки дробили в агатовой ступке и засыпали в лодочки (рисунок 1.7) из молибдена для дальнейшей очистки методом направленной перекристаллизации.



Рисунок 1.7 – Молибденовая лодочка для очистки солей методом направленной перекристаллизации

На рисунке 1.8 представлена установка очистки солей методом направленной перекристаллизации. Лодочки с солью помещали в кварцевую трубу и подцепляли к механизму протяжки. Трубу подключали к газовакуумному стенду, представленному на рисунке 1.6 вместо ячейки и вакуумировали до остаточного давления 3 Па, после чего начинали продувать очищенный аргон. Сброс аргона осуществляли через барботер с концентрированной серной кислотой. После двух часов продувки включали печь сопротивления установки, нагревали до 630 °С и включали механизм протяжки. Скорость движения лодочки составляла от 1 до 2 см в час. Постепенно проходя через горячую зону, соль в лодочке плавилась и застывала на выходе. Таким образом, примеси смещались в хвостовую часть лодочки. После четырех проходов в головной части лодочки получался монокристалл хлорида лития (рисунок 1.9), а в хвостовой части оставался белесый плав, обогащенный примесями, рисунок 1.10.

Лодочку после остывания переносили в бокс СПЕКС ГБ-02М и отделяли чистый монокристаллический хлорид лития от хвостовой части. Полученный хлорид лития использовали для дальнейших экспериментов.

Хлорид калия марки ЧДА засыпали в стеклоуглеродный тигель, который помещали в ячейку из кварцевого стекла и подключали к газовакуумной системе, рисунок 1.6. С помощью форвакуумного насоса вакуумировали внутреннее пространство ячейки до остаточного давления не более 3 Па. Контроль остаточного давления вели при помощи вакуумметра. После чего трехкратно систему промывали аргоном высокой чистоты (ТУ 6–21–12–94, фактическое содержание основного вещества не менее 99,999 % согласно паспорту производителя), дополнительно очищенным путем пропускания через ловушку с цеолитом (для очистки от возможных паров воды) и разогретую до 800 °С ловушку с циркониевой стружкой (для очистки от кислородных примесей). Далее снова откачивали всю газовакуумную систему через вентили 2, 3, 5 и 6, а после достижения остаточного давления менее 1 Па, перекрывали вентили 2 и 4 и открывали вентиль 4. Таким образом, дальнейшее вакуумирование ячейки проводилось через азотную ловушку, охлажденную до минус 195 °С, в которой конденсировались влага и другие легколетучие примеси. Ячейку устанавливали в электрическую печь с нагревателями из карбида кремния и постепенно нагревали до 550 °С, постоянно контролируя давление. В случае повышения давления выше 5 Па нагрев останавливали до улетучивания воды из кристаллогидратов или легколетучих примесей. Когда давление снижалось ниже 5 Па, процесс нагрева продолжали. Далее запускали в ячейку через цеолитовую и циркониевую ловушки очищенный аргон и нагревали ячейку со стеклоуглеродным тиглем с хлоридом калия до 850 °С.



Рисунок 1.8 – Установка очистки солей методом направленной перекристаллизации

После охлаждения ячейку разбирали, стеклоуглеродный тигель извлекали, и полученный слиток загружали через вакуумируемый шлюз в бокс СПЕКС ГБ-02М. Слиток дробили в агатовой ступке и засыпали в лодочки из молибдена для дальнейшей очистки методом направленной перекристаллизации.

Хлорид калия доочищали методом направленной перекристаллизации аналогично хлориду лития. Различие заключалось в температуре печи – для зонной плавки хлорида калия печь разогревали до 790 °С, а необходимое число проходов равнялось трем. Полученный хлорид калия был аналогичен хлориду лития – в головной части находился монокристалл, а хвостовая часть имела белесо-желтый цвет.

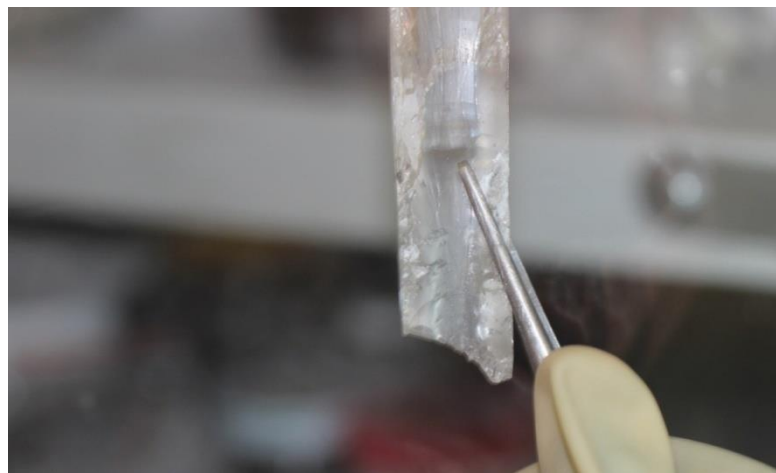


Рисунок 1.9 – Хлорид лития после очистки методом зонной плавки

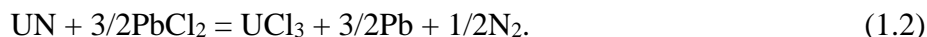


Рисунок 1.10 – Хвостовая часть слитка, обогащенная примесями

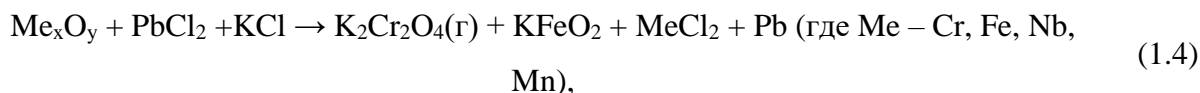
Лодочку после остывания переносили в бокс СПЕКС ГБ-02М и отделяли чистый монокристаллический хлорид лития от хвостовой части. Полученный хлорид лития использовали для дальнейших экспериментов.

Хлориды лития и калия смешивали в соотношении 58,8 моль % LiCl – 41,2 моль % KCl для получения эвтектической смеси, загружали в тигель из стеклоуглерода и плавил в печи сопротивления непосредственно в боксе СПЕКС ГБ-02М.

В коррозионные среды вводились добавки PbCl<sub>2</sub>. Подготовку PbCl<sub>2</sub> проводили, в соответствии с методикой, описанной в работе [62]. При изучении влияние добавки PbCl<sub>2</sub> на коррозионное поведение стали ЭП-823 без модельного топлива вводился один мольный процент при 500 °С. При одновременном наличии в коррозионных средах образцов стали и UN добавки PbCl<sub>2</sub> вводили с учетом двух кратного превышения величины, соответствующей стехиометрическому соотношению реакции:



С учетом того, что расход PbCl<sub>2</sub> может быть также обусловлен его участием в процессах взаимодействия с основной стали ЭП-823 (Fe) и ее легирующими элементами (Cr, Nb, Mn), а также с оксидами по реакциям следующего вида:



Добавка PbCl<sub>2</sub> принималась равной двукратной величине, соответствующей стехиометрическому соотношению реакции.

Подготовленные для коррозионных испытаний образцы стали ЭП-823 помещались в стеклоуглеродные тигли. Затем тигли заполнялись навесками коррозионных сред и помещались в специальные держатели тиглей, соединенные с пробками ампул, и в таком виде устанавливались в ампулы.

Аналогичные операции выполнялись и с образцами стали ЭП-823 с размещенными в них таблетками UN. Особенностью держателей коррозионной пары «образец стали ЭП-823 – таблетка UN» является предотвращение выпадения, как образцов стали, так и таблеток UN из держателей.

В верхней части ампул над держателями тиглей устанавливались отражатели в виде дисков из нержавеющей стали и фторопласта для ограничения восходящего потока горячего газа и предотвращения перегрева крышек из резины.



Далее ампулы герметизировали резиновыми крышками, устанавливались в шахтную печь и подсоединялись с помощью трубок из вакуумной резины с газовакуумной трассой газовакуумного стенда. Включался нагрев печи при одновременном вакуумировании ампул. Вакуумирование ампул продолжалось в течение 2-3 часов с постепенным подъемом температуры от комнатной до 250 °С. После этого производилось заполнение ампул особо чистым аргоном, очищенным пропусканием через поглотитель кислорода, заполненный титановой стружкой. Контроль давления аргона осуществлялся с помощью мановакуумметра и датчиков давления б (рисунок 1.4).

Операции вакуумирования и заполнения аргоном ампул, балластной емкости и газовакуумной трассы установки производились последовательно трижды. Все эти операции проводились накануне проведения коррозионных испытаний.

Перед проведением коррозионных испытаний повторно проводилось вакуумирование ампул при нагреве в диапазоне температур от комнатной до 250 °С с последующими операциями заполнения ампул особо чистым аргоном, очищенным от влаги и кислорода (операции вакуумирования и заполнения ампул аргоном производились трижды).

По окончании пятичасовой экспозиции в коррозионной среде образцы с держателями извлекались из расплава солей на высоту ~70 мм путем вытягивания через пробку цилиндрического штока диаметром 2 мм, соединенного жестко с держателем образцов. Это позволяло более строго контролировать время контакта образцов с коррозионной средой и значительно упрощало извлечение образцов из тиглей по окончании экспериментов.

### 1.3 Методики исследований образцов стали ЭП-823 и таблеток UN

#### 1.3.1 Определение коррозионных характеристик методами гравиметрии

В качестве одного из методов определения коррозионной стойкости образцов стали ЭП-823 в расплавах солей щелочных металлов использовали данные гравиметрических измерений.

Массу образцов определяли до и после проведения коррозионных испытаний с использованием лабораторных электронных весов MSA 225 P-000-DI «SARTORIUS» с наибольшим пределом взвешивания, равным 220 г, и погрешностью определения массы, равной  $5 \cdot 10^{-5}$  г, для образцов массой до 50 г.

На основании результатов измерения массы образцов до и после коррозионных испытаний определяли удельные «привесы/убыли» массы  $i$ -х образцов в соответствии с выражением:

$$q_{i,1} = \frac{m_{i,1} - m_{i,0}}{S_i}, \quad (1.5)$$

где  $q_i$  – изменение массы образца, обусловленное образованием продуктов коррозии, г/м<sup>2</sup>;  $m_{i,0}$  – масса образца до испытаний, г;  $m_{i,1}$  – масса образца после испытаний (с наличием или отсутствием продуктов коррозии, но без отложений свинца), г;  $S_i$  – площадь поверхности  $i$ -го образца, м<sup>2</sup>.

На основании данных измерения массы образцов до и после коррозионных экспозиций (при условии отсутствия образования оксидных пленок и отложений свинца) можно определить среднюю глубину коррозии  $h_i$  по следующему выражению:

$$h_i = \frac{q_{i,1}}{\rho_{Me}} = \frac{m_{i,1} - m_{i,0}}{S_i \cdot \rho_{Me}}. \quad (1.6)$$

где  $h_i$  – глубина проникновения равномерной коррозии в металл, мкм;  $q_i$  – изменение массы образца, обусловленное образованием продуктов коррозии, г/м<sup>2</sup>;  $m_{i,0}$  – масса образца до испытаний, г;  $m_{i,1}$  – масса образца после испытаний (с наличием или отсутствием продуктов коррозии, но без отложений свинца), г;  $S_i$  – площадь поверхности  $i$ -го образца, м<sup>2</sup>;  $\rho_{Me}$  – плотность исследуемого материала, г/см<sup>3</sup>.

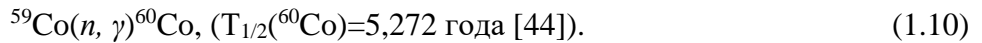
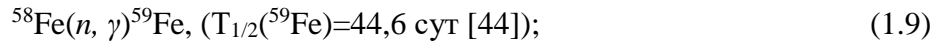
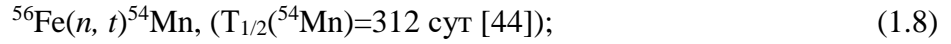
### 1.3.2. Методика определения коррозионных характеристик стали ЭП-823 с использованием метода нейтронно-активационного анализа

Использование гравиметрического метода для исследования коррозионного поведения исследуемых образцов стали ЭП-823 в коррозионных средах, содержащих PbCl<sub>2</sub>, исключено по причине возможного образования отложений свинца на поверхности стали, приводящих к неконтролируемым изменениям массы образцов. Поэтому для исследований коррозионного поведения стали ЭП-823 в расплавах солей щелочных металлов был применен метод нейтронно-активационного анализа [65], модифицированный соискателем.

Суть разработанного метода нейтронно-активационного анализа для коррозионных исследований в расплавах солей заключается во введении в исследуемые образцы стали ЭП-823 не одной, а целого набора радиоактивных меток основных компонентов исследуемого материала.

Для исследования влияния на коррозионное поведение стали ЭП-823 температуры и состава расплавов солей в образцах стали активировали радиоактивные метки в виде радионуклидов <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn, <sup>59</sup>Fe и <sup>60</sup>Co путем нейтронной активации [66-74] в активной зоне реактора

ИВВ-2М основных (Fe), легирующих (Cr, Mn) и примесных элементов (Co) стали ЭП-823 по следующим реакциям:



Облучение образцов стали ЭП-823 проводили в «сухом» канале АК-1 в течение 85 и 360 минут в потоке нейтронов  $\sim 2,4 \cdot 10^{13}$  нейтр/(см<sup>2</sup>·с) и  $\sim 2 \cdot 10^{13}$  н/(см<sup>2</sup>·с) до набора флюенса нейтронов по всему спектру  $\sim 1,2 \cdot 10^{17}$  нейтр/см<sup>2</sup> и  $\sim 2,9 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup> соответственно.

После облучения образцы выдерживались с целью снижения активности за счет распада короткоживущих радионуклидов в течение 7-8 суток.

Массу радионуклидов в образцах стали после коррозионных испытаний, в пробах плава солей и их возгонов определяли по выражению, в котором в качестве эталонных значений активности радионуклидов использовали их значения в образцах до испытаний [45]

$$m_{i,\text{пр}} = A_{i,\text{пр}} \cdot m_{\text{обр}} \cdot C_{i,\text{обр}} / (A_{i,\text{обр}} \cdot 100), \quad (1.11)$$

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 приводили, используя выражение: [45]

$$A_i(t) = A_i(0) \cdot \exp(-0.693 \cdot t / T_{i,1/2}), \quad (1.12)$$

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.

Среднюю скорость коррозии  $i$ -го элемента стали ЭП-823  $K_i$  и самой стали  $K_{ЭП}$  оценивали по выражениям:

$$K_i = (m_{i,\text{п}} + m_{i,\text{в}}) / (S \cdot t), \quad (1.13)$$

$$K_{ЭП} = \sum (m_{i,\text{п}} + m_{i,\text{в}}) / (S \cdot t), \quad (1.14)$$

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

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

$$K_i = K_{i,o} \cdot \exp(-Q_i/RT), \quad (1.15)$$

$$K_{ЭП} = K_{ЭП,o} \cdot \exp(-Q_{ЭП}/RT), \quad (1.16)$$

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.

Гамма-спектрометрические исследования по определению  $\gamma$ -активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823, плавов солей, возгонов солей на поверхности испытательных ампул проводились на гамма-спектрометре CANBERRA b13001, предназначенном для идентификации радионуклидного состава гамма-излучающих материалов и определения активности идентифицированных радионуклидов. Гамма-спектрометр CANBERRA b13001 содержит германиевый  $\gamma$ -детектор типа GC1018 и анализатор гамма-квантов DSA-1000. Для обработки результатов использовалось программное обеспечение Genie-2000 (CANBERRA, USA).

Измерения активности  $\gamma$ -излучающих радионуклидов в образцах ЭП-823 и в плавах солей проводилось на расстоянии 270 мм от крышки детектора. Расчет активности радионуклидов проводился в точечной геометрии анализируемых образцов и приводился к одной дате измерений.

Измерения относительного распределения радионуклидов по высоте ампул с тиглем проводили на высоте 90 мм от крышки детектора. Для проведения этих измерений и с целью исключения влияния радионуклидов с других участков ампул над крышкой детектора гамма-спектрометра была создана защита из металлического свинца толщиной 55 мм с щелевым зазором 25 мм над детектором. В процессе измерений ампулу перемещали относительно щели с шагом 25 мм. Кроме того, для исключения влияния фонового излучения помещения детектор был окружен домиком из свинца.

### 1.3.3. Методики проведения металлографических исследований

Осмотр образцов стали ЭП-823 до и после коррозионных испытаний проводился на устройстве REXANT при увеличении до 5 крат. Фотографирование наружной поверхности образцов проводилось цифровой камерой Canon EOS 450D с объективом EF-S 60 mm f/2,8 MACRO USM на установке макросъемки с поворотом образца на  $180^\circ$  вокруг оси. Каждый ракурс образца снимался не менее трёх раз с изменением параметров съемки (освещение, резкость и др.).

Горячая запрессовка в смолу образцов высотой 3 мм проводилась на электрогидравлическом прессе CitoPress-1 производства фирмы STRUERS (Дания). Образцы для РЭМ запрессовывались в фенольную смолу с углеродным наполнителем PolyFast (температура нагрева 180 °С, давление 250 бар). Остальные образцы высотой 3 мм для оптической микроскопии запрессовывались в эпоксидную смолу с минеральным наполнителем DuroFast (температура нагрева 180 °С, давление 325 бар). Высота всех оправок (образец в смоле), измеренная микрометром с точечными губками типа МК-25, находилась в пределах (15÷16) мм.

Приготовление металлографических шлифов проводилось на шлифовальном станке TegraPol-11/15 с автоматическим вращателем образцов TegraForce-1 и на шлифовально-полировальном станке TegraPol-11/15 с автоматическим вращателем образцов TegraForce-1 и дозирующим блоком TegraDoser-5 для подачи полировальных суспензий.

В работе использовалась магнитная дисковая система. На планшайбу станка диаметром 200 мм устанавливались пробоподготовительный MD – диск и диск MD-Fuga<sup>TM</sup> – металлический диск с самоклеющимся слоем с одной стороны, на котором закреплялась шлифовальная бумага на основе карбида кремния фирмы «Struers A/ S», «Akasel» (Дания) или российская шлифовальная бумага производства г. Белгород. Размер зерна абразива шлифовальной бумаги ступенчато снижался от 30 до 3 мкм. Полировка проводилась последовательно на сукнах MD-Dac, MD-Dur, MD-Nap с алмазными суспензиями 9, 6, 3, 1 и 0,25 мкм соответственно, которые подавались на планшайбу станка из дозатора TegraDoser-5. Финальную полировку проводили на сукне MD-Nap с коллоидной кремниевой суспензией OP-U NonDry.

Степень готовности шлифов оценивали на оптическом инвертированном микроскопе «Axio Observer. A1m». Контроль толщины снимаемого при шлифовке и полировке слоя материала осуществлялся методом измерения высоты оправок в процессе приготовления шлифа микрометром МК-25 с точечными губками. Толщина снимаемого слоя находилась в пределах (0,60÷0,61) мм.

Микроструктура ферритно-мартенситной стали ЭП-823 выявлялась методом электрохимического травления в 10 %-ном водном растворе щавелевой кислоты при плотности тока 0,1 А/см<sup>2</sup>. На травленых шлифах исследовалась структура стали, характер распределения вторичных выделений, определялся размер (балл) зерен отпущенного мартенсита и феррита.

Фотографирование полированных шлифов и микроструктуры после электрохимического травления проводилось на оптическом металлографическом микроскопе с дистанционным управлением «AxioObserver Z1m» при увеличениях x1,25; x5; x100; x200; x500 и x1000 в азимутальных положениях через 90 градусов по часовой стрелке. Исходная точка «0 градусов» выбиралась произвольно.

Для получения достаточной резкости на фотоснимках структуры, включающей пять и более различных по твердости составляющих (сталь ЭП-823, свинец, смола, оксидные слои от темно-серого до светло-серого цветов, различной пористости), фотографирование проводилось в режиме Z – stack, при котором компьютерная программа формирует изображение участка структуры путем сшивания от 30 до 35 снимков, полученных с различной, автоматически определяемой резкостью. На полированных шлифах фотографировались участки в четырех различных местах по окружности через 90°.

Определялся характер коррозии, наличие/отсутствие следов жидкосолевой коррозии. Обращалось внимание на равномерность/ неравномерность проникновения коррозии в металл, на наличие слоя межкристаллитной коррозии, на однородность/неоднородность распределения оксидной пленки по периметру образца, на наличие очагов локальной коррозии и характер проникновения коррозии в металл в этих участках.

На травленых шлифах фотосъемка проводилась на тех же четырех азимутальных положениях через 90 градусов при увеличениях  $\times 200$ ;  $\times 500$ ;  $\times 1000$  крат по 2 кадра вблизи наружной поверхности, в середине стенки трубы и вблизи внутренней поверхности.

Геометрические параметры микроструктуры, характеризующие интенсивность коррозионных процессов, измерялись на полированных поперечных шлифах на оптическом металлографическом микроскопе «AxioObserver Z1m» с управляющей компьютерной программой AxioVision, прошедшем калибровку с помощью объект-микрометра. Фотоснимки микроструктуры, полученные на микроскопе «AxioObserver Z1m», обрабатывались также на других микроскопах «AxioObserver A1m», «Olympus BX-51», оснащенных компьютерными программами «SIAMS-800» и «VESTRA imaging system» для измерения линейных размеров.

Измерение микротвердости по Виккерсу проводилось на микротвердомере КВ-10 при нагрузках 0,1; 0,2 и 0,5 Н. Отпечатки алмазной пирамидой наносились на участках, расположенных в середине стенки трубы и вблизи наружной и внутренней поверхностей трубы под оксидными слоями максимальной толщины, и на участках без оксидов (необлученные образцы), либо с минимальной толщиной оксидного слоя (облученные образцы). Поскольку, даже при минимально возможной для КВ-10 нагрузке, составляющей 0,1 Н (~10 г), диагонали отпечатков имели величину ~10 мкм, что несколько больше, чем средний размер зерен (~8 мкм), то разделить вклад в микротвердость стали ЭП-823 отдельно от зерен отпущенного мартенсита и феррита, а также получить данные для микротвердости на границах зерен, не представлялось возможным.

#### 1.3.4. Методика проведения электронно-микроскопических исследований

Растровые электронно-микроскопические (РЭМ) исследования и микронзондовый рентгено-спектральный анализ (МРСА) проводили на внешней поверхности образцов и на поперечных металлографических шлифах. РЭМ и МРСА проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа с холодным катодом Шоттки (FEG SEM) TESCAN Mira 3LM, S/N MI 1651273RU, оснащенный системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (ХРИ) x-Act 6 фирмы Oxford Instruments. Состояние поверхности образцов и металлографических шлифов исследовалось с использованием детекторов как вторичных (SE), так и отраженных (BSE) электронов.

При проведении РЭМ исследований анализировалось состояние внешней поверхности образцов, характер строения слоя оксидной пленки на его однородность, наличие пор, пустот, трещин, сколов, локальных наростов оксида, наличие остатков свинца.

На микроуровне исследовалось состояние границ раздела: металл-оксид, металл-участки внутренней межкристаллиной коррозии. Обращалось внимание на характер проникновения коррозии в металл, однородность/неоднородность распределения оксидной пленки, наличие участков с локальными видами коррозии. Анализировалось строение оксидной пленки на участках с равномерной и локальной коррозией. Исследовалось строение слоя в зоне внутренней межкристаллиной коррозии, а также в области контакта стали с таблетками UN, обращалось внимание на наличие в них пор, пустот, трещин.

Методами МРСА определялось содержание легирующих элементов стали (Fe, Cr, Si, Mn, Ni), кислорода и свинца в различных участках по сечению оксидной пленки (или по линии сканирования), в слое внутреннего межкристаллиной коррозии и прилегающих к ним слоям металла. Исследования проводились на участках с различным строением оксидной пленки и разным характером коррозии. Снимались изображения участков во вторичных электронах и строились карты этих участков в элементах стали (Fe, Cr, Si, Mn, Ni), кислорода и свинца.

Контраст на изображении, полученном в режиме вторичных электронов, определяется преимущественно, рельефом поверхности (топографический контраст). На изображениях, полученных в режиме отраженных электронов, преимущественным является топографический контраст, но на гладкой поверхности расположенной перпендикулярно электронному пучку контраст изображения дополнительно несет информацию еще и об элементном составе поверхности, поскольку является чувствительным к среднему атомному номеру (более светлые области соответствуют более высокому среднему атомному номеру).

Все представленные РЭМ-изображения преимущественно представлены в виде двух частей, набранных в режиме вторичных электронов (левая часть) и отраженных электронов (правая часть).

### 1.3.5. Методика проведения рентгенофазовых и рентгеноструктурных исследований

Рентгеноструктурные исследования проводились на лабораторном рентгеновском дифрактометре D2 PHASER. Угловой диапазон съемки по  $2\Theta$  от  $5^\circ$  до  $120^\circ$ , шаг  $0,03^\circ$ .

Источник излучения – керамическая рентгеновская трубка с анодом из меди и тонким линейным фокусом с использованием никелевого  $K_\beta$  фильтра.

В качестве детектора использовался позиционно-чувствительный детектор LYNXEYE с угловым диапазоном по  $2\Theta$  -  $5^\circ$ .

Отделение инструментального фона и фазовый анализ проводили с использованием программы DIFFRAC.EVA. Качественный фазовый анализ проводили по базе данных PDF-2 2013г., содержащей около 250 тыс. карточек. Количественный расчет доли кристаллических фаз проводили по программе TOPAS 4.2.

Съемка велась с поверхности без специальной подготовки.

### 1.3.6 Статистический метод обработки результатов испытаний

Измеренные и рассчитанные результаты механических и коррозионных испытаний коррозионно-стойких металлических материалов требуют статистической обработки вследствие наличия микро- и макронеоднородности в структуре исходных материалов и сварных соединений. Целью статистической обработки результатов является определение оценки доверительных значений измеряемых показателей [75].

В ходе проведения испытаний формируется набор числовых значений, который подлежит статистической обработке. Последовательность вычислений представлена следующим образом.

1. Рассчитывают среднее арифметическое измеряемой величины  $x$ :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i, \quad (1.17)$$

где  $X_i$  -  $i$ -й результат измерений;  $n$  - число измерений величины  $x$ .

2. Вычисляют среднее квадратическое отклонение  $S$  группы, содержащей  $n$  результатов измерений:



$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad (1.18)$$

Эта величина является мерой разброса опытных измерений и характеризует случайную ошибку, возникающую при испытаниях.

3. Доверительную оценку величины  $\alpha$  определяют из неравенства

$$|\alpha - \bar{x}| < y(P, k) \frac{S}{\sqrt{k}}, \quad (1.19)$$

где  $k = n - 1$ ;

$y(P, k)$  - функция, рассчитанная из распределения Стьюдента.

Доверительную вероятность  $P$  принимают равной 0,95.

Применение статистической обработки результатов механических и коррозионных испытаний позволило получить пределы изменения измеряемых величин при заданной вероятности.

#### Выводы к главе 1

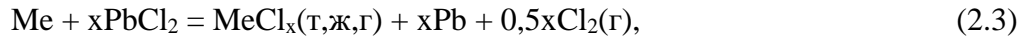
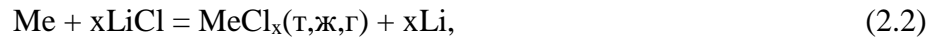
Для решения поставленных задач выбраны объекты исследований, методы проведения испытаний и исследования коррозионного поведения стали в расплавах солей, отвечающие современным требованиям.

Для оценки коррозионных характеристик исследуемых сталей и керамики в расплавах солей  $2\text{KCl}-3\text{Li}$ ,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  была разработана методика проведения испытаний и исследований коррозионного поведения сталей с использованием методов нейтронно-активационного анализа. Для этого была создана экспериментальная установка и проведены эксперименты коррозионных испытаний стали ЭП-823 в  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ ,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ .

Статистическую обработку экспериментальных данных осуществляли стандартными методами математической статистики, определяя значения выборочного среднеквадратичного отклонения и границы доверительных интервалов по критерию Стьюдента при уровне надежности 0,95.

## ГЛАВА 2 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ СИСТЕМЫ «КОНСТРУКЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ-РАСПЛАВ-СНУП ОЯТ»

Для оценки влияния состава расплавов солей щелочных металлов и добавок, вводимых в них, на коррозионную стойкость стали ЭП-823 в расплавах солей проведены термодинамические расчеты свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия типа:

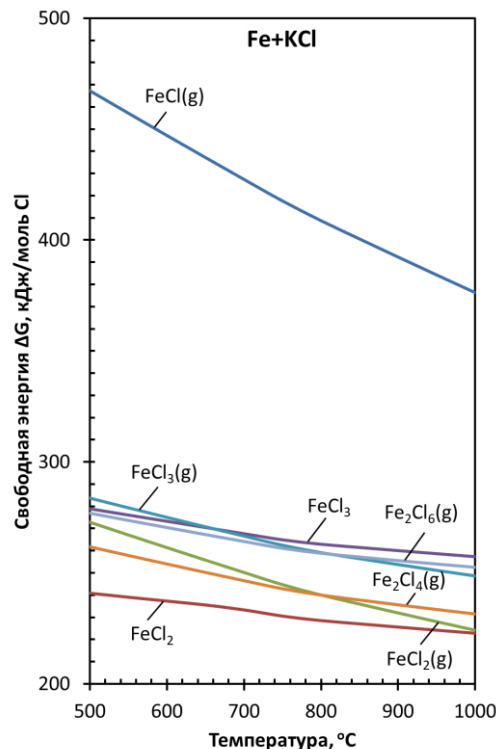


где Me = Fe, Cr, Mn, Ni, Mo, Nb, Si, V, W.

Результаты расчетов приведены в следующих разделах диссертации.

### 2.1 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав KCl»

На рисунке 2.1 в виде графических зависимостей  $\Delta G = f(T)$  приведены результаты термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия типа (2.1) для всех элементов стали с содержанием больше 0,1 масс. %.



а

Рисунок 2.1 – Температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций взаимодействия элементов стали ЭП-823 с расплавом соли KCl: а – Fe; б – Cr; в – Mn; г – Mo;

д – Nb; е – Ni; ж – Si; и – V; к – W

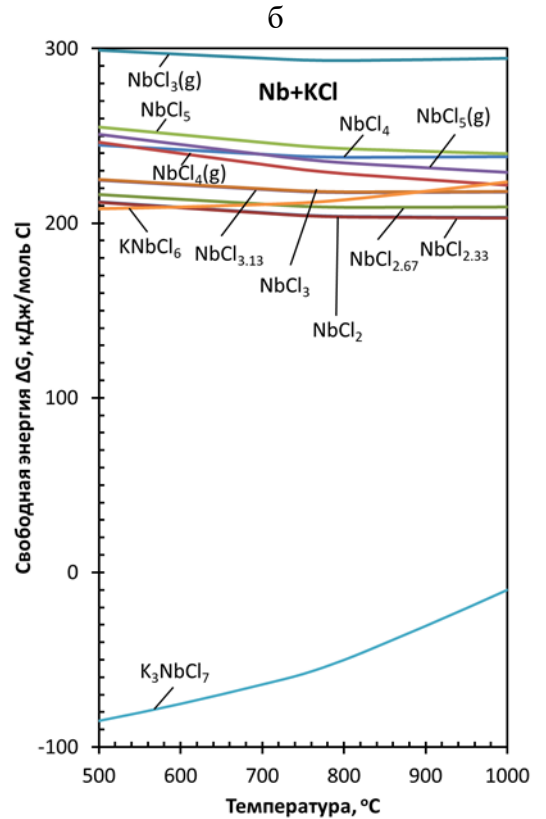
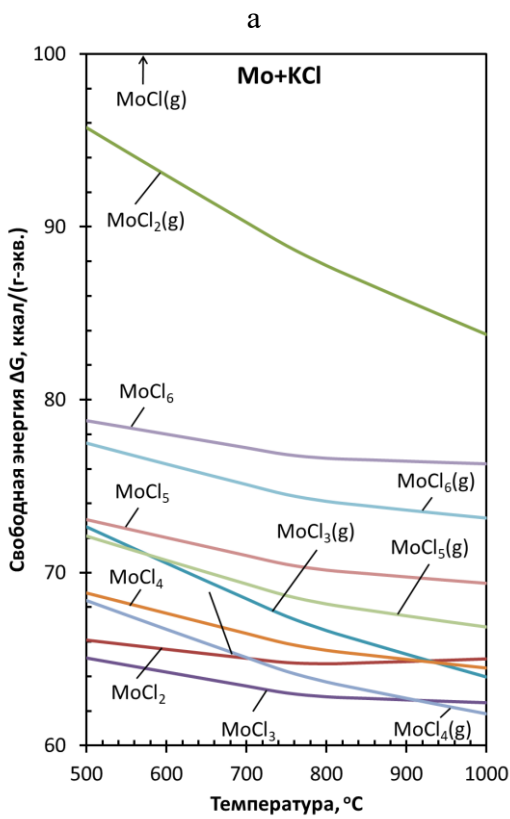
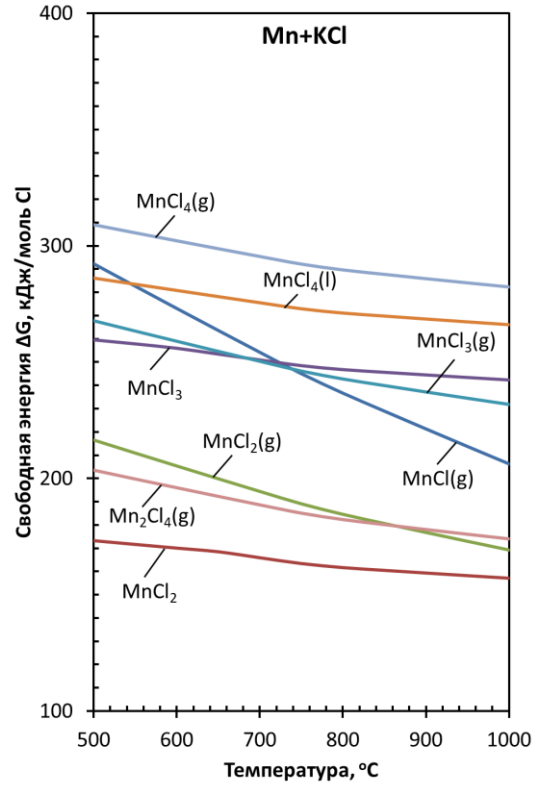
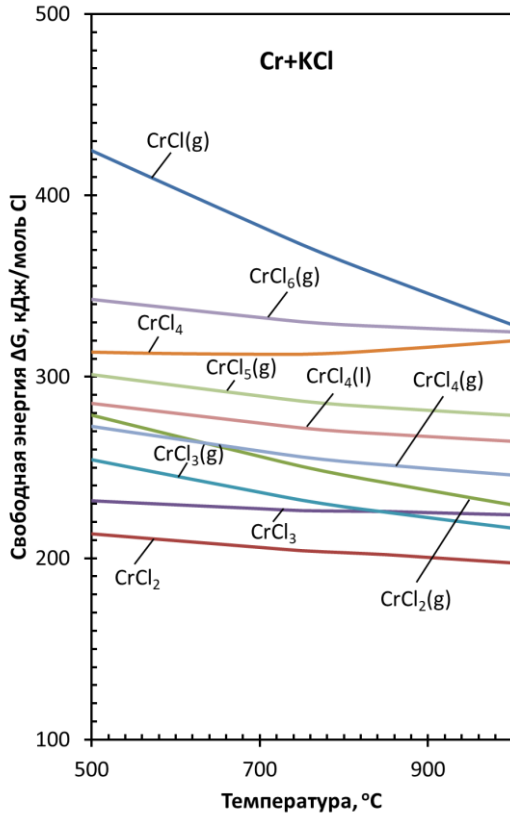


Рисунок 2.1 – Продолжение

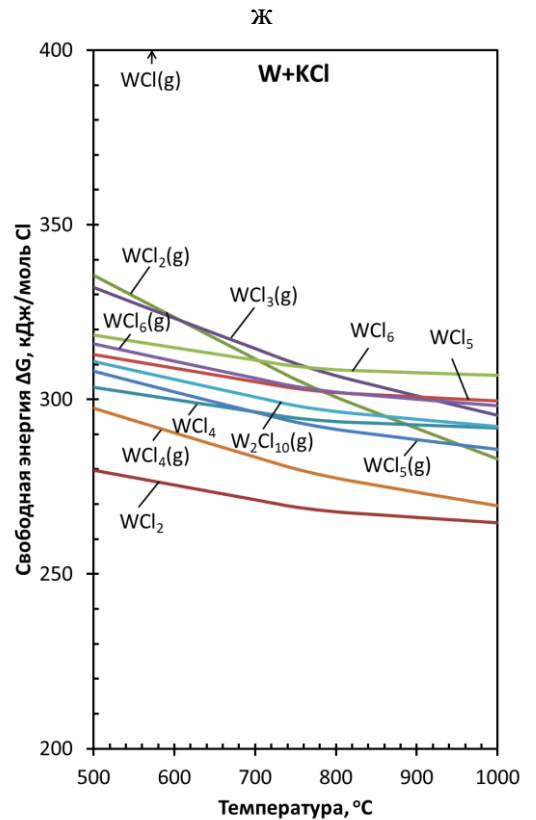
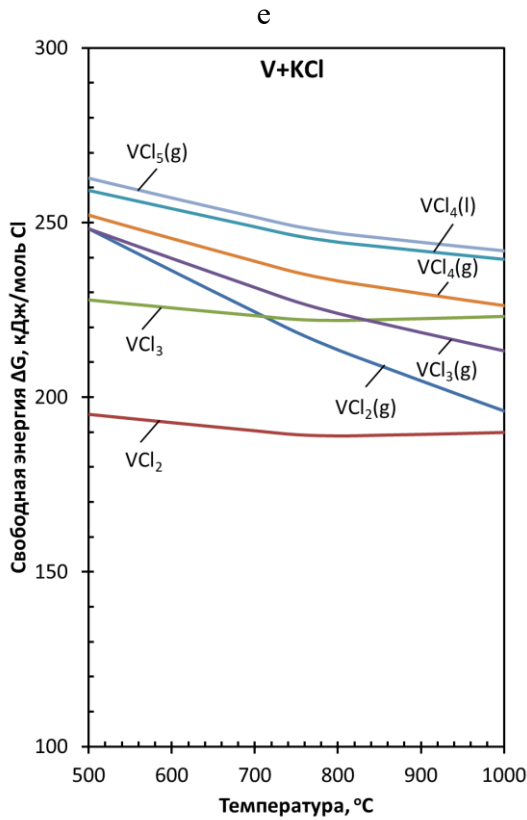
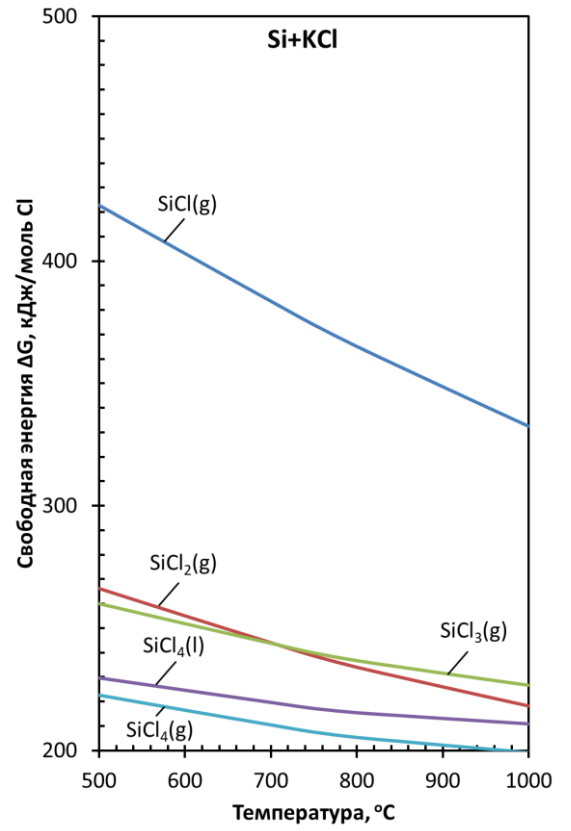
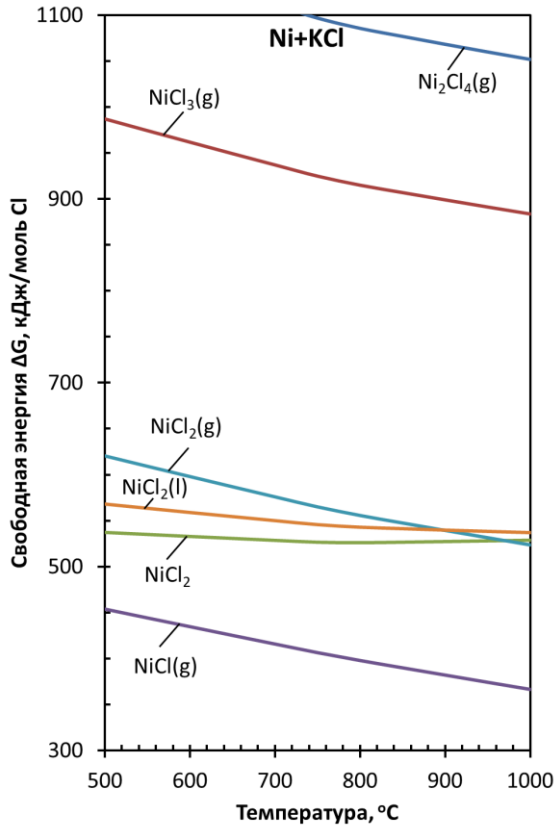
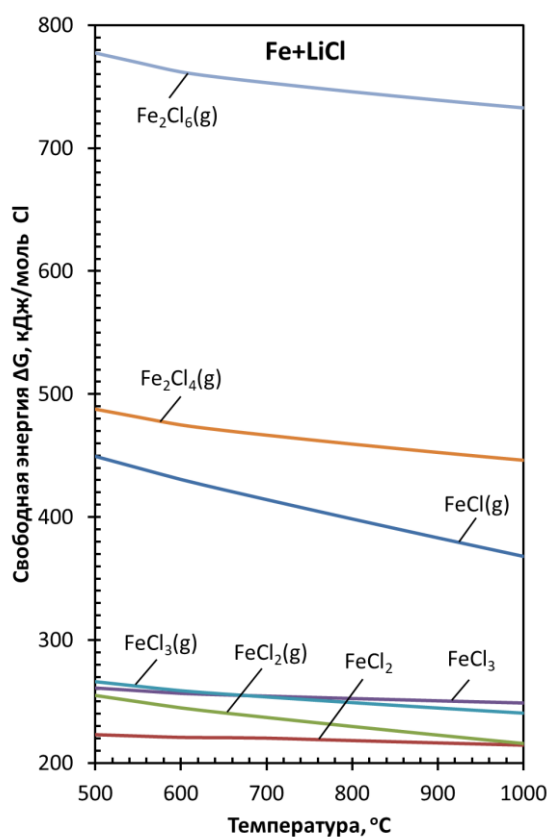


Рисунок 2.1 - Продолжение

Согласно данным, приведенным на рисунке 2.1, только один Nb в расплаве соли способен взаимодействовать с KCl с образованием вещества  $K_3NbCl_7$ , рисунок 2.1 д. Остальные элементы, входящие в состав стали ЭП-823 с содержанием более 0,1 масс. % термодинамически устойчивы в расплаве соли KCl в исследованном диапазоне температур от 500 до 1000 °С, так как  $\Delta G$  реакций типа (2.1) имеют положительные значения.

## 2.2 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав LiCl»

Графические зависимости  $\Delta G = f(T)$  реакций типа (2.2) взаимодействия элементов стали с расплавом соли LiCl приведены на рисунке 2.2. Термодинамические расчеты выполнены для всех элементов стали ЭП-823 с содержанием больше 0,1 масс. %.



а

Рисунок 2.2 – Температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций взаимодействия элементов стали ЭП-823 с расплавом соли LiCl: а – Fe; б – Cr; в – Mn; г –

Mo;

д – Nb; е – Ni, ж – Si; и – V; к – W

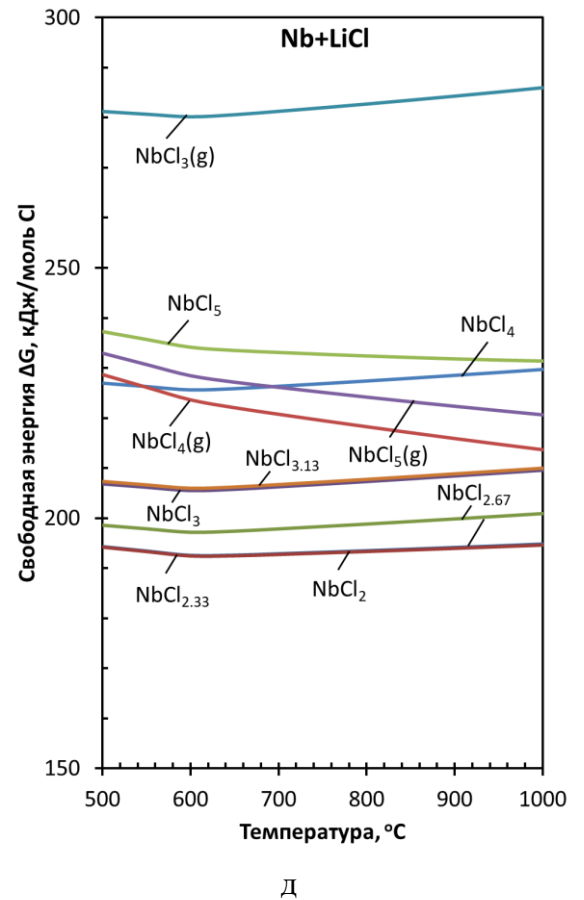
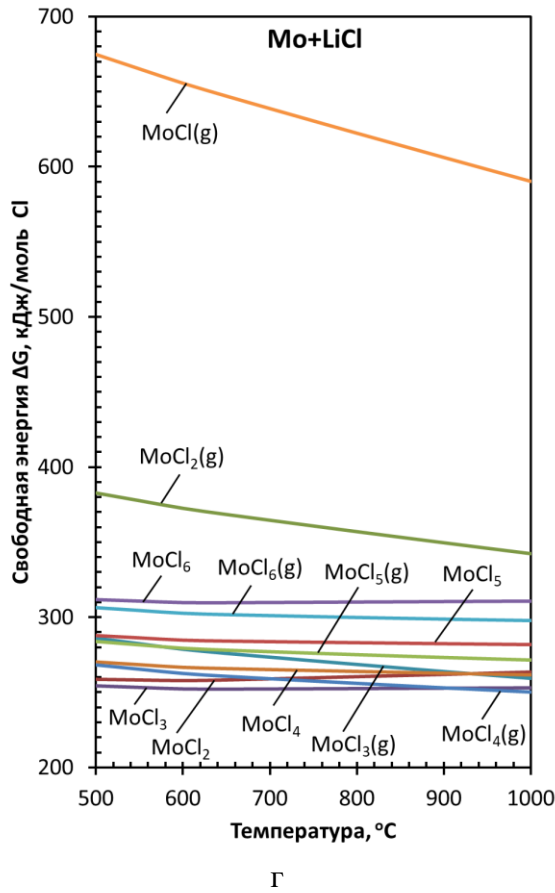
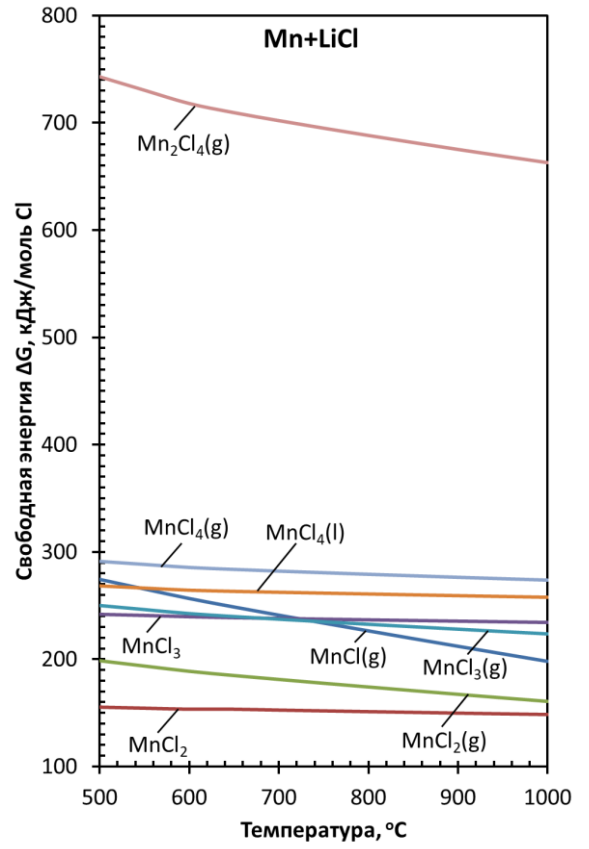
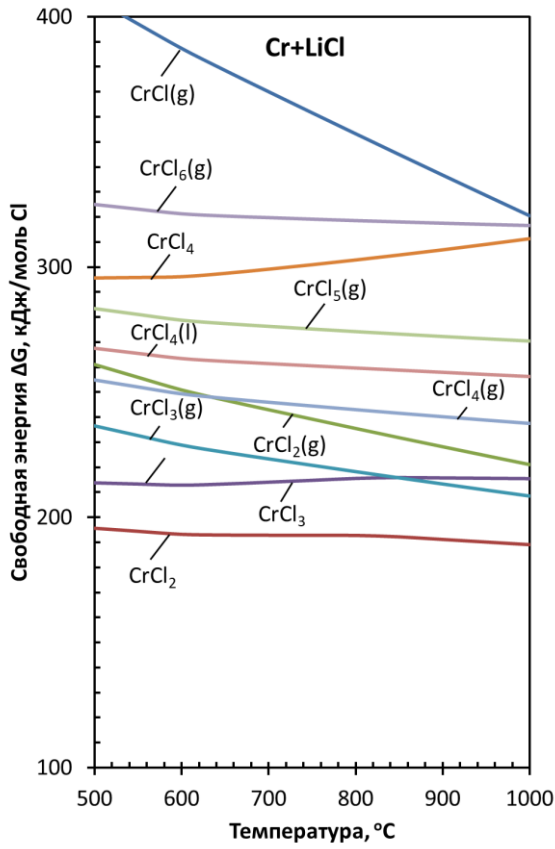


Рисунок 2.2 – Продолжение

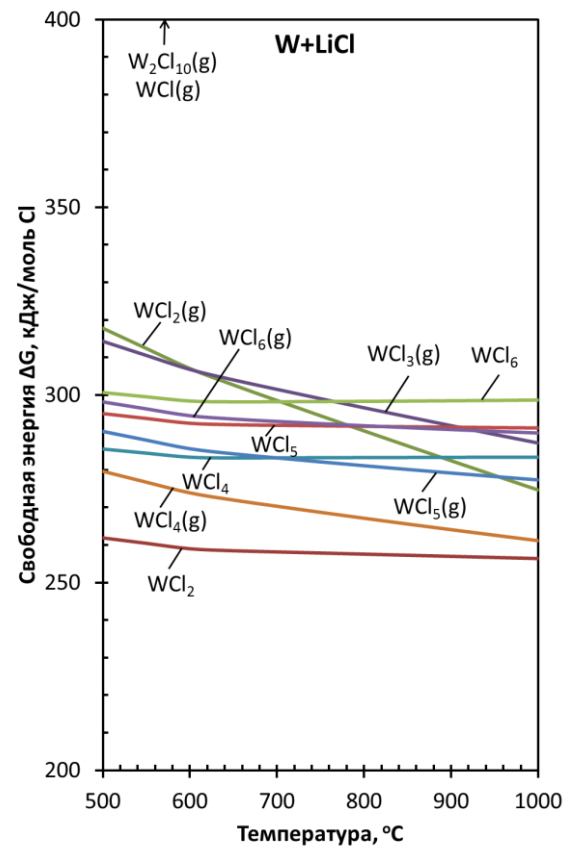
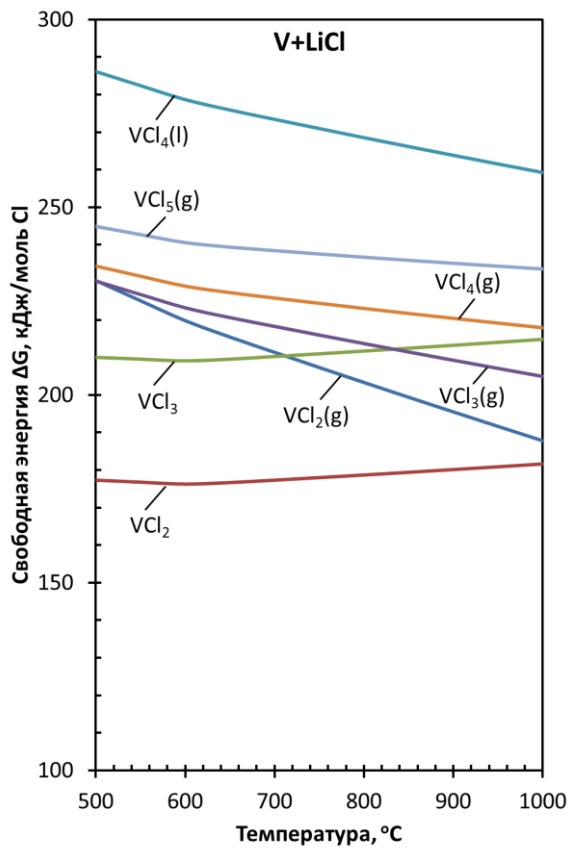
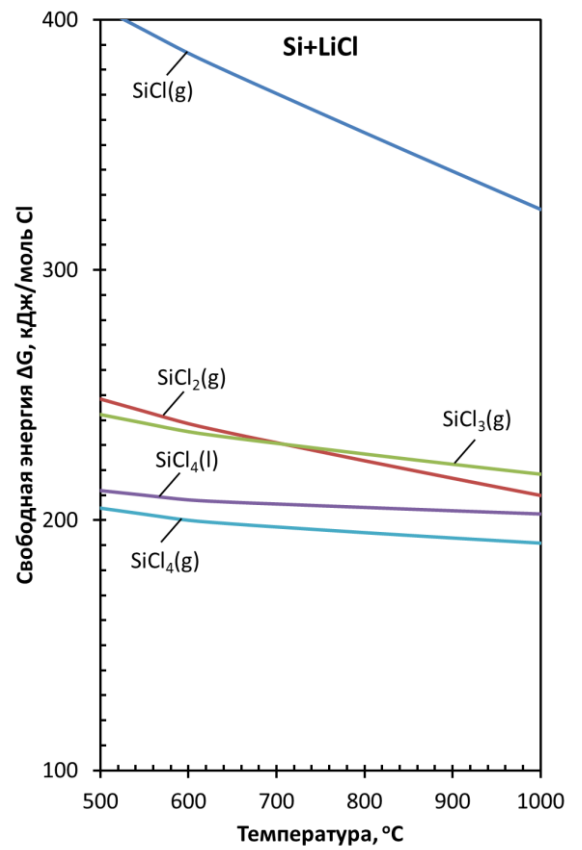
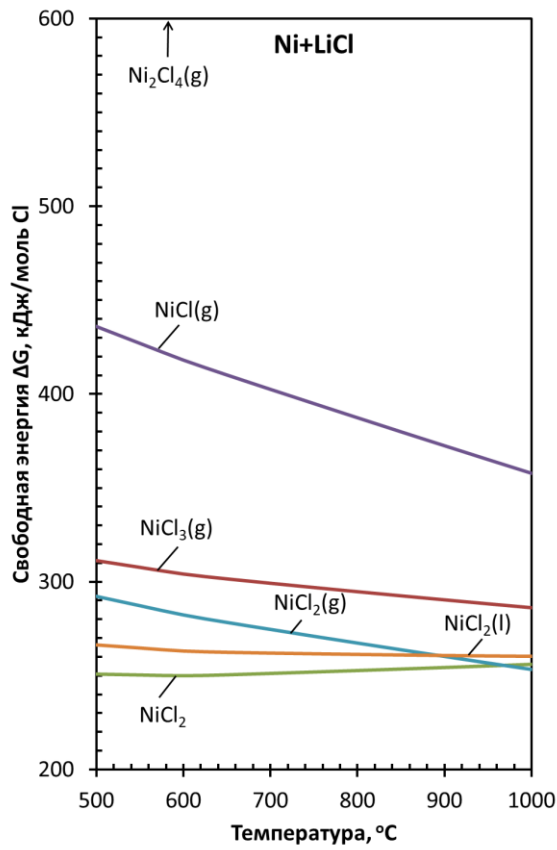


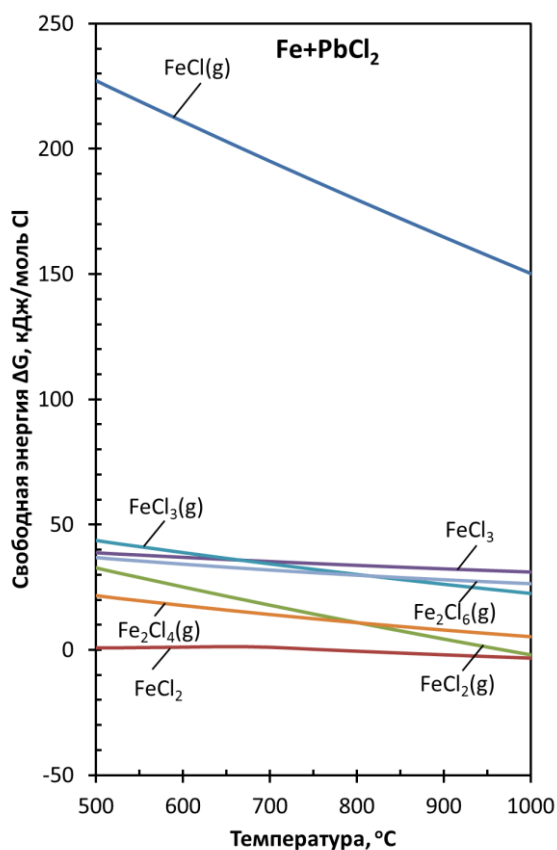
Рисунок 2.2 – Продолжение

Согласно данным, приведенным на рисунке 2.2, все элементы, входящие в состав стали ЭП-823 с содержанием более 0,1 масс. % термодинамически устойчивы в расплаве соли LiCl в исследованном диапазоне температур от 500 до 1000 °С, так как значения  $\Delta G$  реакций типа (2.1) имеют положительные величины.

### 2.3 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав PbCl<sub>2</sub>»

На рисунке 2.3 в виде графических зависимостей  $\Delta G = f(T)$  приведены результаты термодинамических расчетов свободной энергии Гиббса реакций взаимодействия типа (2.3) с основными элементами стали с содержанием более 0,1 масс. %.

Согласно этим данным, такие легирующие элементы стали как Mo и W не будут подвержены коррозионному воздействию PbCl<sub>2</sub> во всем исследованном диапазоне температур от 500 до 1000 °С. Никель устойчив в расплаве PbCl<sub>2</sub> диапазоне температур от ~500 до ~750 °С, а выше 750 °С он способен образовывать газообразное соединение Ni<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>(г), рисунок 2.3 д.

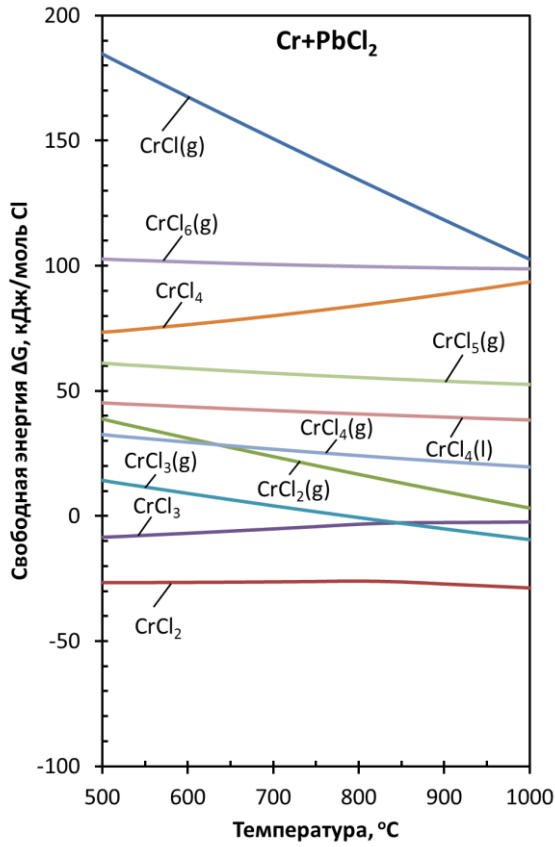


а

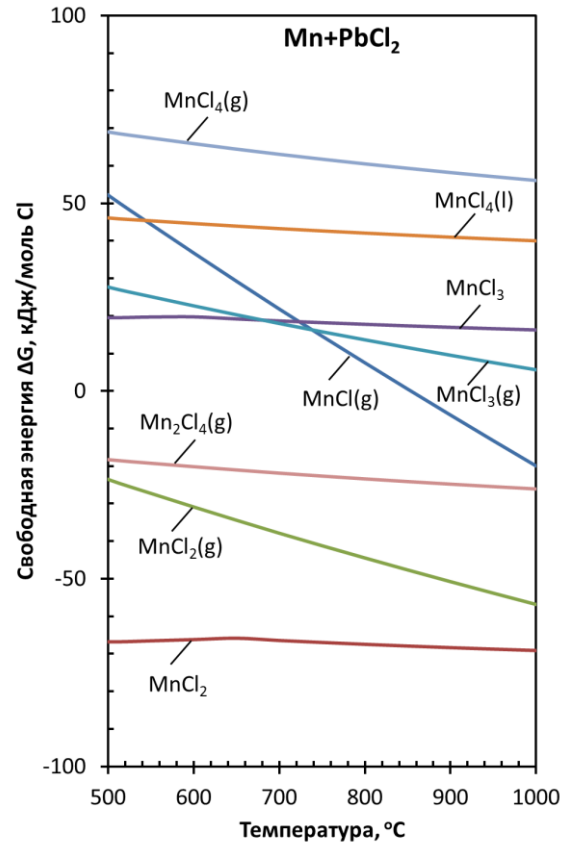
Рисунок 2.3 – Температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций взаимодействия элементов стали ЭП-823 с расплавом соли PbCl<sub>2</sub>: а – Fe; б – Cr; в – Mn;

г – Mo; д – Nb; е – Ni, ж – Si; и – V; к – W

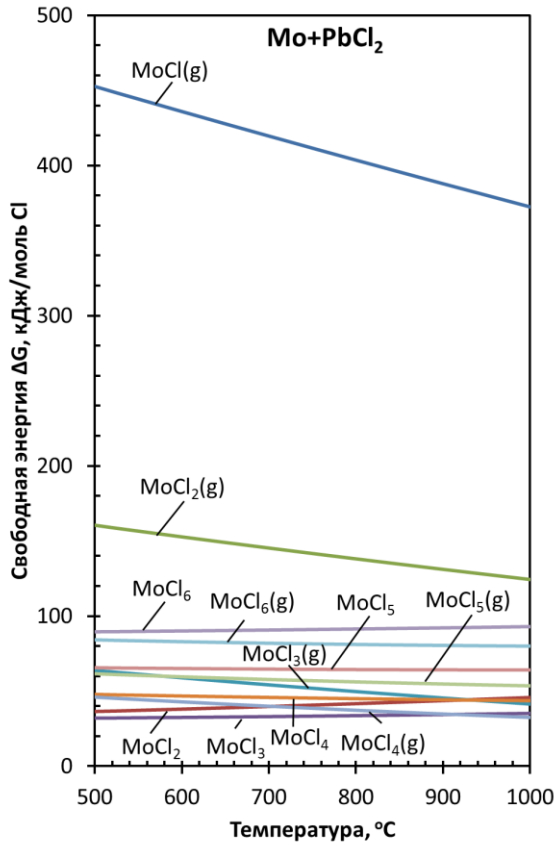




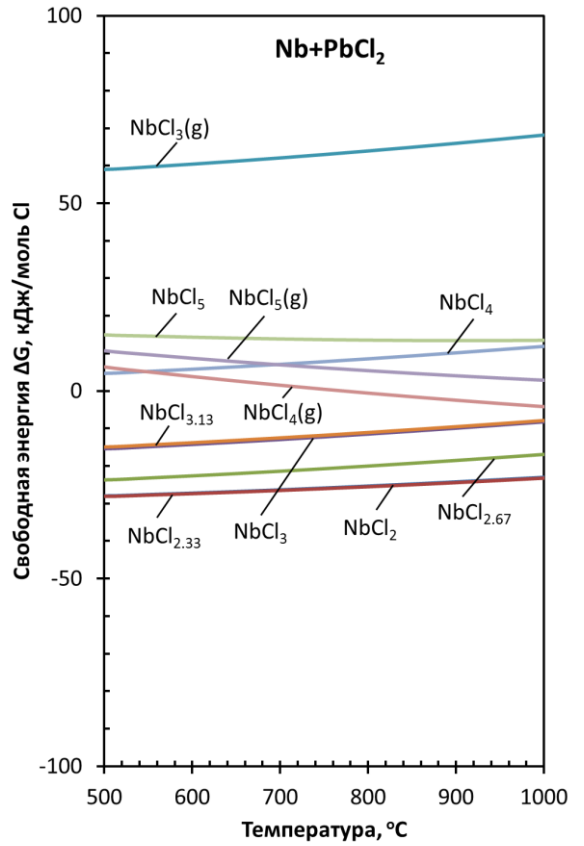
В



Б



В



Г

Рисунок 2.3 - Продолжение

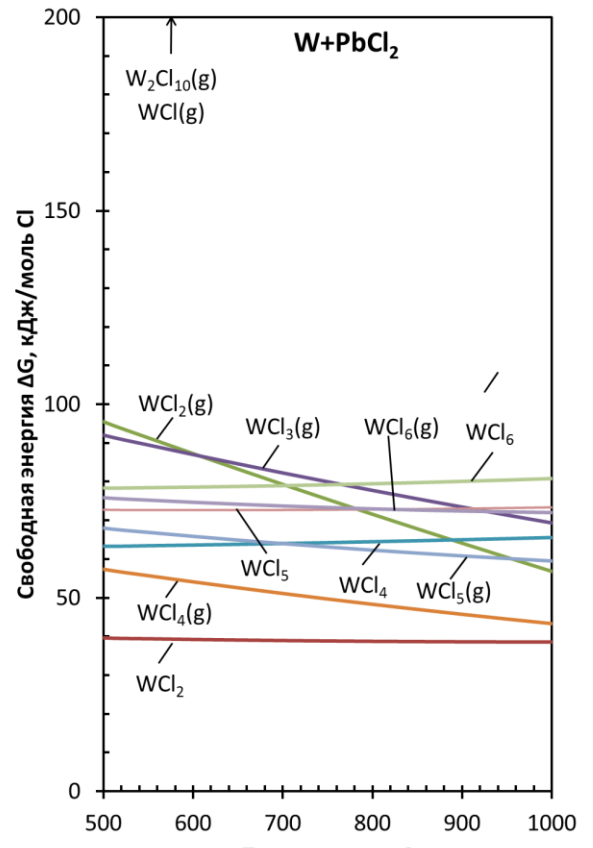
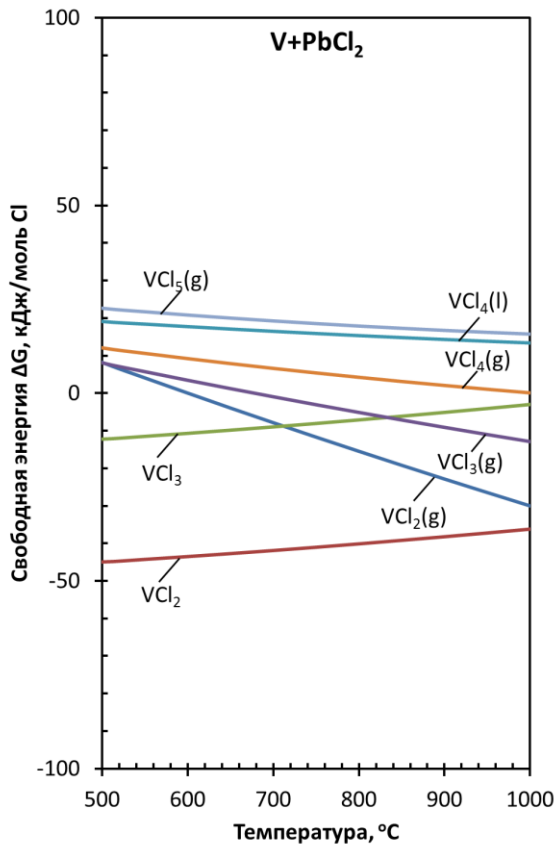
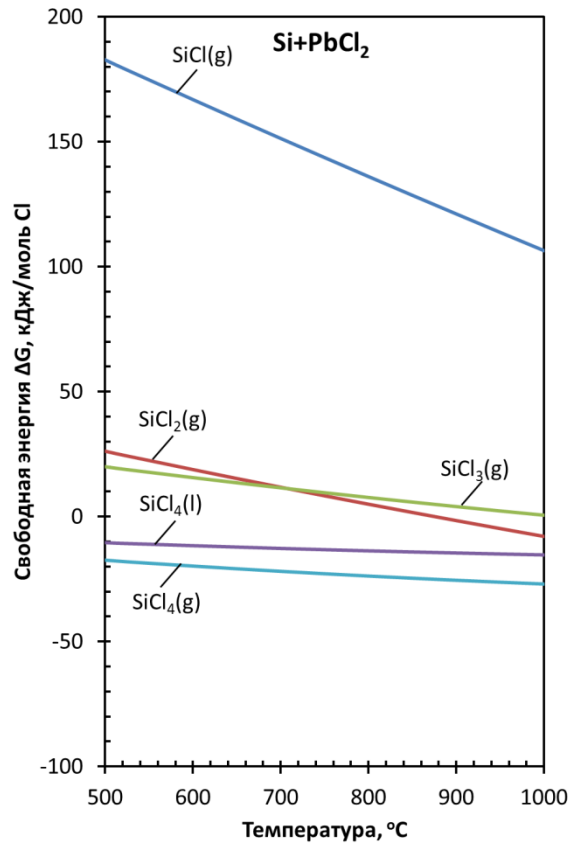
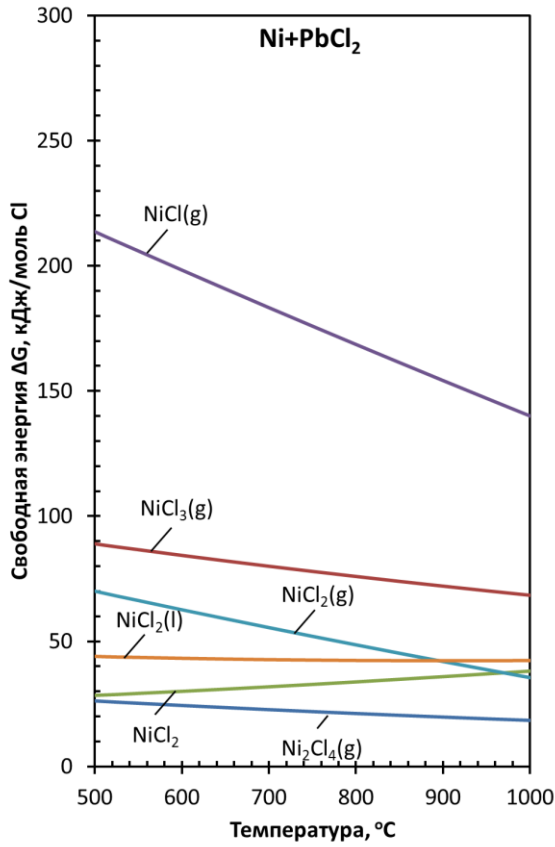


Рисунок 2.3 - Продолжение

В технологически важной области от 500 до 750 °С железо, являющееся основой стали ЭП-823, также можно считать термодинамически устойчивым, так как в этой области температур в расплаве  $PbCl_2$  значения  $\Delta G \approx 0,3 \div 0,9$  кДж/моль Cl. При температурах выше  $\sim 750$  °С железо способно вступать в реакцию с  $PbCl_2$  с образованием соединения  $FeCl_2$  значения  $\Delta G = -0,5 \div -3,3$  кДж/моль Cl.

Остальные легирующие элементы стали (Cr, Mn, V, Nb, Si), согласно термодинамическим расчетам, способны вступать в реакцию взаимодействия с расплавом  $PbCl_2$  с образованием разного рода хлоридных соединений  $CrCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $MnCl_2$ ,  $MnCl_2(g)$ ,  $Mn_2Cl_4(g)$ ,  $NbCl_2$ ,  $NbCl_3$ ,  $NbCl_{2,33}$ ,  $NbCl_{2,67}$ ,  $NbCl_{3,13}$ ,  $SiCl_4(g)$ ,  $SiCl(j)$ ,  $VCl_2$ ,  $VCl_3$ ,  $VCl_2(g)$ , в том числе и газообразных  $MnCl_2(g)$ ,  $Mn_2Cl_4(g)$ ,  $SiCl_4(g)$ ,  $VCl_2(g)$  (рисунки 2.3 в-г,е,ж).

#### 2.4 Термодинамика систем «Элементы стали – расплав смеси солей $LiCl+KCl+PbCl_2$ »

В выше приведенных разделах рассматривалась отдельная термодинамическая устойчивость элементов стали ЭП-823 в индивидуальных средах в виде расплавов  $KCl$ ,  $LiCl$  и  $PbCl_2$ . Однако в реальных условиях фрагменты твэлов и стали ЭП-823 будут находиться в смеси этих сред. Поэтому были проведены термодинамические расчеты модельного сплава, состоящего из тех же элементов стали ЭП-823, но с содержанием удобным для визуально-графического анализа в «псевдокинетичесом» процессе их участия в реакциях взаимодействия с расплавом сложного состава « $LiCl-KCl-PbCl_2$ ». Модельный сплав состоял из (в кмоль): 0,5 Fe, 0,4 Mo, 0,3 W, 0,25 Ni, 1,25 Si, 1,0 Cr, 0,75 Mn, 0,5 Nb, 0,25 Nb. В коррозионную систему «модельный сплав - расплав смесь солей  $LiCl+KCl+PbCl_2$ » пошагово производилось последовательное введение по 0,075 кмоль  $LiCl$  каждый шаг, по 0,05 кмоль  $KCl$  и  $PbCl_2$  на шаг. Результаты расчета, выполненные с использованием пакета «химическое равновесие» программного комплекса HSC Chemistry, версия 5.1, приведены на рисунке 2.4.

Согласно этим данным, все компоненты модельного сплава не взаимодействуют с  $LiCl$ , о чем свидетельствует прямолинейное возрастание содержания  $LiCl$  в коррозионной среде с самого первого шага его введения в коррозионную систему, рисунок 2.4.

В то время как из всех элементов стали ЭП-823 только Nb взаимодействует с  $KCl$  с образованием соединения  $K_3NbCl_7$  (рисунок 2.4), о чем свидетельствует наличие K в составе образующегося вещества, а также отсутствие содержания  $KCl$  в коррозионной среде на стадии снижения содержания Nb в составе модельного сплава, рисунок 2.4. После полного расходования Nb на образование соединения  $K_3NbCl_7$  темп возрастания содержания  $KCl$  в коррозионной среде соответствует скорости его введения в среду, рисунок 2.4.

$PbCl_2$  взаимодействует с элементами стали Mn, V, Cr, Si и Fe с образованием их хлоридов, при этом характерной особенностью их взаимодействия с  $PbCl_2$  является последовательное

вступление этих элементов в порядке, указанном выше, что определяется значениями  $\Delta G$  реакций взаимодействия. Так при 650 °C:  $\Delta G(\text{Nb} \rightarrow \text{K}_3\text{NbCl}_7) = -70$  кДж/моль;  $\Delta G(\text{Mn} \rightarrow \text{MnCl}_2) = -66$  кДж/моль;  $\Delta G(\text{V} \rightarrow \text{VCl}_2) = -43$  кДж/моль;  $\Delta G(\text{Cr} \rightarrow \text{CrCl}_2) = -26$  кДж/моль;  $\Delta G(\text{Si} \rightarrow \text{SiCl}_4(\text{g})) = -21$  кДж/моль;  $\Delta G(\text{Fe} \rightarrow \text{FeCl}_2) = \sim 1,3$  кДж/моль.

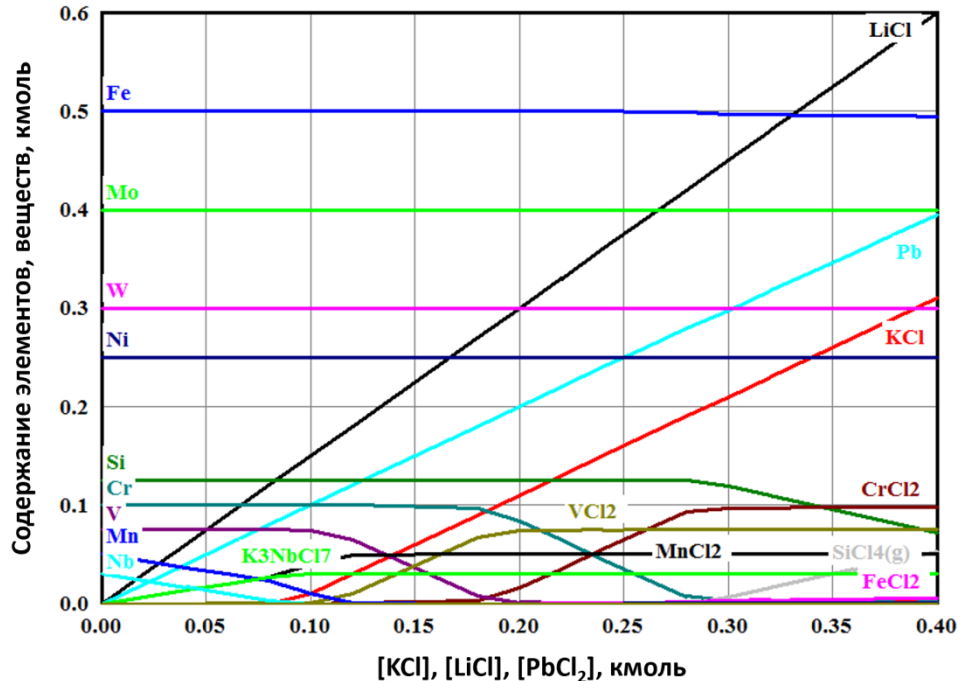


Рисунок 2.4 – Изменение содержания элементов модельного сплава в коррозионной среде LiCl-KCl-PbCl<sub>2</sub> при 650 °C в зависимости от содержания ее компонентов (состав модельного сплава (в кмоль): 0,5 Fe, 0,4 Mo, 0,3 W, 0,25 Ni, 0,125 Si, 0,1 Cr, 0,075 Mn, 0,05 Nb, 0,025 Nb)

## 2.5 Термодинамика систем «Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> – расплав солей LiCl+KCl+PbCl<sub>2</sub>»

Как было показано в разделе «Введение» при параметрах эксплуатации РУ БРЕСТ-ОД-300 на поверхности оболочек твэлов из стали ЭП-823 возможно образование, как однослойных оксидных пленок, состоящих из железо-хромистой шпинели Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, так и двухслойных - состоящих из внешнего слоя, представляющего собой магнетита Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, и внутреннего слоя из шпинели Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, суммарная толщина которых к концу проектного срока эксплуатации твэлов по оценкам работы [76] может достигать ~50-70 мкм. Поэтому необходимы термодинамические оценки возможности взаимодействия расплавов солей KCl, LiCl, PbCl<sub>2</sub> с этими оксидными фазами при параметрах пирохимических процессов.

На рисунке 2.5 в виде графических зависимостей изменения содержания Fe и образующихся веществ при взаимодействии оксидных фаз Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub> и Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> со смесью солей KCl, LiCl при 650 °C.

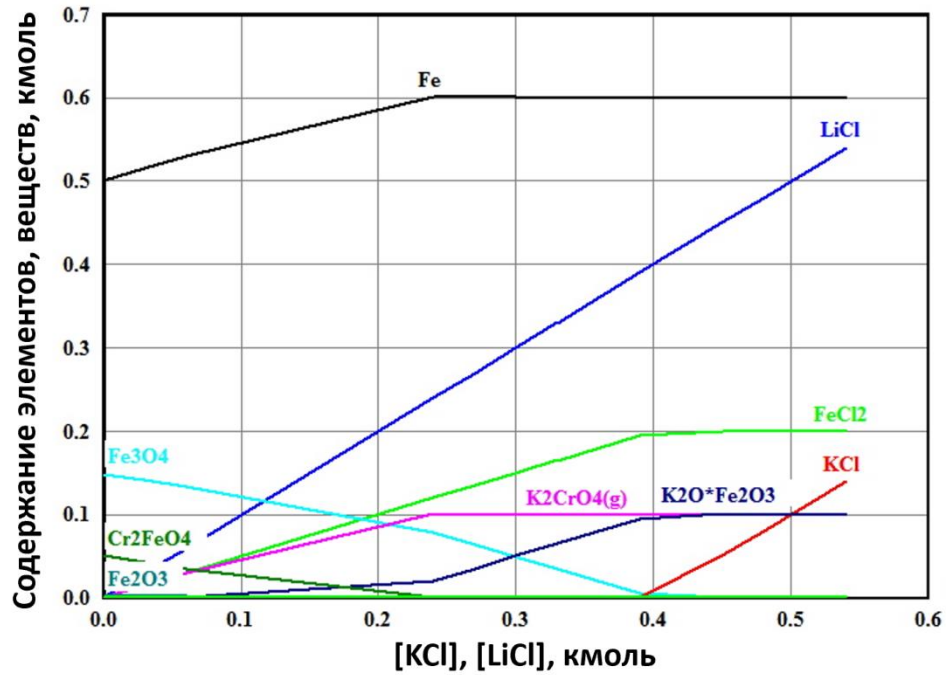


Рисунок 2.5 - Изменение содержания Fe и образующихся продуктов коррозии при взаимодействии модельного образца, состоящего из 0,5 кмоль Fe, 0,25 кмоль  $Fe_3O_4$ , 0,25 кмоль  $Cr_2FeO_4$  с коррозионной средой из смеси расплава солей KCl и LiCl в зависимости от содержания ее компонентов

Согласно данным, приведенным на рисунке 2.5, отмечается монотонное увеличение содержания железа до определенного предела и монотонное снижение содержания обеих оксидных фаз  $Cr_2FeO_4$  и  $Fe_3O_4$  до полного их исчезновения с одновременным образованием двух других оксидных фаз  $K_2CrO_4(g)$ ,  $K_2O*Fe_2O_3$  и дихлорида железа  $FeCl_2$  с определенными концентрациями, зависящими от исходного суммарного содержания  $Cr_2FeO_4$  и  $Fe_3O_4$ .

Характерной особенностью коррозионной среды, состоящей из смеси KCl и LiCl, является то, что LiCl на основании термодинамических расчетов не принимает участие в реакциях взаимодействия с фазами  $Cr_2FeO_4$  и  $Fe_3O_4$ . Это подтверждается тем, что Li не входит в состав новых образовавшихся оксидных фаз  $K_2CrO_4(g)$ ,  $K_2O*Fe_2O_3$ , рисунок 2.5.

На рисунке 2.6 приведены графические зависимости изменения содержания продуктов коррозии, образующихся при взаимодействии модельного образца, состоящего только из оксидсодержащих фаз  $Cr_2FeO_4$  и  $Fe_3O_4$ , с компонентами смеси расплавов солей KCl и LiCl от их содержания в смеси. Согласно этим данным, в коррозионной системе « $Cr_2FeO_4$  и  $Fe_3O_4$  - расплав солей KCl и LiCl» наблюдается монотонное снижение содержания начальных оксидных фаз из магнетита  $Fe_3O_4$  и шпинели  $Cr_2FeO_4$  с образованием дихлорида железа  $FeCl_2$ , газообразной фазы

$\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{г})$  и оксидов железа с малым мольным отношением  $\text{O}/\text{Fe} \leq 1,5$ , рисунок 2.6. Как и в предыдущем случае, образование новых фаз обусловлено взаимодействием конструкционного материала с хлоридом калия, рисунок 2.6.

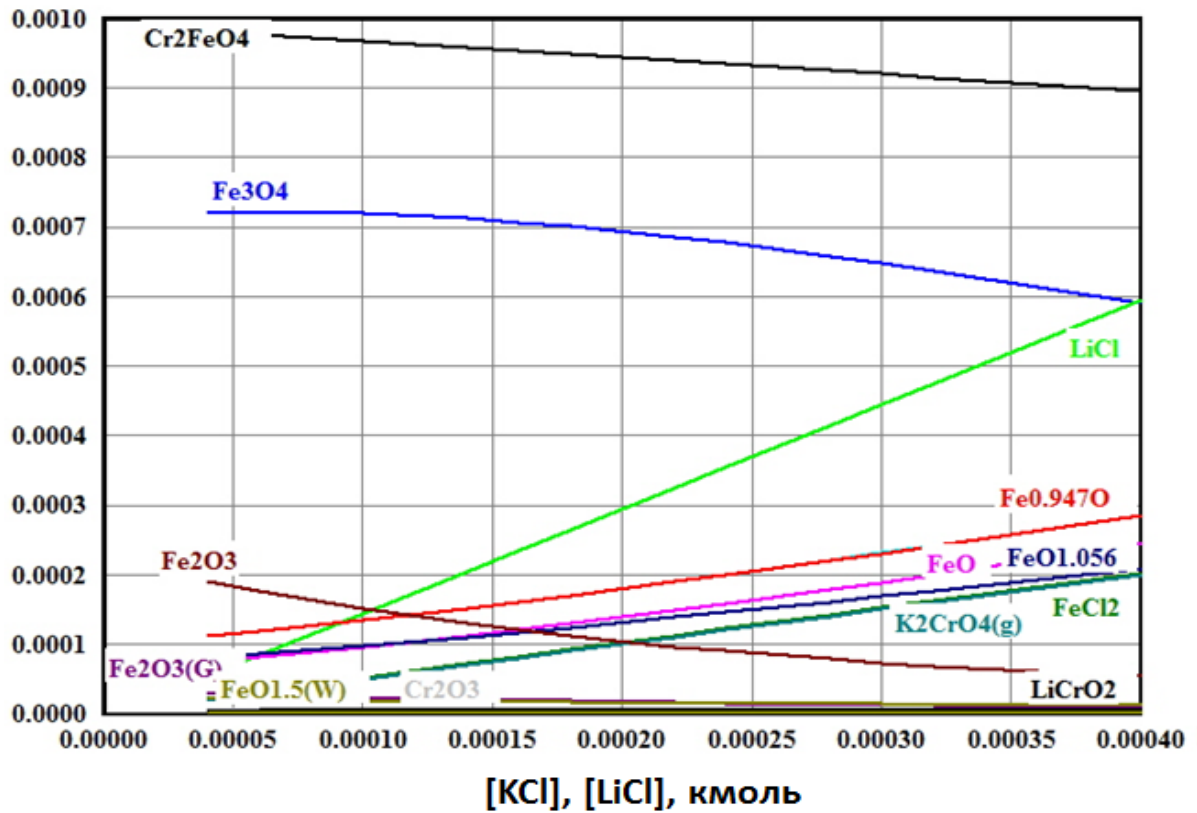


Рисунок 2.6 - Изменение содержания образующихся веществ при взаимодействии модельного образца, состоящего из 1,0 моль  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , 0,75 моль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0,2 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с коррозионной средой из смеси расплавов солей  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$  в зависимости от содержания ее компонентов

Графические зависимости изменения содержания веществ, образующихся при взаимодействии модельного образца, состоящего только из оксидных фаз  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , с компонентами смеси расплавов солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{PbCl}_2$  от их содержания в смеси приведены на рисунке 2.7.

С термодинамической точки зрения поведение оксидных фаз  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в коррозионной среде более сложного состава  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{PbCl}_2$  (рисунок 2.7) практически не отличается от среды бинарного состава  $\text{LiCl}-\text{KCl}$ , рисунок 2.6.

Наличие в среде  $\text{PbCl}_2$  не влияет на состояние фаз  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , рисунки 2.6 и 2.7.

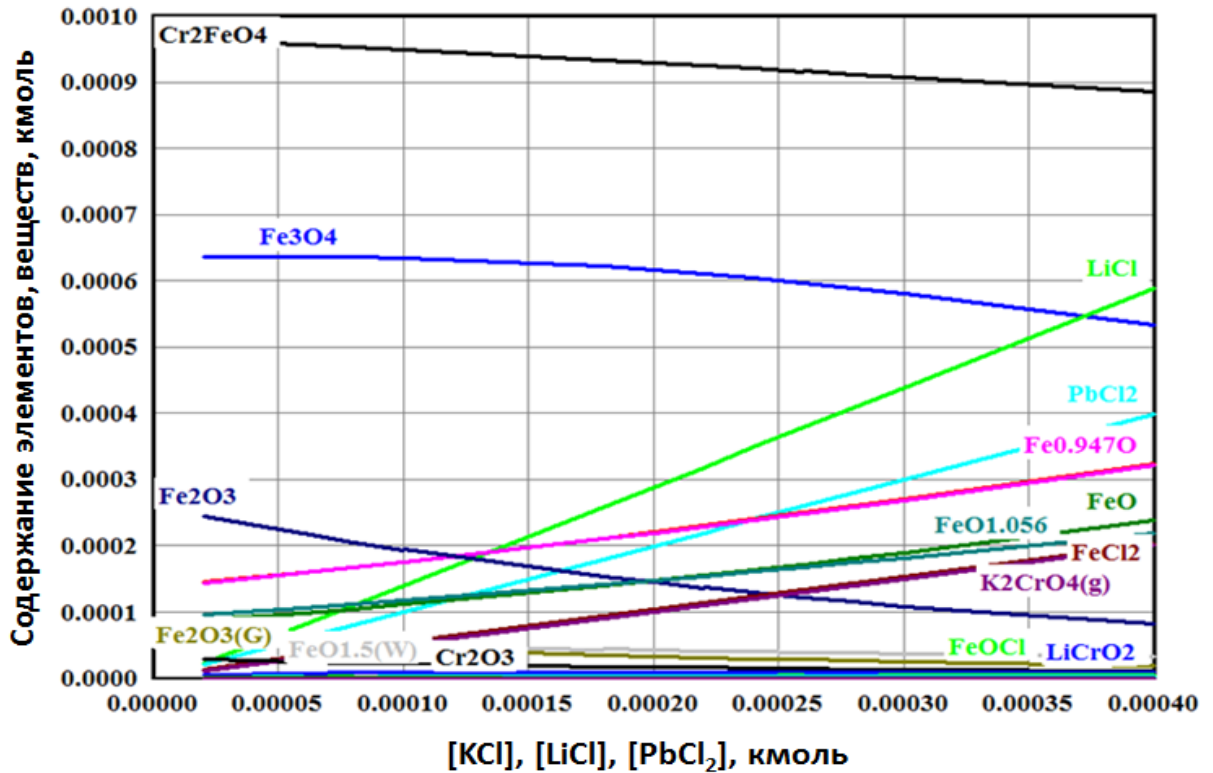


Рисунок 2.7 - Изменение содержания веществ, образующихся при взаимодействии модельного образца, состоящего из 1,0 моль  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , 0,75 моль  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 0,2 моль  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , с коррозионной средой из смеси расплавов солей  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$  и  $\text{PbCl}_2$  в зависимости от их содержания

## 2.6 Термодинамика системы «UN – расплав солей $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{PbCl}_2$ »

На рисунке 2.8 представлены графические зависимости термодинамических расчетов коррозионного поведения модельного топлива из UN в расплаве солей  $\text{LiCl}+\text{KCl}+\text{PbCl}_2$ . Согласно этим данным модельное топливо UN не взаимодействует с расплавом солей  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$ , о чем свидетельствуют прямолинейные зависимости возрастания содержания обеих солей с темпом, соответствующим скорости введения их в общий расплав солей, рисунок 2.8.

В соответствии с данными рисунка 2.8 модельное топливо UN вступает в реакцию взаимодействия с хлоридом свинца с преобразованием его в промежуточные нитридные фазы  $\text{U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{UN}_{1.59}$ ,  $\text{UN}_{1.73}$  и одновременным образованием трихлорида урана  $\text{UCl}_3$  и  $\text{N}_2$  с монотонным прямолинейным возрастанием содержания обеих последних фаз до определенного максимального значения.

Характерной особенностью промежуточных нитридных фаз  $\text{U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{UN}_{1.59}$ ,  $\text{UN}_{1.73}$  является существенная зависимость их концентрации с увеличением содержания  $\text{PbCl}_2$  с последующим полным растворением и образованием  $\text{UCl}_3$ . Содержание последнего достигает максимума, соответствующего моменту полного расходования промежуточных нитридных фаз урана  $\text{U}_2\text{N}_3$ ,

UN<sub>1.59</sub>, UN<sub>1.73</sub>, рисунок 2.8. После этого момента имеет место слабое снижение содержания UCl<sub>3</sub> с образованием UCl<sub>4</sub>. Параллельно образованию UCl<sub>3</sub> и UCl<sub>4</sub> идет образование металлического Pb.

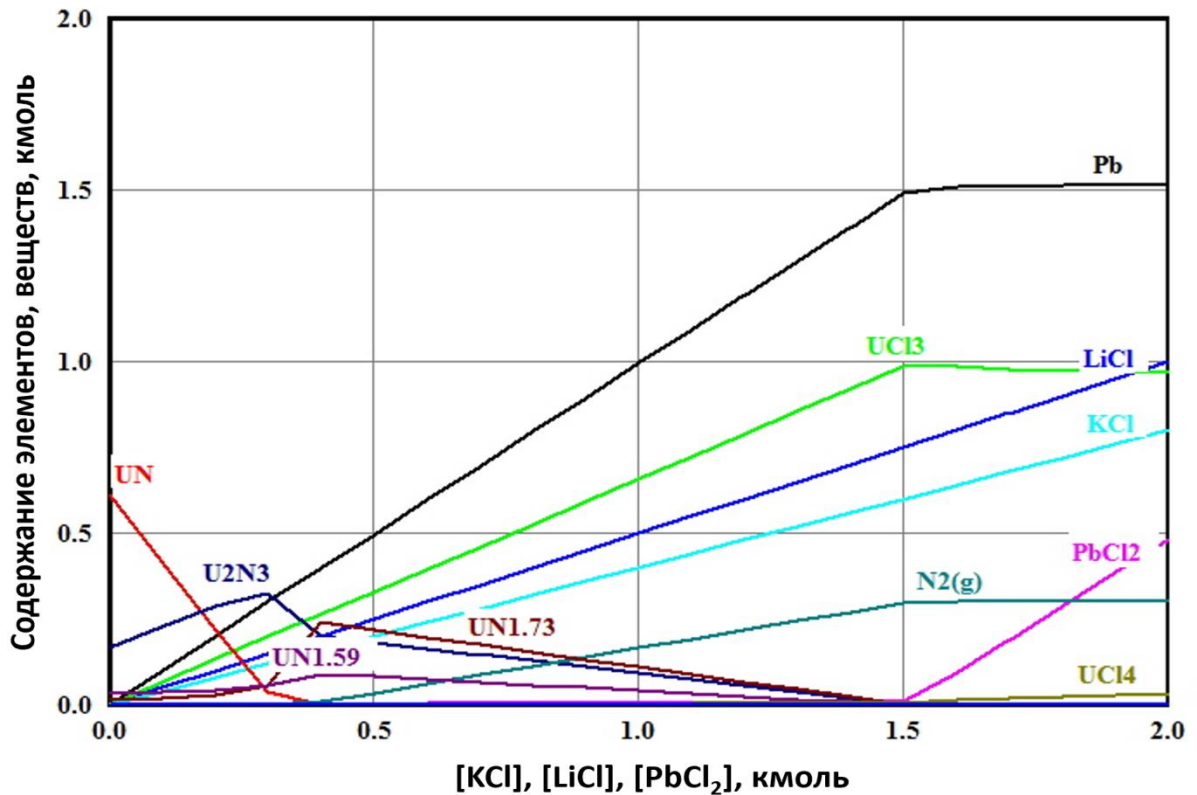


Рисунок 2.8 - Изменение содержания веществ, образующихся при 650 °C в результате взаимодействия модельного топлива из моонитрида урана UN с коррозионной средой из смеси расплавов солей KCl, LiCl и PbCl<sub>2</sub>, в зависимости от их содержания

## 2.7 Термодинамика систем «Элементы стали – N<sub>2</sub>», «UN – N<sub>2</sub>» и «Элементы стали – UN – N<sub>2</sub>»

В выше приведенных разделах рассматривалась термодинамическая устойчивость в индивидуальных расплавах KCl, LiCl и PbCl<sub>2</sub>, их смесях и элементов стали ЭП-823, а также оксидов Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Cr<sub>2</sub>FeO<sub>4</sub>, не находящихся в гальваническом контакте с модельным топливом. Однако в реальных условиях фрагменты твэлов из стали ЭП-823 будут находиться в контакте нитридным топливом, при взаимодействии которого с расплавом PbCl<sub>2</sub> в соответствии с данными с данными, приведенными на рисунке 2.9, будет образовываться газообразный азот. Последний при высоких температурах переработки ОЯТ способен взаимодействовать, как элементами стали, так с самим UN топливом, приводя к образованию новых соединений. Поэтому были проведены расчеты термодинамической устойчивости элементов стали ЭП-823 в газообразной среде азота, результаты которых приведены на рисунке 2.9.



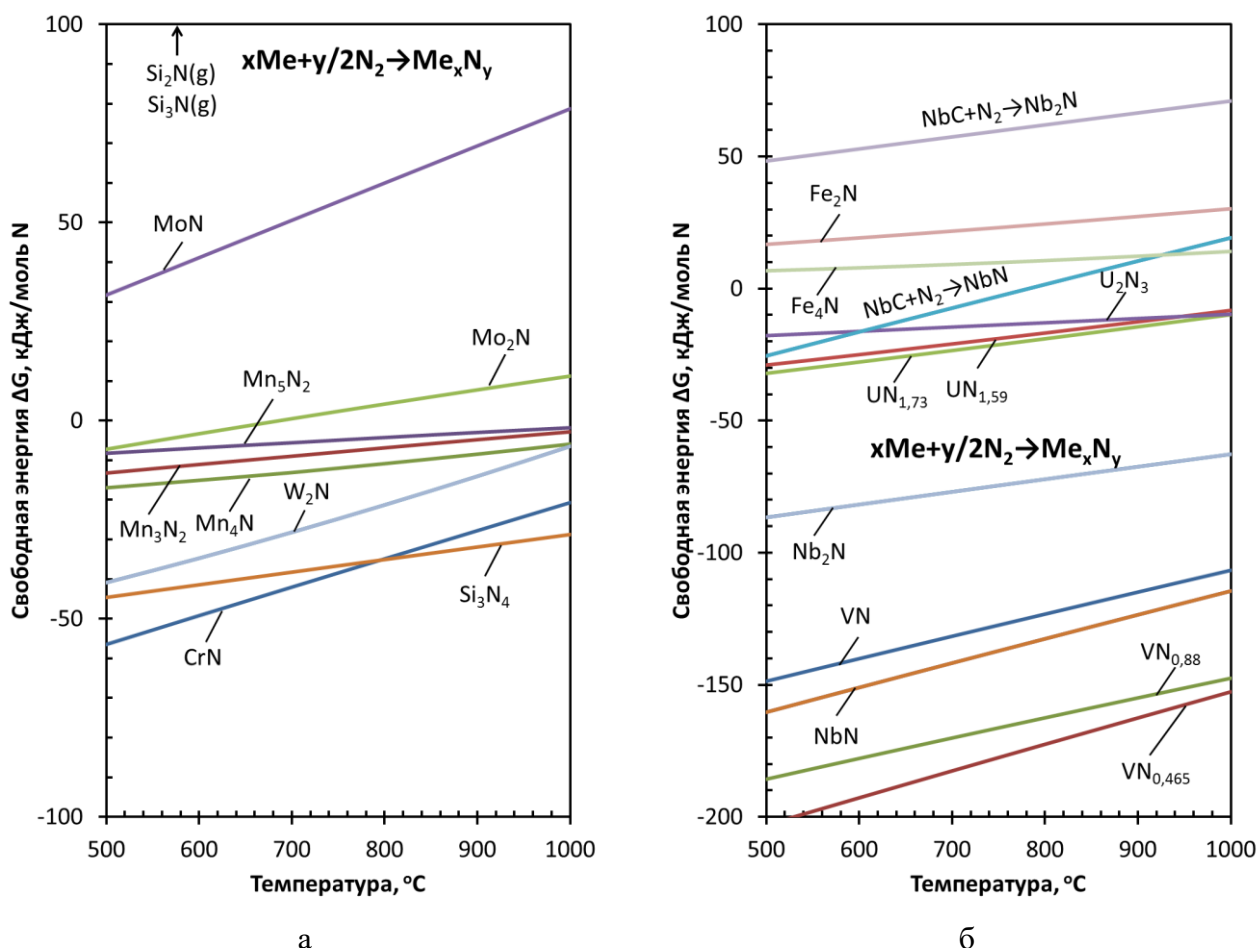


Рисунок 2.9 – Температурные зависимости изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  реакций взаимодействия элементов стали ЭП-823 и модельного топлива UN с газообразным азотом:

а – для элементов Si, Mo, Mn, W, Cr; б – Fe, V, Nb, NbC, UN

Согласно данным, приведенным на рисунке 2.9, только Fe является устойчивым по отношению к газообразному азоту во всем исследованном диапазоне температур 500-1000 °C, а Mo и карбид NbC только при температурах выше 650 °C. Остальные элементы стали, такие как V, Nb, W, Si, Cr и Mn, взаимодействуют с азотом с образованием нитридов. Следует отметить, что и моонитрид урана UN также является неустойчивым в среде азота и приводит к образованию нитридов типа  $\text{UN}_{1,59}$ ,  $\text{UN}_{1,73}$  и  $\text{U}_2\text{N}_3$ .

На рисунке 2.10 приведены графические зависимости термодинамических расчетов коррозионного поведения модельного сплава из элементов стали ЭП-823, находящегося в контакте с топливом из UN, в расплаве солей  $\text{LiCl} + \text{KCl} + \text{PbCl}_2$ . Модельный сплав состоял из: 0,035 Fe, 0,25 Mo, 0,2 W, 0,1 Ni, 0,04 Si, 0,03 Cr, 0,025 V, 0,02 Mn, 0,015 Nb (кмоль). В коррозионную систему «модельный сплав – UN - расплав смеси солей  $\text{KCl} + \text{LiCl} + \text{PbCl}_2$ » пошагово производилось последовательное введение по 0,01, 0,005 и 0,025 кмоль на каждый шаг соответственно LiCl, KCl и  $\text{PbCl}_2$ . Результаты расчета выполнены с использованием пакета «химическое равновесие» программного комплекса HSC Chemistry, версия 5.1.

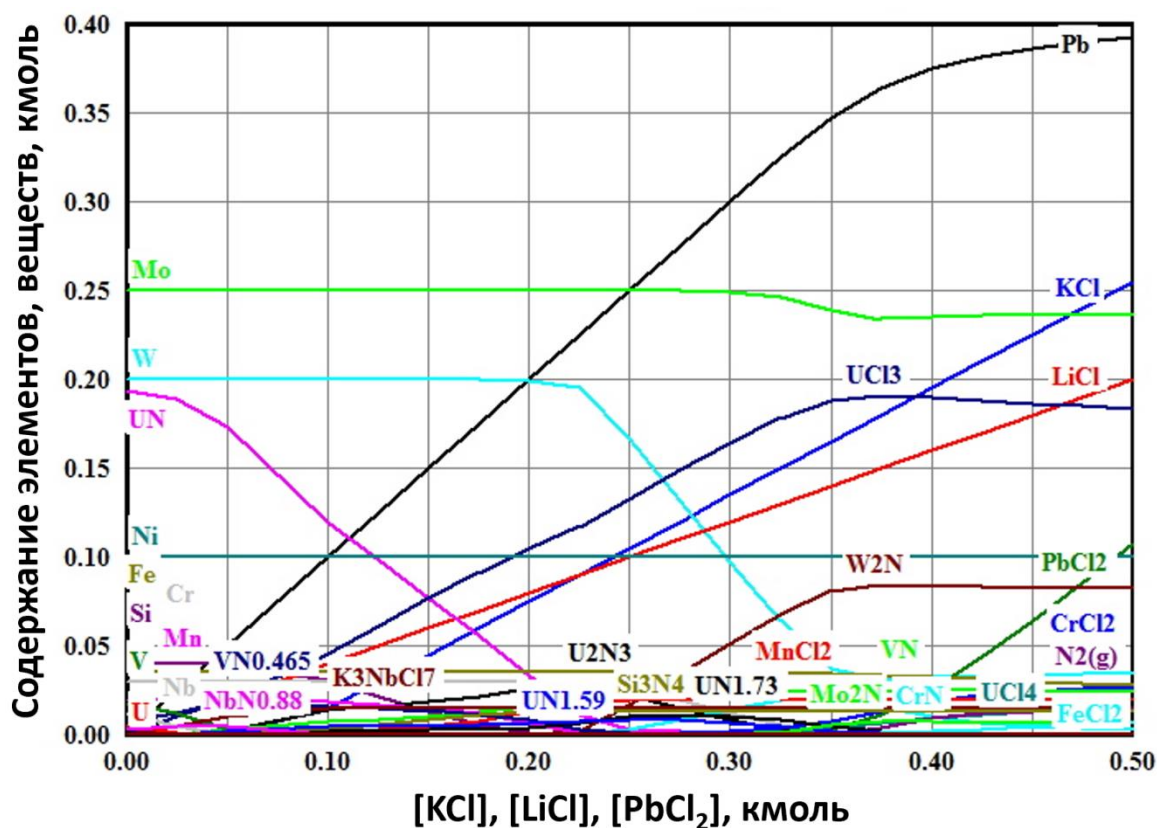


Рисунок 2.10 - Изменение содержания веществ, образующихся при 750 °С в результате взаимодействия модельного сплава из элементов стали ЭП-823 и топлива из монокрида урана UN с коррозионной средой из смеси расплавов солей KCl, LiCl и PbCl<sub>2</sub>, в зависимости от их содержания

Результаты расчетов, приведенные на рисунке 2.10, подтверждают частные расчеты, представленные на рисунке 2.9 и свидетельствуют об образовании нитридов практически всех элементов стали за исключением Fe, а также показывают, что в расплавах солей помимо образования этих веществ происходит образование K<sub>3</sub>NbCl<sub>7</sub> и простых солей CrCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub>.

#### Выводы к главе 2

В соответствии с данными термодинамических расчетов, приведенных в разделе 2.1 можно сделать следующие выводы.

Все элементы стали ЭП-823 являются устойчивыми в расплаве соли LiCl в диапазоне температур от 500 до 1000 °С.

Практически все элементы стали ЭП-823 (за исключением Nb) являются устойчивыми в расплаве соли KCl в диапазоне температур от 500 до 1000 °С. Ниобий в расплаве соли способен взаимодействовать с KCl с образованием вещества K<sub>3</sub>NbCl<sub>7</sub>.

В расплаве соли  $PbCl_2$  коррозионному воздействию не подвержены  $Mo$  и  $W$  во всем исследованном диапазоне температур от 500 до 1000 °С.

Никель устойчив в расплаве  $PbCl_2$  в диапазоне температур от ~500 до ~750 °С, а выше 750 °С он способен образовывать газообразное соединение  $Ni_2Cl_4(g)$ .

В технологически важной области 500-750 °С железо, являющееся основой стали ЭП-823, также можно считать термодинамически устойчивым, так как в этой области температур в расплаве  $PbCl_2$  значения  $\Delta G \approx 0,3-0,9$  кДж/моль  $Cl$ . При температурах выше ~750 °С железо способно вступать в реакцию с  $PbCl_2$  с образованием соединения  $FeCl_2$  ( $\Delta G = -0,5 \div -3,3$  кДж/моль  $Cl$ ).

Легирующие элементы стали, такие как  $Cr$ ,  $Mn$ ,  $V$ ,  $Nb$  и  $Si$ , способны вступать в реакцию взаимодействия с расплавом  $PbCl_2$  с образованием разного рода хлоридных соединений  $MnCl_2(g)$ ,  $Mn_2Cl_4(g)$ ,  $MnCl_2$ ,  $VCl_2$ ,  $VCl_3$ ,  $VCl_2(g)$ ,  $CrCl_2$ ,  $CrCl_3$ ,  $NbCl_2$ ,  $NbCl_3$ ,  $NbCl_{2,33}$ ,  $NbCl_{2,67}$ ,  $NbCl_{3,13}$ ,  $SiCl_4(g)$ ,  $SiCl(ж)$ , в том числе и газообразные  $MnCl_2(g)$ ,  $Mn_2Cl_4(g)$ ,  $SiCl_4(g)$ ,  $VCl_2(g)$ .

По реакционной способности взаимодействия с  $PbCl_2$  следующие элементы стали ЭП-823 можно расположить в следующий ряд последовательности  $Nb > Mn > V > Cr > Si > Fe$ .

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. Расплав соли  $PbCl_2$  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  $K_2CrO_4(g)$ ,  $K_2O \cdot Fe_2O_3$ . Расплав соли  $LiCl$  оказывает наименьшее влияние, приводя к образованию оксихлоридов  $FeClO$  и  $LiCr_2O$ .

Модельное уран-нитридное топливо  $UN$  устойчиво в расплавах солей  $KCl$  и  $LiCl$ , однако интенсивно взаимодействует с расплавом соли  $PbCl_2$  с образованием промежуточных нитридных фаз урана  $U_2N_3$ ,  $UN_{1,59}$ ,  $UN_{1,73}$  при малых содержаниях  $PbCl_2$ . Мононитрид урана, взаимодействуя с  $PbCl_2$ , превращается в трихлорид урана при условии соответствия содержания  $PbCl_2$  стехиометрии реакции  $UN + PbCl_2 \rightarrow UCl_3$ . При более высоких содержаниях  $PbCl_2$  происходит частичное превращение  $UCl_3$  в  $UCl_4$ .

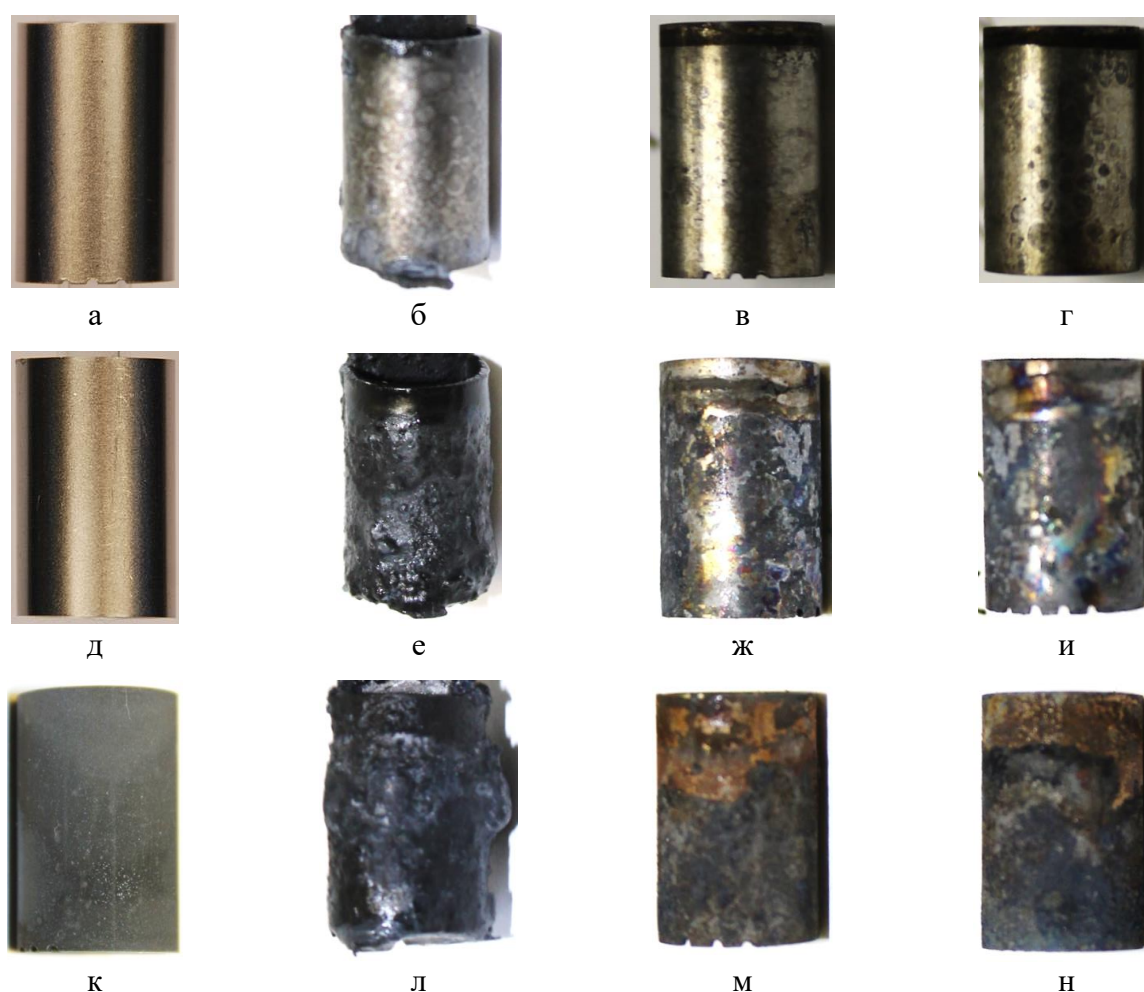
При нахождении в расплаве солей  $LiCl$ - $KCl$ - $PbCl_2$  фрагментов стали ЭП-823, находящихся в контакте с мононитридом урана, практически все элементы стали (за исключением  $Fe$ ) образуют нитриды в результате реакций взаимодействия с высвобождающимся азотом из разлагающегося мононитрида урана с образованием солей  $CrCl_2$ ,  $MnCl_2$  и  $FeCl_2$ .

## ГЛАВА 3. КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СТАЛИ ЭП-823 В РАСПЛАВАХ СОЛЕЙ

### 3.1 Результаты коррозионных испытаний и исследований при 500 и 650 °С

#### *Состояние поверхности образцов после испытаний при 500 °С*

Внешний вид неоксидированных и оксидированных образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний при 500 °С в течение 24 ч в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  приведен на рисунке 3.1. Характеристики и нумерация образцов представлены в Приложении А таблице А1.



а, д - до испытаний; б - г, е - и - после испытаний а - г – неоксидированный образец № 1-1; д - и – неоксидированный образец № 1-3; б, е – после испытаний до отмывки остатков солей; в, г, ж, и - после испытаний и отмывки остатков солей (различные виды) к - до испытаний; л - н - после испытаний; к - н – оксидированный образец № 1-7; л – после испытаний до отмывки остатков солей; м, н - после испытаний и отмывки остатков солей (различные виды)

Рисунок 3.1 – Внешний вид образцов стали ЭП-823 до и после коррозионных испытаний при 500 °С в течение 24 часов в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  (а-г) и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  (д-н)

Состояние поверхности образцов после коррозионных испытаний в расплавах солей существенно изменяется по сравнению с исходным (рисунок 3.1).

Неоксидированный образец № 1-1 после коррозионных испытаний при 500 °С в течение 24 ч в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  на большей части своей поверхности сохранил металлический блеск. Однако на отдельных участках его поверхности появились очаги локальной коррозии в виде пятен округло-овальной формы с размером от десятых долей до ~2 мм и цветом, изменяющимся от светло-серого до темного серого оттенка, рисунки 3.1 в, г.

Добавка соли  $\text{PbCl}_2$  в расплав  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  в количестве 1 моль % приводит к значительным изменениям цвета и состояния поверхности неоксидированного образца № 1-3 после коррозионных испытаний. Практически вся поверхность образца № 1-3 (за исключением его верха шириной ~3 мм) имеет пятнистый характер преимущественно темно-серой окраски (рисунок 3.1 ж, и).

Поверхность оксидированного образца № 1-7 имеет неоднородную окраску (рисунки 3.1 м, н). Примерно 3/4 поверхности образца (нижняя его часть) покрыта оксидной пленкой черного, матового цвета, рисунки 3.1 м, н. В верхней части образца, составляющей 1/4 часть по высоте, выявлено наличие отложений коричневого и темно-коричневого цвета (рисунки 3.1 м, н). Возможно, что наличие отложений обязано нахождению данной части образца выше границ расплава солей и газовой фазы. Остатки солей на поверхности образца № 1-7 имеют черный цвет с очень крупным бугристым рельефом поверхности в центральной части образца (рисунок 3.1 л).

### ***Результаты СЭМ исследований и МРСА образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний при 500 °С***

Состояние поверхности образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний исследовалось методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и микрозондового рентгеноспектрального анализа (МРСА).

СЭМ-снимки неоксидированного (№ 1-1) и оксидированного (№ 1-7) образцов стали в исходном состоянии приведены на рисунке 3.2, там же указаны области, по которым проводился микрозондовый рентгеноструктурный анализ элементного состава стали.

На поверхности неоксидированного образца № 1-1 наблюдаются лишь небольшие технологические дефекты и продольные неглубокие царапины, рисунок 3.2а. Результаты МРСА по площадям поверхности размером 1x1 мм (образец № 1-1) и 0,5x0,5 мм (образец № 1-7) приведены в таблице 3.1.

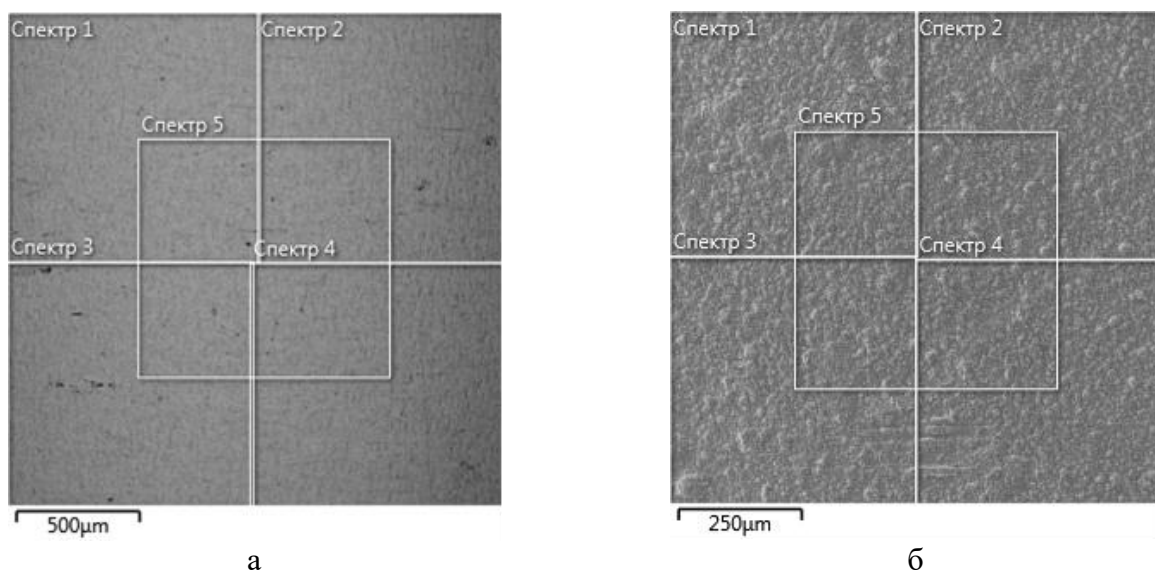


Рисунок 3.2 - СЭМ-снимки неоксидированного № 1-1 (а) и оксидированного № 1-7 (б) образцов стали в исходном состоянии

Таблица 3.1 – Результаты МРСА поверхности неоксидированного образца № 1-1 в исходном состоянии, области анализа приведены на рисунке 3.2 а, масс. %

Номер спектра	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
1	0,9	0,6	11,8	0,2	82,8	0,6	0,7	1,0	1,4
2	1,0	0,5	11,8	0,3	83,7	0,7	0,6	0,7	0,7
3	1,2	0,6	12,0	0,2	84,0	0,6	0,3	0,7	0,4
4	1,2	0,5	12,0	0,2	84,0	0,6	0,5	0,6	0,4
5	1,1	0,5	12,2	0,2	83,7	0,7	0,3	1,0	0,3
Среднее	<b>1,1</b>	<b>0,5</b>	<b>12,0</b>	<b>0,2</b>	<b>83,6</b>	<b>0,7</b>	<b>0,5</b>	<b>0,8</b>	<b>0,6</b>
Стандартное отклонение	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,6</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>

Определенный состав элементов в стали близок к составу по ТУ (таблица 3.1), значения содержания большинства элементов находятся в пределах стандартного отклонения.

Поверхность оксидированного образца № 1-7 из стали ЭП-823 покрыта сплошным слоем оксида (рисунок 3.2б), состав которого приведен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Результаты МРСА поверхности оксидированного образца № 1-7, области анализа приведены на рисунке 3.10б, масс. %

Номер спектра	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
1	14,9	0,9	0,6	22,2	1,7	59,5	0,1	0,1	-	-
2	15,2	1,1	0,8	25,7	1,7	55,2	0,1	0,2	-	-
3	15,2	0,9	0,6	23,9	1,8	56,7	0,2	0,2	0,2	0,3
4	15,4	1,0	0,6	24,9	1,7	56,1	0,1	0,1	0,1	-
5	15,0	0,9	0,8	24,0	1,7	57,4	-	-	0,1	0,1
Среднее	<b>15,1</b>	<b>1,0</b>	<b>0,7</b>	<b>24,1</b>	<b>1,7</b>	<b>57,0</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>
Стандартное отклонение	<b>0,2</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>1,3</b>	<b>0,1</b>	<b>1,7</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>	<b>0,1</b>

Согласно данным таблицы 3.2 оксидный слой на поверхности образца № 1-7 в основной своей массе обогащен по Cr и Mn, содержит практически такое же количество, как и в исходном образце Si и V, и обеднен по Fe, Ni, Nb, Mo и W.

На поверхности образца № 1-7 в слое оксида обнаружены нодульные вздутия (рисунок 3.3а, б). По результатам МРСА установлено, что в составе нодульных областей наблюдается повышенное значение Fe, Si и пониженное содержание Cr, по сравнению с ровным оксидным слоем, таблица 3.3. Образование нодулей может быть связано с неоднородностью структуры.

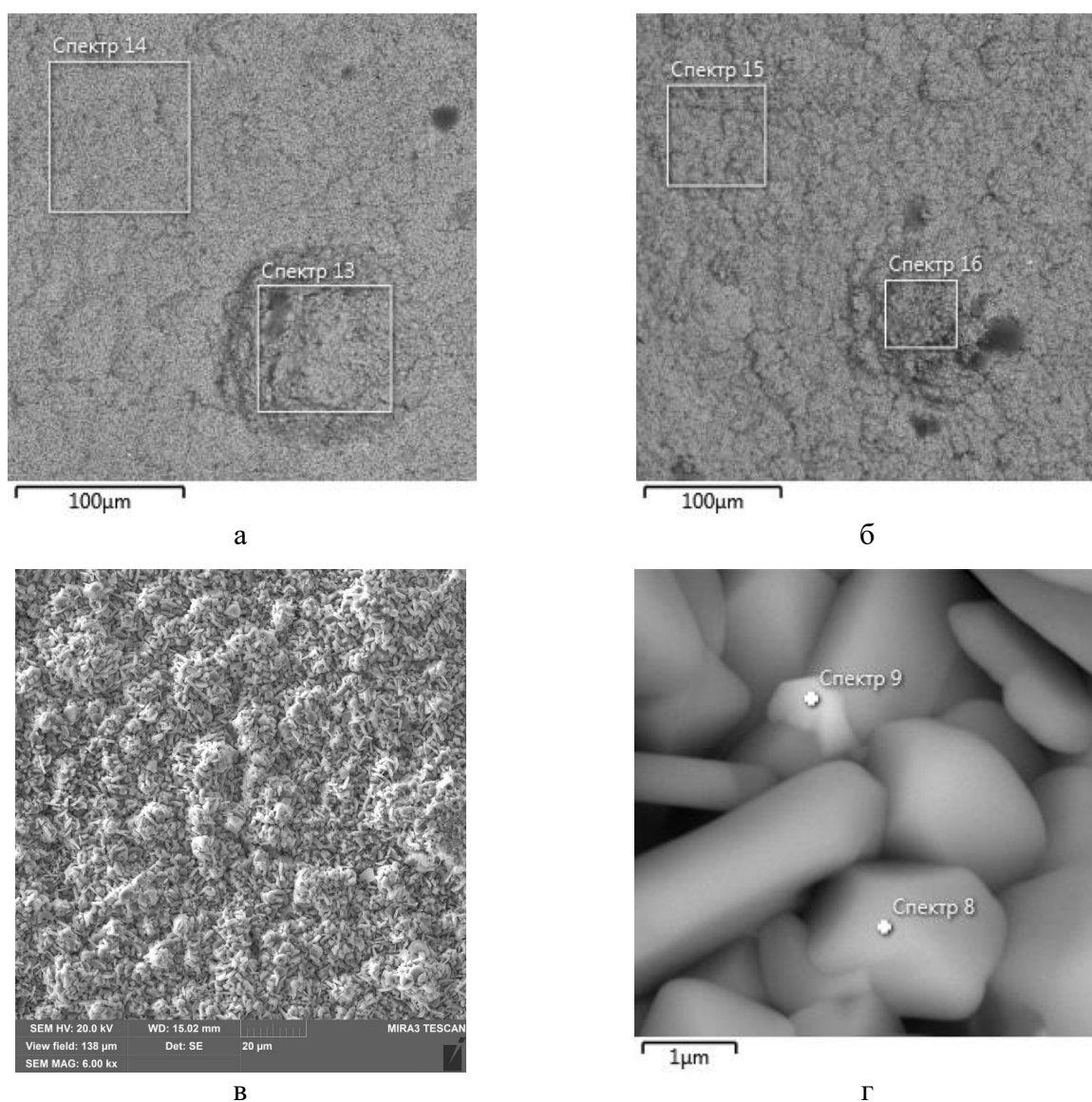


Рисунок 3.3 – Характеристика оксидного слоя на образце № 1-7 а, б – нодульные вздутия оксидного слоя с отмеченными областями МРСА в исходном состоянии; в – кристаллиты оксида, составляющие оксидный слой; г – отдельные кристаллиты оксида, имеющие разный состав

Таблица 3.3 – Результаты МРСА оксидного слоя, нодулей и различных кристаллитов оксидного слоя на оксидированном образце в исходном состоянии (в масс. %)

Номер спектра	O	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
В областях, отмеченных на рисунке 3.1а,б										
13 (Нодуль)	39,7	1,7	0,4	8,5	0,9	48,2	0,2	0,2	0,1	0,1
14	40,0	1,4	0,5	19,6	1,0	37,3	0,1	0,1	-	-
15	40,7	1,3	0,6	17,3	1,2	38,6	-	0,1	-	0,1
16 (Нодуль)	36,6	2,9	0,5	8,6	1,1	49,8	0,2	0,2	0,1	0,1
В различных кристаллитах оксидного слоя, отмеченных на рисунке 3.1г										
8	41,1	0,7	0,4	14,5	1,0	42,0	0,2	-	-	0,1
9	21,6	0,3	1,0	18,6	2,3	50,5	0,1	3,6	0,2	1,8

Согласно СЭМ исследованиям оксидный слой на образце № 1-7 является не плотным (рисунок 3.3в) и при большом увеличении наблюдаются отдельные кристаллиты оксида (рисунок 3.3г). Отдельные кристаллиты оксида, (рисунок 3.3г) обогащены легирующими элементами стали, такими как W, Nb, Mn (таблица 3.3).

СЭМ-снимки поверхности неоксидированного (№ 1-1) и оксидированного (№ 1-3) образцов стали после испытаний при 500 °С в течение 24 приведены на рисунке 3.4, там же указаны области, по которым проводился МРС анализ элементного состава стали.

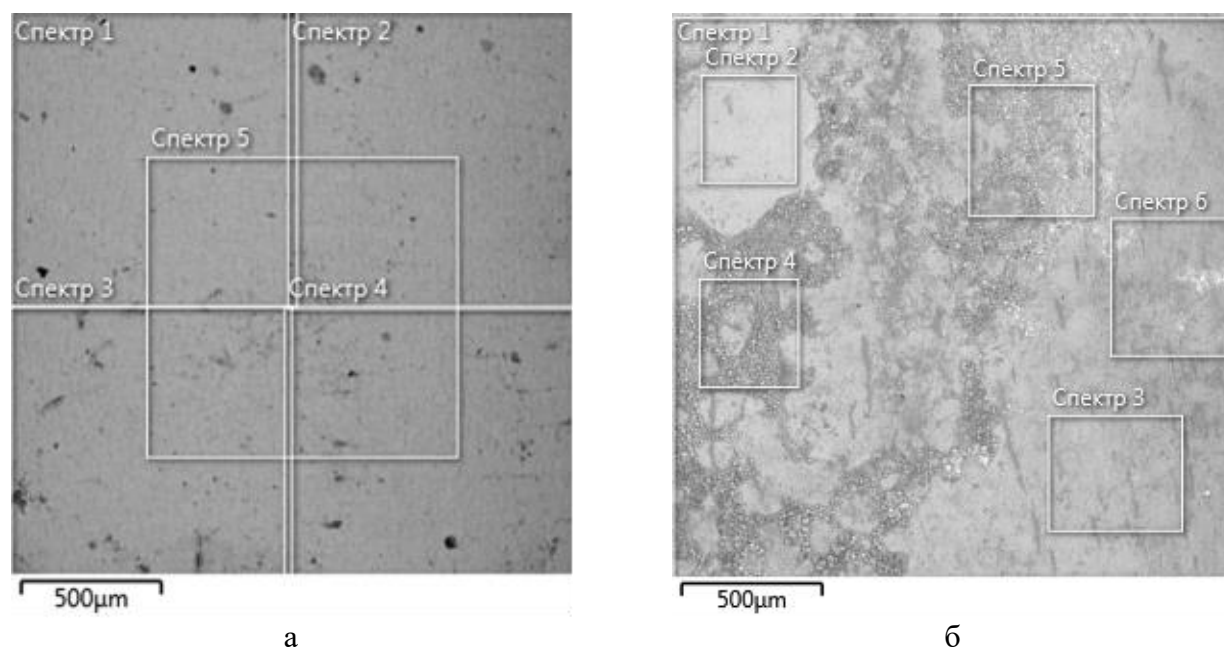


Рисунок 3.4 - СЭМ-снимки неоксидированного № 1-1 (а) и оксидированного № 1-3 (б) образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при 500 °С в течение 24 ч



Таблица 3.4 – Результаты МРСА поверхности неоксидированных образцов № 1-1 и № 1-3 после коррозионных испытаний в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24

Номер спектра	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W	Pb
В областях образца № 1-1 после испытаний в $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ , отмеченных на рисунке 3.4а										
1	2,0	0,6	12,4	0,0	83,2	0,7	0,3	0,6	0,1	0
2	2,3	0,6	12,9	0,0	82,5	1,1	0,1	0,3	0,2	0
3	2,3	0,6	12,4	0,0	83,4	0,7	0,0	0,6	0,1	0
4	2,4	0,3	12,6	0,4	82,6	0,6	0,3	0,4	0,2	0
5	2,1	0,7	12,3	0,4	82,8	0,7	0,3	0,5	0,2	0
Среднее	<b>2,2</b>	<b>0,6</b>	<b>12,5</b>	<b>0,2</b>	<b>82,9</b>	<b>0,8</b>	<b>0,2</b>	<b>0,5</b>	<b>0,2</b>	<b>0</b>
Стандартная ошибка	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,11</b>	<b>0,10</b>	<b>0,18</b>	<b>0,08</b>	<b>0,07</b>	<b>0,05</b>	<b>0,03</b>	<b>0</b>
В областях образца № 1-3 после испытаний в $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ , отмеченных на рисунке 3.4б										
1 (общий)	2,8	0,9	12,9	0,5	75,8	0,9	0,2	0,7	0,5	4,8
2 (пов. металла)	2,1	0,6	13,2	0,0	82,7	0,4	0,1	0,6	0,3	0,0
3	3,8	0,7	12,6	0,0	80,9	0,7	0,2	1,1	0,0	0,0
4	3,5	0,8	11,2	0,0	68,3	0,4	0,4	0,4	0,0	15,1
5	2,7	1,8	10,8	0,0	59,6	0,9	0,0	0,0	1,3	22,9
6	4,0	0,9	13,1	0,0	75,6	0,9	0,2	0,7	0,5	4,0
Среднее	<b>3,2</b>	<b>1,0</b>	<b>12,2</b>	<b>0,08</b>	<b>73,4</b>	<b>0,7</b>	<b>0,2</b>	<b>0,6</b>	<b>0,4</b>	<b>8,4</b>
Стандартная ошибка	<b>0,25</b>	<b>0,04</b>	<b>1,13</b>	<b>0,04</b>	<b>7,47</b>	<b>0,06</b>	<b>0,02</b>	<b>0,11</b>	<b>0,07</b>	<b>1,32</b>

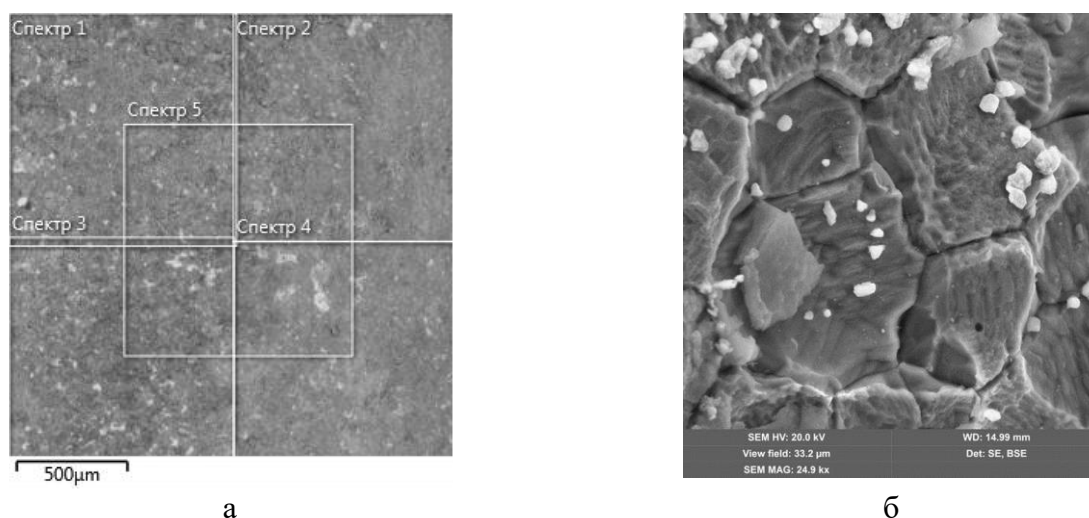
Согласно данным исследований СЭМ поверхность неоксидированного образца № 1-1 после коррозионных испытаний в течение 24 ч. при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ , не содержащем  $\text{PbCl}_2$ , имеет ровную поверхность без каких-либо значительных коррозионных повреждений (рисунки 3.4а). В то время как на поверхности неоксидированного образца № 1-3, испытанного в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  с содержанием 1 моль %  $\text{PbCl}_2$ , выявлены области с локальной коррозией (участки с более темным контрастом на рисунке 3.4б).

В соответствии с данными МРСА содержание практически всех элементов (за исключением Si, Nb и Fe) в поверхностных слоях стали на неоксидированном образце № 1-1 после коррозионных испытаний (таблица 3.4) практически не отличается от исходного (таблица 3.1). В то же самое время выявлено некоторое снижение содержания Fe (на  $\sim 0,7$  масс. %) и Nb на 0,3 масс. %, а также увеличение содержания Si (на  $\sim 1,1$  масс. %) в поверхностных слоях образца № 1-1 после испытаний в течение 24 при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ .

Более существенные изменения элементного состава поверхностных слоев стали выявлено на неоксидированном образце № 1-3 после испытаний в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  с содержанием 1 моль %  $\text{PbCl}_2$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Отмечено снижение содержания Mn практически до нуля в большинстве анализируемых участках поверхности, и снижение на  $\sim 0,3$  масс. % содержания Nb. Однако наибольшие изменения были выявлены в содержании Fe, снижение значений

которого составило  $\sim 10$  масс. % (таблица 3.4). В поверхностных слоях образца № 1-3 вывлчено повышенное содержание Si, которое составило  $\sim 3,2$  масс. %, что почти на 2 масс. % выше по сравнению с исходным. Следует отметить очень неоднородный характер распределения Pb по поверхности образца, о чем свидетельствует значительный разброс в его содержании от 0 до  $\sim 23$  масс. %.

На рисунке 3.5 приведены СЭМ снимки поверхности оксидированного образца № 1-7 после коррозионных испытаний в течение 24 ч при 500 °С в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  с содержанием 1 моль %  $\text{PbCl}_2$ , а в таблице 3.5 представлены данные МРСА элементного состава поверхностных слоев в различных областях этого образца.



а – поверхность образца с оксидной пленкой, б – поверхность образца без оксида

Рисунок 3.5 - СЭМ-снимки оксидированного образца № 1-7 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  в течение 24 ч при 500 °С

Таблица 3.5 – Результаты МРСА участков поверхности оксидированного образца № 1-7, отмеченных на рисунке 3.5а, после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при 500 °С в течение 24 ч

Номер спектра	O	Si	Cl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	Pb
1	58,7	2,7	2,2	0,7	7,0	0,2	25,1	0,5	0,2	0,2	2,4
2	61,8	2,5	2,0	0,7	7,6	0,7	23,0	0,5	0,2	0,0	1,0
3	60,1	2,4	1,7	0,7	7,2	0,5	24,1	0,5	0,0	0,5	2,4
4	59,7	2,7	1,2	0,7	7,6	0,5	26,4	0,0	0,2	0,2	0,7
5	63,3	2,3	1,2	0,5	7,2	0,0	22,4	0,7	0,5	0,2	1,8
Среднее	60,7	2,5	1,6	0,7	7,3	0,4	24,2	0,4	0,2	0,2	1,7
Стандартная ошибка	0,81	0,07	0,20	0,05	0,12	0,12	0,72	0,11	0,07	0,08	0,35

Согласно данным СЭМ исследованиям поверхность изначального оксидированного образца № 1-7 после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч имеет на большей своей части сплошной, однородный слой оксидной пленки (рисунок 3.5а). Однако имеются участки, на которых оксидный слой отсутствовал (рисунок 3.5б). На этих участках отчетливо видно, что коррозия стали имеет межкристаллитный характер с наибольшим проникновением вглубь металла по границам зерен и растравливанием внутризеренных субграниц в зернах отпущенного мартенсита (рисунок 3.5б).

Согласно данным МРСА поверхностные слои образца № 1-7 после испытаний имеют повышенное содержание О ( $\sim 61$  мас.%) и Si ( $\sim 2,5$  мас.%) соответственно почти в 4 и 2,5 раза большие по сравнению с исходным состоянием (таблицы 3.2 и 3.5). В то время как содержание Cr и Fe в поверхностных слоях образца № 1-7 после испытаний значительно ниже, так по железу оно снижено с  $\sim 57$  до  $\sim 23$  мас.%, а по хромю с  $\sim 24$  до  $\sim 7$  масс. %. Содержание остальных элементов стали в поверхностных слоях образца № 1-7 после испытаний практически не изменилось, таблицы 3.2 и 3.5.

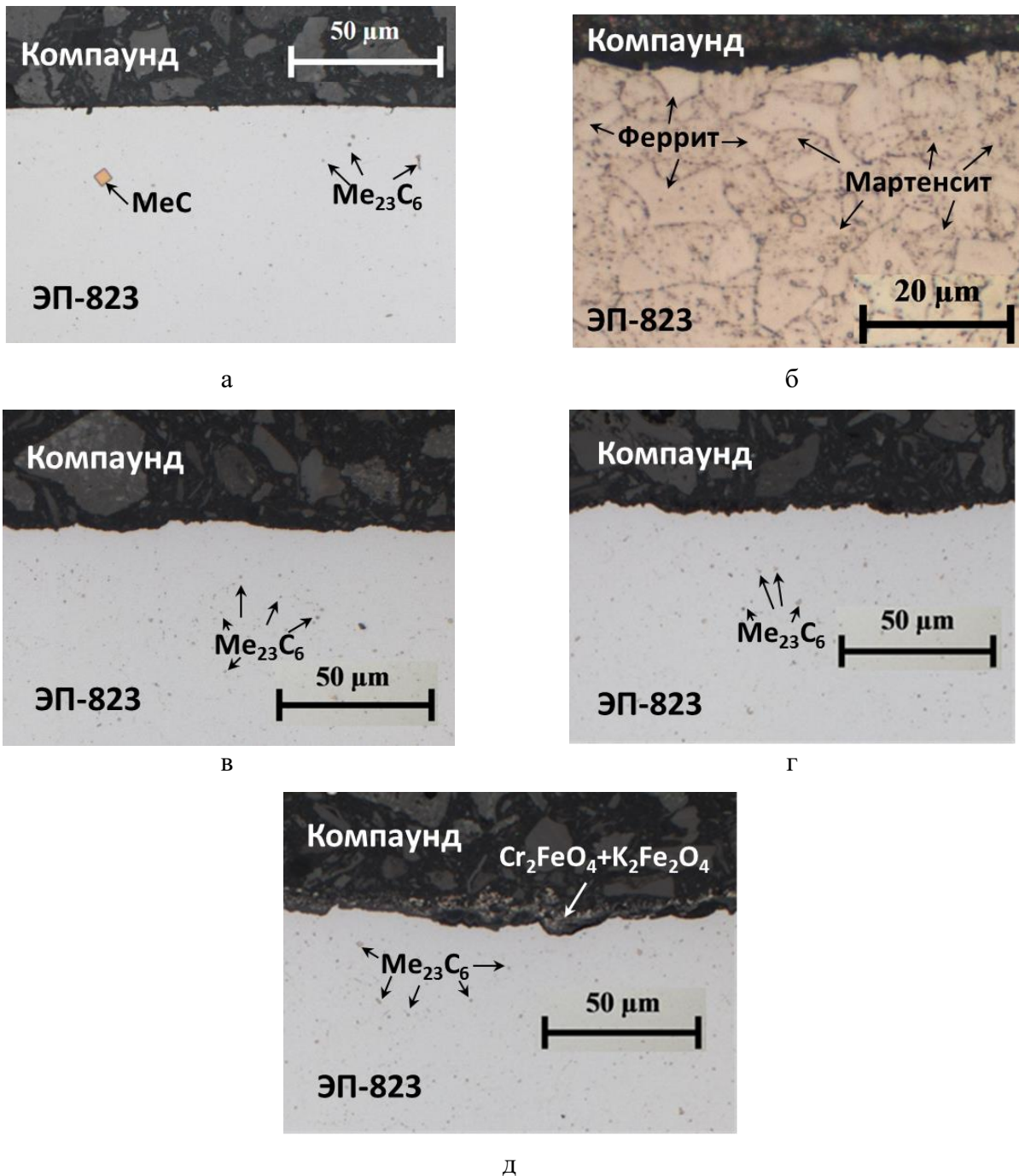
В отличие от неоксидированного образца № 1-3, на котором отмечался очень неоднородный характер распределения свинца по поверхности образца после испытаний, на поверхности оксидированного образца № 1-7 после испытаний в аналогичных средах и условиях выявлено более равномерное распределение свинца (таблица 3.5). Кроме того, в отличие от изначально неоксидированных образцов № 1-1 и № 1-3 на поверхности оксидированного образца № 1-7 выявлено наличие Cl с содержанием от 1,2 до 2,2 масс. %.

Данные МРСА, показывающие повышенное содержание О и наличие Cl в поверхностных слоях оксидированного образца № 1-7 после испытаний, коррелируют с данными термодинамических расчетов, приведенных на рисунках 2.5-2.7. Согласно этим расчетам на поверхности изначально оксидированных образцов стали ЭП-823 при испытаниях в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  вместо изначально, существующих фаз  $\text{Fe}_3\text{O}_4$   $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , возможно образование новых оксидных фаз  $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{r})$ ,  $\text{K}_2\text{O}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{FeClO}$ , содержащих как кислород, так и хлор.

### ***Результаты оптической металлографии образцов стали после испытаний в расплавах солей при $500\text{ }^\circ\text{C}$***

На рисунке 3.6 приведена микроструктура в поперечном сечении образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч.

Согласно этим данным, наружная поверхность образцов в исходном состоянии имеет практически ровную поверхность с незначительным количеством рисок глубиной  $\sim 1,3$  мкм (рисунок 3.6а).



а - исходное состояние; б - неоксидированный образец № 1-1,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ , в - неоксидированный образец № 1-3,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ , г - оксидированный образец № 1-5,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ ; д – оксидированный образец №1-7,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$

Рисунок 3.6 - 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 в течение 24 ч

На полированном шлифе в структуре стали видны крупные включения ромбической формы типа  $MeC$ , а также включения карбидов типа  $Me_{23}C_6$  (рисунок 3.6 а) На травленном шлифе отчетливо видно (рисунок 3.6 б), что структура стали ЭП-823 является дулексной, состоящей из зерен феррита (светлые зерна) и зерен отпущенного мартенсита (зерна с внутренней пластинчатой структурой, по границам которых наблюдаются выделения различной формы, в том числе и крупные). Доля ферритной фазы в структуре стали составляет  $\sim 20\%$ . Условный средний диаметр зерна находится в интервале (7,7-8,2) мкм, а величина зерна соответствует 11 номеру (баллу) [77].

После коррозионных испытаний в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$  при  $500\pm 10^\circ C$  в течение 24 ч состояние поверхности неоксидированного образца № 1-1 стали изменилось незначительно, появилась лишь слабая язвчатость поверхности образца. Наличие МКК и язв не выявлено (рисунок 3.6 в).

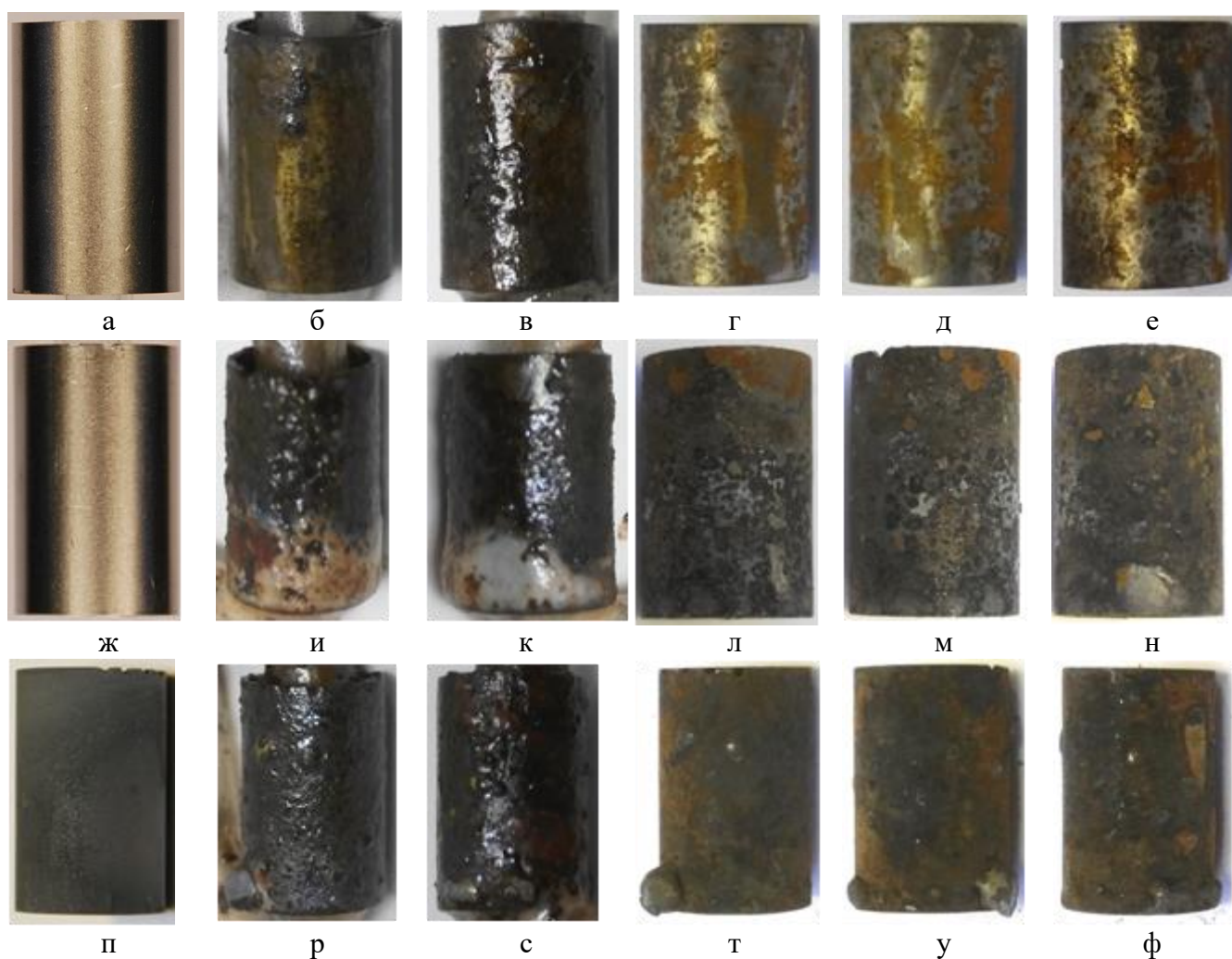
Практически такой же характер состояния неоксидированного образца № 1-3 стали наблюдался и после коррозионных испытаний в течение 24 ч при  $500\pm 10^\circ C$  в расплаве солей с добавкой хлорида свинца  $3LiCl-2KCl-PbCl_2$  (рисунок 3.6 г). Это свидетельствует об отсутствии влияния на коррозионное поведение стали ЭП-823 в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$  хлорида свинца при температуре  $500\pm 10^\circ C$  [78].

Аналогичный вывод можно сделать и о коррозионном поведении оксидированного образца № 1-7, испытанного при таких же параметрах коррозионных испытаний (рисунок 3.6 д). В данном случае также отсутствуют следы локальной коррозии в виде МКК и язв (рисунок 3.6 д). В отличие от неоксидированного образца № 1-3 на поверхности оксидированного образца № 1-7 выявлено наличие сплошного рыхлого слоя, состоящего из остатков исходных оксидов в виде шпинели  $Cr_2FeO_4$  и продуктов коррозии, образовавшихся, по всей видимости, в результате взаимодействия слоя магнетита  $Fe_3O_4$  с расплавом соли  $KCl$  (рисунки 3.5 и 3.6 д).

### *Состояние поверхности образцов после испытаний при $650^\circ C$*

Фотографии внешнего вида образцов стали ЭП-823 в состоянии до и после коррозионных испытаний в расплавах солей  $3LiCl-2KCl$  и  $3LiCl-2KCl-PbCl_2$  при  $650^\circ C$  в течение 24 часов приведены на рисунке 3.7.

После коррозионных испытаний в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$ , неоксидированный образец № 1-2 сохранил металлический блеск на большей части поверхности (рисунок 3.7 г-е). Однако в отличие от неоксидированного образца № 1-1, испытанного при  $500^\circ C$  (рисунок 3.9), на поверхности образца № 1-2 появились очаги локальной коррозии большего размера в виде пятен округло-овальной формы (рисунок 3.7 г-е). Кроме того, повышение температуры расплава солей  $3LiCl-2KCl$  до  $650^\circ C$  приводит к образованию на поверхности стали налета светло-коричневого цвета (рисунок 3.7 г-е).



*а - е* – образец № 8-3-2; *ж - н* – образец № 8-4-2; *п - ф* – образец № 8-8;

*б, в, и, к, р, с* – после испытаний до отмывки остатков солей; *г-е, л-н, т-ф* - после испытаний и отмывки остатков солей (различные виды)

Рисунок 3.7 – Внешний вид образцов стали ЭП-823 до (*а, ж, п*) и после (*б-е, и-н, р-ф*) коррозионных испытаний при 650 °С в течение 24 часов

Добавки  $PbCl_2$  в расплав  $3LiCl-2KCl$  при температуре 650 °С приводят к коррозии по всей поверхности неоксидированного (№ 1-4) и оксидированного (№ 1-8) образцов стали ЭП-823, вызывая существенные изменения внешнего вида, в отличие от неоксидированного образца № 1-2, испытанного в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$  без добавок  $PbCl_2$ . С повышением температуры до 650 °С поверхность стали по всей площади неоксидированного (№ 1-4) и оксидированного (№ 1-8) образцов приобретает цвет от темно-серого до черного, рисунки 3.7 л-н и 3.7 т-ф.

На поверхности образцов № 1-4 и № 1-8 неоксидированной и оксидированной стали ЭП-823 после испытаний при 650 °С в расплаве солей  $3LiCl-2KCl-PbCl_2$  выявлено наличие остатков свинца в виде шариков различного размера, рисунки 3.7 л-н и 3.12 т-ф.

**Результаты СЭМ исследований и МРСА образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний при 650 °С**

СЭМ-снимки поверхности неоксидированного (№ 1-2) образца стали ЭП-823 после испытаний при 650 °С в течение 24 приведены на рисунке 3.8. Там же указаны области, по которым проводился микрозондовый рентгеноструктурный анализ элементного состава стали.

Согласно СЭМ исследованиям поверхность неоксидированного образца № 1-2 после испытаний в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при малом увеличении имеет относительно равномерный характер без значительных локальных поражений большой глубины проникновения в металл (рисунок 3.8а). Однако на поверхности образца имеется достаточно большое количество участков овальной формы размером от 100 до 400 мкм, имеющих более темный контраст по сравнению с основной поверхностью образца, которые могут являться начальными стадиями развития локальной язвенной коррозии (рисунок 3.8а). При большем увеличении отчетливо видно, что коррозия неоксидированного образца № 1-2 в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  имеет межкристаллитный характер, что выражается в растравливании практически всех границ зерен (рисунок 3.8б).

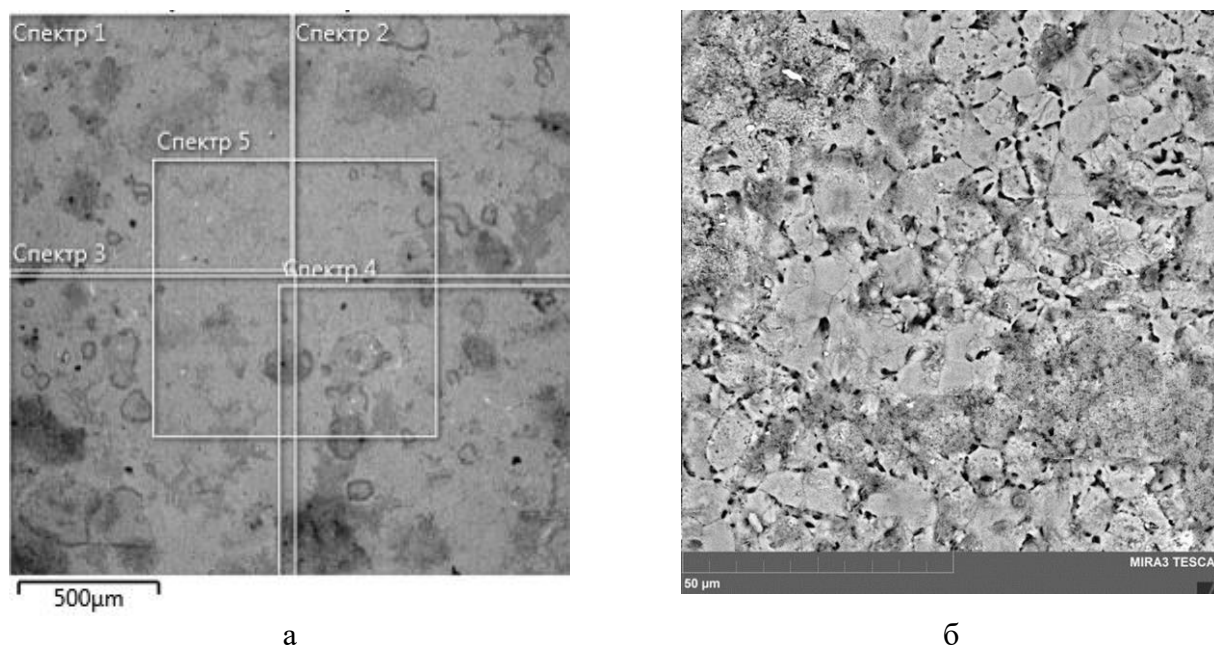


Рисунок 3.8 - СЭМ-снимки неоксидированного образца № 1-2 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  в течение 24 ч при 650 °С

Эти данные подтверждаются результатами МРСА поверхности образца, приведенными в таблице 3.6. Согласно этим данным, имеет место селективный характер в изменении содержания элементов в поверхностных слоях стали. Так наблюдается снижение содержания Cr с 12 масс.% в исходном состоянии до ~6 масс. % после испытаний. Также отмечается снижение

содержания Nb. Содержание кремния и железа возрастает соответственно на ~1,0 и ~4,2 масс.% по сравнению с исходным, незначительно возрастает содержание Mo, W, а содержание остальных легирующих элементов стали ЭП-823 (V, Ni) осталось примерно на том же уровне.

Таблица 3.6 – Результаты МРСА участков поверхности неоксидированного образца № 1-2, отмеченных на рисунке 3.15а, после коррозионных испытаний в расплаве солей 3LiCl-2KCl при 650 °С в течение 24 ч

Номер спектра	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W
1	2,1	0,5	6,1	0,1	87,4	0,7	0,5	1,5	1,2
2	2,0	0,3	6,0	0,1	88,7	0,6	0,5	1,5	0,3
3	1,9	0,5	6,1	0,3	87,8	0,6	0,2	1,1	1,4
4	2,1	0,6	6,7	0,2	87,0	0,6	0,7	1,4	0,8
5	1,9	0,4	5,6	0,2	88,0	0,9	0,3	1,1	1,5
Среднее	<b>2,0</b>	<b>0,5</b>	<b>6,1</b>	<b>0,2</b>	<b>87,8</b>	<b>0,7</b>	<b>0,4</b>	<b>1,3</b>	<b>1,0</b>
Стандартная ошибка	<b>0,04</b>	<b>0,04</b>	<b>0,17</b>	<b>0,04</b>	<b>0,30</b>	<b>0,06</b>	<b>0,08</b>	<b>0,08</b>	<b>0,21</b>

На рисунке 3.9 приведен СЭМ-снимок поверхности оксидированного образца № 1-4 стали ЭП-823 после испытаний при 650 °С в течение 24, там же указаны области, по которым проводился МРС анализ элементного состава стали, результаты которого приведены в таблице 3.7.

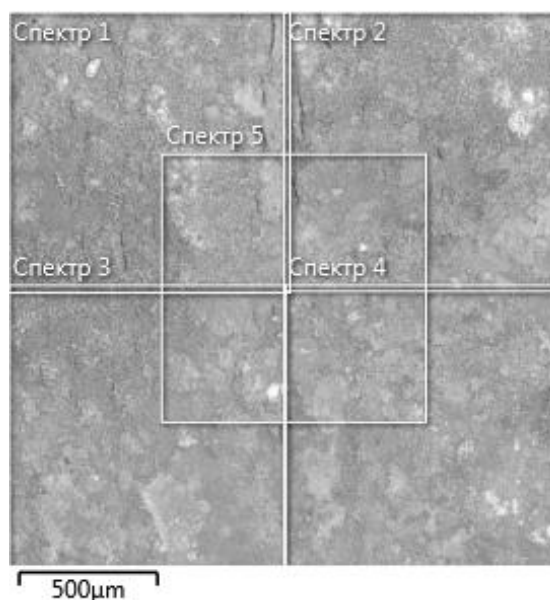


Рисунок 3.9 - СЭМ-снимки неоксидированного образца № 1-4 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в расплаве солей 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> в течение 24 ч при 650 °С



Таблица 3.7 – Результаты МРСА участков поверхности неоксидированного образца № 1-4, отмеченных на рисунке 3.9, после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч

Номер спектра	Si	Cl	K	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Nb	Mo	W	Pb
1	22,5	0,0	1,5	0,8	3,8	0,2	35,8	3,5	1,5	4,6	2,7	23,1
2	24,7	2,0	1,6	0,6	3,7	0,2	35,5	3,4	1,4	5,7	2,6	18,5
3	22,5	0,0	1,4	0,6	3,6	0,0	40,4	3,2	0,4	4,0	2,4	21,5
4	26,6	0,0	1,8	0,2	3,9	0,0	32,8	3,7	1,6	5,5	3,3	20,5
5	23,7	0,0	1,2	0,4	3,7	0,0	37,7	3,7	1,9	4,7	2,5	20,4
Среднее	<b>24,0</b>	<b>0,4</b>	<b>1,5</b>	<b>0,5</b>	<b>3,7</b>	<b>0,08</b>	<b>36,5</b>	<b>3,5</b>	<b>1,4</b>	<b>4,9</b>	<b>2,7</b>	<b>20,8</b>
Стандартная ошибка	<b>0,77</b>	<b>0,40</b>	<b>0,10</b>	<b>0,10</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>1,26</b>	<b>0,09</b>	<b>0,25</b>	<b>0,31</b>	<b>0,16</b>	<b>0,75</b>

В соответствии с СЭМ исследованиями оксидированного образца № 1-4 наблюдается неоднородный характер распределения оксидной пленки по поверхности образца, что выражается в отличающемся контрасте различных участков поверхности образца (рисунок 3.9).

Согласно данным МРСА, поверхностные слои оксидированного образца № 1-4 обогащены по большинству легирующих элементов стали, таких как Si, Ni, Nb, Mo и W (таблица 3.7).

Однако в поверхностных слоях оксидированного образца № 1-4 после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  выявлено существенное снижение содержания Cr, Mn и Fe: Cr - до  $\sim 3,7$  масс. %, Fe – до  $\sim 36,5$  масс. %, Mn - до  $< 0,1$  масс. % (таблица 3.7).

Помимо этих изменений в содержании основных и легирующих элементов стали ЭП-823 в поверхностных слоях оксидированного образца № 1-8 выявлено наличие элементов, присущих коррозионной среде K, Cl и Pb. Следует отметить, что наличие Li в EDS спектрах МРСА не выявляется по причине технических возможностей EDS-анализаторов.

Выявленные закономерности изменения в содержании элементов стали ЭП-823 коррелируют с данными термодинамических расчетов, приведенных в разделах 2.4 и 2.5.

На рисунке 3.9 приведены СЭМ снимки во вторичных и отраженных электронах поверхности неоксидированного образца № 1-4 после коррозионных испытаний при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ .

Согласно этим данным, проявляется микроструктурный характер поверхности образца с декорированием границ зерен, а также выявлением очагов локальной коррозии, расположенных преимущественно в зернах отпущенного мартенсита (видимых на снимках в виде черных полос). Микроструктурный рельеф поверхности образца № 1-4 обусловлен селективным характером коррозионного воздействия расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  на компоненты стали (таблица 3.7).

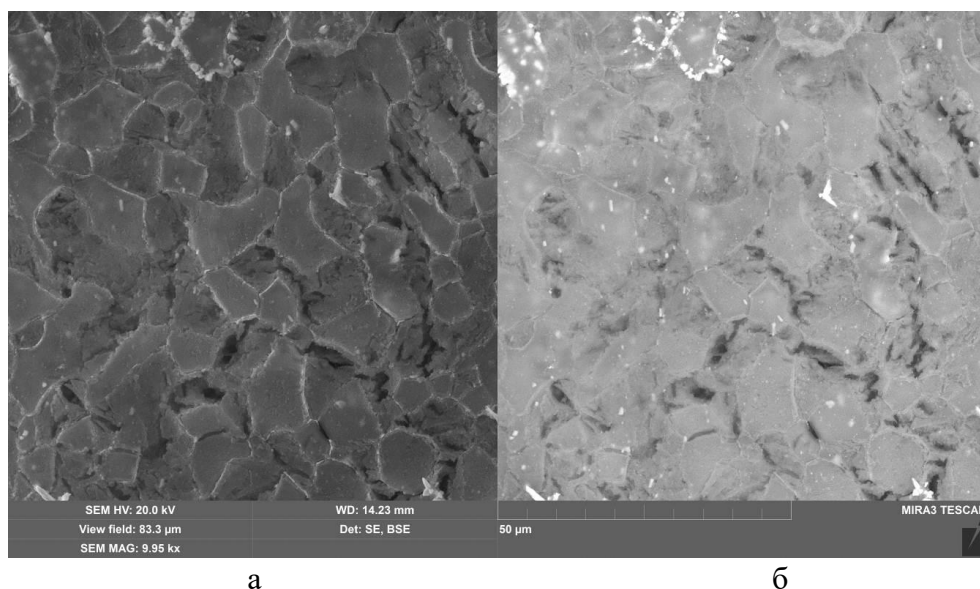


Рисунок 3.10 – СЭМ-снимки во вторичных (а) и отраженных (б) электронах поверхности неоксидированного образца № 1-4 после коррозионных испытаний при 650 °С в течение 24 в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$

СЭМ-снимки поверхности оксидированного (№ 1-8) образца стали ЭП-823 после испытаний при 650 °С в течение 24 приведены на рисунке 3.11, там же указаны области, по которым проводился МРС анализ элементного состава стали.

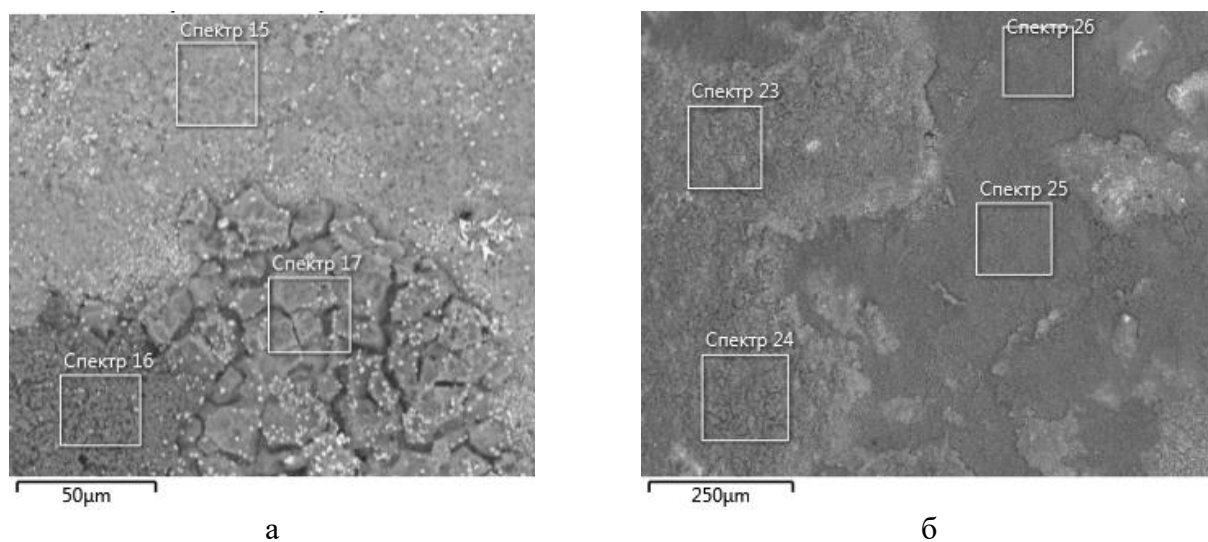


Рисунок 3.11 – СЭМ-снимки участков поверхности оксидированного образца № 1-8, отличающихся по морфологии оксидов, после на после коррозионных испытаний при 650 °С в течение 24 в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$

Согласно этим данным, поверхность оксидированного образца № 1-8 после испытаний покрыта неоднородным слоем продуктов коррозии со сколом на отдельных участках поверхности и растрескиванием на других (рисунок 3.11).

Результаты получены методом МРСА элементного состава поверхностных слоев образца № 1-8 приведен в таблице 3.8.

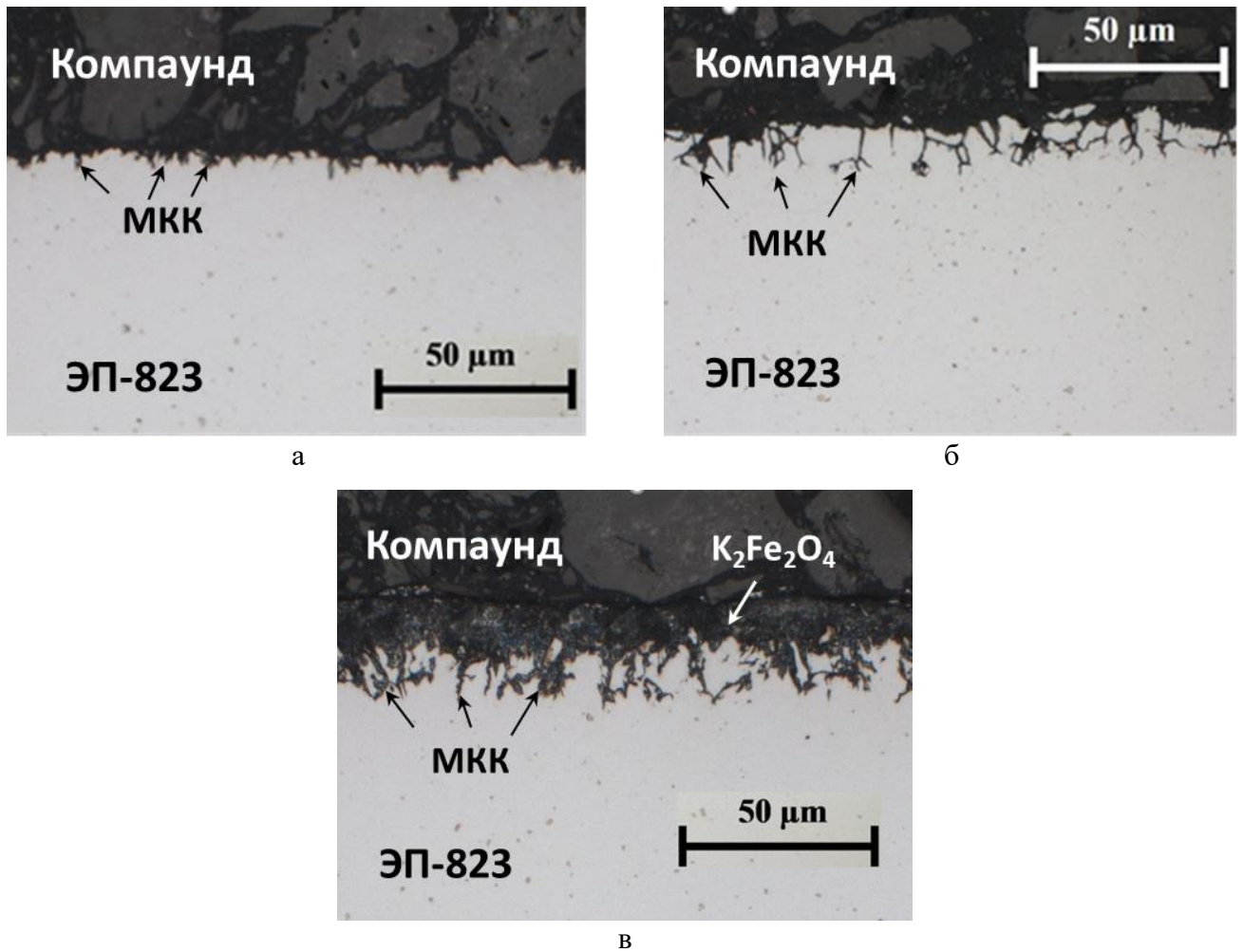
Таблица 3.8 – Результаты МРСА участков поверхности оксидированного образца № 1-8, отмеченных на рисунке 3.18, после коррозионных испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 24 ч

Номер спектра	O	Si	Cl	K	V	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W	Pb
15	50,0	9,6	5,1	3,4	-	0,3	18,1	2,7	0,5	2,6	1,4	6,3
16	43,5	2,6	1,5	1,5	1,1	10,4	37,4	0,3	0,1	0,2	0,5	0,8
17	54,1	12,8	5,6	4,7	0,3	0,3	12,1	2,3	0,9	2,4	1,2	3,3
23	57,4	12,4	1,2	0,9	0,7	0,6	14,2	1,2	0,9	3,3	2,0	5,3
24	56,6	10,9	3,2	2,8	0,6	0,1	14,0	1,6	1,1	3,2	1,9	4,0
25	25,7	9,3	0,8	0,6	0,3	0,5	57,3	1,9	0,4	1,6	0,7	0,8
26	29,5	8,9	2,5	1,2	0,3	0,5	52,2	1,3	0,4	1,4	0,8	1,1
Среднее	<b>45,3</b>	<b>9,5</b>	<b>2,8</b>	<b>2,2</b>	<b>0,6</b>	<b>1,8</b>	<b>29,3</b>	<b>1,6</b>	<b>0,6</b>	<b>2,1</b>	<b>1,2</b>	<b>3,1</b>
Стандартная ошибка	<b>4,91</b>	<b>1,28</b>	<b>0,72</b>	<b>0,57</b>	<b>0,13</b>	<b>1,43</b>	<b>7,33</b>	<b>0,30</b>	<b>0,14</b>	<b>0,42</b>	<b>0,22</b>	<b>0,85</b>

Согласно данным определения состава поверхностных слоев оксидированного образца № 1-8 наблюдается более существенные изменения состава элементов как по сравнению с исходным состоянием, так и по сравнению с неоксидированным образцом № 1-4, испытанным в аналогичных условиях. В данном случае также отмечается обогащение поверхностных слоев по Si, Ni, Mo. Наличие марганца не выявлено ни в одном из спектров. Поверхностные слои образца № 1-8 обеднены по Fe и Cr, причем содержание последнего в большинстве спектров ниже 0,5 масс. %, а содержание железа изменяется в широких пределах от ~12 до ~57 масс. % в зависимости от состояния слоя оксидов. В поверхностных слоях содержится довольно большое количество кислорода в пределах от ~26 до ~57 масс. %. Во всех спектрах выявлено наличие Cl, K и Pb. Наличие первых двух (K и Cl), а также повышенное содержание кислорода, может свидетельствовать в пользу образования новых кислородсодержащих фаз типа  $\text{K}_2\text{CrO}_4(\text{r})$ ,  $\text{K}_2\text{O}^*\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{FeClO}$ , возможность образования которых предсказывалось термодинамическими расчетами в разделе 2.5.

### ***Результаты оптической металлографии образцов стали после испытаний в расплавах солей при $650\text{ }^\circ\text{C}$***

На рисунке 3.12 приведены фотографии оптической металлографии в поперечном сечении образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в течение 24 ч при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ .



- а - неоксидированный образец № 1-2, 3LiCl-2KCl;  
 б - неоксидированный образец № 1-4, 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub>  
 в - оксидированный образец № 1-8, 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub>

Рисунок 3.12 - Микроструктура стали ЭП-823 в поперечном сечении кольцевых образцов в состоянии до и после коррозионных испытаний в расплавах солей 3LiCl-2KCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> при 650±10 °С в течение 24 ч

Согласно данным рисунка 3.12 а коррозионные испытания неоксидированного образца № 1-2 в расплаве солей 3LiCl-2KCl оказывают незначительное влияние на состояние поверхности образца, приводя лишь к неглубокой межкристаллитной коррозии глубиной, не превышающей ~1/2 размера зерна стали, или ~3,5-4,0 мкм.

Однако испытания аналогичного неоксидированного образца № 1-4 в расплаве солей 3LiCl-2KCl с добавкой 1 моль % PbCl<sub>2</sub> приводит к более глубоким величинам проникновения МКК в сталь до глубины ~10-12 мкм (рисунок 3.12б).

Такой же характер коррозии наблюдается и на оксидированном образце № 1-8 после испытаний в аналогичных условиях (рисунок 3.12в). Коррозия проникает в сталь преимущественно по границам зерен и границам двойников в зернах отпущенного мартенсита (рисунок 3.12в). Однако в отличие от испытаний оксидированного образца № 1-7, испытанного при 500 °С, оксидный слой на образце № 1-8 полностью отсутствует, но присутствует слой продуктов коррозии из  $K_2Fe_2O_4$  (рисунок 3.12в).

### *Результаты гравиметрических измерений*

Данные гравиметрических измерений образцов до и после коррозионных испытаний в расплавах солей при 500 °С и 650 °С в течение 24 часов приведены в таблице 3.9.

Согласно этим данным масса неоксидированного образца № 1-1, испытанного при 500 °С в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$  без добавок  $PbCl_2$ , незначительно увеличилась на ~2,5 мг по сравнению с исходной величиной, что свидетельствует о практическом отсутствии или незначительной коррозии стали ЭП-823 в исследованных условиях.

Таблица 3.9 – Результаты гравиметрических измерений образцов стали ЭП-823, подвергнутых коррозионным испытаниям в расплавах солей при 500 °С и 650 °С в течение 24 ч

Т, °С	Номер образца	S, см <sup>2</sup>	δ, мкм	Коррозионная среда	Масса, г		Δm, мг
					m <sub>0</sub>	m <sub>1</sub>	
500	1-1	8,43	0	$3LiCl-2KCl$	1,54788	1,54813	2,5±0,2
	1-3	8,38	0	$3LiCl-2KCl-PbCl_2$	1,54599	1,57267	26,7±0,2
	1-7	8,49	11,6	$3LiCl-2KCl-PbCl_2$	1,56760	1,54798	-19,6±0,2
650	1-2	8,38	0	$3LiCl-2KCl$	1,53738	1,53645	-0,9±0,2
	1-4	8,38	0	$3LiCl-2KCl-PbCl_2$	1,53916	1,55067	11,5±0,2
	1-8	8,48	13,4	$3LiCl-2KCl-PbCl_2$	1,56646	1,58254	16,1±0,2

Масса другого неоксидированного образца № 1-3, но испытанного в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$  с добавкой  $PbCl_2$ , увеличилась на большую величину, на ~26,7 мг. Наблюдаемое увеличение массы образца № 1-3 связано с наличием на поверхности образца небольшого количества свинца, содержание которого в поверхностных слоях образца (до ~8,4 масс. %) выявлено данными МРСА (таблица 3.4).

Убыль массы была выявлена лишь на одном из исследованных образцов стали, а именно, на оксидированном образце № 1-7 с толщиной оксидной пленки ~11,6 мкм, испытанного в расплаве солей  $3LiCl-2KCl$  с добавкой 1 моль %  $PbCl_2$ . Убыль массы составила ~19,6 мг. Расчеты показывают, что масса оксидной пленки толщиной ~11,6 мкм на образце № 1-7 равна ~51,7 мг. Таким образом, наблюдаемая убыль массы образца № 1-7 при коррозионных испытаниях составляет около 1/3 от массы оксидной пленки. На основании этого можно сделать вывод, что толщина оксидной пленки на поверхности образца № 1-7 могла быть уменьшена в процессе коррозионных

испытаний на 1/3 от исходной толщины. Однако, учитывая, что в поверхностных слоях образца № 1-7 содержится до ~1,7 масс. % Pb, то утонение оксидной пленки может быть больше.

Согласно результатам измерений образцов, испытанных при температуре 650 °С, убыль массы после коррозионных испытаний наблюдалась только у одного образца, а именно, у неоксидированного № 1-2, испытанного в расплаве солей 3LiCl-2KCl без добавок PbCl<sub>2</sub>. Убыль массы этого образца была на уровне ~1 мг. В то время как у остальных образцов № 1-4 и № 1-8 имело место увеличение массы соответственно равное ~11,5 и ~16,1 мг. По всей вероятности, наблюдаемое увеличение массы у этих образцов обязано образованию капелек свинца на их поверхности, наличие которых было выявлено при визуальном осмотре образцов (см. раздел 3.1), так и данным МРСА (таблицы 3.7 и 3.8).

Таким образом, данные гравиметрических измерений не позволяют произвести расчеты скоростей коррозии стали ЭП-823 в расплавах солей, выбранных для исследований составов.

### ***Результаты гамма-спектрометрических исследований***

Для получения истинных значений коррозионных потерь необходимо полное удаление с поверхности образцов, как продуктов коррозии, так и капелек свинца. На данном этапе исследований эти операции не проводились, так как необходимо было проведение микрорентгеноспектрального анализа поверхности исследуемых образцов.

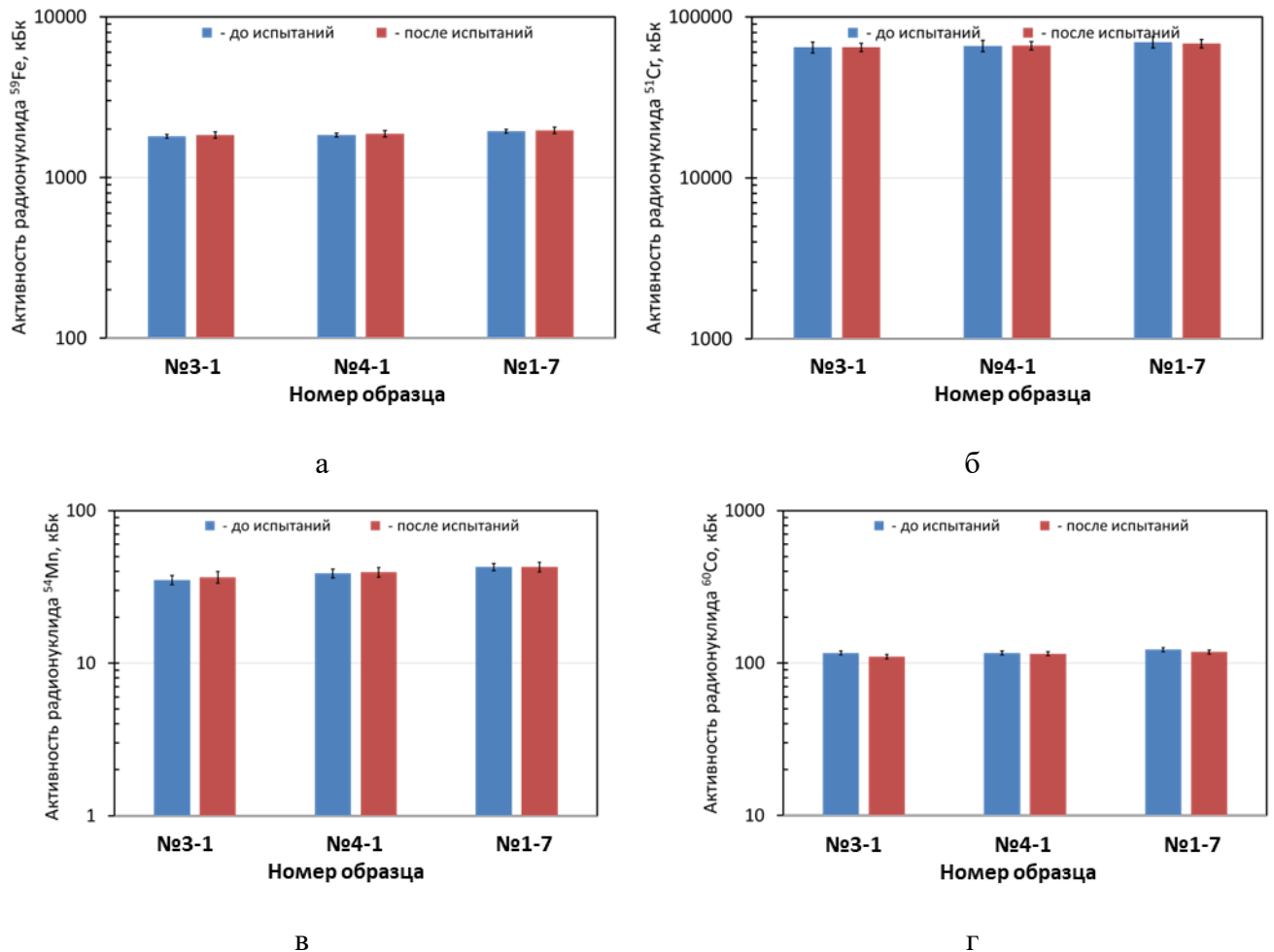
Для получения более точных значений количества металла, перешедшего в расплав солей при коррозионных испытаниях, был использован метод нейтронно-активационного анализа (НАА). Применение метода НАА, позволило оценить скорость коррозии, как самой стали ЭП-823 в расплавах солей щелочных металлов, так и селективность растворения её основных и примесных компонентов.

Результаты гамма-спектрометрических исследований образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после испытаний в расплавах солей, замороженных проб солевого расплава и возгонов солей при обеих температурах испытаний приведены в таблице Б2.

На рисунке 3.13 представлены значения активности радионуклидов основных компонентов стали до- и после испытаний, испытанных при 500 °С.

Наибольшую активность в исследуемых образцах имеют радионуклиды <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn, <sup>59</sup>Fe, <sup>60</sup>Co. Значения активности радионуклидов в образцах, находящихся в исходном состоянии, были близки, что свидетельствует об адекватных условиях облучения образцов в реакторе.

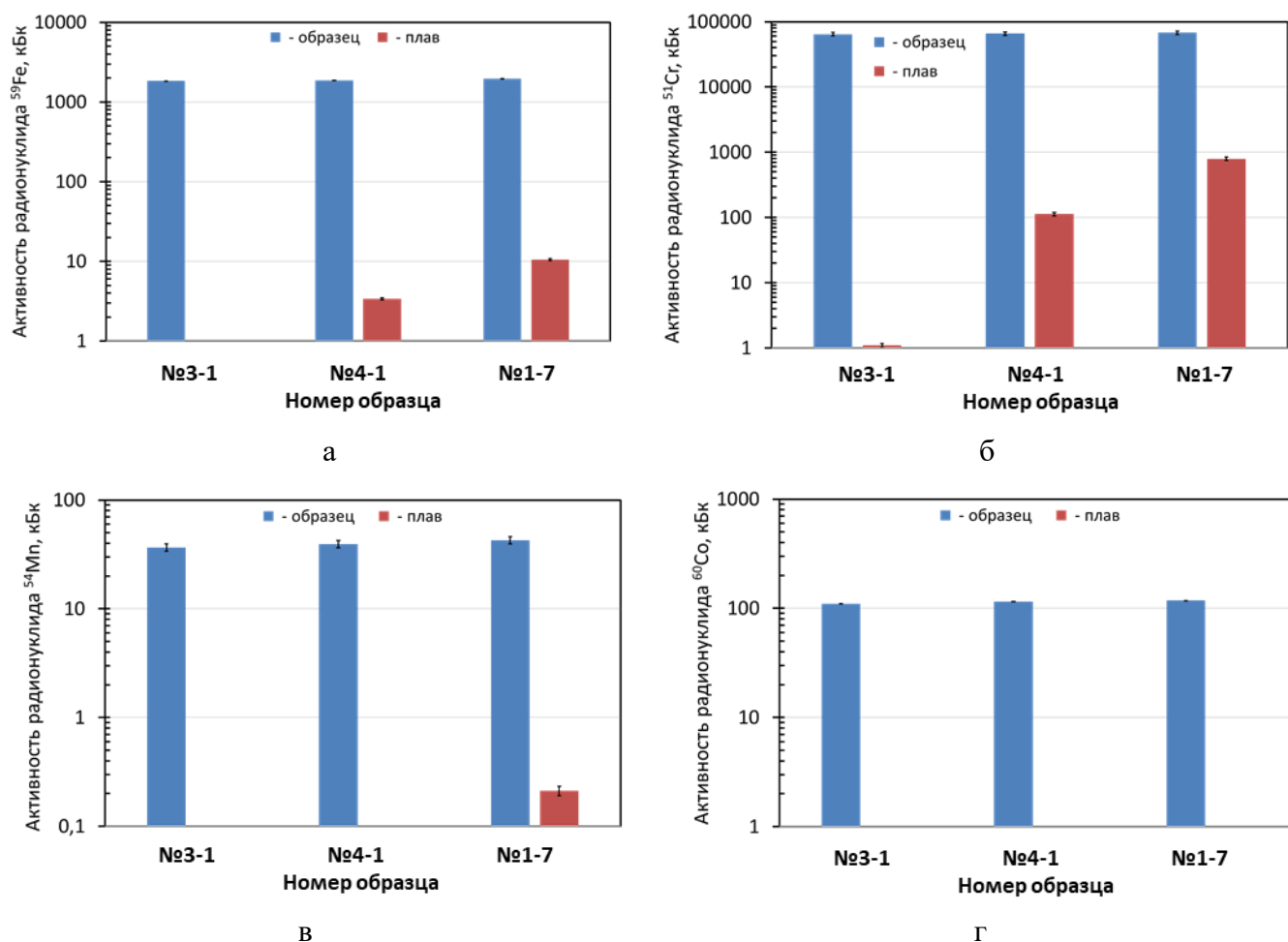
В образцах после коррозионных испытаний также было выявлено наличие только четырех радионуклидов <sup>51</sup>Cr, <sup>59</sup>Fe, <sup>54</sup>Mn, <sup>60</sup>Co, обладающих достаточной для измерения активностью. Активность других радионуклидов была незначительной, что было обусловлено их распадом к моменту проведения гамма-спектрометрических измерений.



а – радионуклид  $^{59}\text{Fe}$ ; б – радионуклид  $^{51}\text{Cr}$ ; в - радионуклид  $^{54}\text{Mn}$ ; г - радионуклид  $^{60}\text{Co}$

Рисунок 3.13 – Влияние коррозионных испытаний в расплавах солей при 500 °С в течение 24 часов на изменение активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823

Активность радионуклидов в образцах в состояниях до и после коррозионных испытаний в течение 24 часов при 500 °С в обеих коррозионных средах была практически одинакова и находилась в пределах погрешности измерений. Это свидетельствует о незначительном коррозионном воздействии коррозионных сред  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  на сталь ЭП-823, находящуюся в неоксидированном и оксидированном состояниях. Однако следует отметить, что на оксидированном образце № 1-7 было выявлено снижение активности радионуклидов  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{60}\text{Co}$ , соответственно на ~2 и ~4 %. В том числе в замороженных пробах солевых расплавов обоих видов после испытаний при 500 °С было выявлено наличие практически всех анализируемых радионуклидов (таблица Б2, рисунок 3.14).



а – радионуклид  $^{59}\text{Fe}$ ; б – радионуклид  $^{51}\text{Cr}$

в - радионуклид  $^{54}\text{Mn}$ ; г - радионуклид  $^{60}\text{Co}$

Рисунок 3.14 – Влияние состава расплава солей и состояния поверхности образцов стали ЭП-823 на переход радионуклидов в расплав солей при коррозионных испытаниях при 500 °С

Наименьшая их активность была выявлена в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  после испытаний образца неоксидированной стали, активность радионуклидов в плаве была на 4–5 порядков ниже по сравнению с их активностью в образце. В плаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после коррозионных испытаний стали ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состояниях активность радионуклидов была на два порядка выше. Это свидетельствует о высокой коррозионной агрессивности (почти на два порядка) расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ .

В плаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний неоксидированного образца № 1-3 присутствуют все четыре радионуклида Cr-51, Mn-54, Fe-59 и Co-60. Их активность в ~450-600 раз меньше активности радионуклидов в образце и эквивалентна переходу в плав ~0,2 % от исходной массы хрома, никеля и железа в образце (рисунок 3.14). В данном случае соотношение активностей в плаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  равно  $A_{\text{Cr-51}}/A_{\text{Fe-59}} \approx 33$ , что несколько ниже аналогичного соотно-



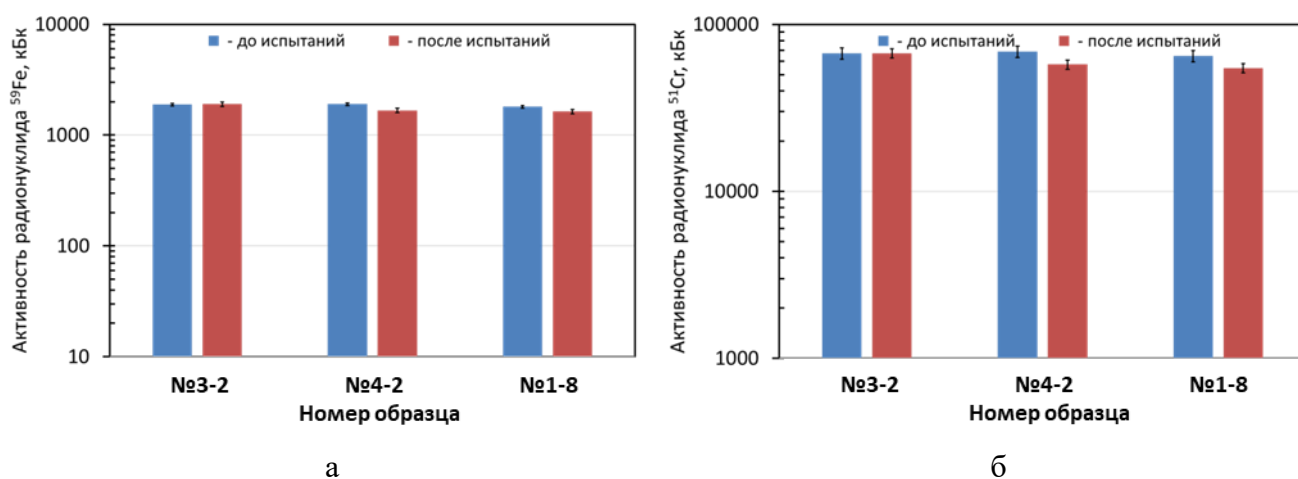
шения для образцов стали, равного  $\sim 36$ . Таким образом, коррозионное воздействие расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $500^\circ\text{C}$  является практически одинаковым как для хрома, так и железа.

Активность радионуклидов  $\text{Cr-51}$ ,  $\text{Mn-54}$ ,  $\text{Fe-59}$  и  $\text{Co-60}$  в плаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 1-7 выше в  $\sim 7$ ;  $\sim 2,4$ ;  $\sim 3$  и  $\sim 50$  раз, соответственно, по сравнению с данными испытаний неоксидированного образца № 1-3 в расплаве солей того же состава (рисунок 3.14). Расчеты, выполненные с использованием выражения (1.11), показывают, что в плаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 1-7 содержание хрома составляет 1,2 % от массы хрома в образце № 1-7, марганца – 0,5 %, а железа – 0,54 %. В случае испытания оксидированного образца стали соотношение активностей в плаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  оказалось равным  $A_{\text{Cr-51}}/A_{\text{Fe-59}} \approx 76$ , что более чем в два раза выше аналогичного соотношения для образцов стали, равного  $\sim 36$ . Это свидетельствует, что в случае оксидированного состояния стали селективный характер коррозионного воздействия расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  в отношении хрома проявляется в наибольшей степени.

Сравнение активности радионуклидов в плавах солей показывает, что добавки  $\text{PbCl}_2$  в  $2\text{KCl}+3\text{LiCl}$  являются агрессивными в коррозионном отношении к стали ЭП-823, в том числе и к стали в оксидированном состоянии.

Содержания радионуклидов в возгонах солей не было выявлено после коррозионных испытаний при  $500^\circ\text{C}$  в обеих коррозионных средах.

На рисунке 3.15 представлены значения активности радионуклидов основных компонентов стали до- и после испытаний, испытанных при  $650^\circ\text{C}$ .



а – радионуклид  $^{59}\text{Fe}$ ; б – радионуклид  $^{51}\text{Cr}$ ; в – радионуклид  $^{54}\text{Mn}$ ; г – радионуклид  $^{60}\text{Co}$

Рисунок 3.15 – Влияние коррозионных испытаний в расплавах солей при  $650^\circ\text{C}$  в течение 24 часов на изменение активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823

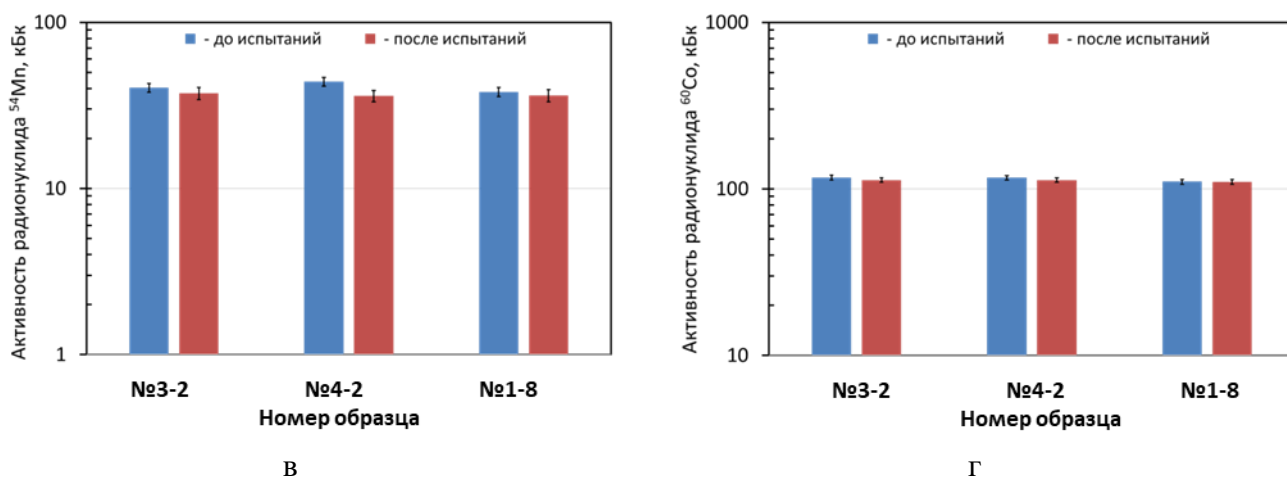


Рисунок 3.15 – Продолжение

Повышение температуры коррозионных испытаний до 650 °С привело к увеличению скорости коррозии неоксидированной стали в расплаве солей 3LiCl-2KCl. После коррозионных испытаний образца № 1-2 отмечено снижение активности  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{60}\text{Co}$ , однако это снижение находилось в пределах погрешности измерения. В данном случае вынос радионуклидов составил сотые и десятые доли процента от их содержания в образце: для  $^{51}\text{Cr}$  – 0,52 %,  $^{59}\text{Fe}$  – 0,02 %,  $^{54}\text{Mn}$  – 0,84 %. Однако перехода радионуклидов в возгоны солей не было выявлено.

Ощутимые убыли значений активности радионуклидов  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  и  $^{60}\text{Co}$  были выявлены на образцах № 1-4 и № 1-8 после коррозионных испытаний при 650 °С в течение 24 часов в расплаве солей 3LiCl-2KCl с добавками  $\text{PbCl}_2$ .

Так после коррозионных испытаний были выявлены следующие снижения значений активности радионуклидов:

- у неоксидированного образца № 1-4:  $^{51}\text{Cr}$  – на ~16,3 %;  $^{54}\text{Mn}$  – на ~17,9 %;  $^{59}\text{Fe}$  – на ~12,4 % и  $^{60}\text{Co}$  – на ~3,2 %;

- у оксидированного образца № 1-8:  $^{51}\text{Cr}$  – на ~15,3 %;  $^{54}\text{Mn}$  – на ~5,0 %;  $^{59}\text{Fe}$  – на ~9,7 % и  $^{60}\text{Co}$  – на ~0,4 %.

Сравнение этих данных показывает, что наличие оксидной пленки на поверхности образцов практически не препятствует переходу  $^{51}\text{Cr}$  в расплав солей, на ~25 % замедляет выход  $^{59}\text{Fe}$  и снижает вынос  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{60}\text{Co}$  соответственно в ~3 и ~10 раз.

Следует отметить, что у оксидированного образца № 1-8 только торцевые поверхности имели оголенную металлическую поверхность, таким образом, соотношение площадей металлических поверхностей образцов № 1-8 и № 1-4 было кратным ~30.

На рисунке 3.16 представлены значения активности радионуклидов основных компонентов стали в плаве солей после испытаний при 650 °С.

Плавы солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний в них неоксидированного образца № 1-4 и оксидированного образца № 1-8 содержат все четыре радионуклида Cr-51, Mn-54, Fe-59 и Co-60. Их активность в плавах солей всего в 6,5-11 раз меньше по сравнению с активностью радионуклидов в образцах до испытаний и в ~30 раз выше, чем в плаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  после испытаний неоксидированного образца № 1-2.

Расчетные оценки по выражению (1.11), основанные на данных гамма-спектрометрических исследований, показывают, что коррозионные потери в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  могут составлять:

- у неоксидированного образца № 1-4: по  $^{51}\text{Cr}$  – на ~16,3 %; по  $^{54}\text{Mn}$  – на ~17,9 %; по  $^{59}\text{Fe}$  – на ~12,4 % и по  $^{60}\text{Co}$  – на ~3,2 %;
- у оксидированного образца № 1-8: по  $^{51}\text{Cr}$  – на ~15,3 %; по  $^{54}\text{Mn}$  – на ~5,0 %; по  $^{59}\text{Fe}$  – на ~9,7 % и по  $^{60}\text{Co}$  – на ~0,4 %.

Активности радионуклидов Cr-51, Mn-54, Fe-59 и Co-60 в плаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 1-8 практически сравнимы с активностями этих же радионуклидов в расплаве солей того же состава после испытаний неоксидированного образца № 1-4 (рисунок 3.16). Расчеты, выполненные по выражению (1.11 и 1.12), показывают, что в плаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 1-8 содержание хрома составляет 15,4 % от массы хрома в образце № 1-8, марганца – 14,3 %, а железа – 12,6 %.

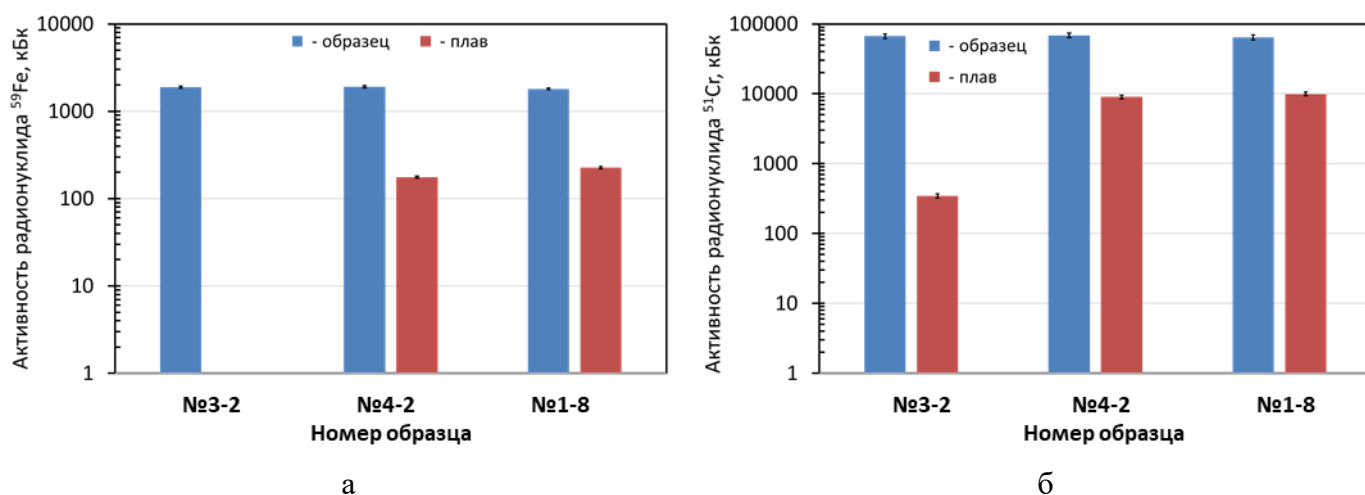


Рисунок 3.16 – Влияние состава расплава солей и состояния поверхности образцов стали ЭП-823 на переход радионуклидов в расплав солей при коррозионных испытаниях при 650 °С в течение 24 часов

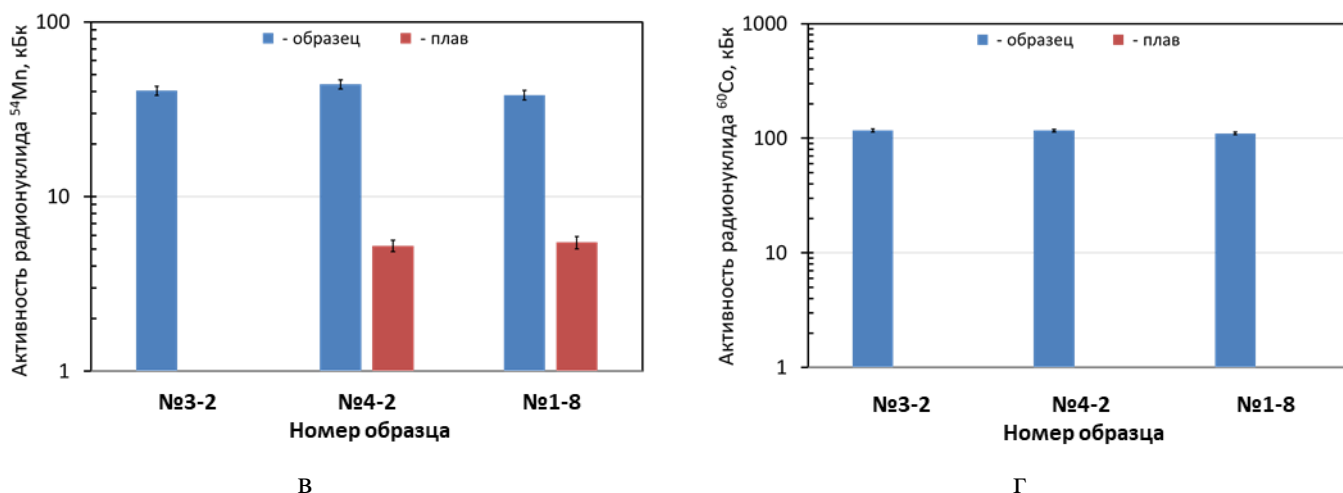


Рисунок 3.16 – Продолжение

Данные гамма-спектрометрических измерений свидетельствуют о селективном характере коррозии в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  в отношении компонентов стали, при этом наибольшему коррозионному воздействию подвержены хром, марганец и, в меньшей степени, железо. Сравнение активности радионуклидов в плавах солей показывает, что добавки  $\text{PbCl}_2$  в  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при температуре  $650\text{ }^\circ\text{C}$  являются более агрессивными в коррозионном отношении к стали ЭП-823, в том числе и к стали в окисленном состоянии, по сравнению с испытаниями при  $500\text{ }^\circ\text{C}$ .

Наибольшая скорость коррозии стали ЭП-823 была выявлена при испытаниях в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Для обоих состояний стали было выявлено снижение активности радионуклидов в исследуемых образцах и значительный выход радионуклидов в расплав солей, достигающих ~4 % для  $^{59}\text{Fe}$  и ~10 % для  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{54}\text{Mn}$ . При этом был зафиксирован вынос радионуклидов  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$  в газовую среду с образованием отложений продуктов коррозии на поверхности ампул. Наибольший вынос  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$  в газовую среду был выявлен после испытаний неокисленного образца. Активность радионуклидов в возгонах составляла ~0,2 % для  $^{51}\text{Cr}$ , ~0,1 % для  $^{54}\text{Mn}$  и ~0,9 % для  $^{59}\text{Fe}$  от их активности в образце. Активность радионуклидов в возгонах солей при испытаниях окисленного образца была на 3 порядка ниже и находилась в пределах от  $1 \cdot 10^{-3}$  до  $3 \cdot 10^{-3}$  % от активности радионуклидов в образце.

#### *Оценка средней скорости коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$ и $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$*

Результаты оценки масс элементов стали в образцах в исходном состоянии проводили по данным измерения массы образцов и данным определения элементного состава стали с использованием МРСА. Массу элементов стали в образцах, в плавах и возгонах солей после коррозионных испытаний определяли по данным гамма-спектрометрических измерений с использованием

выражения (1.11). Результаты расчетов скоростей коррозии приведены в таблицах 3.10. В таблице 3.11 представлены результаты баланса масс элементов.

Таблица 3.10 Средняя скорость коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$

Элемент	Температура, °C	Средняя скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)		
		Без оксида, LiCl-KCl	Без оксида, LiCl-KCl-PbCl <sub>2</sub>	С оксидом, LiCl-KCl-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 3.11 Баланс масс элементов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$

№ образца/состояние	Среда	Элемент	Масса элементов, мг				
			В образце после испытаний	В плаве	В возгонах	Σ	В обр. до исп.
1	2	3	4	5	6	7	8
<b><i>T = 500 °C</i></b>							
1-1, без оксида	3LiCl-2KCl	Cr	184,9±18,6	0,003±0,0003	0	184,9±18,6	185,1±3,2
		Mn	3,6±0,4	0,001±0,0002	0	3,6±0,4	3,4±0,3
		Fe	1320,7±70,6	0,02±0,002	0	1320,7±70,6	1294,7±9,5
1-3, без оксида	3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr	185,3±18,7	3,2±0,3	0	184,9±14,7	185,6±3,2
		Mn	3,5±0,3	0,008±0,001	0	3,5±0,3	3,4±0,3
		Fe	1317,9±69,8	2,3±0,1	0	1320,3±69,8	1293,1±9,4
1-7, с оксидом	3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr	183,3±18,5	2,2±0,2	0	185,5±18,5	187,5±3,2
		Mn	3,5±0,3	0,02±0,002	0	3,3±0,3	3,4±0,3
		Fe	1328,9±71,0	6,9±0,4	0	1335,8±71,0	1311,1±9,6
<b><i>T = 650 °C</i></b>							
1-4, без оксида	3LiCl-2KCl	Cr	184,4±18,6	1,0±0,1	0	185,4±18,6	183,9±3,2
		Mn	3,1±0,3	0,03±0,002	0	3,2±0,3	3,4±0,3
		Fe	1294,4±72,5	0,2±2,9	0	1294,7±72,5	1285,9±9,4
1-4, без оксида	3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr	154,2±16,0	24,2±2,4	0,33	178,7±15,7	184,1±3,2
		Mn	2,8±0,3	0,4±0,04	0,003	3,2±0,3	3,4±0,3
		Fe	1127,5±60,3	118,8±5,1	1,10	1247,4±60,6	1287,4±9,4
1-8, с оксидом	3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr	158,7±16,0	28,9±2,9	0,002	187,6±14,9	187,3±3,2
		Mn	3,3±0,3	0,5±0,05	0	3,8±0,3	3,4±0,3
		Fe	1183,0±66,2	164,8±6,9	0,04	1347,8±66,5	1310,2±9,6

Равная продолжительность коррозионных испытаний образцов стали ЭП-823, составляющая 24 часа, позволяет рассчитать средние значения скоростей коррозии стали ЭП-823 и ее основных компонентов (Fe, Cr и Mn) в исследуемых расплавах солей и температурах испытаний, используя выражения:

$$K_i = (m_{i,п} + m_{i,в})/(S \cdot t), \quad (3.1)$$

$$K_{ЭП} = \Sigma(m_{i,п} + m_{i,в})/(S \cdot t), \quad (3.2)$$

где  $K_i$  – средняя скорость коррозии  $i$ -го компонента стали,  $K_{ЭП}$  – средняя скорость коррозии стали ЭП-823 г/(м<sup>2</sup>·ч);  $m_{i,п}$  и  $m_{i,в}$  – масса  $i$ -го элемента стали соответственно в плавах и возгонах солей, г;  $S$  – площадь поверхности образца, м<sup>2</sup>;  $t$  – длительность коррозионных испытаний, ч.

Следует отметить, что для оценки скорости коррозии стали ЭП-823 в расчет принимали только убыли массы Fe, Cr и Mn, убылью массы остальных элементов стали пренебрегали по причине их высокой коррозионной устойчивости (такие элементы как Mo, W, Si, Ni) или малого содержания (Nb, V).

Согласно данным таблицы 3.10 минимальные скорости коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов наблюдаются в расплаве солей 3LiCl-2KCl эвтектического состава при 500 °С.

При введении 1 % моль PbCl<sub>2</sub> в расплав 3LiCl-2KCl скорости коррозии хрома и железа при 500 °С возрастают почти на два порядка, а Mn в ~10 раз (таблица 3.10).

Повышение температуры расплава солей 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> до 650 °С приводит к увеличению скорости коррозии всех компонентов стали в ~15-25 раз.

Скорость коррозии компонентов оксидированной стали ЭП-823 выше по сравнению с неоксидированным состоянием (таблица 3.11). В большей степени это проявляется при 500 °С, нежели при 650 °С. Это можно объяснить малой толщиной оксидной пленки, в которой по оценкам содержится ~24 мг металла. Общий вынос в расплав солей 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> металлических компонентов стали ЭП-823 из оксидированных образцов составил ~9,1 и ~194,1 мг соответственно при 500 и 650 °С (таблица 3.11). В первом случае вынос металлических компонентов стали был в ~2,6 раза меньше металла, содержащегося в оксиде. Поэтому вынос металла в данном случае мог быть обусловлен преимущественно только «растворением» оксидной пленки. Эти данные свидетельствуют, что скорость коррозии оксидов стали ЭП-823 превышает скорость коррозии ее металлических компонентов в ~3,5 раза.

При 650 °С вынос металла в расплав солей 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> почти в 8 раз превышал массу металла в оксидной пленке. Поэтому в данном случае влияние оксидной пленки на скорость коррозии стали ЭП-823 без оксида было незначительным, скорость коррозии оксидированного образца была всего на ~33 % выше по сравнению с неоксидированным.

Повышение температуры расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  до  $650\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению скорости коррозии всех компонентов стали в  $\sim 15-25$  раз.

Согласно данным таблицы 3.11 наблюдается соответствие баланса масс элементов стали ЭП-823 между их содержанием в образцах до коррозионных испытаний и суммой их масс, распределенных в образцах стали, плаве и возгонах солей после коррозионных испытаний.

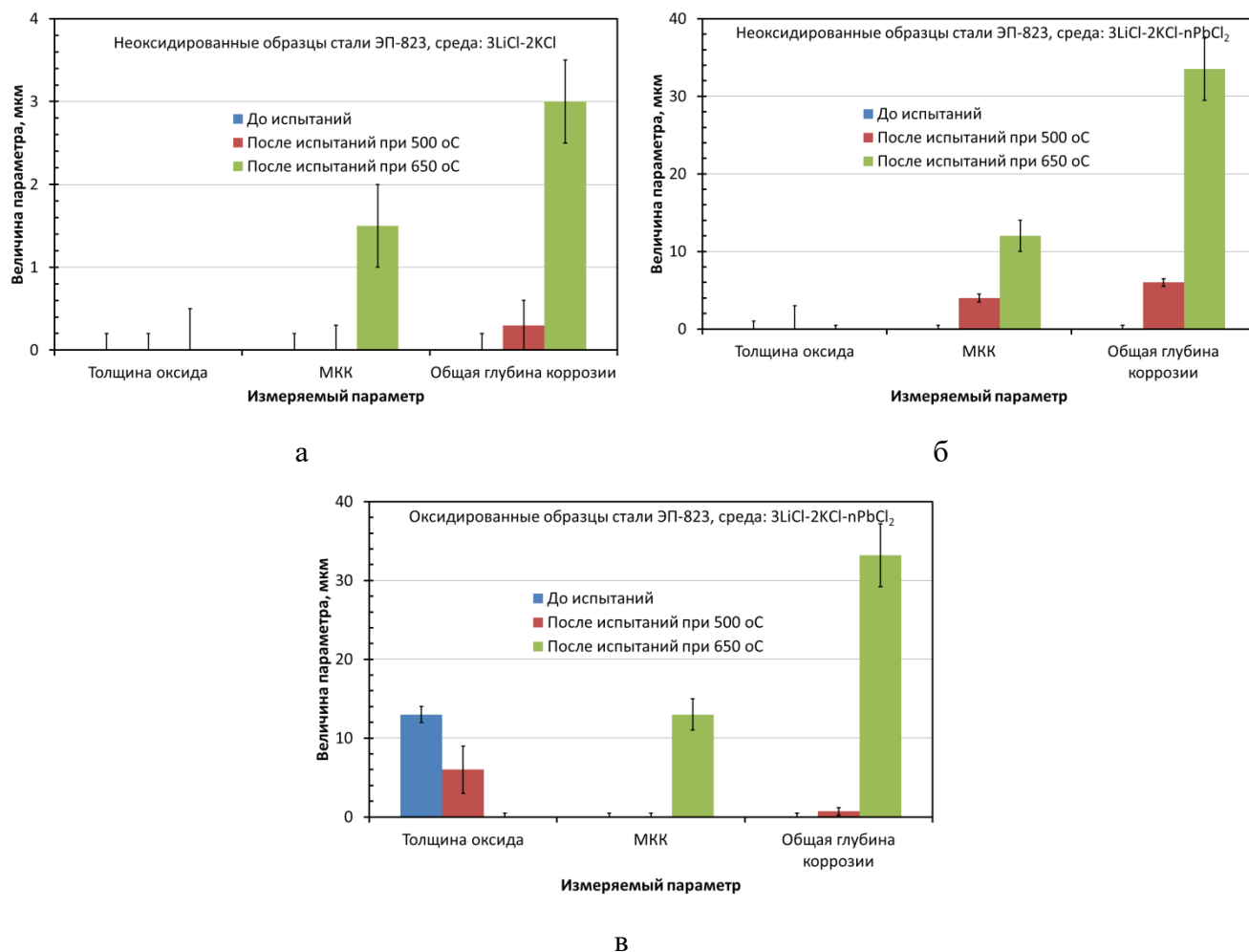
### ***Результаты определения показателей коррозии стали с использованием метода измерения геометрических размеров образцов***

Для определения показателей коррозии стали ЭП-823 в расплавах солей проводились измерения геометрических размеров образцов до и после коррозионных испытаний, которые включали измерение внешнего и внутреннего диаметра, толщины стенки, толщины оксидной пленки, глубины очагов локальной коррозии (МКК, питтингов, язв при их наличии). Процедура проведения этих измерений и их обработки описана в разделе 2.

Сводные результаты определения показателей коррозии неоксидированных и оксидированных образцов стали ЭП-823 в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  в течение 24 ч при  $500$  и  $650\text{ }^\circ\text{C}$  приведены на рисунке Б3, приложения Б и на рисунке 3.17 в виде диаграмм, характеризующих изменений толщины оксидной пленки, глубины МКК и суммарной глубины коррозии.

При испытаниях в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  на неоксидированном образце № 1-1 была выявлена сплошная коррозия по всей поверхности со средней глубиной проникновения в металл, равной  $\sim 0,3$  мкм, при полном отсутствии очагов локальной коррозии в виде МКК и язв (рисунок 3.17 а). Повышение температуры испытаний до  $650\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к образованию МКК глубиной  $\sim 1,5$  мкм и увеличению почти в 10 раз глубины сплошной коррозии с  $\sim 0,3$  до  $\sim 3,0$  мкм (рисунок 3.17 а).

На неоксидированном образце № 1-3 после испытаний в течение 24 при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  с добавкой 1 моля хлорида свинца наблюдается сплошная коррозия по всей поверхности образца со средней глубиной  $\sim 2,0$  мкм (рисунок 3.17 б). В отличие от образца № 1-1, испытанного в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  без  $\text{PbCl}_2$ , на поверхности образца № 1-3 присутствует равномерно распределенная МКК со средней глубиной проникновения в металл, равной  $\sim 4$  мкм, при этом максимальная глубина проникновения МКК достигала  $\sim 14$  мкм. Кроме этого, обнаружены локальные виды коррозии в виде трещин, распространяющейся в среднем на  $\sim 57$  мкм в глубину образца.



а, б - неоксидированные образцы; в - оксидированный образец

Рисунок 3.17 - Влияние температуры, состава расплава солей и состояния поверхности на коррозионное поведение стали ЭП-823 в расплавах солей 3LiCl-2KCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub>

Испытания при повышенной температуре 650 °С неоксидированного образца № 1-4 приводили к появлению коррозии по границам зерен со средней глубиной проникновения ~13 мкм (таблица Б3, Приложения Б, рисунок 3.17 в), максимальная глубина МКК достигала ~51 мкм. Помимо МКК на обеих поверхностях образца (наружной и внутренней) обнаружены локальные виды коррозии полусферической формы со средними размерами ((длина)х(глубина)): на наружной поверхности 188х52 мкм и на внутренней поверхности - 130х58 мкм. Выявлено уменьшение толщины стенки образца в среднем на ~43 мкм, что соответствует глубине равномерной коррозии ~21,5 мкм. По сравнению с аналогичным образцом № 1-3, испытанным при 500 °С, глубина сплошной равномерной коррозии увеличилась в ~10 раз (таблица Б3, Приложения Б, рисунок 3.17 в). Эти данные коррелируют с результатами, полученными из данных гамма-спектрометрических измерений. Одновременно отмечается увеличение глубины МКК в ~3 раза. На поверхности образца выявлено наличие слоя свинца толщиной ~11 мкм.



Наличие оксидной пленки толщиной ~11 мкм на поверхности оксидированного образца № 1-7 практически полностью защищает сталь ЭП-823 от коррозии в расплаве солей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  при 500 °С, по крайней мере, в течение длительности эксперимента № 2 продолжительностью 24 ч. Было выявлено лишь уменьшение толщины оксидной пленки почти в 2 раза (с ~11 до ~6 мкм), наличие незначительной равномерной коррозии со средней глубиной ~0,7 мкм при практически полном отсутствии очагов локальной и межкристаллитной коррозии (рисунки 3.14 в и 3.17 в).

Однако при выдержке аналогичного оксидированного образца № 1-8 в расплаве солей  $\text{LiCl-KCl-PbCl}_2$  при 650 °С выявлено довольно существенное коррозионное воздействие как на оксидную пленку, так и на металл (рисунок 3.17 в). Оксидная пленка толщиной ~13,4 мкм, изначально присутствующая на поверхности образца, полностью разрушается и на ее месте образуется слой ПК толщиной ~15 мкм, состоящий согласно данным термодинамических расчетов из фазы  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$  (рисунок 3.12 в). Выявлено уменьшение толщины стенки образца на ~42 мкм (примерно, 1/10 исходной толщины образца), что соответствует средней глубине сплошной коррозии, равной ~21 мкм и соответствующей глубине коррозии на неоксидированном образце № 1-4. Средняя глубина МКК на образце № 1-8 равна ~13 мкм, при этом значения суммарной глубины коррозии металла стали сопоставимы с таковыми на неоксидированном образце № 1-7. Это означает, что наличие оксидной пленки толщиной ~13 мкм не оказывает существенного влияния, на коррозионное поведение стали в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$  при температуре 650 °С и длительности 24 ч. Следует отметить, что максимальное значение глубины МКК достигало ~54 мкм (таблица Б3, Приложения Б). На поверхности образца № 1-8 также выявлено наличие локальных видов коррозии в виде довольно крупных язв: на внутренней стороне образца со средними размерами по площади 116х62 мкм и на наружной стороне язвенная коррозия полусферической формы размером 166х62 мкм.

## Выводы по разделу 3.1

1. Сталь ЭП-823 является достаточно устойчивой в коррозионном отношении в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при обеих температурах испытаний. При  $500\text{ }^\circ\text{C}$  коррозия стали имеет только равномерный характер и не превышает  $0,3\text{ мкм}$ . При  $650\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности стали наряду с равномерной коррозией глубиной  $\sim 1,5\text{ мкм}$  проявляется межкристаллитная коррозия с проникновением в металл по всем границам зерен на среднюю глубину  $\sim 1,5\text{ мкм}$ .

2. Введение  $1\text{ моль } \%$   $\text{PbCl}_2$  в расплав солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при обеих температурах испытаний приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП-823, находящейся в неоксидированном и оксидированном состоянии. Коррозия стали в неоксидированном состоянии при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  наряду с равномерным механизмом растворения стали имеет и межкристаллитный характер проникновения вглубь металла: глубина сплошной коррозии составила  $\sim 2\text{ мкм}$ , а глубина МКК -  $\sim 4\text{ мкм}$ . Наличие на поверхности стали оксидной пленки толщиной  $\sim 11,6\text{ мкм}$ , состоящей в равном соотношении из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и железохромистой шпинели  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  защищает сталь от коррозионного воздействия расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-1\text{ моль } \%$   $\text{PbCl}_2$ : МКК не развивается, глубина сплошной коррозии составляет всего  $\sim 0,7\text{ мкм}$ , толщина оксидной пленки снижается с  $\sim 11,6$  до  $\sim 6,0\text{ мкм}$ , приводя к образованию продуктов коррозии в виде  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ . Увеличение температуры до  $650\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к резкому увеличению глубины коррозии в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  стали ЭП-823, находящейся в обоих (неоксидированном и оксидированном) состояниях: средняя глубина МКК возрастает до  $\sim 12-13\text{ мкм}$ , а глубина сплошной коррозии – до  $\sim 22\text{ мкм}$ , при суммарной глубине коррозии, достигающей  $\sim 34\text{ мкм}$ . Оксидная пленка, состоящая в равном соотношении из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и железохромистой шпинели  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , толщиной  $\sim 13,6\text{ мкм}$  исчезает полностью в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , приводя к образованию слоя ПК из  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ .

3. Установлено, что добавки  $\text{PbCl}_2$  оказывают ускоряющее влияние на растворение компонентов стали ЭП-823, оказывая селективное влияние на их переход в расплав солей с образованием летучих соединений, содержащих хром и железо. Наибольший вынос  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$  в газовую среду был выявлен после испытаний стали в неоксидированном состоянии.

4. Гамма-спектрометрическими исследованиями показано, что наличие оксидной пленки на поверхности образцов практически не препятствует переходу  $^{51}\text{Cr}$  в расплав солей, на  $\sim 25\text{ } \%$  замедляет выход  $^{59}\text{Fe}$  и снижает вынос  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{60}\text{Co}$  соответственно в  $\sim 3$  и  $\sim 10$  раз.

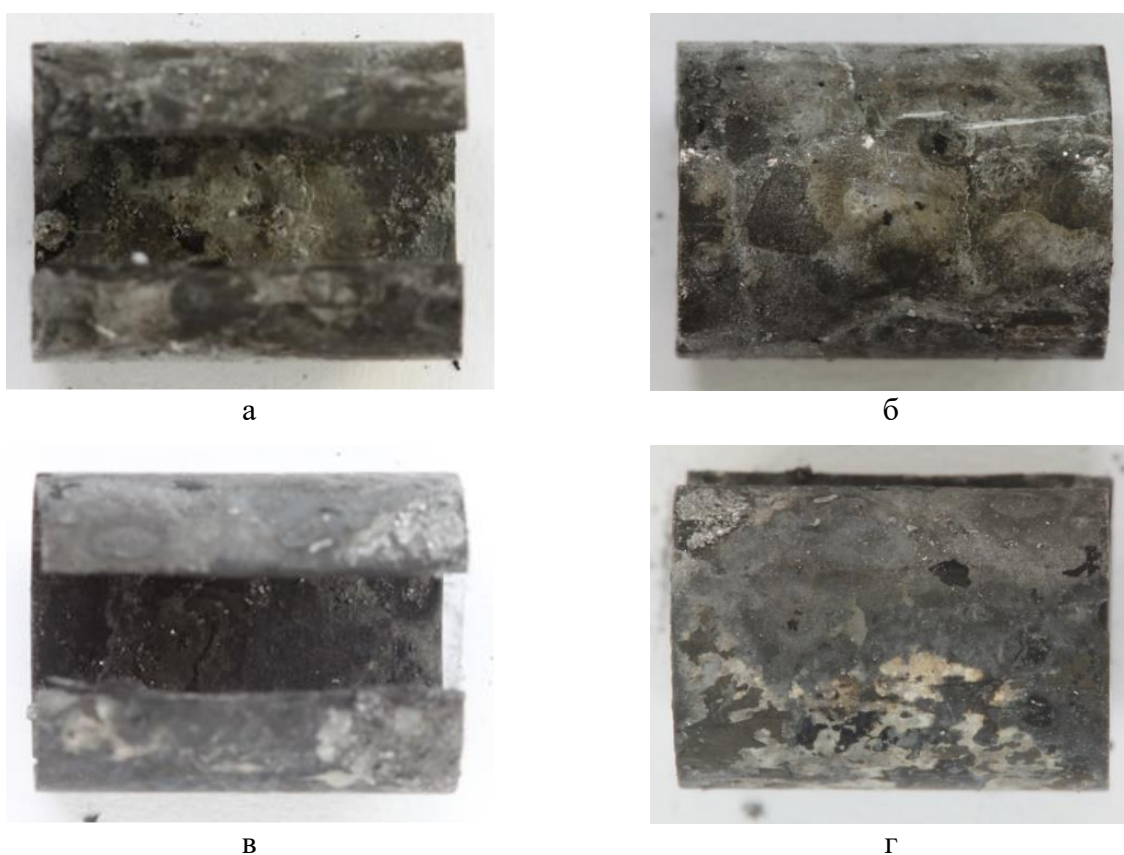
5. Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии поставки в расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}$  составляют  $1,1\text{ мг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  и  $60\text{ мг}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . В расплаве  $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  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  $650\text{ }^\circ\text{C}$ .

6. Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в окисленном в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  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  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 3.2 Результаты коррозионных испытаний и исследований при 650 и 750 °С без контакта и при контакте с UN

#### *Состояние поверхности образцов после испытаний при 650 °С в солях LiCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> без контакта с UN*

Внешний вид образцов стали ЭП-823, испытанных в неокисидированном (образец № 1) и окисидированном (образец № 16) состояниях без контакта с таблетками модельного топлива UN в расплаве солей LiCl-PbCl<sub>2</sub> при 650 °С в течение 5 часов приведен соответственно на рисунках 3.18 а, б и 3.18 в, г.



а - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца №1;

б – вид снизу образца №1

в - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца №16;

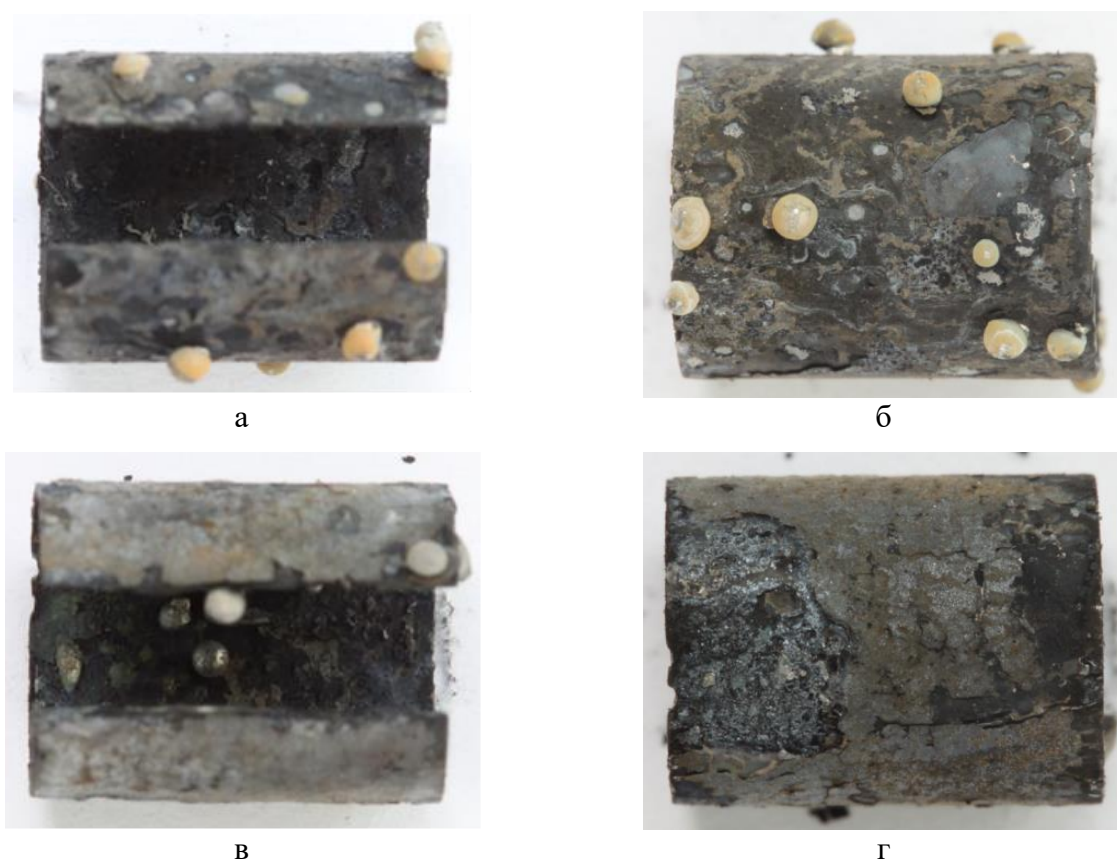
г – вид снизу образца №16

Рисунок 3.18 – Внешний вид неокисидированного образца № 1 (а, б) и окисидированного образца № 16 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний без контакта с таблетками UN в расплаве LiCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub> при 650 °С в течение 5 часов

Поверхность обеих сторон неокисидированного и окисидированного образцов № 1 и № 16 соответственно имеет неоднородный пятнистый характер с цветом, изменяющимся от светло-

серого до темно-серого. На поверхности образцов выявлено наличие свинца в виде шариков и сплошных областей произвольной формы.

Экспозиция в течение 5 часов неоксидированного (№ 2) и оксидированного (№ 17) образцов стали ЭП-823 в расплаве соли  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к более существенным изменениям их внешнего вида, рисунок 3.19. Это выражается в образовании на поверхности образцов более толстых отложений, имеющих более рельефный характер.



а - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца №2;

б – вид снизу образца №2;

в - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца №17;

г – вид снизу образца №17

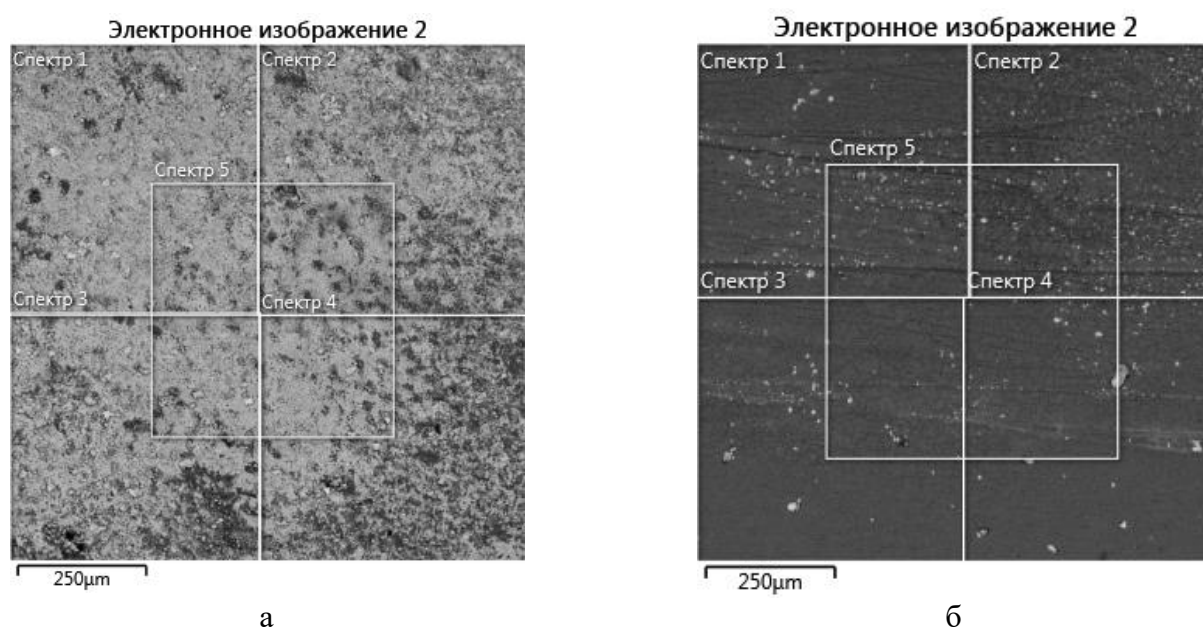
Рисунок 3.19 – Внешний вид неоксидированного образца № 2 (а, б) и оксидированного образца № 17 после коррозионных испытаний без контакта с таблетками UN в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

Отложения не имеют прочного сцепления с поверхностью образцов и скалываются на отдельных участках. Отличительной особенностью состояния поверхности образцов № 2 и № 17, испытанных в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ , является наличие налета светло-коричневого цвета на внешней поверхности отложений в местах без сколов.

Кроме того, характерной особенностью образцов № 2 и № 17 является характер формирования отложений Pb на поверхности материала образцов, вид которых приведен на рисунках 3.29 а-в. Наибольшая плотность отложений свинца выявлена на неоксидированном образце № 2 и преимущественно на наружной поверхности (рисунки 3.19 а, б). В то время как на оксидированном образце № 17 отложения свинца большого размера преимущественно образуются на внутренней поверхности образца, с которой была механически удалена оксидная пленка перед началом коррозионных испытаний (рисунок 3.19 в).

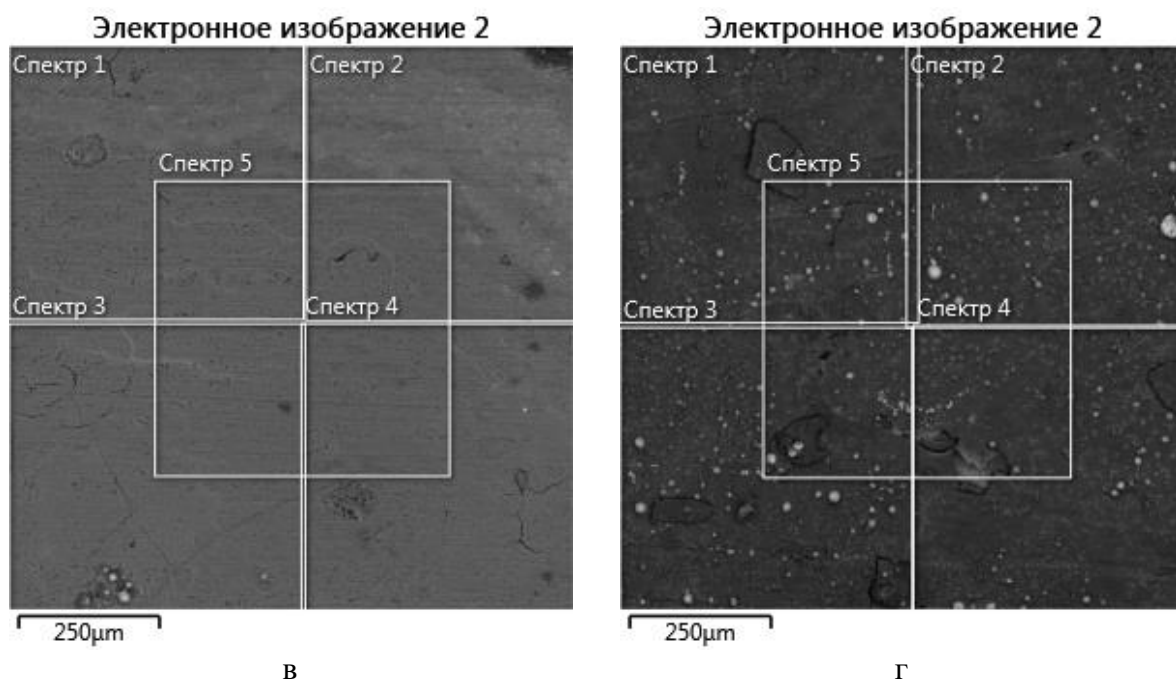
**Результаты СЭМ исследований и МРСА после испытаний при 650 °С в солях LiCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> без контакта с UN**

Результаты исследований СЭМ с использованием МРСА наружной поверхности неоксидированных (№1 и 2) и оксидированных (№ 16 и 17) образцов стали ЭП-823 после испытаний в расплавах солей в течение 5 ч при 650 °С без контакта с таблетками UN приведены на рисунке 3.25 и в таблице Б4, Приложения Б. Содержание элементов в поверхностных слоях стали толщиной ~1 мкм анализировалось в растровом режиме с площади размером 0,5х0,5 мм.



а – образец № 1, неоксидированный; б - образец № 16, оксидированный;

Рисунок 3.20 – СЭМ изображения во вторичных электронах наружной поверхности образцов стали ЭП-823 после испытаний без контакта с таблетками UN в течение 5 часов при 650 °С в расплавах солей LiCl+PbCl<sub>2</sub> (а, б) и 3LiCl-2KCl+PbCl<sub>2</sub> (в, г)



в – образец № 2, неоксидированный; г - образец № 17, оксидированный

Рисунок 3.20 – Продолжение

Согласно данным таблицы Б5, приложения Б, поверхностные слои образца № 1 без оксида, испытанного в расплаве  $\text{LiCl-PbCl}_2$  содержат до  $\sim 77$  масс. % Pb, от 9,5 до 11 масс. % Fe,  $\sim 1,8$  масс. % Cr,  $\sim 0,9$  масс. %, Ni,  $\sim 0,4$  масс. % V,  $\sim 2,4$  масс. % Si и до  $\sim 7,0$  масс. %  $\text{O}_2$ .

Содержание элементов в поверхностных слоях оксидированного образца № 16, испытанного в расплаве  $\text{LiCl-PbCl}_2$  в меньшей степени отличается от исходного состояния стали по сравнению с неоксидированным образцом № 1. Так, содержание Fe и Cr находится на уровне  $\sim 75$  и 8 масс. %, что соответственно ниже на  $\sim 9$  и  $\sim 3$  масс. %, чем в исходном состоянии стали. Содержание V практически не отличается от исходного, в то время как наблюдается тенденция обогащения поверхностных слоев образца № 16 по Mo, W, Ni и Si, соответственно в  $\sim 1,4$ ,  $\sim 2,0$ ,  $\sim 3,0$  и  $\sim 1,9$  раза. Кроме того, в поверхностных слоях образцов во всех спектрах выявлено наличие Pb и кислорода соответственно на уровне  $\sim 6,5$  и  $\sim 3,0$  масс. %.

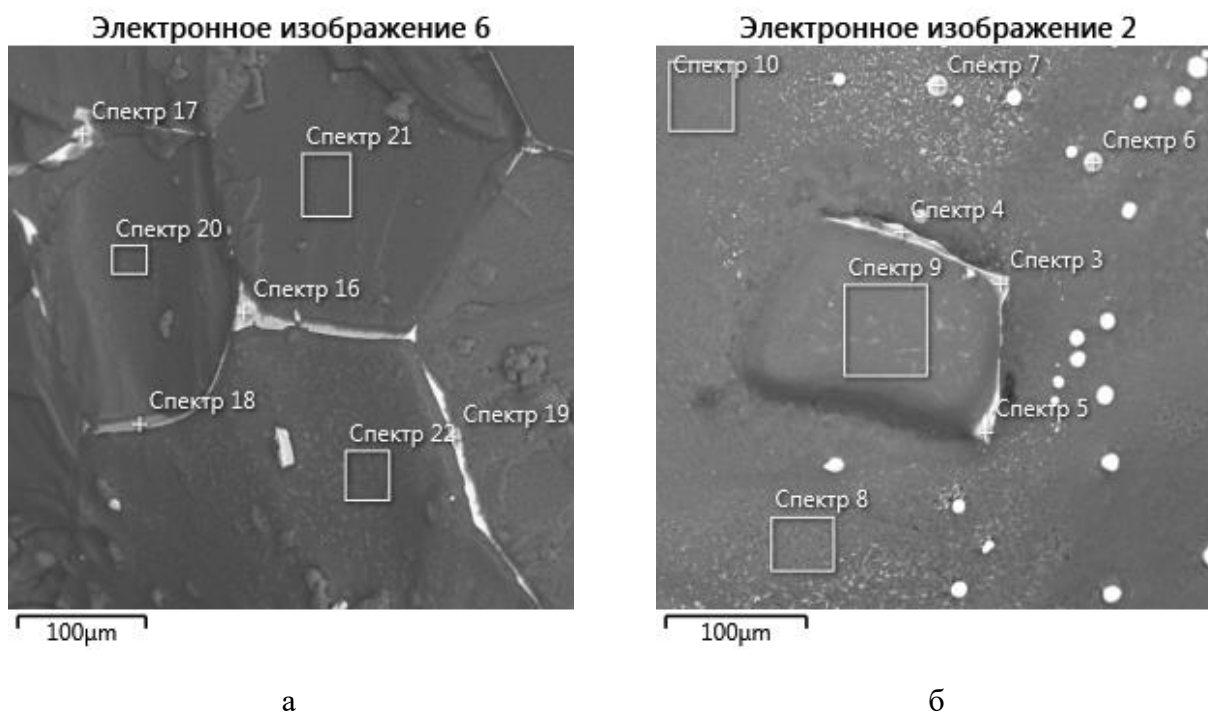
Практически аналогичная картина наблюдается в изменении содержания элементов в поверхностных слоях неоксидированного № 2 и оксидированного № 17 образцов стали ЭП-823 после испытаний в расплаве эвтектического состава  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ , рисунок 3.20.

Несмотря на наличие на поверхности неоксидированного образца № 2 Pb до  $\sim 30$  масс. %, в поверхностных слоях стали наблюдается повышенное содержание V, Si и W соответственно в  $\sim 10,6$ ;  $\sim 7,7$  и  $\sim 3,1$  раза по сравнению с состоянием до испытаний. Содержание Cr и Fe понижено

по сравнению с исходным состоянием. Кроме того, в поверхностных слоях стали неоксидированного образца № 2 наблюдается наличие О до ~18 масс. % и К ~0,3 масс. %. Содержание Fe почти на порядок ниже по сравнению с исходным состоянием стали.

Противоположная картина в содержании элементов наблюдается на оксидированном образце № 17. Увеличено содержание Cr с ~12 до ~16 масс. %, а Mn с ~0,2 до ~2,2 масс. %, при практически неизменных содержаниях V и Si, и пониженном содержании Fe до ~46 масс. %. Как и на неоксидированном образце № 2, на оксидированном образце № 17 выявлено наличие О на уровне ~25 масс. %. Наличие высоких содержаний О и Cr на поверхности изначально оксидированного образца № 17 может свидетельствовать о сохранности на его поверхности оксидной пленки в виде шпинели  $FeCr_2O_4$ .

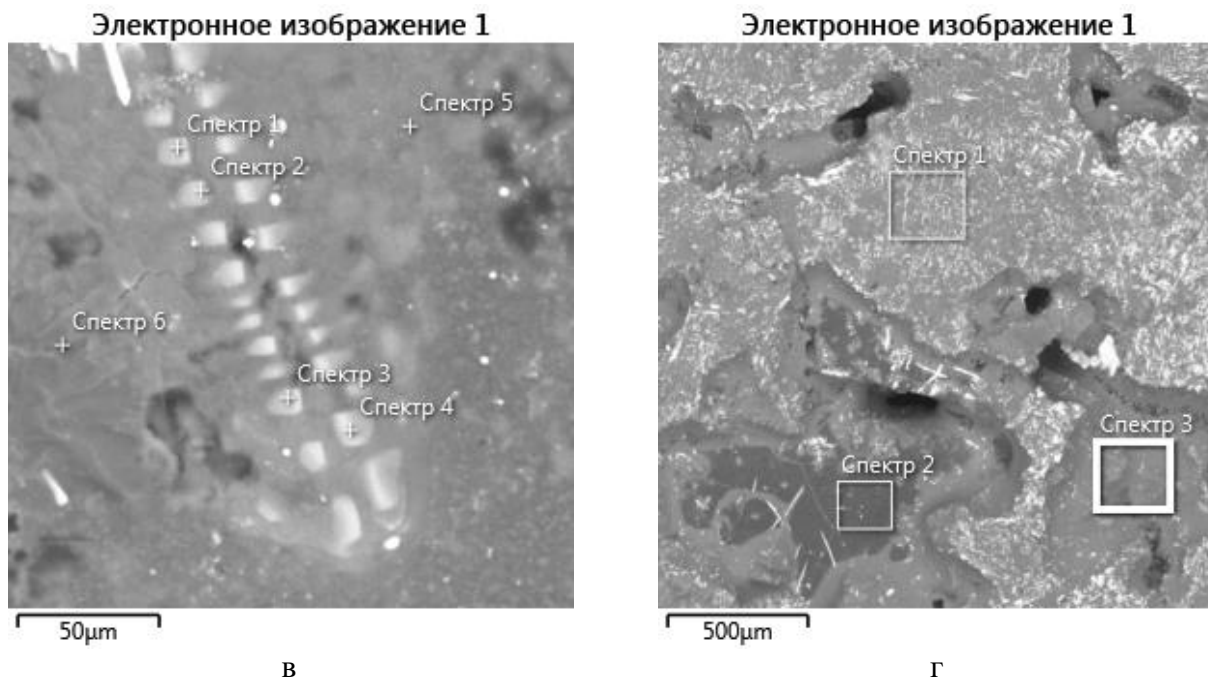
Результаты СЭМ исследований с использованием МРСА плавов солей после коррозионных испытаний образцов стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN в расплавах солей в течение 5 часов при 650 °С приведены на рисунке 3.21 и в таблице Б5, Приложения Б.



а – образец № 1, неоксидированный; б - образец № 16, оксидированный;

Рисунок 3.21 – СЭМ изображения во вторичных электронах плавов солей после испытаний образцов стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN в течение 5 ч при 650 °С в расплавах солей  $LiCl+PbCl_2$  (а, б) и  $3LiCl-2KCl+PbCl_2$  (в, г)





в – образец № 2, неоксидированный; г - образец № 17, оксидированный

Рисунок 3.21 – Продолжение

В плаве соли  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  после испытаний неоксидированного образца № 1 содержатся в основном  $\text{Cl}$  и  $\text{Pb}$ , лишь в одном спектре выявлено наличие алюминия на уровне  $\sim 0,2$  масс.%. Следует отметить, что по техническим возможностям растрового электронного микроскопа выявление линий  $\text{Li}$  в энергодисперсионных спектрах не представляется возможным.

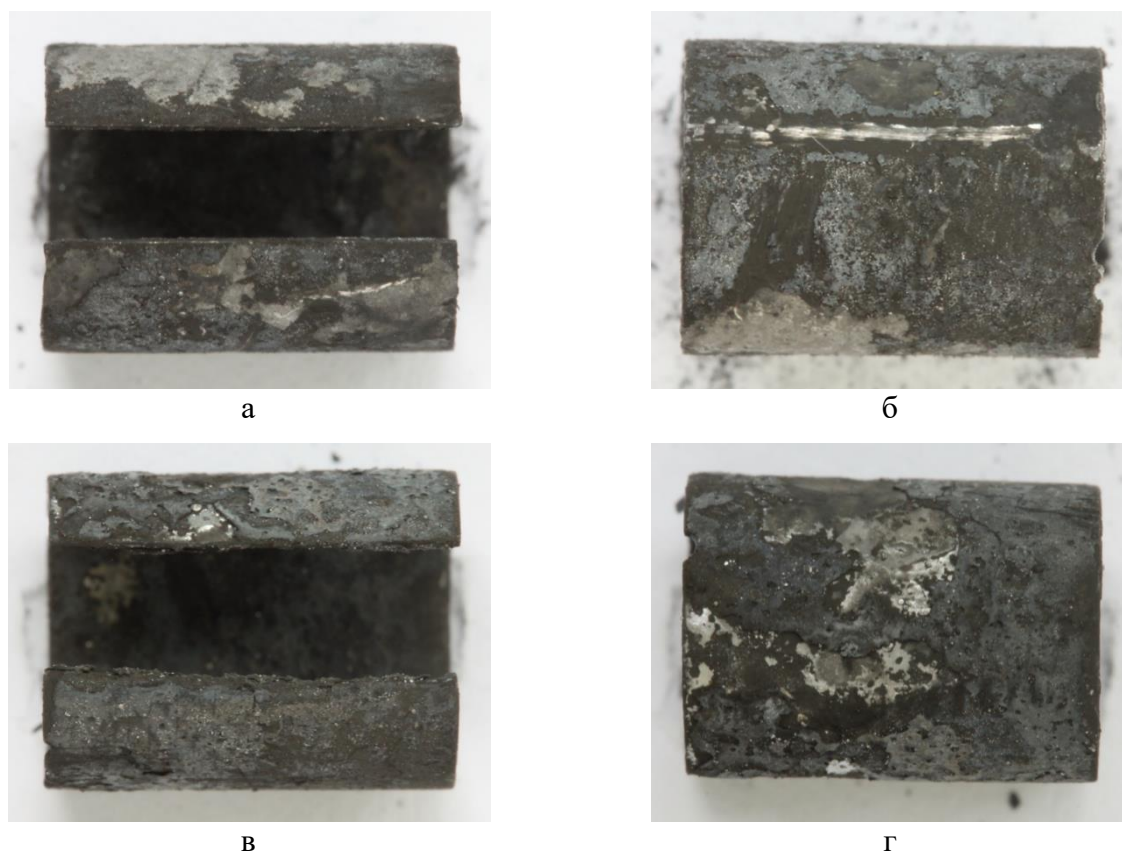
Помимо  $\text{Cl}$  и  $\text{Pb}$  в составе плава соли  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 16 выявлено наличие  $\text{O}$  и  $\text{Al}$  на уровне  $\sim(0,5-2)$  и  $\sim(0,1-0,2)$  масс. %, соответственно.

Плавы солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  после испытаний неоксидированных и оксидированных образцов стали ЭП-823 содержат  $\text{Cl}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Pb}$  и  $\text{O}$ , при этом содержание кислорода в обоих плавах выше, чем после испытаний аналогичных образцов в плавах  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$ .

Обе среды  $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при параметрах «мягкого» хлорирования ОЯТ, равных  $T=650$  °C и  $t=5$  часов, оказывают селективное влияние на вынос компонентов неоксидированной стали ЭП-823 в расплав солей: поверхностные слои стали обедняются по хрому, железу и марганцу, при одновременном увеличении содержания  $\text{Ni}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ . В аналогичных условиях оксидирование стали частично защищает ее от селективного влияния обеих солевых сред  $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  на компоненты стали.

*Состояние поверхности образцов после испытаний при 750 °С в солях LiCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> без контакта с UN*

На рисунке 3.22 приведены фотографии внешнего вида различных сторон образцов стали ЭП-823, испытанных при 750 °С в течение 5 часов в неокисидированном (образец № 3) и оксидированном (образец № 18) состояниях без контакта с таблетками UN в расплаве солей LiCl-PbCl<sub>2</sub>.



а - вид сверху при фокусировке на наружную поверхность образца №3;

б – вид снизу образца №3

в - вид сверху при фокусировке на наружную поверхность образца №16;

г – вид снизу образца №16

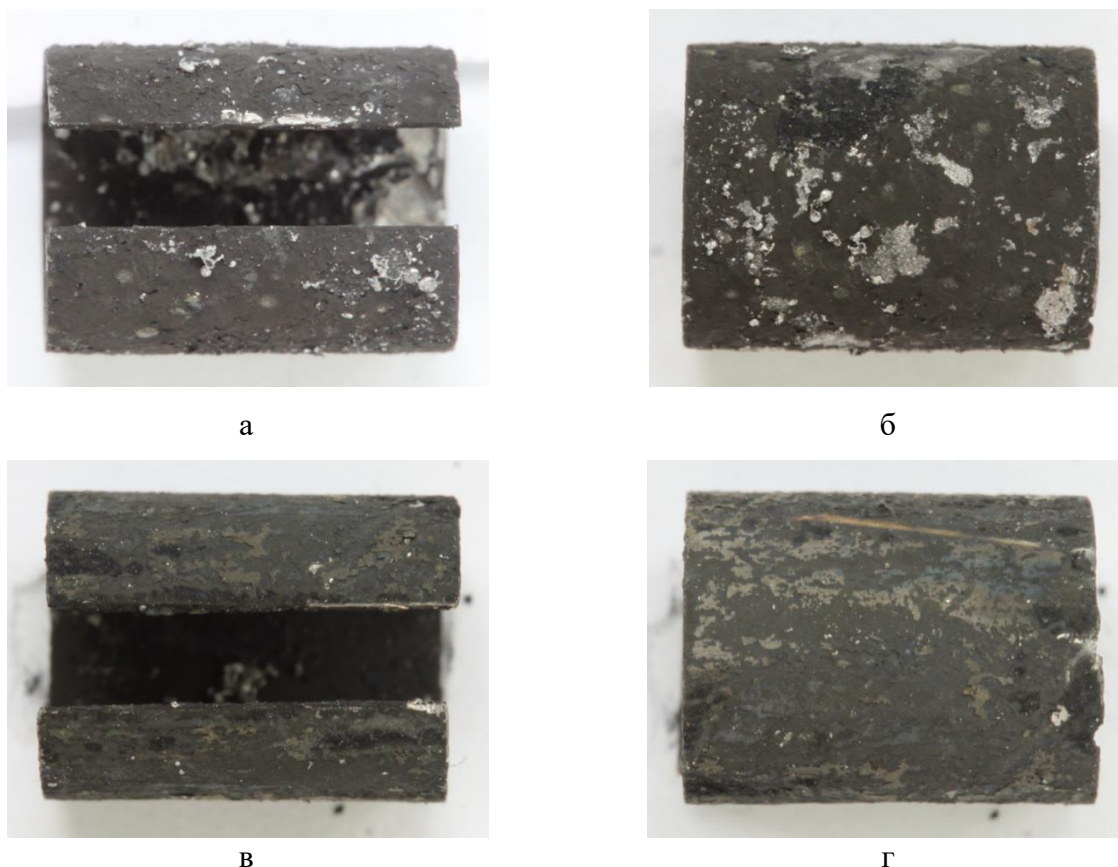
Рисунок 3.22 – Внешний вид неокисидированного № 3 и оксидированного № 18 образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в свободном состоянии в расплаве солей LiCl-PbCl<sub>2</sub> при 750 °С в течение 5 ч

У неокисидированного образца стали № 3 обе поверхности имеют неоднородный пятнистый характер с цветом, изменяющимся от светло-серого до темно-серого. На наружной поверхности образца выявлено наличие сплошных областей произвольной формы более светлой

окраски по сравнению с остальной поверхностью, расположенных преимущественно на боковых поверхностях, являющихся отложениями свинца (рисунки 3.22 а, б).

Практически аналогичный характер состояния поверхности имеет и оксидированный образец № 18 (рисунок 3.22 в, г). Обе поверхности образца имеют неоднородный пятнистый характер с цветом, изменяющимся от светло-серого до темно-серого. Отложения свинца были выявлены на обеих поверхностях образца в виде сплошных областей произвольной формы с более светлой окраской по сравнению с остальной поверхностью образца.

Внешний вид образцов после испытаний в течение 5 ч при 750 °С в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_1\text{PbCl}_2$  ( $n_1=1$  моль %) представлен на рисунке 3.23. Наличие светло-серого налета коррелирует с результатами испытаний в расплаве солей аналогичного состава при 650 °С.



а, - вид сверху при фокусировке на наружную поверхность образца № 4;  
 б – вид снизу образца № 4  
 в - вид сверху при фокусировке на наружную поверхность образца № 19;  
 г – вид снизу образца № 19

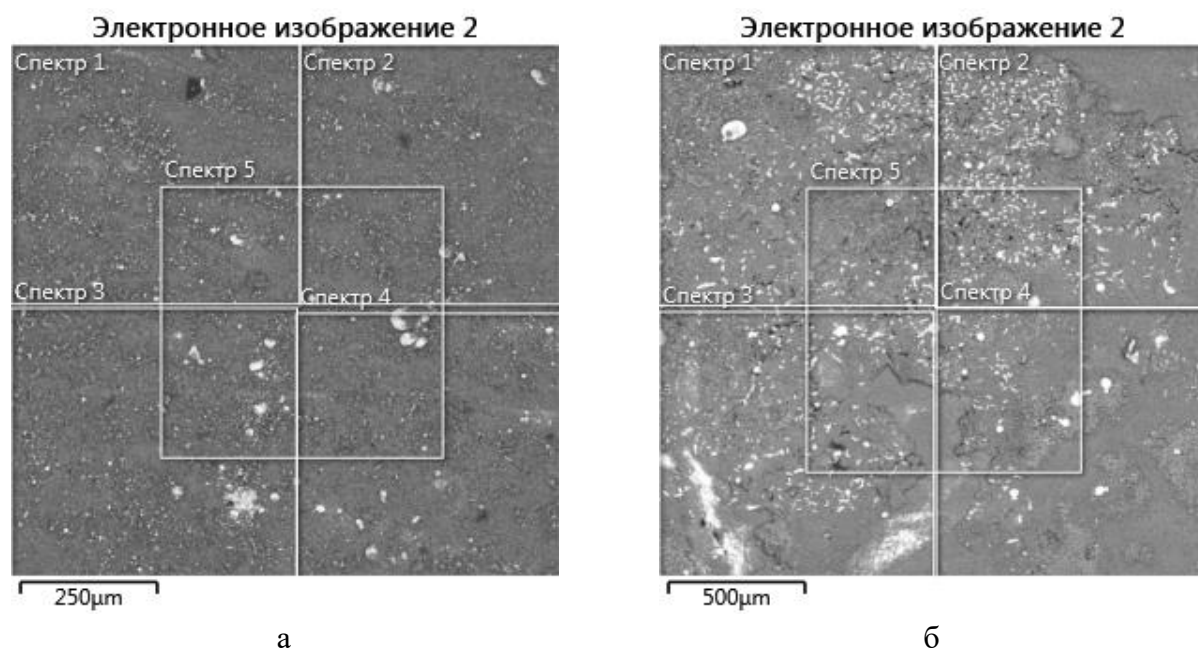
Рисунок 3.23 – Внешний вид неоксидированного № 4 и оксидированного № 19 образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в свободном состоянии в расплаве солей  $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  при 750 °С в течение 5 ч

На поверхности образцов неоксидированного образца присутствуют отложения свинца, как в виде шарообразной формы, так и в продолговатой и вытянутой формы различного размера.

Отложения свинца выявлены на обоих образцах, как на внешней, так и на внутренней поверхности. Наибольшая плотность отложений, как и при испытаниях при температуре 650 °С выявлено у неоксидированного образца № 4.

***Результаты СЭМ исследований и МРСА после испытаний при 750 °С в солях LiCl и 3LiCl-2KCl-PbCl<sub>2</sub> без контакта с UN***

Результаты исследований с использованием СЭМ и МРСА наружной поверхности образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в расплавах солей при 750 °С приведены на рисунке 3.24 и в таблице Б6, Приложения Б. Содержание элементов в поверхностных слоях стали толщиной ~1 мкм анализировалось в растровом режиме с площади размером ~0,5х0,5 мм.



а – образец № 3, неоксидированный; б - образец № 18, оксидированный;  
в – образец № 4, неоксидированный; г - образец № 19, оксидированный

Рисунок 3.24 – СЭМ изображение во вторичных электронах наружной поверхности образцов стали ЭП-823 после испытаний без контакта с таблетками UN в течение 5 часов при 750 °С в расплавах солей LiCl+PbCl<sub>2</sub> (а, б) и 3LiCl-2KCl+PbCl<sub>2</sub> (в, г)

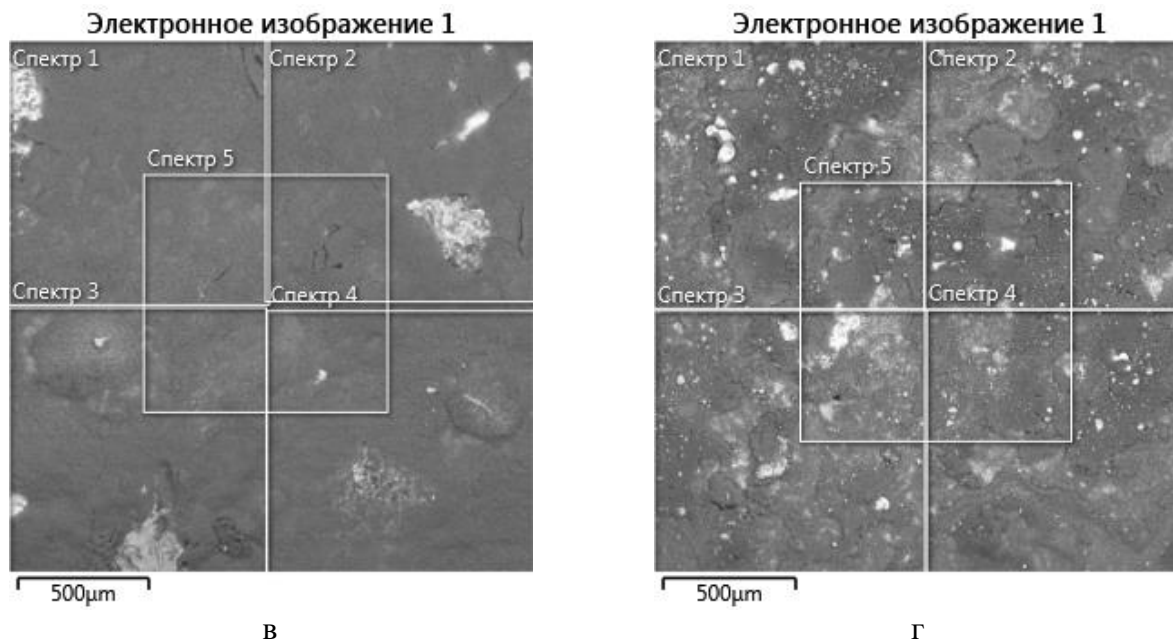


Рисунок 3.24 – продолжение

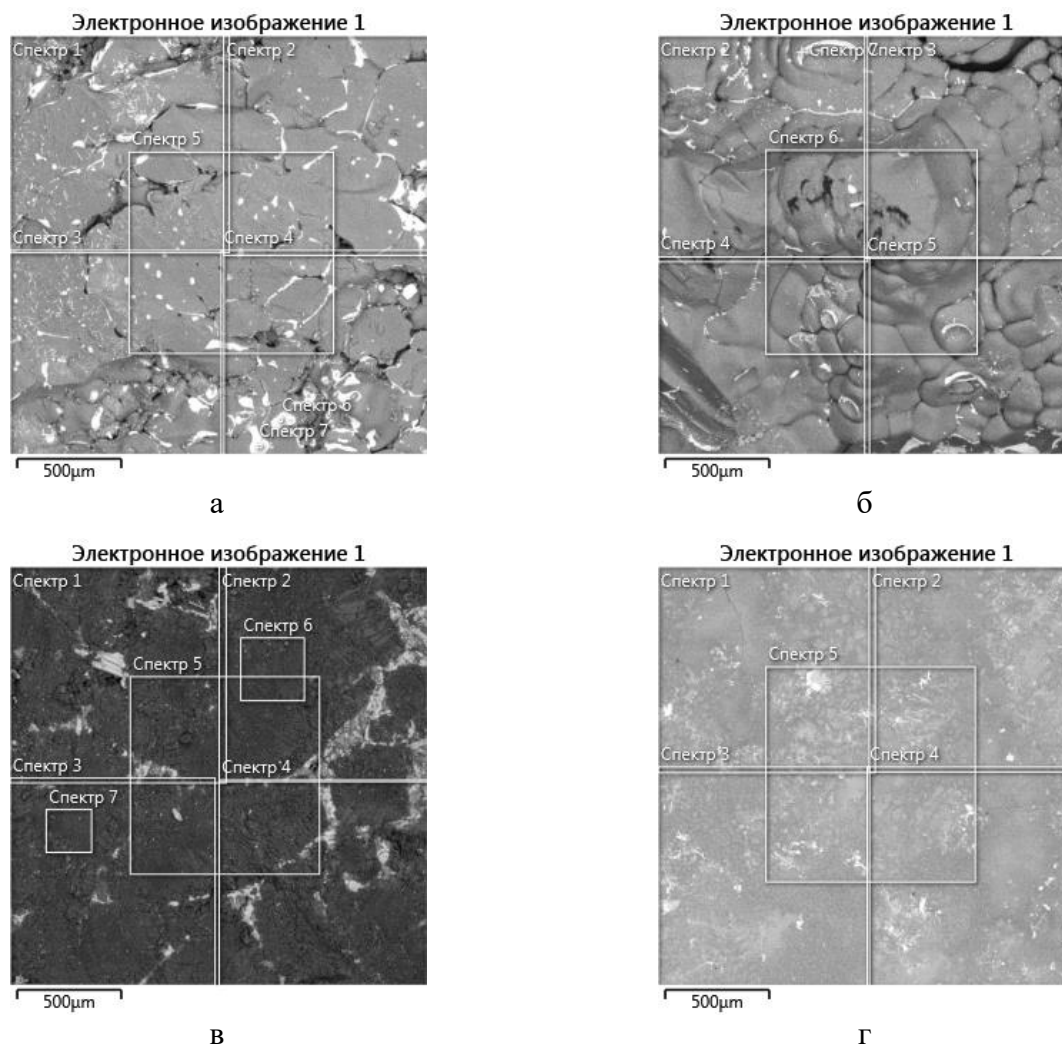
Согласно данным таблицы Б6, Приложения Б поверхностные слои неоксидированного образца № 3, испытанного при 750 °С в расплаве  $\text{LiCl-PbCl}_2$  содержат следующие элементы с содержанием (в масс. %): Fe ~14,5, Cr ~2,0, Si ~15,3, V ~1,4, Ni ~12,3, Nb ~2,1, Mo ~7,6, W ~7,5, Pb ~18,7, Al ~0,8, O ~17,8. Наблюдается обеднение поверхностных слоев неоксидированного образца № 3 по Fe и Cr по сравнению с исходным состоянием соответственно до ~14,5 и 2,0 % масс. или почти в 6 раз. При этом происходит обогащение этих же слоев образца по Si в ~15 раз, по V в ~3 раза, по Ni в ~20 раз, по Mo и W в ~10 раз. Наличие O и Al в составе поверхностных слоев образца № 3 может являться следствием взаимодействия компонентов расплава солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  с материалами алундовых тиглей и массопереносом продуктов этого взаимодействия на поверхность образца стали.

Содержание элементов в поверхностных слоях оксидированного образца № 18 близко к их содержанию в аналогичных слоях на неоксидированном образце № 1. Но отмечено, что на поверхности оксидированного образца содержание железа почти в два раза больше по сравнению с оксидированным образцом № 18.

Испытания неоксидированного образца № 4 и оксидированного образца № 19 в расплавах солей  $3\text{LiCl-2KCl+PbCl}_2$  приводят к большому обеднению поверхностных слоев стали по железу до уровня ~(3-5) масс. % по сравнению с испытаниями в расплаве  $\text{LiCl-PbCl}_2$ . В то время как содержание хрома в слоях обоих образцов снижается до ~(3-5) масс. %, что в 2,5-3 раза выше по сравнению с (1-2) масс. % при испытаниях в расплаве  $\text{LiCl-PbCl}_2$ . Содержание остальных эле-

ментов в поверхностных слоях неоксидированного № 4 и оксидированного образца № 19, испытанных в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$ , сравнимо с их содержанием в слоях аналогичных образцов, испытанных в расплаве солей  $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ . Кроме того, в слоях обоих образцов выявлено наличие калия на уровне 0,7-0,9 масс. %

На рисунке 3.25 приведены СЭМ изображения плавов солей с указанием областей анализа содержания элементов в них, данные МРСА плавов солей приведены в таблице Б7, Приложения Б.



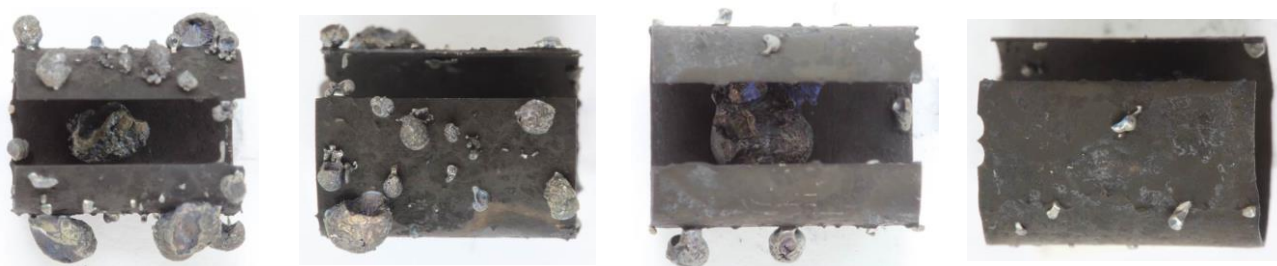
- а – плав после испытаний неоксидированного образца № 3;  
 б – плав после испытаний оксидированного образец № 18;  
 в – плав после испытаний неоксидированного образца № 4;  
 г – плав после испытаний оксидированного образец № 19

Рисунок 3.25 – СЭМ изображения во вторичных электронах плавов солей после испытаний образцов стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN в течение 5 часов при 750 °С в расплавах солей  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$

Согласно данным таблицы Б7, Приложения Б, плав солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  после испытаний неоксидированного образца № 3 содержит Cl до ~94 масс. % и Pb на уровне ~6 масс. %. В составе плава солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 18 помимо Cl и Pb выявлено наличие O в отдельных спектрах до ~5,5-6,5 масс. %. Плав солей  $3\text{LiCl-2KCl+PbCl}_2$  после испытаний неоксидированного образца № 4 содержит Cl до ~80,5 масс. %, K до ~17,5 масс. %, Pb до ~2,0 масс. % и Fe на уровне ~0,3 масс. % с его содержанием в отдельных спектрах до ~1,7 масс. %. В плаве солей  $3\text{LiCl-2KCl+PbCl}_2$  после испытаний оксидированного образца № 19 имеется Cl на уровне ~86,4 масс. %, K до ~13,3 масс. %, Fe до 0,2 масс. % при отсутствии Pb.

***Состояние поверхности образцов после испытаний при 650 °C в солях  $\text{LiCl-PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$  в контакте с UN***

На рисунках 3.26 представлен внешний вид поверхности образцов стали ЭП-823, испытанных соответственно в неоксидированном (образец № 7) и оксидированном (образец № 22) состояниях в механическом контакте с таблетками UN в расплаве солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  при 650 °C в течение 5 часов.



а

б

в

г

а - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца № 7;

б – вид с правого бока образца № 7;

в - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца № 22;

г – вид с правого бока образца № 22

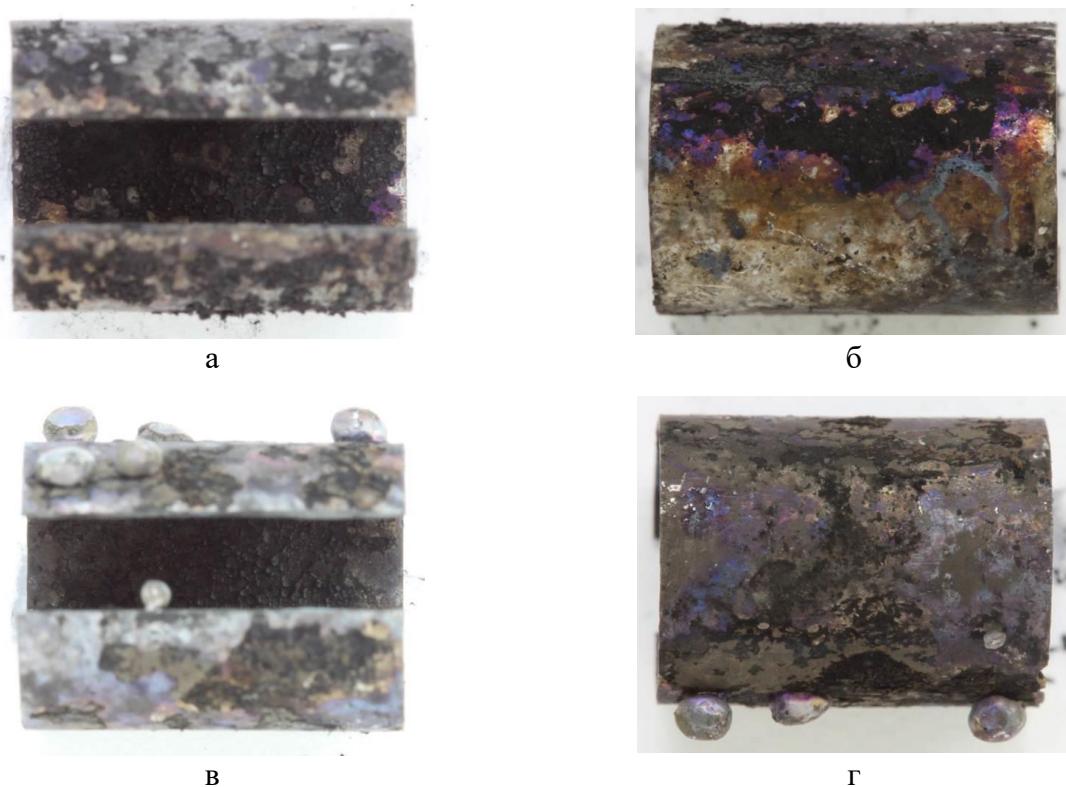
Рисунок 3.26 – Внешний вид неоксидированного № 7 и оксидированного № 22 образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с таблеткой UN в расплаве солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  при 650 °C в течение 5 часов

Наружная поверхность обоих образцов стали темно-серого цвета имеет относительно однородный характер с большим количеством отложений свинца различной формы от шарообразной до овальной (рисунки 3.26). При этом количество и размеры отложений свинца на наружной

поверхности неоксидированного образца № 7 значительно превышает количество таковых же отложений Pb на поверхности оксидированного образца № 22, рисунок 3.26.

На внутренней поверхности обоих образцов выявлено наличие отложений свинца меньших размеров, а также остатков таблетки UN произвольной формы, с отсутствием острых углов, рисунок 3.26. Размеры остатков таблетки UN в неоксидированном образце № 7 равны  $\sim 3,75 \times 2,75$  мм, а в оксидированном образце № 22 -  $\sim 3,9 \times 3,9$  мм.

Топография поверхности неоксидированного № 8 и оксидированного № 23 образцов стали ЭП-823, представленных на рисунке 3.27 и испытанных в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ , существенно отличается от аналогичных образцов, испытанных в расплаве солей  $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$ .



а - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца № 8;  
 б – вид снизу образца № 8;  
 в - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца № 23;  
 г – вид снизу образца № 23

Рисунок 3.27 – Внешний вид неоксидированного № 8 и оксидированного № 23 образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с таблеткой UN в расплаве солей  $\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

Наружная поверхность неоксидированного образца № 8 имеет неоднородный пятнистый характер с цветом, изменяющимся от светло-серого до темно-серого. В отличие от испытаний в



расплаве солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  на образце неоксидированного образца № 8, испытанного в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$ , отложения свинца имеют не шарообразную форму, а образуются в виде протяженных областей, располагаемых преимущественно на нижней поверхности и на нижних частях боковых поверхностей образца (рисунок 3.27 б).

Внутренняя поверхность неоксидированного образца № 8 имеет относительно однородное строение с отложениями черного цвета, растрескивавшимися на мелкие фрагменты, наличия остатков таблетки UN не выявлено (рисунок 3.27 а).

Наружная поверхность оксидированного образца № 23, испытанного в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$  имеет также неоднородный пятнистый характер с цветом, изменяющимся от светло-серого до темно-серого (рисунок 3.27 в, г).

Однако в отличие от аналогичного образца № 22 с оксидированной наружной поверхностью, испытанного в расплаве солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$ , отложения свинца на наружной поверхности оксидированного образца № 23, испытанного в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$ , близки к шарообразной форме (рисунок 3.27 в, г).

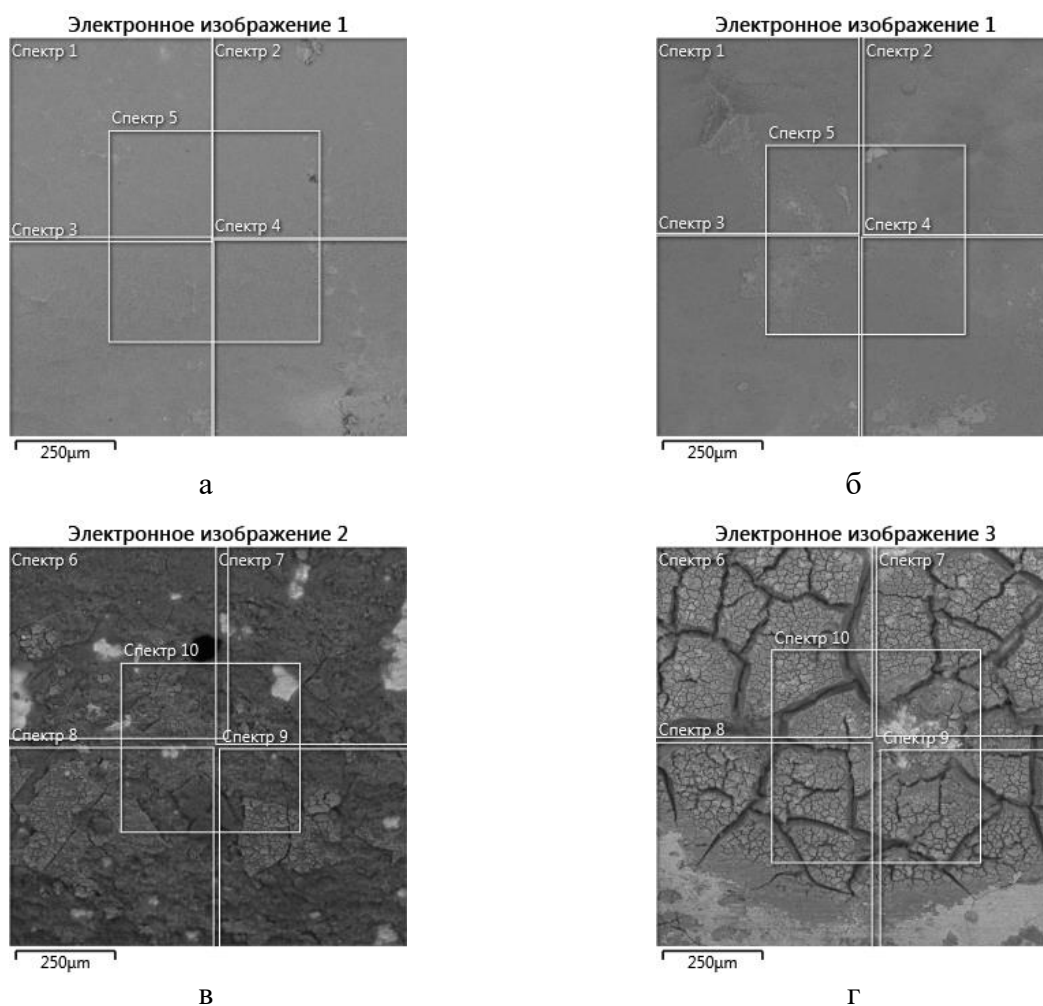
Состояние внутренней поверхности оксидированного образца № 23 аналогично состоянию таковой поверхности неоксидированного образца № 8, испытанного в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$ , и имеет относительно однородное строение с отложениями черного цвета, растрескивавшимися на мелкие фрагменты (рисунок 3.27 в). В данном случае также не выявлено наличия остатков таблетки UN на внутренней поверхности оксидированного образца № 23 (рисунок 3.27 в).

Результаты исследований с использованием СЭМ и МРСА наружной поверхности образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с таблетками UN в расплавах солей  $\text{LiCl-PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$  в течение 5 часов при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  приведены на рисунке 3.28 и в таблице Б8, Приложение Б. Содержание элементов в поверхностных слоях стали толщиной  $\sim 1\text{ }\mu\text{м}$  анализировалось в растровом режиме с площади размером  $0,5 \times 0,5\text{ мм}$ .

Согласно данным таблицы Б11 в поверхностных слоях неоксидированного образца № 7 выявлено наличие следующих элементов с содержанием в масс. %: Fe -  $\sim 66,8$ , Cr  $10,2$ , Si  $\sim 2,5$ , Ni  $\sim 2,0$ , W  $\sim 0,7$ , Mn  $\sim 0,6$ , Mo  $\sim 0,3$ , V  $\sim 0,5$ , O  $\sim 4,5$ , Al  $\sim 0,3$ , Pb  $\sim 2,3$ , U  $\sim 9,5$ . По сравнению с исходным состоянием поверхностный слой образца № 7 обеднен по Fe и Cr почти на 20 масс. %, обогащен по Si, Ni и Mn в  $\sim 2,5$  раза, при практически неизменном содержании W, Mo и V.

Наличие на поверхности образца № 7 кислорода и алюминия, является результатом взаимодействия материала алундового тигля с расплавами солей и массопереноса продуктов их взаимодействия.

При испытании оксидированного образца № 22 в сравнимых условиях по составу коррозионной среды, температуре и времени испытаний отмечается большая степень обеднения поверхностных слоев стали по Fe и Cr (соответственно до ~49 и ~8 масс. %), обогащения по Si, Mo, W, Mn и Ni (соответственно в ~4, ~2, ~3, ~2 и ~15 раз) при неизменном содержании V. Отмечается повышенное содержание свинца и урана соответственно в ~2 и в 1,5 раза по сравнению с неоксидированным образцом № 7.



а – образец № 7, неоксидированный; б - образец № 22, оксидированный;  
в – образец № 8, неоксидированный; г - образец № 23, оксидированный

Рисунок 3.28 – СЭМ изображение во вторичных электронах наружной поверхности образцов стали ЭП-823 после испытаний в контакте с таблетками UN в течение 5 часов при 650 °С в расплавах солей  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  (а, б) и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  (в, г)

Содержание O и Al находится практически на том же уровне, что и в поверхностных слоях неоксидированного образца № 7, на уровне ~4,5 и 0,2 масс. % соответственно.

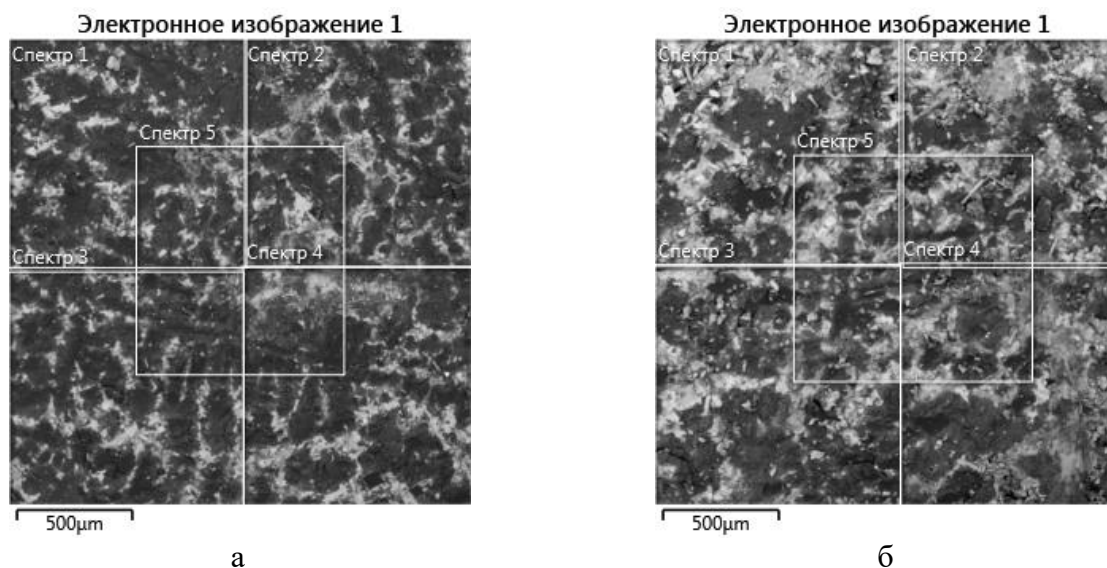
Содержание элементов в поверхностных слоях неоксидированного № 8 и оксидированного образца № 23, испытанных в расплавах солей эвтектического состава  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  существенно отличается от аналогичных образцов № 7 и № 22, испытанных в расплавах солей  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$ . Различие проявляется в очень низких содержаниях основных элементов стали ЭП-823 Fe и Cr, находящихся соответственно на уровне  $\sim 10,1$  и  $3,0$  масс. % для неоксидированного (№ 8) и  $\sim 9,1$  и  $0,8$  масс. % для оксидированного (№ 23) образцов, т.е. почти в 4-10 раз меньших, чем в исходном состоянии образцов. При этом отмечается почти на порядок обогащение поверхностных слоев обоих образцов по Si, Mo, W и Ni, а также увеличение содержания Nb и V в  $\sim 6$  раз.

Характерным отличием образцов стали, испытанных в  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  от образцов, испытанных в  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  являются повышенные уровни содержания кислорода на уровне  $\sim 13$  мас. %, практически одинаковые для обоих образцов. Кроме того, второй отличительной особенностью является наличие азота в поверхностных слоях обоих образцов № 8 и № 23 с практически равным содержанием  $\sim 4,0$  масс. % Следует отметить, что подготовка солей и газовой среды для всех ампул, в которых испытывались все вышеописанные образцы, производилась одновременно, что исключало различие в исходном составе газовых сред над расплавами солей в ампулах. После чего, объемы ампул отсекались от газовакуумной трассы и испытания образцов происходили в индивидуальных условиях по составу газовой среды.

Результаты СЭМ исследований с использованием МРСА плавок солей после коррозионных испытаний образцов стали ЭП-823 в контакте с таблетками UN в расплавах солей в течение 5 часов при  $650^\circ\text{C}$  приведены на рисунке 3.29 и в таблице Б12, Приложения Б.

Согласно данным, приведенным на рисунке 3.28, оба плава представляют собой однородную структуру с равномерно распределенными включениями более светлого контраста по сравнению с основой. В большинстве случаев включения имеют дендритную структуру (рисунок 3.29 а). Образование включений, по всей видимости, произошло в результате пересыщения расплавов солей в процессе их медленного охлаждения вместе с печью.

Концентрация железа в плаве, после испытаний неоксидированного образца № 8, равна  $(0,37\pm 0,09)$  масс. %, что эквивалентно общему содержанию Fe в плаве  $(153\pm 37)$  мг, значение находится в хорошем соответствии с данными гамма-спектрометрических измерений, согласно которым вынос железа в расплав соли равен  $(172\pm 5,5)$  мг (таблица 3.12). Аналогично и для оксидированного образца № 23, расчетное значение содержания железа в плаве по данным МРСА равно  $(227\pm 55)$  мг, а по данным гамма-спектрометрических измерений –  $(169\pm 5,2)$  мг.



а – плав после испытаний неоксидированного образца № 8;  
б – плав после испытаний оксидированного образец № 23

Рисунок 3.29 – РЭМ изображения во вторичных электронах плавов солей после испытаний образцов стали ЭП-823 в контакте с таблетками UN в течение 5 часов при 650 °С в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$

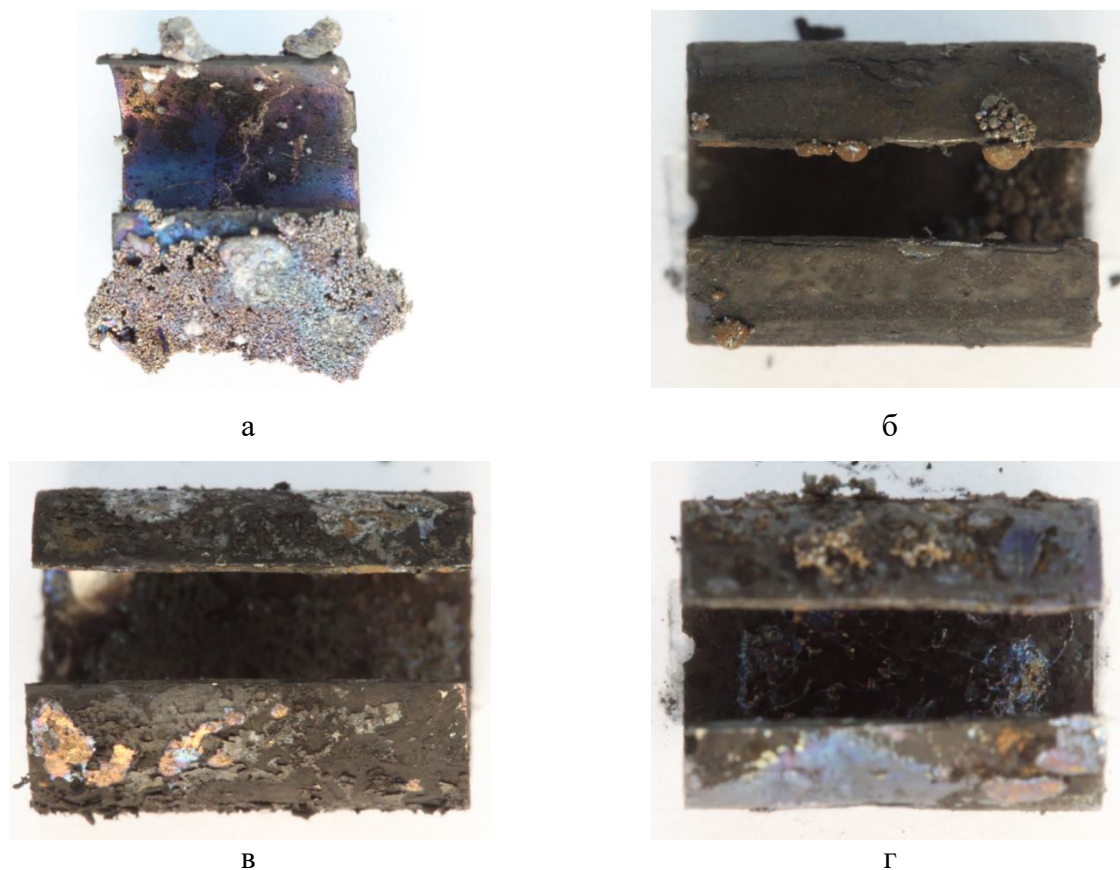
Согласно данным таблицы 3.31 в плавах солей, помимо, основных элементов Cl, K и Pb, входящих в их состав, выявлено наличие Fe, U и O, соответственно на уровне ~0,4-0,6, ~4-7 и ~1,5-2 масс. %. Появление в плаве Fe обязано коррозии образцов стали ЭП-823, а U - растворению таблеток UN.

Таблица 3.12 – Данные МРСА содержания элементов в плавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  после испытаний образцов стали ЭП-823 в контакте с таблетками UN в течение 5 часов при 650 °С (анализируемые области плавов приведены на рисунке 3.30)

Номер образца, состояние	Номер рисунка – номер спектра	Содержание элементов, % масс.					
		O	Cl	K	Fe	Pb	U
8, без оксида	3.14.а - 1	2,00	64,79	22,09		7,72	3,40
	3.14.а - 2	1,71	63,46	21,66	0,57	8,28	4,32
	3.14.а - 3	1,41	64,73	22,25	0,35	7,61	3,65
	3.14.а - 4	1,13	62,64	22,57	0,51	8,62	4,52
	3.14.а - 5	1,33	65,67	21,52	0,42	7,45	3,61
	<i>Среднее</i>	<i>1,52±0,14</i>	<i>64,26±0,48</i>	<i>22,02±0,17</i>	<i>0,37±0,09</i>	<i>7,94±0,20</i>	<i>3,90±0,20</i>
23, с оксидом	3.14.б - 1	2,05	55,66	20,68	0,42	13,62	7,57
	3.14.б - 2	2,24	55,19	21,02	0,58	13,25	7,72
	3.14.б - 3	1,48	59,35	22,15	0,53	10,44	6,06
	3.14.б - 4	2,79	55,79	22,99	0,62	10,47	7,33
	3.14.б - 5	2,50	56,41	21,56	0,58	11,12	7,82
	<i>Среднее</i>	<i>2,21±0,20</i>	<i>56,48±0,66</i>	<i>21,68±0,37</i>	<i>0,55±0,09</i>	<i>11,78±0,62</i>	<i>7,30±0,29</i>

*Состояние поверхности образцов после испытаний при 750 °С в солях  $\text{LiCl-PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl-2KCl-PbCl}_2$  в контакте с UN*

На рисунке 3.30 приведены фотографии образцов стали ЭП-823, после испытаний в течение 5 часов при 750 °С в расплавах солей  $\text{LiCl+n}_2\text{PbCl}_2$ , ( $n_2=2,0$  мольн. %) и  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$  с ( $n_1=1,0$  моль %) в контакте с таблетками UN.



а, - вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца № 5;

б – вид сверху при фокусировке на наружную поверхность образца № 20

в - вид сверху при фокусировке на наружную поверхность образца № 6;

г – вид сверху при фокусировке на внутреннюю поверхность образца № 21

а, б – образцы испытанные в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$ ; в, г – образцы испытанные в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$

Рисунок 3.30 – Внешний вид неоксидированных № 5 и № 20 и оксидированных № 6 и № 21 образцов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с таблеткой UN в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$  при 750 °С в течение 5 часов

На внешней поверхности неоксидированного образца № 5 и оксидированного образца № 20 стали ЭП-823 имеются отложения свинца. Наличие большего количества отложений свинца на поверхности неоксидированного образца № 5 связано с его нахождением при проведении эксперимента на дне тигля. На его внутренней поверхности в отличие от оксидированного образца присутствуют цвета побежалости. Нерастворившихся остатков таблетки UN после проведения испытаний не выявлено ни на одном из образцов.

Состояние образцов стали ЭП-823 (неоксидированного № 6 и оксидированного № 21), испытанных в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_1\text{PbCl}_2$ , существенно отличается от аналогичных образцов, испытанных в расплаве солей  $\text{LiCl}-n_1\text{PbCl}_2$ . На поверхности образцов образуются рыхлые осыпающиеся отложения преимущественно темно-серого цвета (рисунки 3.30). Еще одной отличительной особенностью испытаний в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_1\text{PbCl}_2$  является характер расположения и форма отложений свинца на поверхности образцов стали. В данном случае последние выделяются на поверхности либо в виде очень мелких шариков (рисунок 3.30 а), либо в виде протяженных областей, располагающихся преимущественно на боковых поверхностях и в нижней части образцов (рисунки 3.30 в, г).

На внутренней поверхности обоих образцов № 6 и № 21 отчетливо виден иной характер состояния отложений (рисунки 3.30 в, г). На внутренней поверхности неоксидированного образца № 6 в области расположения таблетки UN образуется толстый пористый слой отложений темно-серого цвета с включением Pb в виде крупного шарика, располагаемого с левого края (рисунок 3.30 в). В то время как внутренняя, неоксидированная поверхность оксидированного с наружной стороны образца № 21 в области расположения таблетки UN имеет шероховатый изъятый характер (рисунок 3.30 г).

### ***Результаты гравиметрических измерений***

Данные гравиметрических измерений массы неоксидированных и оксидированных образцов стали ЭП-823 до и после коррозионных испытаний в контакте и без контакта с таблетками UN в расплавах солей  $\text{LiCl}-(n_1, n_2)\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-(n_1, n_2)\text{PbCl}_2$  и в течение 5 часов при 650 и 750°C представлены в таблице 3.13.

Масса образцов стали ЭП-823 неоксидированного № 1 и оксидированного № 16 после коррозионных испытаний уменьшилась соответственно на ~130 и ~53 мг. Таким образом, убыль массы оксидированного образца № 16 была почти в ~2,5 раза меньше по сравнению с убылью массы неоксидированного образца № 1.

Таблица 3.13 – Результаты гравиметрических измерений образцов стали ЭП-823, подвергнутых коррозионным испытаниям в расплавах солей при 650 °С и 750 °С в течение 5 ч

Т, °С	Номер образца	S, см <sup>2</sup>	δ, мкм	Коррозионная среда*	Масса, г		Δm, мг
					m <sub>0</sub>	m <sub>1</sub>	
650 Без контакта	1	4,19	0	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63902	0,50865	-0,13037
	16	4,17	1,63	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63475	0,58136	-0,05339
	2	4,16	0	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63499	0,56437	-0,07062
	17	4,16	1,65	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63560	0,65132	0,01572
650 в контакте	7	4,30	0	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,65602	0,84362	0,18760
	22	4,30	1,58	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63589	0,60737	-0,02853
	8	4,18	0	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,65668	0,54044	-0,11624
	23	4,14	1,59	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,62571	0,53442	-0,09130
750 Без контакта	3	4,17	0	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63447	0,49855	-0,13591
	18	4,17	1,54	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63013	0,47129	-0,15884
	4	4,15	0	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63229	0,78779	0,15549
	19	4,11	1,58	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,61878	0,57229	-0,04649
750 в контакте	11	4,24	0	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,64678	0,33738	-0,30940
	26	4,23	1,69	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,62699	0,2571	-0,36967
	12	4,15	0	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63945	0,69708	0,05763
	27	4,18	1,55	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	0,63398	0,98944	0,35572

\*n<sub>1</sub>=1,0 мольн. %, n<sub>2</sub>=2,0 мольн. %

В случае испытаний с образцами стали ЭП-823 в неоксидированном (№ 2) и оксидированном (№ 17) состояниях в расплаве солей 3LiCl-2KCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub> наблюдалась убыль массы у неоксидированного образца № 2, а у оксидированного образца № 17, наоборот, её увеличение.

Данные гравиметрических измерений массы образцов стали ЭП-823, испытанных в контакте с таблетками UN в расплавах солей LiCl-n<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> и 3LiCl-2KCl-n<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub> в течение 5 часов при 650 °С приведены в таблице 3.13. За исключением неоксидированного образца № 7, испытанного в расплаве солей LiCl-n<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>, на котором наблюдалось увеличение массы, у всех остальных образцов стали выявлена убыль массы, даже на образце № 22, на внутренней поверхности которого были выявлены остатки таблетки UN. Увеличение массы у образца № 7 обусловлено наличием большого количества отложений свинца.

После испытаний образцов стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN в расплавах солей LiCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub> и 3LiCl-2KCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub> в течение 5 часов при 750 °С у трех образцов стали, за исключением неоксидированного образца № 4, испытанного в расплаве солей 3LiCl-2KCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub>, выявлена убыль массы независимо от состояния поверхности образцов и коррозионной среды.

После испытаний образцов стали ЭП-823 в контакте с таблетками UN в расплавах солей LiCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub> и 3LiCl-2KCl-n<sub>1</sub>PbCl<sub>2</sub> в течение 5 часов при 750 °С у образцов стали (неоксидированного № 11 и оксидированного № 26), испытанных в расплаве солей LiCl-n<sub>2</sub>PbCl<sub>2</sub>, выявлена

убыль массы. Масса обоих образцов стали (неоксидированного № 12 и оксидированного № 27), испытанных в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_2\text{PbCl}_2$  увеличилась. В первом случае увеличение массы неоксидированного образца № 12 составило ~10 %, в то время как увеличение массы оксидированного образца № 27 превысило ~50 % (таблица 3.13). Увеличение массы образцов обусловлено наличием на их наружных поверхностях большого количества отложений свинца, в виде наплывов и протяженных областей.

### ***Результаты гамма-спектрометрических исследований и оценки скоростей коррозии стали ЭП-823 и её компонентов***

При анализе общих данных по изменению массы образцов после испытаний, как при 650 °С, так и при 750 °С невозможно сделать оценки по скорости коррозии стали при различных режимах испытаний, так как наличие на поверхности образцов отложений свинца, а также остатков нерастворенных таблеток UN приводит к искажению данных гравиметрии (таблица 3.13).

Для более точного определения коррозионного поведения стали ЭП-823 в расплавах солей использовались данные гамма-спектрометрических измерений активности радионуклидов в образцах стали (до и после испытаний), а также в плавах солей после испытаний, которые приведены в таблице Б9-Б12, Приложения Б.

В таблицах Б9-Б12, Приложения Б наряду с результатами гамма-спектрометрических исследований также представлены значения скоростей коррозии образцов стали ЭП-823 и её основных компонентов после коррозионных испытаний в течение 5 часов при 650 и 750 °С в контакте и без контакта с таблетками UN в расплавах солей  $\text{LiCl}-(n_1, n_2)\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-(n_1, n_2)\text{PbCl}_2$ .

Согласно данным таблицы Б9 Приложения Б в процессе коррозионных испытаний происходит перенос радионуклидов стали ЭП-823 в расплав солей. При этом наибольшая доля радионуклидов, переходящих в расплав солей, наблюдается на неоксидированных образцах.

В расплавах солей  $\text{LiCl}-n_1\text{PbCl}_2$  вынос радионуклидов с поверхности неоксидированных образцов находится в пределах от ~22 до ~37 %.

Вынос радионуклидов с поверхности неоксидированной стали ЭП-823 в расплаве солей эвтектического состава  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_1\text{PbCl}_2$  достигает ~28-43 %, что свидетельствует о большей агрессивности данной среды по сравнению с расплавом солей  $\text{LiCl}-n_1\text{PbCl}_2$

Оксидирование стали снижает вынос радионуклидов из образцов стали ЭП-823 до уровня ~6-28 % в расплаве солей  $\text{LiCl}-n_1\text{PbCl}_2$  и до ~10-33 % в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_1\text{PbCl}_2$  с.



Из результатов значений убыли активности радионуклидов в образцах после коррозионных испытаний и их активностями в плавах солей по отношению к активности в исходном состоянии образцов наблюдается хорошая корреляция (таблица Б9, Приложения Б).

Принимая во внимание, что активность радионуклидов в образце пропорциональна содержанию компонентов в стали, произведен расчет масс легирующих и основных компонентов стали в образцах стали и плавах солей после коррозионных испытаний с использованием выражения (1.11), в котором в качестве эталонных значений активности радионуклидов использовали их значения в образцах стали до испытаний. Значения средних скоростей коррозии элементов стали и самой стали ЭП-823 в расплавах солей, определенные с использованием выражений (3.1)-(3.2), приведены в последней колонке таблиц Б9-Б12, Приложения Б.

Согласно данным таблицы Б9 средние скорости коррозии хрома, железа и стали ЭП-823 в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  при  $650^\circ\text{C}$  для неоксидированного образца № 1 соответственно равны:  $\sim 12,2$ ,  $\sim 88,5$  и  $\sim 101,2$  г/(м<sup>2</sup>·ч). У оксидированного образца № 16 стали ЭП-823 средние скорости коррозии хрома, железа и стали ЭП-823 почти в три раза ниже и соответственно равны:  $\sim 4,1$ ,  $\sim 28,4$  и  $\sim 32,7$  г/(м<sup>2</sup>·ч).

При идентичных условиях испытаний по температуре и длительности испытаний скорость коррозии хрома у неоксидированного образца стали № 2 в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$  примерно на 25 % ниже по сравнению с расплавом солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  соответственно равные  $\sim 12,2$  и  $\sim 9,2$  г/(м<sup>2</sup>·ч) (таблица Б9).

В то время как скорости коррозии железа и стали ЭП-823 в целом, наоборот, на те же  $\sim 25$  % выше, и соответственно равные:

- 88,5 и 111,6 г/(м<sup>2</sup>·ч) для железа соответственно в расплавах солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$ ;

- 101,2 и 121,4 г/(м<sup>2</sup>·ч) для стали соответственно в расплавах солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  и  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$ .

В оксидированном состоянии стали ЭП-823 средние скорости коррозии железа и самой стали в целом в расплавах солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$  соответственно в два и три раза ниже по сравнению с испытаниями в расплавах солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  с (таблица Б10).

В соответствии с данными таблицы Б10 независимо от состояния наружной поверхности стали ЭП-823 (оксидированное или неоксидированное) наблюдаются практически одинаковые скорости коррозии элементов стали и стали ЭП-823 в целом, как в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$ , так и в расплаве  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при наличии гальванического контакта стали с UN.

При этом скорости коррозии стали ЭП-823 и основных компонентов стали в целом почти в два раза меньше в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$  по сравнению с расплавом солей

$\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  (таблица Б10, Приложения Б). Таким образом, в коррозионном отношении расплав солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$  является почти в два раза менее агрессивным по отношению к компонентам стали ЭП-823 и самой стали в целом при наличии механического контакта с UN.

Из данных таблицы Б11, Приложения Б следует, что независимо от состояния наружной поверхности стали ЭП-823 (оксидированное или неоксидированное) наблюдаются практически одинаковые скорости коррозии основных элементов стали Cr и Mn, как в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  так и в расплаве  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$ .

Скорость коррозии (выноса в коррозионную среду) Fe у оксидированного образца стали отличается от образца в состоянии поставки (без оксида). Так в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  скорость выноса Fe у оксидированного почти на 5 % превышает аналогичную величину на образце без оксида. Это приводит к более высокой скорости коррозии (на ~20 %) в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_1\text{PbCl}_2$  оксидированной стали по сравнению с неоксидированной. В то время как в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_1\text{PbCl}_2$  наблюдается обратное: скорости коррозии Fe и стали ЭП-823 у образца в неоксидированном состоянии на ~22 % превышают аналогичные характеристики оксидированной стали.

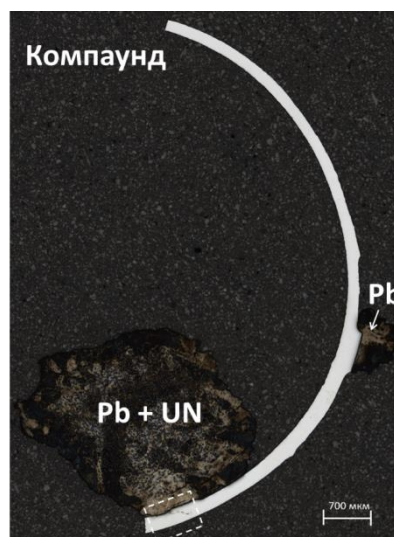
В расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$  скорость коррозии оксидированной стали ЭП-823 и ее элементов на ~20 % ниже по сравнению с неоксидированным состоянием (таблица Б12, Приложения Б). Кроме того, следует отметить, что скорости коррозии стали ЭП-823 и ее элементов в расплаве солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$  почти в два раза ниже, чем в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$ . Эти данные могут свидетельствовать о большей агрессивности расплава солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  в коррозионном отношении к стали ЭП-823 и ее компонентам по сравнению с расплавом солей  $3\text{LiCl-2KCl-n}_2\text{PbCl}_2$ .

### ***Результаты оптической металлографии и электронной микроскопии***

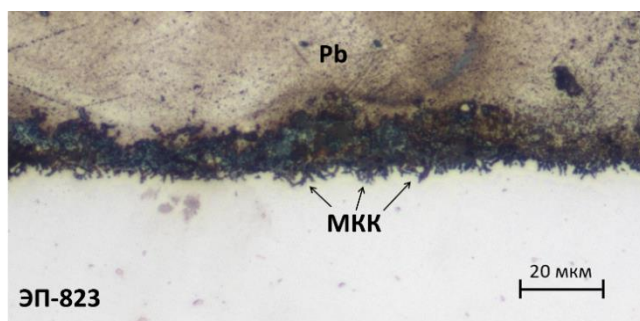
На рисунке 3.31 приведены фотографии оптической металлографии в поперечном сечении неоксидированного образца № 7, испытанного в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при 650 °С в течение 5 часов, а на рисунке 3.32 представлены результаты СЭМ исследований и МРСА участка стали с внутренней поверхности образца.

Согласно данным, приведенным на рисунке 3.31 а, неоксидированный образец № 7, находившийся при испытаниях в гальваническом контакте с UN, был подвержен значительному коррозионному воздействию в расплаве  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при 650 °С. При этом большему воздействию была подвержена наружная сторона образца, противоположная внутренней стороне, находив-

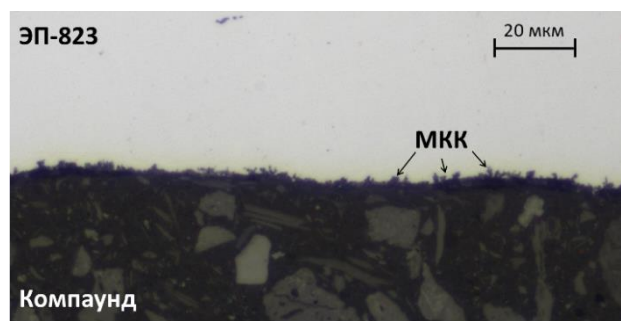
шейся в непосредственном контакте с UN. Коррозия носила преимущественно равномерный характер с практически одинаковым утонением стенки образца по всему его периметру за исключением участков, на которых происходило образование осадков свинца, препятствующих растворению элементов стали. При большем увеличении отчетливо видно, что практически по всей поверхности наружной и внутренней поверхности образца наблюдается межкристаллитная коррозия с глубиной проникновения  $\sim 1-3$  мкм (рисунки 3.31 б, в).



а



б



в

а – фрагмент образца, вырезанный из области с остатком таблетки UN; б, в – соответственно внутренняя и наружная поверхности участка образца, отмеченного на рисунке а

Рисунок 3.31 – Состояние внутренней и наружной поверхности неоксидированного образца № 7 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при  $650^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

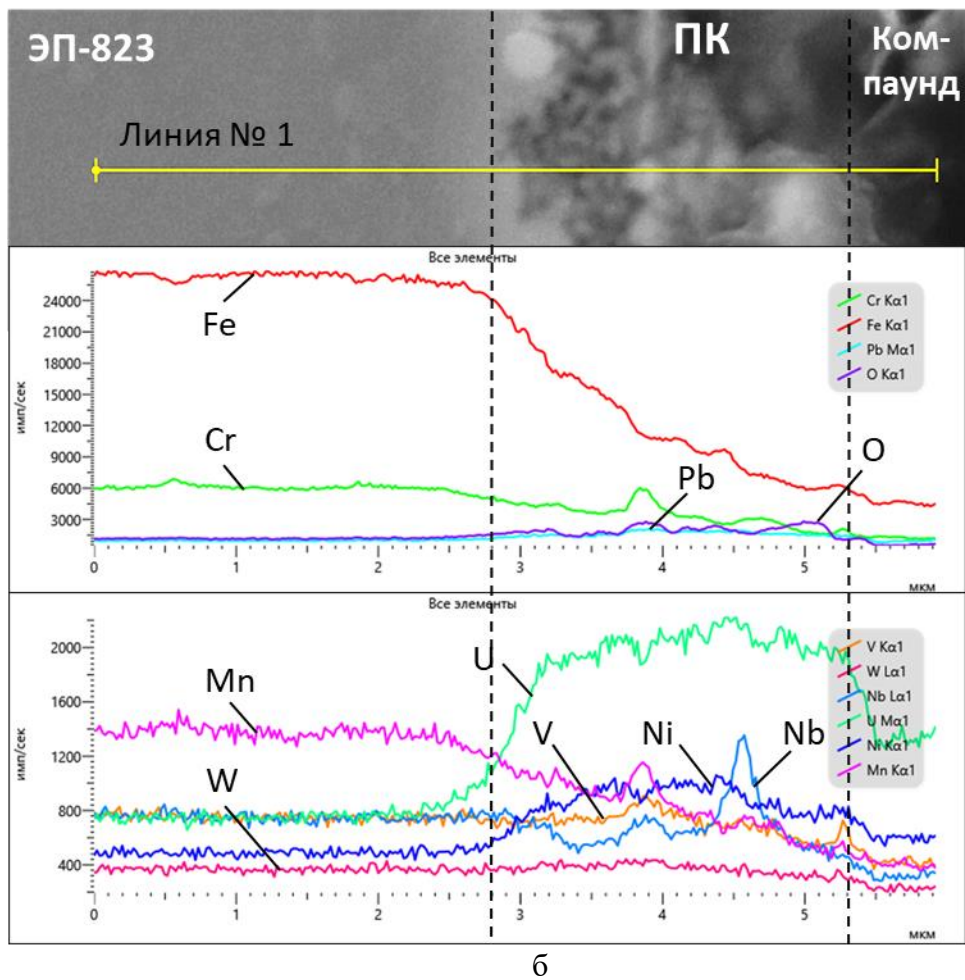
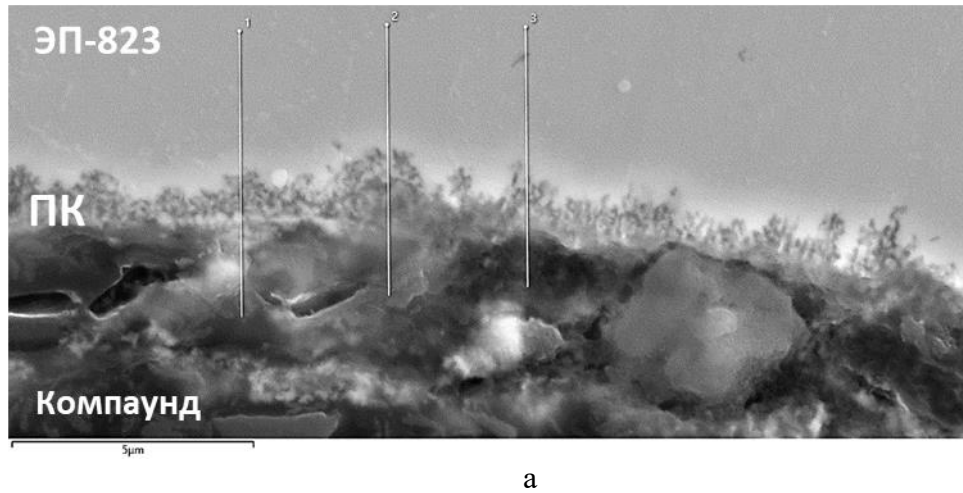


Рисунок 3.32 - СЭМ изображение (а) и профили распределения элементов стали по линии сканирования № 1 (б) участка внутренней поверхности неоксидированного образца № 7 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $\text{LiCl}-\text{n}_2\text{PbCl}_2$  с  $\text{n}_2=2$  моль % при  $650^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

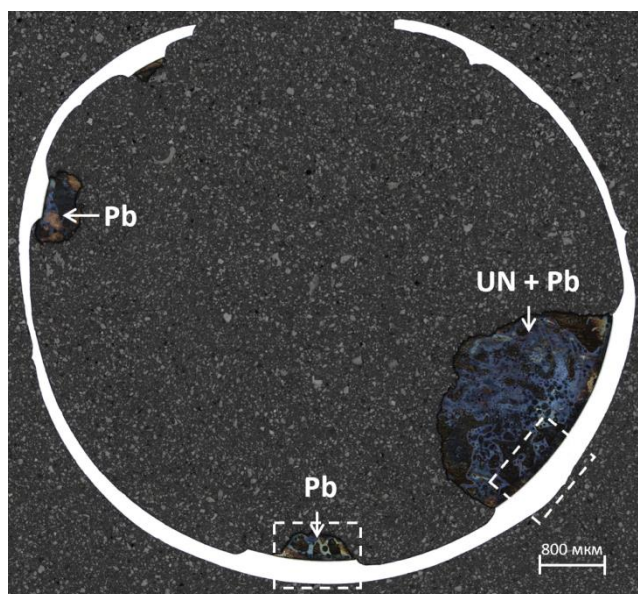
В слое МКК наблюдается пониженное содержание Fe, Cr и Mn, по сравнению с их содержанием в объеме стали, рисунок 3.32 б. Содержание W и V в слое МКК остается практически таким же, как и в стали, в то время как содержание Ni повышено в ~2,5 раза, рисунок 3.32 б. Распределение содержания Nb по линии сканирования поперек слоя МКК имеет неравномерный, волнообразный характер с отдельными пиками, в которых содержание Nb превышает в ~1,2-2 раза, рисунок 3.32 б.

Однако следует отметить наличие урана, хоть и в небольших количествах, однако превышающих в 2-3 раза содержание элементов стали (рисунок 3.32 б).

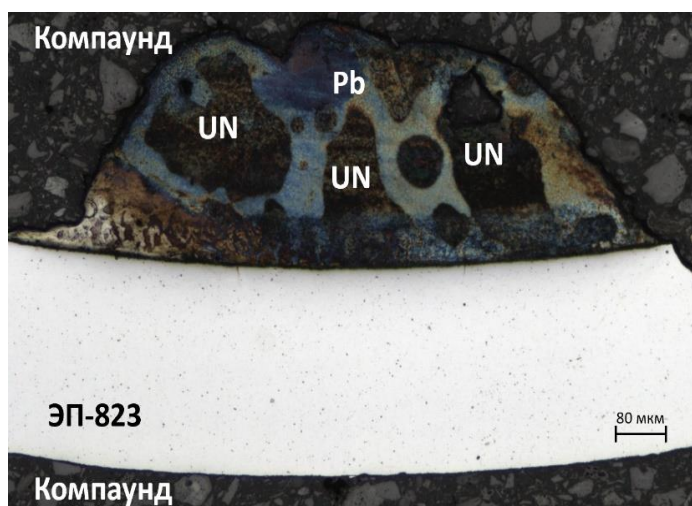
На рисунке 3.33 приведены фотографии оптической металлографии в поперечном сечении оксидированного образца № 22, испытанного в расплаве солей  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при 650 °C в течение 5 часов, а на рисунке 3.34 представлены результаты СЭМ исследований и МРСА участка стали с внутренней поверхности образца.

В противоположность неоксидированному образцу № 7, испытанному в аналогичных условиях, на оксидированном образце № 22 наблюдается противоположный характер коррозионного воздействия расплава солей на сталь. В данном случае оксидированная наружная поверхность образца № 22 в меньшей степени подвержена коррозии, по сравнению с неоксидированной внутренней поверхностью (рисунок 3.33 а). Практически на половине наружного периметра образца сталь ЭП-823 имеет ровную, без локальных очагов коррозии границу, соответствующую полуокружности исходного образца (рисунок 3.33 а). В нижней части образца максимальное утонение стенки не превышает 1/2 от исходной толщины. В то время как в верхней полуокружности образца отмечается неравномерный характер коррозии с обеих сторон образца, однако, и в данном случае, наибольшему коррозионному воздействию подвержена внутренняя неоксидированная поверхность образца (рисунок 3.33 а). В местах осаждения свинца и нахождения остатков UN поверхность стали защищена от коррозии (рисунок 3.33 а). Следов МКК на обеих поверхностях образца № 22 практически не выявлено.

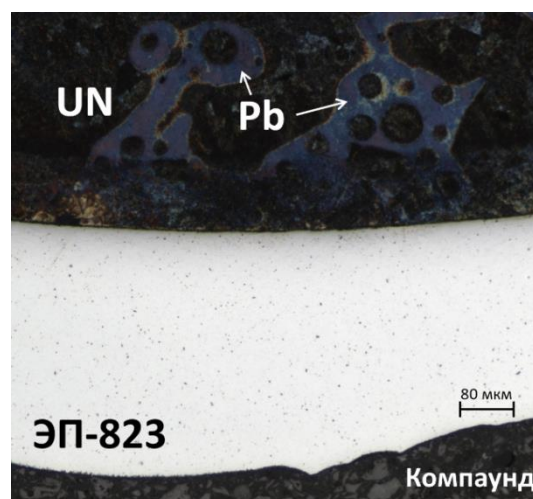
Следует отметить, что распределение содержания элементов стали по линии сканирования, проходящей через тонкий слой ПК толщиной ~6 мкм (рисунок 3.34), практически не отличается от распределения элементов с слое МКК на неоксидированном образце № 7 (рисунок 3.34 б).



а



б



в

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

Рисунок 3.33 – Состояние внутренней и наружной поверхности оксидированного образца № 22 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $\text{LiCl-n}_2\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

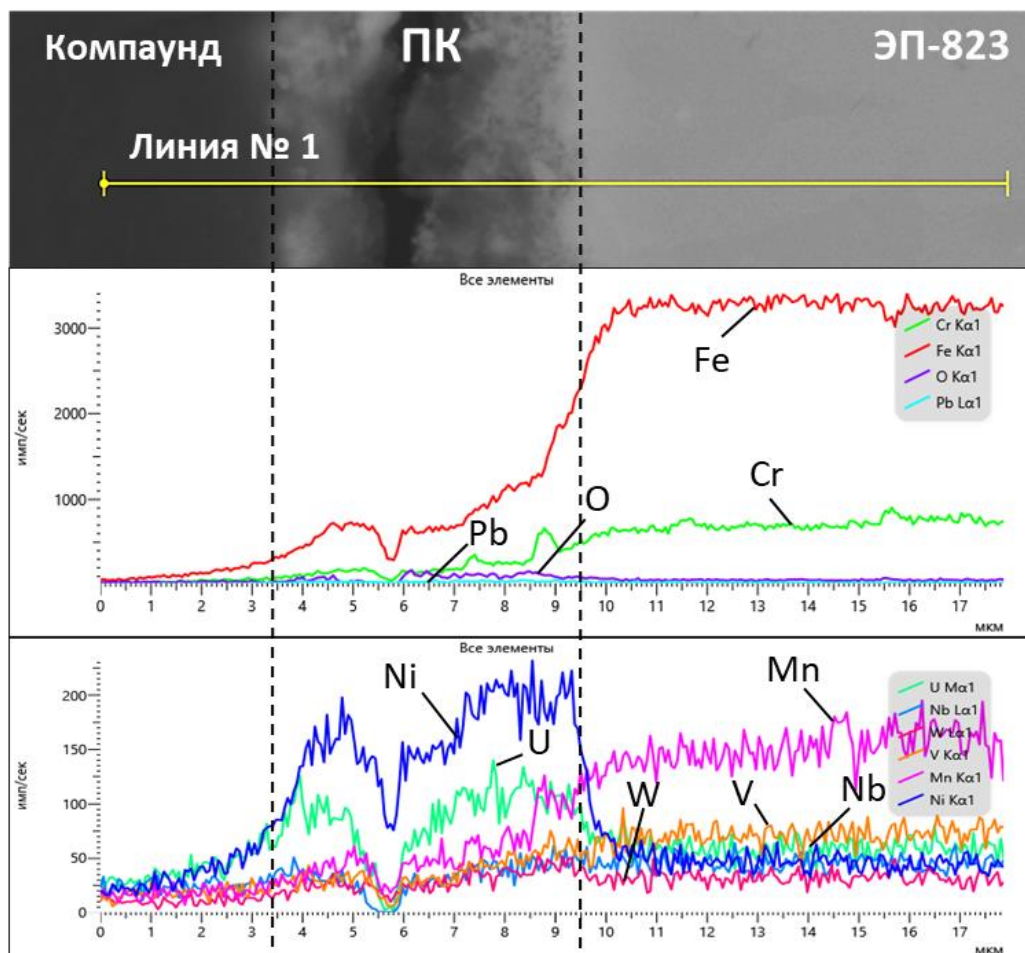


Рисунок 3.34 - СЭМ изображение и профили распределения элементов стали по линии сканирования № 1 участка внутренней поверхности оксидированного с наружной поверхности образца № 22 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{n}_2\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

На рисунке 3.35 приведены фотографии оптической металлографии в поперечном сечении неоксидированного образца № 12, испытанного в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{n}_2\text{PbCl}_2$  с при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов, а на рисунке 3.36 представлены результаты СЭМ исследований и МРСА участка стали с внутренней поверхности образца.

Согласно данным, приведенным на рисунке 3.35 а, коррозия неоксидированного образца № 12 в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{n}_2\text{PbCl}_2$  при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  существенно отличается от коррозии образцов стали ЭП-823 в оксидированном и неоксидированном состоянии в расплаве солей  $\text{LiCl}-\text{n}_2\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Основными отличиями является:

- во-первых, равномерный характер протекания коррозии по всей поверхности с наружной и внутренней стороны образца, приводя к равномерному утонению толщины стенки по всему периметру образца (рисунок 3.35 а);

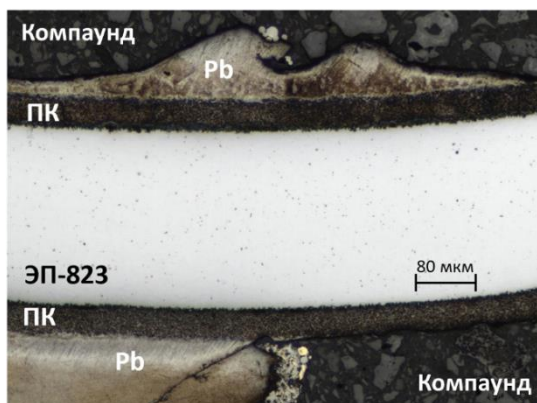
- во-вторых, образование сплошного слоя ПК темно-серого цвета толщиной ~35 мкм на обеих поверхностях образца (рисунки 3.35 а, б),

- в-третьих, почти сплошной слой из свинца разной толщины по всей поверхности обеих сторон образца (рисунки 3.35 а).

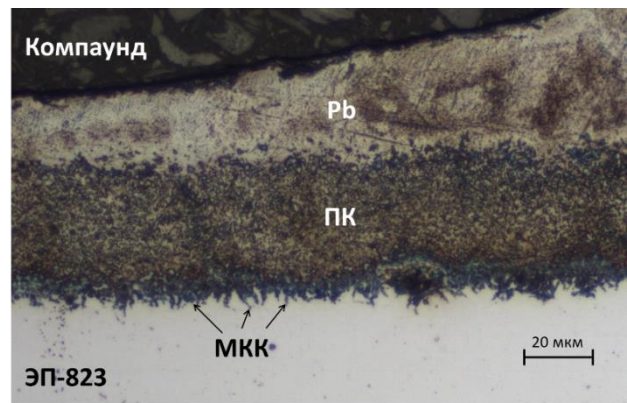
Под слоем ПК фронт коррозии имеет межкристаллитный характер с небольшой глубиной проникновения ~2-3 мкм (рисунки 3.35 в).



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

Рисунок 3.35 – Состояние внутренней и наружной поверхности неоксидированного образца

№ 12 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_2\text{PbCl}_2$

при 750 °С в течение 5 часов



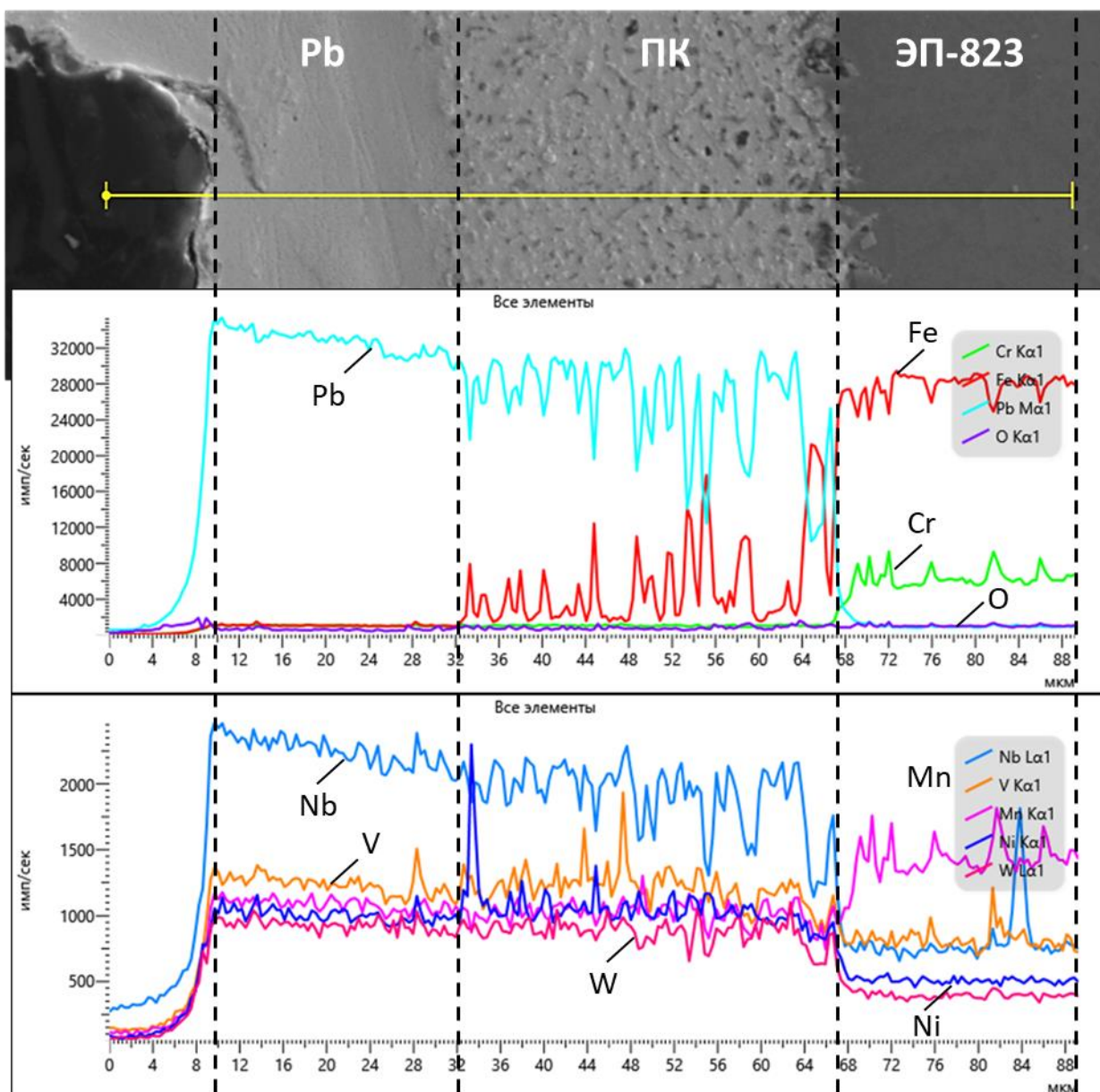


Рисунок 3.36 - СЭМ изображение и профили распределения элементов стали по линии сканирования участка внутренней поверхности неоксидированного образца № 12 стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в контакте с UN в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_2\text{PbCl}_2$  с при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 часов

Согласно данным, приведенным на рисунке 3.36, слой ПК содержит Fe с пикообразным характером его распределения по линии сканирования поперек слоя, при этом содержание Fe в слой ПК примерно в 7 раз ниже, чем в стали. Следует отметить, что слой ПК на всю глубину пронизан свинцом, наличие которого отмечается и на поверхности слоя ПК.

В слое ПК содержатся практически все элементы стали, содержание которых (за исключением Mn) превышает их содержание в стали (рисунок 3.36). Содержание Mn в слое ПК в  $\sim 1,5$

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 высокие уровни содержания Nb в слое ПК, которые в ~3-4 раза превышают его содержание в стали (рисунок 3.36)

Поверх слоя ПК имеется слой свинца (толщиной ~23 мкм на данном участке стали), в котором сохраняется тот характер содержания и распределения по толщине слоя всех элементов стали (рисунок 3.36).

Следует отметить, что наблюдаемое явление образование ПК на поверхности стали ЭП-823 в расплаве  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-n_2\text{PbCl}_2$  полностью коррелирует с данными термодинамических расчетов, приведенных в разделе 3.1.7, согласно которым в этих условиях происходит образование фазы  $\text{K}_2\text{NbCl}_7$  и нитридов практически из всех элементов стали.

## Выводы по разделу 3.2

1. Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии без контакта с таблетками UN в расплаве солей  $\text{LiCl}+n_1\text{PbCl}_2$  с 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.
2. Увеличение температуры расплава солей  $\text{LiCl}+n_1\text{PbCl}_2$  с  $650$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению значений средней скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии 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.
3. При  $750\text{ }^\circ\text{C}$  средние скорости коррозии стали ЭП-823 в контакте с таблетками UN в расплаве солей  $\text{LiCl}+n_1\text{PbCl}_2$  равны  $\sim 93$  и  $\sim 165$   $\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  соответственно для неоксидированного и оксидированного состояния стали. Контакт стали ЭП-823 с таблетками UN снижает скорость коррозии неоксидированной стали на  $\sim 20\%$  и, наоборот, увеличивает на  $\sim 20\%$  скорость коррозии оксидированной стали.
4. Увеличение вдвое содержания  $\text{PbCl}_2$  в расплаве солей  $\text{LiCl}+n_2\text{PbCl}_2$  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 до величин равных  $\sim 255$   $\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  для обоих состояний стали (неоксидированное, оксидированное);
5. Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии без контакта с таблетками UN в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+n_1\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  равны  $\sim 120$  и  $\sim 60$   $\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  соответственно для неоксидированного и оксидированного состояния стали. В расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+n_1\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$  средние скорости коррозии стали ЭП-823 на  $\sim 20$  и  $\sim 75\%$  выше соответственно для неоксидированного и оксидированного состояния, чем в расплаве солей  $\text{LiCl}+n_1\text{PbCl}_2$ ;
6. Увеличение температуры с  $650$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+n_1\text{PbCl}_2$  приводит к увеличению скорости коррозии стали ЭП-823 в свободном состоянии до  $\sim 142$  и  $\sim 117$   $\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  или соответственно на  $\sim 20\%$  и в  $\sim 2$  раза для неоксидированного и оксидированного состояния стали;
7. Гальванический контакт с таблетками UN в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+n_1\text{PbCl}_2$  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 уровня равного  $\sim 105$   $\text{г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  для обоих состояний стали;
8. Увеличение вдвое содержания  $\text{PbCl}_2$  в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+n_2\text{PbCl}_2$  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

~143 и ~118 г/(м<sup>2</sup>·ч). Эти значения в ~1,75 и ~2,2 раза меньше для аналогичных величин, полученных в аналогичных условиях испытаний стали, но в среде  $\text{LiCl} + n_2\text{PbCl}_2$  с.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для оценки коррозионных характеристик исследуемых сталей и керамики в расплавах солей  $2\text{KCl}-3\text{Li}$ ,  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$ ,  $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{LiCl}-\text{UCl}_3$  впервые применена методика проведения испытаний и исследований коррозионного поведения сталей и керамики с использованием методов нейтронно-активационного анализа.

В работе представлены результаты термодинамических расчетов окисленного конструкционного материала, отражающая реальные технологические условия эксплуатации оболочек ТВЭЛОВ.

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

1. Оксидные фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и железо-хромистой шпинели  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , 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. Расплав соли  $\text{PbCl}_2$  практически не взаимодействует с  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ . Наибольшее воздействие на оксидные фазы магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и шпинели  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$  оказывает расплав соли  $\text{KCl}$ , приводящий к образованию оксидных фаз  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_4(\text{r})$ ,  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Расплав соли  $\text{LiCl}$  оказывает наименьшее влияние, приводя к образованию оксихлоридов  $\text{FeClO}$  и  $\text{LiCr}_2\text{O}$ .

2. В технологически важной области 500-750 °С железо, являющееся основой стали ЭП-823, также можно считать термодинамически устойчивым, так как в этой области температур в расплаве  $\text{PbCl}_2$  значения  $\Delta G \approx 0,3-0,9$  кДж/моль  $\text{Cl}$ . При температурах выше ~750 °С железо способно вступать в реакцию с  $\text{PbCl}_2$  с образованием соединения  $\text{FeCl}_2$  ( $\Delta G = -0,5 \div -3,3$  кДж/моль  $\text{Cl}$ ).

3. Модельное уран-нитридное топливо UN устойчиво в расплавах солей  $\text{KCl}$  и  $\text{LiCl}$ , однако интенсивно взаимодействует с расплавом соли  $\text{PbCl}_2$  с образованием промежуточных нитридных фаз урана  $\text{U}_2\text{N}_3$ ,  $\text{UN}_{1,59}$ ,  $\text{UN}_{1,73}$  при малых содержаниях  $\text{PbCl}_2$ . Мононитрид урана, взаимодействуя с  $\text{PbCl}_2$ , превращается в трихлорид урана при условии соответствия содержания  $\text{PbCl}_2$  стехиометрии реакции  $\text{UN} + \text{PbCl}_2 \rightarrow \text{UCl}_3$ . При более высоких концентрациях  $\text{PbCl}_2$  происходит частичное превращение  $\text{UCl}_3$  в  $\text{UCl}_4$ .

4. Ниобий в диапазоне температур от 500 до 1000 °С в расплаве исследованной соли способен взаимодействовать с  $\text{KCl}$  с образованием вещества  $\text{K}_3\text{NbCl}_7$ .

5. По реакционной способности взаимодействия с  $\text{PbCl}_2$  элементы стали ЭП-823 можно расположить в следующий ряд последовательности  $\text{Mn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Si} > \text{Fe}$ .

***На основе экспериментальных данных по стали ЭП-823 установлено:***

1. Сталь ЭП-823 является достаточно устойчивой в коррозионном отношении в расплавах солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  при обеих температурах испытаний. При  $500\text{ }^\circ\text{C}$  коррозия стали имеет только равномерный характер и не превышает  $0,3\text{ }\mu\text{m}$ . При  $650\text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности стали наряду с равномерной коррозией глубиной  $\sim 1,5\text{ }\mu\text{m}$  проявляется межкристаллитная коррозия с проникновением в металл по всем границам зерен на среднюю глубину  $\sim 1,5\text{ }\mu\text{m}$ .
2. Установлен избирательный характер коррозионного воздействия расплавов солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  и  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  на коррозию компонентов стали ЭП-823.
3. Показано, что сталь ЭП-823 в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  эвтектического состава обладает высокой коррозионной стойкостью. Выявлено, что введение  $1\text{ моль } \%$   $\text{PbCl}_2$  в расплав  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}$  приводит, к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП-823, которая возрастает на два порядка при  $500^\circ\text{C}$  и в  $\sim 15-25$  раз при  $650^\circ\text{C}$ .
4. Установлено, что добавки  $\text{PbCl}_2$  оказывают ускоряющее влияние на растворение компонентов стали ЭП-823, оказывая селективное влияние на их переход в расплав солей с образованием летучих соединений, содержащих хром и железо. Наибольший вынос  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$  в газовую среду был выявлен после испытаний стали в неоксидированном состоянии.
5. Оксидная пленка, состоящая в равном соотношении из магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и железохромистой шпинели  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , толщиной  $\sim 13,6\text{ }\mu\text{m}$  исчезает полностью в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , приводя к образованию слоя ПК из  $\text{K}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ .
6. Средние скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии без контакта с таблетками UN в расплаве солей  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  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.
7. Увеличение температуры расплава солей  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$  с  $650$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению значений средней скорости коррозии стали ЭП-823 в состоянии без контакта с таблетками UN на  $\sim 20\text{ } \%$  для неоксидированного и в  $\sim 4$  раза для оксидированного состояния стали.
8. Увеличение вдвое содержания  $\text{PbCl}_2$  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.
9. Увеличение температуры расплава солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  с  $650$  до  $750\text{ }^\circ\text{C}$  приводит к увеличению скорости коррозии стали ЭП-823 в свободном состоянии на  $\sim 20\text{ } \%$  и в  $\sim 2$  раза для неоксидированного и оксидированного состояния стали.
10. Гальванический контакт с таблетками UN в расплаве солей  $3\text{LiCl}-2\text{KCl}+\text{PbCl}_2$  с при  $750\text{ }^\circ\text{C}$  снижает скорость коррозии стали ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состоянии соответственно на  $\sim 30$  и  $\sim 10\text{ } \%$  до уровня равного  $\sim 105\text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$  для обоих состояний стали;

11. Увеличение вдвое содержания  $\text{PbCl}_2$  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  $\sim 118\text{ г}/(\text{м}^2\cdot\text{ч})$ . Эти значения в  $\sim 1,75$  и  $\sim 2,2$  раза меньше для аналогичных величин, полученных в аналогичных условиях испытаний стали, но в среде  $\text{LiCl}+\text{PbCl}_2$ .

**Список использованных источников**

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). – P. 4323-4330.
3. Энергетическая стратегия России на период до 2030 года. Утверждена распоряжением Правительства РФ № 1715р от 13 ноября 2009 г.
4. Ядерные энерготехнологии нового поколения на период 2010-2015 гг. и на перспективу до 2020 г.: федеральная целевая программа [утв. Постановлением Правительства РФ от 3 февраля 2010 г. № 50].
5. Адамов, Е. О. Структура и параметры двухкомпонентной ядерной энергетики при переходе к замыканию ядерного топливного цикла / Е. О. Адамов, А. А. Каширский, Е. В. Муравьев, Д. А. Толстоухов // *Известия Российской академии наук. Энергетика*. – 2016. – № 5. – С. 14–32.
6. Адамов, Е. О. Проект "ПРОРЫВ" – технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики / Е. О. Адамов, Р. М. Алексахин, Л. А. Большов [и др.] // *Известия Российской академии наук. Энергетика*. – 2015. – № 1. – С. 5–13.
7. Адамов, Е. О. Проект «Прорыв» (достигнутые результаты и дальнейшее развитие технологий ЗЯТЦ) / Е.О. Адамов, В.А. Першуков // Доклад на конференции ПН «Прорыв», Екатеринбург, 07.06.2016.
8. Orlov, V.V. The closed on-site fuel cycle of the BREST reactors / V.V. Orlov, A.I. Filin, A.V. Lopatkin et al. // *Progress in Nuclear Energy*. – 2001. – Vol. 47. – No. 1–4. – P. 171–175.
9. Драгунов, Ю.Г. Технические решения и этапы разработки реакторной установки БРЕСТ-ОД-300 / Ю.Г. Драгунов, В.В. Лемехов, В.С. Смирнов, Н.Г. Чернецов // *Атомная энергия*. – 2012. – Т. 113. – № 1. – С. 58–64.
10. Адамов, Е. О. Проект «Прорыв» — технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики. / Е. О.Адамов, Р.Н. Алексахин, Л.А. Большов, А.В. Дедуль, В.В. Орлов, В.А. Першуков, В.И. Рачков, Д.А. Толстоухов, В.Н. Троянов // *Изв. РАН. Энергетика*. – 2015. – № 1. – С. 5–12.
11. Lewin, R.G. International developments in electrorefining technologies for pyrochemical processing of spent nuclear fuels / R.G. Lewin, M.T. Harisson // In: Robin Taylor. *Reprocessing and Recycling of Spent Nuclear Fuel*, 1st edition. Woodhead Publ., 2015. – P. 373–413.



12. Salyulev, A. The electrical conductivity of model melts based on LiCl-KCl, used for the processing of spent nuclear fuel / A. Salyulev, A. Potapov, V. Khokhlov, V. Shishkin // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol. 257. – P. 510–515.
13. Zhitkov, A. Interaction between UN and CdCl<sub>2</sub> in molten LiCl-KCl eutectic. I. Experiment at 773 K. / A. Zhitkov, A. Potapov, K. Karimov, V. Shishkin, A. Dedyukhin, Y. Zaykov // *Nuclear Engineering and Technology.* – 2022. – vol. 52. – P. 123–134. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.net.2019.07.006>.
14. Salyulev, A. Electrical Conductivity of (LiCl-KCl)eut.-SrCl<sub>2</sub> Molten Mixtures / A. Salyulev, A. Potapov // *J. Chem. Eng. Data*, 2021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00591>.
15. Salyulev, A.B. Distillation of lithium chloride from the products of uranium dioxide metallization / A. B. Salyulev, A. V. Shishkin, V. Yu. Shishkin, Yu. P. Zaikov // *Atomic Energy.* – 2019. – Vol. 126. – P. 226–229. DOI: 10.1007/s10512-019-00541-1.
16. Zaikov, Yu. P. Research and Development of the pyrochemical processing for the mixed nitride uranium-plutonium fuel / Yu. P. Zaikov, V. Yu. Shishkin, A. M. Potapov, A. E. Dedyukhin, V. A. Kovrov, A. S. Kholkina, V. A. Volkovich, I. B. Polovov // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2020. – Vol. 1475. – P. 012027. DOI: 10.1088/1742-6596/1475/1/012027.
17. Adamov, E. O. Spent nuclear fuel reprocessing and nuclear materials recycling in two-component nuclear energy / E.O. Adamov, Yu.S. Mochalov, V.I. Rachkov, Yu.S. Khomyakov, A.Yu. Shadrin, V.A. Kascheev, A.V. Khaperskaya // *Atomic Energy*, 2021, vol. 130, issue 1, pp. 29–35. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10512-021-00769-w>.
18. Zherebtsov A.A., Mochalov Yu.S., Shadrin A.Yu., Zaikov Yu.P., Gorbachev M.K., Sokolov K.A., Kisly V.A., Goncharov D.A. Development of the general design of the industrial energy complex with CNFC // *J. Phys.: Conf. Series.* – 2020. – Vol. 1475. – P. 012007. DOI: 10.1088/1742-6596/1475/1/012007.
19. Laidler, J.J. Development of pyroprocessing technology / J.J. Laidler et al. // *Progress in Nuclear Energy.* – 1997. – vol. 31. – P. 131–140.
20. Simpson, M.F. Developments of Spent Nuclear Fuel Pyroprocessing Technology at Idaho National Laboratory. Idaho National Laboratory (INL), 2012, INL/EXT-12-25124.
21. Inoue, T. State of the Art of Pyroprocessing Technology in Japan / T. Inoue, T. Koyama, Y. Arai // *Energy Procedia.* – 2011. – vol. 7. – P. 405–413.
22. Nagarajan, K. Development of Pyrochemical Reprocessing for Spent Metal Fuels / K. Nagarajan et. al. // *Energy Procedia.* – 2011. – vol. 7. – P. 431–436.
23. Mendes E. et al. Application of the Pyrochemical DOS, Developed by the CEA, within Reprocessing of CERCER Transmutation Fuel Targets. *Procedia Chemistry*, 2016, vol. 21, pp. 433–440.

24. Over two decades of spent nuclear fuel reprocessing R&D efforts about to fizzle out. Businesskorea, 2020. Доступно на: <http://www.businesskorea.co.kr/news/articleView.html?idxno=53358> (дата обращения 23.08.2023).

25. Горынин, И.В. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями на основе свинца. Радиационное материаловедение и конструкционная прочность реакторных материалов [Текст]. / И.В. Горынин, Г.П. Карзов, В.Г. Марков [и др.]. – СПб. : Изд-во ЦНИИКМ «Прометей», 2002.

26. Адамов, Е. О. Проект «Прорыв» — технологический фундамент для крупномасштабной ядерной энергетики / Е. О. Адамов, Р. М. Алексахин, Л. А. Большов и др. // Изв. Академии наук. Энергетика. – 2015. – № 1. – С. 5–12.

27. Klueh, R.L. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels [Text] / R.L. Klueh, J.J. Kai, D.J. Alexander // J. of Nucl. Mater., 1995. – Vol. 225. – P. 175–186.

28. Kai, J.J. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels [Text] / J.J. Kai, R.L. Klueh // J. of Nucl. Mater., 1996. – Vol. 230. – P. 116–123.

29. Schaeublin, R. Microstructure of irradiated ferritic/martensitic steels in relation to mechanical properties [Text] / R. Schaeublin, D. Gelles, M. Victoria // J. of Nucl. Mater. – 2002. – Vol. 307–311. – P. 197–202.

30. Mathon, M.H. A SANS investigation of the irradiation-enhanced  $\alpha$ - $\alpha'$  phases separation in 7–12 Cr martensitic steels [Text] / M.H. Mathon, Y. Carlan, G. Geoffroy, X. Averty, A. Alamo, C.H. Novion // J. of Nucl. Mater. – 2003. – Vol. 312. – P. 236–248.

31. Porollo, S.I. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 [Text] / S.I. Porollo, A.M. Dvoriashin, Yu.V. Konobeev, F.A. Garner // J. of Nucl. Mater. – 2004. – Vol. 329–333. – P. 314–318.

32. Dvoriashin, A.M. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic–martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors [Text] / A.M. Dvoriashin, S.I. Porollo, Yu.V. Konobeev, F.A. Garner // J. of Nucl. Mater., 2004. – Vol. 329–333. – P. 319–323.

33. Konobeev, Yu.V. Swelling and microstructure of pure Fe and Fe–Cr alloys after neutron irradiation to ~26 dpa at 400 °C [Text] / Yu.V. Konobeev, A.M. Dvoriashin, S.I. Porollo, F.A. Garner // J. of Nucl. Mater. – 2006. – Vol. 355. – P. 124–130.

34. Dvoriashin, A.M. Mechanical properties and microstructure of three Russian ferritic/martensitic steels irradiated in BN-350 reactor to 50 dpa at 490 °C [Text] / A.M. Dvoriashin, S.I. Porollo, Yu.V. Konobeev, N.I. Budylnkin, E.G. Mironova, A.G. Ioltukhovskiy, M.V. Leontyeva-Smirnova, F.A. Garner // J. of Nucl. Mater. – 2007. – Vol. 367–370. – P. 92–96.

35. Porollo, S.I. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa [Text] / S.I. Porollo, A.M. Dvoriashin, A.N. Vorobyev, Yu.V. Konobeev // J. of Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 256. – P. 247–253.

36. Schäublin, R. Chemical segregation behavior of the low activation ferritic/martensitic steel F82H [Text] / R. Schäublin, P. Spätig, M. Victoria // J. of Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 258–263. – P. 1350–1355.

37. Исследование твэлов ТВС с периферийным рядом из стали ЭП-450 после эксплуатации в реакторе БН-600 [Текст]: Отчет о НИР (заключит.) / ФГУП «ИРМ» ; Руководитель А.В. Козлов; Инв. № Ф-017/03. – Заречный, 2003. – 107 с.

38. Материаловедческие исследования поведения оболочек твэлов и чехлов ОТВС реактора БН-600 при длительном «мокром» хранении [Текст]: Отчет о НИР (заключит.) / ОАО «ИРМ» ; Руководитель О.А. Голосов ; Инв. № Ф.701/03. – Заречный, 2011. – 126 с.

39. Балихин, А. В. О состоянии и перспективах развития методов переработки отработавшего ядерного топлива. Обзор / А. В. Балихин // Комплексное использование минерального сырья. – 2018. – № 1(304). – С. 71–87.

40. Троянов В.М., Забудько Л.М., Скупов М.В. и др. Программа и некоторые результаты дореакторных исследований смешанного нитридного уран-плутониевого топлива для быстрых реакторов / В. М. Троянов, Л. М. Забудько, М. В. Скупов и др. // Атомная энергия. – 2014. – Т.117. – Вып. 4. – С. 192–197.

41. R.Natarajan, Baldev Raj. Fast Reactor Fuel Reprocessing Technology: Successes and Challenges / R. Natarajan, B. Raj // Energy Procedia. – 2011. – Vol. 7. – P. 414–420.

42. Grandjean, S. French experinct and R&D challenges for SFR mox spent fuel tratment / S. Grandjean, C. Poinssot, D. Warin, B. Boullis // International conference on Fast Reactors and related Fuel Cycles FR13 Paris, March 7th, 2013.

43. Kolupaev, D. Used mixed oxide fuel reprocessing at RT-1 plant / D. Kolupaev, M. Logunov, etc. // 5th International ATALANTE Conference on Nuclear Chemistry for Sustainable Fuel Cycles, Montpellier, France, 2016.

44. Гума, В.И. Нейтронно-активационный анализ [Текст] / В.И. Гума, А.М. Демидов, В.А. Иванов, В.В. Миллер. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 64 с.

45. Бланков, Е.Б. Нейтронно-активационный анализ в геологии и геофизике [Текст] / Е.Б. Бланков, Т.Н. Бланкова, В.Г. Русяев, К.И. Якубсон. – М.: Изд-во «Наука», 1972. – 265 с.

46. Наумов, В. С. Концептуальные возможности пироэлектрохимической технологии вовлечения тория в топливный цикл реакторов на быстрых нейтронах / В. С. Наумов // Известия

высших учебных заведений. Ядерная энергетика. – 2018. – № 4. – С. 43-52. – DOI 10.26583/npe.2018.4.04.

47. Потапов, А. М. Извлечение урана из сплавов уран - благородные металлы. Моделирование и экспериментальное подтверждение / А. М. Потапов, К. Р. Каримов, М. В. Мазанников [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. – 2023. – Т. 14. – № 2. – С. 213-217. – DOI 10.37614/2949-1215.2023.14.2.040.

48. Vignarooban, K. Vapor pressure and corrosivity of ternary metal-chloride molten-salt based heat transfer fluids for use in concentrating solar power systems / K. Vignarooban, X. Xu, A.M. Kannan [et al.] // Applied Energy. – 2015. – Vol. 159. – P. 206-213.

49. Ambrosek, J.W. Molten Chloride Salts for Heat Transfer in Nuclear Systems / J.W. Ambrosek // Dissertation of doctor of philosophy, University of Wisconsin, Madison, 2011.

50. Красильникова, Н. А. Взаимодействие хрома с расплавами хлоридов щелочных металлов в присутствии металлического железа / Н. А. Красильникова, М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная, Н. Д. Шаманова // Защита металлов. – 1974. – 10, № 4. – С. 446–449.

51. Смирнов, М. В. Коррозия металлов в расплавленных солевых средах и защита от коррозии / М. В. Смирнов, И. Н. Озеряная // Защита металлов. – 1978. – Т. 14. – № 3. – С. 171–209.

52. Смирнов, М. В. Коррозия титана в солевых расплавах / М. В. Смирнов, Л. Д. Юшина, Н. А. Логинов // Труды института электрохимии УФАН СССР. – 1961. – Т. 2. – С. 135–143.

53. Бланков, Е.Б. Нейтронно-активационный анализ в геологии и геофизике / Е. Б. Бланков, Т. Н. Бланкова, В. Г. Русяев, К. И. Якубсон. – М. : Изд-во "Наука", 1972. – 265 с.

54. О. А. Голосов. К методике исследования выноса и массопереноса продуктов коррозии сталей в свинце / О. А. Голосов, В. Н. Николкин, А. В. Барыбин, С. С. Хвостов // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Ядерно-реакторные константы. – 2017. – № 5. – С. 44-51.

55. 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.

56. Zhang, J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead-bismuth / J. Zhang // Corrosion Science. – 2009. – № 51. – P. 1207–1227.

57. Мартынов, П. Н. Гидродинамические проблемы технологии ТЖМТ в РУ петлевой и моноблочной конструкции / П. Н. Мартынов, В. А. Гулевский, В. В. Ульянов и др. // ВАНТ, Серия «Физика ядерных реакторов». – 2008. – Вып. 4. – С. 15–33.

58. Громов, Б. Ф. Проблемы технологии тяжелых жидкометаллических теплоносителей (свинец-висмут, свинец) / Б. Ф. Громов, Ю. И. Орлов, П. Н. Мартынов, В. А. Гулевский // Международная конференция «ГЖМТ в ядерных технологиях». – Обнинск, 1999. – Т. 1. – С. 92-106.
59. Морозов, И. К. Вынос и отложения продуктов коррозии реакторных материалов / И. К. Морозов, А. И. Громова, В. В. Герасимов, В. А. Кучеряев, В. В. Демидова. – М.: Атомиздат, 1975. – 280 с.
60. Трубы бесшовные особотонкостенные из стали 16X12МВСФБР-Ш (ЭП-823Ш). ТУ 8009.00.020
61. Голосов, О. А. Модель коррозии сталей в свинце / О. А. Голосов, В. Н. Николкин, Е. А. Бахтина // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов Международной научно-технической конференции (27-30 сентября 2016 г., Москва). – М.: Изд-во АО «НИКИЭТ», 2016. – Т. 1. – С. 350–362.
62. Nikolaev, A. Efficiency of Electrochemical Methods of Purification and Control over the Oxide Concentration in Halide Melts:  $PbCl_2$  / A. Nikolaev, A. Mullabaev, A. Suzdaltsev, Y. P. Zaikov // *Electrochemical Technology for New Materials Synthesis and Reprocessing*. – 2023. – P. 1–13.
63. Трубы бесшовные особотонкостенные из стали 16X12МВСФБР-Ш (ЭП-823Ш). ТУ 8009.00.020
64. ГОСТ 10157. Аргон газообразный и жидкий. Технические условия [Текст]. - Взамен ГОСТ 10157-79 ; введ. 01.07.2017. – М. : Изд-во Стандартиформ, 2017. – 21 с.
65. Гутько, В. И. Методы нейтронно-активационного анализа / В. И. Гутько, А. М. Хильманович // *Экологический вестник*. – 2009. – № 2. – С. 34-43.
66. Дутов, А. Г. Активационный анализ в науке и технике / А. Г. Дутов, Г. В. Леушкина, В. А. Комар. – Минск : Наука и техника, 1984. – 87 с.
67. Хайбуллин, А. Ш. Ядерно-геофизические технологии оценки минеральных ресурсов и геоэкологии / А. Ш. Хайбуллин. – Минск : Арти-Фекс, 2004. – 99 с.
68. Медведев, Ю. А. Ядерно-физические константы взаимодействия нейтронов с элементами, входящими в состав атмосферы и земной коры : справочник / Ю. А. Медведев, Б. М. Степанов, Г. Я. Труханов. – М. : Энергоиздат, 1981. – 303 с.
69. Handbook on Nuclear Data for Borehole Logging and Mineral Analysis. Technical reports series / IAEA. – № 357. – Vienna, 1993. – 231 p.
70. Handbook on Nuclear Activation Data. Technical reports series / IAEA. – № 273. – Vienna, 1987. – 811 p.
71. Меднис, И. В. Гамма-излучение радионуклидов, применяемых в нейтронноактивационном анализе / И. В. Меднис. – Рига : Зинатне, 1987. – 212 с.

72. Тустановский, В. Т. Оценка точности и чувствительности активационного анализа / В. Т. Тустановский. – М. : Атомиздат, 1976. – 192 с.

73. Пляскин, В. И. Справочно-информационная интерактивная система ядернофизических констант для нейтронно-активационного анализа (НАА) / В. И. Пляскин, Р. А. Косилов // Вопросы атомной науки и техники. Серия Ядерные константы. – 2002. – Вып. 1, 2. – С. 122–134.

74. Пушкин, С. Г. Компараторный нейтронно-активационный анализ / С. Г. Пушкин, В. А. Михайлов. – Новосибирск : Наука, 1989. – 125 с.

75. ГОСТ 9.912-89. Единая система защиты от коррозии и старения. Стали и сплавы коррозионностойкие. Методы ускоренных испытаний на стойкость к питтинговой коррозии [Текст]. – Введ. 17.01.1990. – М. : Изд-во стандартов, 1991. – 18 с.

76. Голосов, О. А. Некоторые аспекты коррозионного поведения стали ЭП-823ш в условиях эксплуатации оболочек твэлов ру БРЕСТ-ОД-300 / О. А. Голосов, В. Н. Николкин, С. С. Хвостов [и др.] // Реакторные материалы атомной энергетики: Тезисы докладов межотраслевой научно-технической конференции, Екатеринбург, 06–09 сентября 2021 года. – Екатеринбург : Издательство "Знание-М", 2021. – С. 22–24.

77. ГОСТ 5639-82 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна (с Изменением N 1) Введ. 01.01.1983. – М. : Изд-во стандартов, 2003. – 21 с.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Таблица А1 – Характеристика исследуемых образцов стали Ø 9,4 мм

Номер образца	Диаметр, мм	Высота, мм	Площадь поверхности образца, см <sup>2</sup>	Параметры окисления, Т (°С)/t (ч)	Масса образца, г		Толщина оксида, мкм
					До окисления	После окисления	
1-1	9,4	14,58	8,43	800/8	1,54788	–	0
1-2	9,4	14,48	8,38	800/8	1,53738	–	0
1-3	9,4	14,57	8,42	800/8	1,54599	–	0
1-4	9,4	14,50	8,38	800/8	1,53916	–	0
1-5	9,4	14,78	8,54	800/16	1,57426	1,58137	5,7
1-6	9,4	14,72	8,51	800/16	1,56291	1,56946	5,3
1-7	9,4	14,69	8,49	800/16	1,55902	1,57338	11,6
1-8	9,4	14,67	8,48	800/16	1,55670	1,57326	13,4

Таблица А2 – Характеристика исследуемых образцов стали Ø6,9 мм

Номер образца	Высота, мм	Наружный диаметр, мм	Толщина стенки, мм	Площадь поверхности, см <sup>2</sup>	Масса, г	Толщина оксида, мкм
1	10,22	7,6	0,4	4,19	0,63902	–
2	10,16	7,6	0,4	4,17	0,63499	–
3	10,16	7,6	0,4	4,17	0,63447	–
4	10,16	7,6	0,4	4,17	0,63229	–
5	10,22	7,6	0,4	4,19	0,63799	–
6	10,46	7,6	0,4	4,29	0,65763	–
7	10,49	7,6	0,4	4,30	0,65602	–
8	10,49	7,6	0,4	4,30	0,65668	–
9	10,47	7,6	0,4	4,29	0,65611	–
10	10,49	7,6	0,4	4,30	0,65937	–
11	10,35	7,6	0,4	4,24	0,64678	–
12	10,31	7,6	0,4	4,23	0,63945	–
16	10,15	7,6	0,4	4,16	0,63475	1,63
17	10,16	7,6	0,4	4,16	0,6356	1,65
18	10,12	7,6	0,4	4,15	0,63013	1,54
19	10,02	7,6	0,4	4,11	0,61878	1,58
20	10,18	7,6	0,4	4,17	0,63484	1,64
21	10,11	7,6	0,4	4,15	0,62604	1,71
22	10,20	7,6	0,4	4,18	0,6359	1,58
23	10,10	7,6	0,4	4,14	0,62571	1,59
24	10,17	7,6	0,4	4,17	0,63197	1,60
25	10,21	7,6	0,4	4,18	0,63574	1,63
26	10,12	7,6	0,4	4,15	0,62366	1,69
27	10,19	7,6	0,4	4,18	0,63398	1,55



## ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б1 – Режимы коррозионных испытаний образцов стали ЭП-823 и таблеток UN

№ опыта	Т, °С	t, ч	Материал		Наличие контакта с UN	Состав коррозионной среды		
			Марка	Состояние		LiCl, моль	KCl, моль	PbCl, моль %
1	500	24	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	-
2	500	24	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	1,0
3	500	24	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	2	1,0
4	650	24	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	–
5	650	24	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	1,0
6	650	24	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	2	1,0
7	650	5	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	–	2,0
8	650	5	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	–	2,0
9	650	5	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	2,0
10	650	5	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	2	2,0
11	750	5	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	–	2,0
12	750	5	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	–	2,0
13	750	5	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	2,0
14	750	5	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	2	2,0
15	650	5	ЭП-823	Неоксид.	Есть	3	–	4,0
16	650	5	ЭП-823	Оксид.	Есть	3	–	4,0
17	650	5	ЭП-823	Неоксид.	Есть	3	2	4,0
18	650	5	ЭП-823	Оксид.	Есть	3	2	4,0
19	750	5	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	–	2,0
20	750	5	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	–	2,0
21	750	5	ЭП-823	Неоксид.	Нет	3	2	2,0
22	750	5	ЭП-823	Оксид.	Нет	3	2	2,0
23	750	5	ЭП-823	Неоксид.	Есть	3	–	4,0
24	750	5	ЭП-823	Оксид.	Есть	3	–	4,0
25	750	5	ЭП-823	Неоксид.	Есть	3	2	4,0
26	750	5	ЭП-823	Оксид.	Есть	3	2	4,0

Таблица Б2 - Результаты гамма-спектрометрических исследований образцов стали ЭП-823, плава и возгонов солей

№ образца Состав среды	Радио- нуклид	Активность радионуклидов, Бк			
		В образце до ис- пытаний	После испытаний		
			В образце	В плаве	В возгонах
<i>при T = 500°C</i>					
№1-1; 3LiCl-2KCl	Cr-51	$(6,46 \pm 0,51) \cdot 10^7$	$(6,45 \pm 0,40) \cdot 10^7$	$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^3$	0
	Fe-59	$(1,80 \pm 0,05) \cdot 10^6$	$(1,84 \pm 0,08) \cdot 10^6$	$25,10 \pm 3,04$	0
	Mn-54	$(3,51 \pm 0,22) \cdot 10^4$	$(3,66 \pm 0,29) \cdot 10^4$	$9,61 \pm 1,70$	0
	Co-60	$(1,16 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(1,10 \pm 0,03) \cdot 10^5$	0	0
№1-3; 3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr-51	$(6,60 \pm 0,52) \cdot 10^7$	$(6,61 \pm 0,41) \cdot 10^7$	$(1,13 \pm 0,07) \cdot 10^5$	0
	Fe-59	$(1,83 \pm 0,05) \cdot 10^6$	$(1,87 \pm 0,08) \cdot 10^6$	$(3,39 \pm 0,11) \cdot 10^3$	0
	Mn-54	$(3,87 \pm 0,22) \cdot 10^4$	$(3,94 \pm 0,29) \cdot 10^4$	$(8,72 \pm 1,01) \cdot 10^1$	0
	Co-60	$(1,16 \pm 0,03) \cdot 10^5$	$(1,15 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$5,65 \pm 1,62$	0
№1-7; 3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr-51	$(6,97 \pm 0,55) \cdot 10^7$	$(6,81 \pm 0,42) \cdot 10^7$	$(7,96 \pm 0,49) \cdot 10^5$	0
	Fe-59	$(1,93 \pm 0,05) \cdot 10^6$	$(1,96 \pm 0,09) \cdot 10^6$	$(1,05 \pm 0,03) \cdot 10^4$	0
	Mn-54	$(4,27 \pm 0,27) \cdot 10^4$	$(4,27 \pm 0,32) \cdot 10^4$	$(2,12 \pm 0,21) \cdot 10^2$	0
	Co-60	$(1,23 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(1,18 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(3,00 \pm 0,12) \cdot 10^2$	0
<i>при T = 650°C</i>					
№1-2; 3LiCl-2KCl	Cr-51	$(6,70 \pm 0,53) \cdot 10^7$	$(6,72 \pm 0,42) \cdot 10^7$	$(3,46 \pm 0,21) \cdot 10^5$	0
	Fe-59	$(1,89 \pm 0,05) \cdot 10^6$	$(1,90 \pm 0,06) \cdot 10^6$	$(3,54 \pm 0,15) \cdot 10^2$	0
	Mn-54	$(4,04 \pm 0,25) \cdot 10^4$	$(3,74 \pm 0,31) \cdot 10^4$	$(3,38 \pm 0,16) \cdot 10^2$	0
	Co-60	$(1,17 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(1,13 \pm 0,04) \cdot 10^5$	0	0
№1-4; 3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr-51	$(6,87 \pm 0,54) \cdot 10^7$	$(5,75 \pm 0,36) \cdot 10^7$	$(9,03 \pm 0,56) \cdot 10^6$	$(1,22 \pm 0,09) \cdot 10^5$
	Fe-59	$(1,91 \pm 0,05) \cdot 10^6$	$(1,67 \pm 0,07) \cdot 10^6$	$(1,76 \pm 0,05) \cdot 10^5$	$(1,63 \pm 0,10) \cdot 10^4$
	Mn-54	$(4,40 \pm 0,27) \cdot 10^4$	$(3,61 \pm 0,29) \cdot 10^4$	$(5,23 \pm 0,39) \cdot 10^3$	$(4,40 \pm 0,31) \cdot 10^1$
	Co-60	$(1,18 \pm 0,04) \cdot 10^5$	$(1,13 \pm 0,03) \cdot 10^5$	$(1,80 \pm 0,29) \cdot 10^2$	0
№1-8 3LiCl-2KCl-PbCl <sub>2</sub>	Cr-51	$(6,46 \pm 0,51) \cdot 10^7$	$(5,47 \pm 0,34) \cdot 10^7$	$(9,96 \pm 0,62) \cdot 10^6$	$(8,22 \pm 0,52) \cdot 10^2$
	Fe-59	$(1,81 \pm 0,05) \cdot 10^6$	$(1,63 \pm 0,08) \cdot 10^6$	$(2,27 \pm 0,07) \cdot 10^5$	$(5,81 \pm 0,30) \cdot 10^1$
	Mn-54	$(3,81 \pm 0,23) \cdot 10^4$	$(3,62 \pm 0,30) \cdot 10^4$	$(5,46 \pm 0,44) \cdot 10^3$	0
	Co-60	$(1,10 \pm 0,03) \cdot 10^5$	$(1,10 \pm 0,03) \cdot 10^5$	$(4,54 \pm 0,46) \cdot 10^2$	0

Таблица Б3 – Изменения размеров образцов стали ЭП-823 после испытаний в расплавах солей при 500 и 650 °С

Состояние образца	Характеристики	Номер образца / Среда					
		При T=500 °C			При T=650 °C		
		1-3 / неоксидированный	1-7 / оксидированный	1-1 / неоксидированный	1-4 / неоксидированный	1-8 / оксидированный	1-2 / неоксидированный
		LiCl-KCl-PbCl <sub>2</sub>	LiCl-KCl-PbCl <sub>2</sub>	LiCl-KCl	LiCl-KCl-PbCl <sub>2</sub>	LiCl-KCl-PbCl <sub>2</sub>	LiCl-KCl
До испытаний	$D_{нар}$ , мм	$\frac{9,392 \div 9,403^*}{9,399 \pm 0,002}$	$\frac{9,392 \div 9,400^*}{9,397 \pm 0,002}$	$\frac{9,381 \div 9,398^*}{9,390 \pm 0,002}$	$\frac{9,393 \div 9,413^*}{9,405 \pm 0,001}$	$\frac{9,381 \div 9,393^*}{9,388 \pm 0,002}$	$\frac{9,392 \div 9,415^*}{9,403 \pm 0,001}$
	$D_{вн}$ , мм	$\frac{8,386 \div 8,406^*}{8,397 \pm 0,001}$	$\frac{8,391 \div 8,408^*}{8,397 \pm 0,001}$	$\frac{8,386 \div 8,403^*}{8,394 \pm 0,001}$	$\frac{8,392 \div 8,411^*}{8,402 \pm 0,001}$	$\frac{8,402 \div 8,419^*}{8,411 \pm 0,002}$	$\frac{8,389 \div 8,415^*}{8,402 \pm 0,001}$
	$d$ , мм	$\frac{0,496 \div 0,507^*}{0,502 \pm 0,001}$	$\frac{0,490 \div 0,506^*}{0,498 \pm 0,001}$	$\frac{0,491 \div 0,501^*}{0,495 \pm 0,001}$	$\frac{0,490 \div 0,511^*}{0,503 \pm 0,001}$	$\frac{0,485 \div 0,496^*}{0,490 \pm 0,001}$	$\frac{0,494 \div 0,508^*}{0,500 \pm 0,001}$
	$d_{МКК}$ , мм	–	–	–	–	–	–
	$d_{ок}$ , мм	–	$0,011 \pm 0,001$	–	–	$0,013 \pm 0,002$	–
После испытаний	$D_{нар}$ , мм	$\frac{9,395 \div 9,405^*}{9,401 \pm 0,001}$	$\frac{9,376 \div 9,398^*}{9,388 \pm 0,002}$	$\frac{9,395 \div 9,412^*}{9,403 \pm 0,002}$	$\frac{9,360 \div 9,390^*}{9,375 \pm 0,004}$	$\frac{9,320 \div 9,358^*}{9,332 \pm 0,004}$	$\frac{9,344 \div 9,414^*}{9,400 \pm 0,002}$
	$D_{вн}$ , мм	$\frac{8,398 \div 8,410^*}{8,404 \pm 0,002}$	$\frac{8,411 \div 8,421^*}{8,416 \pm 0,001}$	$\frac{8,401 \div 8,422^*}{8,412 \pm 0,002}$	$\frac{8,445 \div 8,466^*}{8,455 \pm 0,004}$	$\frac{8,413 \div 8,488^*}{8,459 \pm 0,009}$	$\frac{8,344 \div 8,423^*}{8,405 \pm 0,002}$
	$d$ , мм	$\frac{0,493 \div 0,505^*}{0,498 \pm 0,001}$	$\frac{0,472 \div 0,498^*}{0,486 \pm 0,002}$	$\frac{0,488 \div 0,502^*}{0,495 \pm 0,001}$	$\frac{0,442 \div 0,473^*}{0,460 \pm 0,003}$	$\frac{0,398 \div 0,481^*}{0,435 \pm 0,005}$	$\frac{0,489 \div 0,506^*}{0,497 \pm 0,001}$
	$d_{МКК}$ , мм	$\frac{0 \div 0,014^*}{0,004 \pm 0,001}$	–	–	$\frac{0,003 \div 0,051^*}{0,012 \pm 0,002}$	$\frac{0,006 \div 0,054^*}{0,013 \pm 0,002}$	$\frac{0 \div 0,012^*}{0,003 \pm 0,001}$
	$d_{ок}$ , мм	–	$\frac{0 \div 0,011^*}{0,006 \pm 0,003}$	–	–	–	–
	$\delta_{рв}$ , мм	–	$\frac{0,003 \div 0,010^*}{0,005 \pm 0,001}$	–	$\frac{0 \div 0,029^*}{0,011 \pm 0,002}$	$\frac{0 \div 0,142^*}{0,015 \pm 0,005}$	–

Примечание: \* - В числителе приведены минимальные и максимальные значения, а в знаменателе – средние значения с погрешностью

Таблица Б4 – Данные МРСА содержания элементов в поверхностных слоях толщиной ~1 мкм на наружных поверхностях образцов стали ЭП-823 после испытаний без контакта с таблетками UN в течение 5 ч при 650 °С

Номер образца, оксид/без оксида среда	Номер рисунка-номер спектра	Содержание элементов, масс. %											
		O	Si	Cl	K	Mn	V	Cr	Fe	Ni	Mo	W	Pb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
№1, б/о LiCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.25.а-1	6,7	2,4	–	–	–	0,3	1,5	9,4	1,0	–	–	78,7
	3.25.а-2	7,4	2,6	–	–	–	0,4	1,9	11,	0,9	–	–	75,5
	3.25.а-3	6,6	2,1	–	–	–	0,5	1,6	9,7	0,6	–	–	78,9
	3.25.а-4	7,5	2,7	–	–	–	0,5	2,3	11,1	0,9	–	–	75,0
	3.25.а-5	6,8	2,5	–	–	–	0,5	1,8	10,1	0,9	–	–	77,4
	<i>Среднее</i>	<i>7,0</i>	<i>2,4</i>	–	–	–	<i>0,4</i>	<i>1,8</i>	<i>10,3</i>	<i>0,9</i>	–	–	<i>77,1</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	–	–	–	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,4</i>	<i>0,1</i>	–	–	<i>0,8</i>
№16, оксид LiCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.25.б-1	3,3	2,0	0,3	–	–	0,5	8,3	74,8	1,5	0,8	1,5	7,0
	3.25б-2	4,0	2,5	0,2	–	–	0,5	8,1	68,5	3,5	1,6	2,1	8,9
	3.25б-3	2,7	2,0	-	–	–	0,4	8,1	78,9	1,4	1,0	0,8	4,7
	3.25б-4	2,1	1,6	-	–	–	0,4	8,0	79,7	1,3	0,6	1,3	5,1
	3.25б-5	3,6	2,5	0,2	–	–	0,4	8,5	73,3	2,1	1,2	0,9	7,3
	<i>Среднее</i>	<i>3,1</i>	<i>2,1</i>	<i>0,3</i>	–	–	<i>0,4</i>	<i>8,2</i>	<i>75,1</i>	<i>2,0</i>	<i>1,1</i>	<i>1,3</i>	<i>6,6</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,3</i>	<i>0,2</i>	<i>0,1</i>	–	–	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>2,0</i>	<i>0,4</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,8</i>
№2, б/о 3LiCl- 2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.25в-1	17,3	9,3	–	0,3	-	5,6	6,8	25,0	–	–	2,3	33,1
	3.25в-2	16,2	7,3	–	0,3	-	6,2	6,8	26,7	–	–	2,2	33,7
	3.25в-3	20,2	8,7	–	0,3	-	5,3	6,6	25,7	–	–	1,8	30,7
	3.25в-4	19,3	7,7	–	0,4	-	5,6	7,7	28,1	–	–	1,8	28,7
	3.25в-5	18,5	8,2	–	0,3	-	6,0	6,9	28,1	–	–	1,6	29,9
	<i>Среднее</i>	<i>18,3</i>	<i>8,3</i>	–	<i>0,3</i>	-	<i>5,7</i>	<i>7,0</i>	<i>26,7</i>	–	–	<i>2,0</i>	<i>31,2</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,7</i>	<i>0,4</i>	–	<i>0,1</i>		<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,6</i>	–	–	<i>0,1</i>	<i>0,9</i>
17, оксид 3LiCl- 2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.25г-1	23,9	0,6	–	–	2,3	0,4	16,2	47,3	–	–	–	9,0
	3.25г-2	24,2	0,7	–	–	2,2	0,5	15,5	46,3	–	–	–	10,3
	3.25г-3	26,4	0,7	–	–	2,0	0,6	15,1	45,7	–	–	–	9,4
	3.25г-4	26,2	0,7	–	–	2,5	0,3	15,9	46,0	–	–	–	8,1
	3.25г-5	24,7	0,7	–	–	2,1	0,4	16,0	45,8	–	–	–	10,0
	<i>Среднее</i>	<i>25,1</i>	<i>0,7</i>	–	–	<i>2,2</i>	<i>0,4</i>	<i>15,7</i>	<i>46,2</i>	–	–	–	<i>9,3</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,5</i>	<i>0,1</i>	–	–	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	–	–	–	<i>0,4</i>

Таблица Б5 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа содержания элементов в плавах после испытаний образцов стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN в течение 5 часов при 650 °С

Номер образца, состояние	Номер спектра	Содержание элементов, % масс.							
		O	Al	Si	Cl	K	Cr	Fe	Pb
1	4	5	6	7	8	9	10	11	12
№1, без оксида LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.26.a-16	–	–	–	89,0	–	–	–	11,0
	3.26.a-17	–	–	–	35,4	–	–	–	64,6
	3.26.a-18	–	–	–	57,7	–	–	–	42,3
	3.26.a-19	–	0,2	–	70,4	–	–	–	28,8
	3.26.a-20	–	–	–	100,0	–	–	–	–
	3.26.a-21	–	–	–	100,0	–	–	–	–
	3.26.a-22	–	–	–	97,6	–	–	–	2,4
№16, с оксидом LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.26.б-3	0,5	0,2	-	33,8	–	–	–	65,5
	3.26.б-4	7,2	–	0,5	75,7	–	–	–	16,6
	3.26.б-5	1,3	0,1	–	28,6	–	–	–	70,0
	3.26.б-6	0,8	–	–	4,4	–	–	–	94,7
	3.26.б-7	1,8	–	–	4,6	–	–	–	93,7
	3.26.б-8	0,9	–	–	97,1	–	–	–	2,0
	3.26.б-9	0,4	–	–	96,1	–	–	–	3,5
	3.26.б-10	0,5	–	–	99,5	–	–	–	–
№2, без оксида 3LiCl-2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.26.в-1	1,3	0,1	–	47,0	51,6	–	–	–
	3.26.в-2	0,9	0,1	–	46,1	50,1	–	–	–
	3.26.в-3	2,2	0,2	–	47,9	46,8	–	0,3	–
	3.26.в-4	1,0	0,2	–	47,5	51,3	–	–	–
	3.26.в-5	10,4	0,1	–	70,5	8,2	–	5,0	5,9
	3.26.в-6	13,9	-	–	70,4	7,2	–	4,1	4,5
№17, с оксидом 3LiCl-2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.26.г-1	1,9	0,1	–	72,5	12,5	–	1,4	11,7
	3.26.г-3	1,9	–	–	80,3	14,0	0,5	1,5	1,9

Таблица Б6 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа содержания элементов в поверхностных слоях толщиной ~1 мкм на наружных поверхностях образцов стали ЭП-823 после испытаний без контакта с таблетками UN в течение 5 часов при 750 °С

Номер образца, оксид/без оксида среда	Номер рисунка, спектра	Содержание элементов, масс. %											
		O	Si	Cl	K	V	Cr	Fe	Ni	Nb	Mo	W	Pb
№3, б/о LiCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.29.а-1	17,0	14,4	0,0	–	1,3	2,1	14,7	11,6	-	5,1	7,8	20,3
	3.25.а-2	17,0	16,1	0,4	–	1,4	2,1	15,2	12,5	2,5	8,4	7,6	16,0
	3.25.а-3	18,9	14,2	0,0	–	1,3	1,7	12,1	11,8	2,4	7,7	6,9	19,1
	3.25.а-4	16,4	15,8	0,0	–	1,5	2,1	15,3	12,5	2,9	8,1	7,0	17,6
	3.25.а-5	17,6	14,0	0,4	–	1,3	1,8	12,7	11,7	2,4	7,7	7,1	18,2
	<i>Среднее</i>	<i>17,8</i>	<i>15,3</i>	<i>0,2</i>	–	<i>1,4</i>	<i>2,0</i>	<i>14,4</i>	<i>12,3</i>	<i>2,1</i>	<i>7,6</i>	<i>7,5</i>	<i>18,7</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,4</i>	<i>0,4</i>	<i>0,1</i>	–	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,4</i>	<i>0,2</i>	<i>0,5</i>	<i>0,6</i>	<i>0,2</i>	<i>0,8</i>
№18, оксид LiCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.29.б-1	14,7	13,4	–	–	0,3	1,2	25,2	8,6	–	5,0	6,7	24,4
	3.29б-2	11,4	11,9	–	–	0,7	1,1	27,0	9,5	–	4,5	7,9	25,5
	3.29б-3	14,8	13,0	–	–	0,9	1,2	25,5	8,3	–	5,0	6,0	24,4
	3.29б-4	15,5	14,1	–	–	0,7	0,9	25,1	9,0	–	5,7	7,1	21,4
	3.29б-5	14,9	13,8	–	–	0,6	1,0	25,0	8,8	–	5,6	7,2	22,6
	<i>Среднее</i>	<i>14,3</i>	<i>13,2</i>	–	–	<i>0,7</i>	<i>1,1</i>	<i>25,6</i>	<i>8,8</i>	–	<i>5,2</i>	<i>7,0</i>	<i>23,7</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,7</i>	<i>0,4</i>	–	–	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,4</i>	<i>0,2</i>	–	<i>0,2</i>	<i>0,3</i>	<i>0,7</i>
№4, б/о 3LiCl- 2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.29в-1	16,8	14,3	–	0,8	1,8	3,1	5,2	12,3	–	6,0	8,5	24,4
	3.29в-2	17,7	13,4	–	1,0	2,3	3,4	5,2	11,8	–	5,8	9,4	22,8
	3.29в-3	18,1	13,0	–	0,8	1,4	2,2	4,4	14,3	–	5,8	7,2	27,4
	3.29в-4	18,8	12,8	–	0,9	1,6	2,4	4,7	13,1	–	5,9	6,9	27,4
	3.29в-5	18,3	13,2	–	0,9	1,9	3,0	4,7	11,3	–	6,6	7,8	26,2
	<i>Среднее</i>	<i>17,9</i>	<i>13,3</i>	–	<i>0,9</i>	<i>1,8</i>	<i>2,8</i>	<i>4,9</i>	<i>12,6</i>	–	<i>6,0</i>	<i>7,9</i>	<i>25,7</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	–	<i>0,1</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,2</i>	<i>0,5</i>	–	<i>0,1</i>	<i>0,5</i>	<i>0,9</i>
119, оксид 3LiCl- 2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.29г-1	24,8	13,3	0,4	0,6	0,5	8,2	4,0	4,9	–	4,9	5,7	25,5
	3.29г-2	23,4	14,2	–	0,6	0,8	5,9	3,9	5,0	–	5,8	7,5	23,8
	3.29г-3	24,8	14,0	–	0,6	0,8	2,3	3,6	4,8	–	5,8	5,7	31,7
	3.29г-4	26,7	15,3	–	0,6	0,7	3,6	4,1	4,9	–	6,2	5,4	26,1
	3.29г-5	25,1	13,8	–	0,7	0,6	5,0	3,5	4,8	–	6,6	6,3	26,8
	<i>Среднее</i>	<i>26,6</i>	<i>15,1</i>	<i>0,4</i>	<i>0,7</i>	<i>0,7</i>	<i>5,3</i>	<i>4,1</i>	<i>5,2</i>	–	<i>6,3</i>	<i>6,5</i>	<i>28,6</i>
	<i>СКО</i>	<i>0,5</i>	<i>0,3</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	<i>0,1</i>	–	<i>0,3</i>	<i>0,4</i>	<i>1,3</i>

Таблица Б7 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа содержания элементов в плавах после испытаний образцов стали ЭП-823 без контакта с таблетками UN в течение 5 часов при 750 °С

Номер образца, состояние	Номер спектра	Содержание элементов, % масс.				
		O	Cl	K	Fe	Pb
1	2	3	4	5	6	7
№3, без оксида LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.30.а-1	–	94,0	–	–	6,0
	3.30.а-2	–	94,6	–	–	5,4
	3.30.а-3	–	94,3	–	–	5,7
	3.30.а-4	–	91,5	–	–	8,5
	3.30.а-5	–	95,6	–	–	4,4
	<i>Среднее</i>	–	<i>94,0±0,6</i>	–	–	<i>6,0±0,6</i>
№18, с оксидом LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.30.б-1	6,6	93,4	–	–	–
	3.30.б-2	–	100,0	–	–	–
	3.30.б-3	–	98,9	–	–	1,1
	3.30.б-4	–	95,7	–	–	4,4
	3.30.б-5	5,4	94,6	–	–	–
	<i>Среднее</i>	<i>2,4±1,3</i>	<i>96,5±1,2</i>	–	–	<i>1,1±0,8</i>
№4, без оксида 3LiCl-2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.30.в-1	–	79,0	15,9	–	5,1
	3.30.в-2	–	79,4	18,8	1,7	–
	3.30.в-3	–	82,4	17,6	–	–
	3.30.в-4	–	77,8	17,9	–	4,3
	3.30.в-5	–	83,7	16,3	–	–
	<i>Среднее</i>	–	<i>80,5±1,0</i>	<i>17,3±0,5</i>	<i>0,3±0,3</i>	<i>1,9±1,0</i>
№19, с оксидом 3LiCl-2KCl- n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	3.30.г-1	–	86,6	13,4	–	–
	3.30.г-2	–	86,7	13,3	–	–
	3.30.г-3	–	87,1	12,9	–	–
	3.30.г-4	–	87,3	12,7	–	–
	3.30.г-5	–	84,5	14,5	1,0	–
	<i>Среднее</i>	–	<i>86,4±0,4</i>	<i>13,3±0,3</i>	<i>0,2±0,2</i>	–

Таблица Б8 – Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа содержания элементов в поверхностных слоях толщиной ~1 мкм на наружных поверхностях образцов стали ЭП-823 после испытаний в контакте с таблетками UN в течение 5 часов при 650 °С (области анализа поверхности образцов приведены на рисунке 3.29)

Номер образца, состояние	Среда	Номер спектра	Содержание элементов, % масс.														
			N	O	Al	Si	Cl	V	Cr	Mn	Nb	Fe	Ni	Mo	W	Pb	U
№ 7, без оксида	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	1	–	4,3	–	2,1	–	0,5	11,1	0,6	–	67,8	2,0	–	–	2,3	9,5
		2	–	4,4	–	2,3	–	0,4	10,8	0,6	–	68,4	2,0	–	–	2,3	8,8
		3	–	4,3	0,3	2,7	–	0,5	10,0	0,6	–	67,2	2,0	–	1,8	2,2	8,5
		4	–	5,7	–	3,4	–	0,8	8,4	0,5	–	61,6	2,3	1,4	1,5	2,3	12,0
		5	–	4,1	–	2,3	–	0,6	10,7	0,8	–	69,0	1,9	–	–	2,2	8,5
		Среднее	–	4,6±0,3	0,1±0,1	2,6±0,2	–	0,5±0,1	10,2±0,5	0,6±0,1	–	66,8±1,3	2,0±0,1	0,3±0,3	0,7±0,4	2,3±0,1	9,5±0,7
№ 22, с оксидом	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	1	–	3,8	–	4,1	0,3	0,4	8,3	0,8	–	51,0	9,4	1,4	2,2	4,6	13,7
		2	–	4,3	–	3,4	0,3	0,5	8,4	0,4	–	50,2	9,1	1,3	1,5	4,2	16,4
		3	–	4,8	0,4	4,6	0,3	0,5	7,9	0,5	–	48,2	9,3	1,5	1,9	5,2	15,0
		4	–	5,4	0,4	4,4	0,4	0,5	8,0	0,3	–	46,7	8,5	1,7	2,3	5,1	16,4
		5	–	4,7	–	4,5	0,2	0,5	8,0	0,3	–	48,5	8,6	2,0	2,0	4,7	16,0
		Среднее	–	4,6±0,3	0,2±0,1	4,2±0,2	0,3±0,1	0,5±0,1	8,1±0,1	0,5±0,1	–	48,9±0,7	9,0±0,2	1,6±0,1	2,0±0,1	4,8±0,2	15,5±0,5
№ 8, без оксида	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	6	4,0	13,8	0,5	14,4	–	3,6	2,6	–	2,7	10,7	8,6	8,3	5,7	16,9	8,3
		7	3,2	13,6	–	15,5	–	3,8	2,7	–	–	10,5	9,1	7,3	6,3	20,0	8,0
		8	4,1	14,2	–	13,3	–	3,6	3,8	–	–	8,6	9,3	7,1	7,3	16,0	12,9
		9	3,9	13,4	0,5	12,9	–	3,7	2,9	–	3,0	9,7	9,1	8,6	7,1	14,3	11,0
		10	3,3	13,0	0,7	14,0	–	3,7	3,0	–	–	11,1	9,2	6,8	6,7	18,2	10,4
		Среднее	3,7±0,2	13,6±0,2	0,3±0,1	14,0±0,4	–	3,7±0,0	3,0±0,2	–	1,1±0,7	10,1±0,5	9,0±0,1	7,6±0,4	6,6±0,3	17,1±1,0	10,1±0,9
№ 23, с оксидом	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	6	3,9	13,6	0,9	11,2	–	3,2	0,6	–	3,4	9,6	8,5	9,5	9,4	8,9	17,4
		7	4,5	13,3	0,8	11,6	–	3,0	0,7	–	2,7	9,1	8,1	9,0	7,7	10,8	18,8
		8	4,1	15,5	0,7	11,2	–	3,0	0,9	–	2,7	8,9	6,9	8,2	6,5	5,3	26,3
		9	3,7	14,3	0,6	9,9	–	2,6	0,9	–	2,6	7,7	6,3	7,1	6,1	6,9	31,3
		10	3,1	14,3	0,7	12,2	–	3,1	0,9	–	–	10,2	8,6	7,4	8,9	13,1	17,5
		Среднее	3,9±0,2	14,2±0,4	0,7±0,1	11,2±0,4	–	3,0±0,1	0,8±0,1	–	2,3±0,6	9,1±0,4	7,7±0,5	8,2±0,5	7,7±0,6	9,0±1,4	22,3±2,8



Таблица Б9 – Данные гамма-спектрометрических измерений активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823 и плавах солей после испытаний без контакта с таблетками UN (650 °С, 5 часов)

Номер образца	Состояние поверхности	Среда	Радионуклид	Активность радионуклида, Бк			Убыль активности радионуклидов в образце, %	Доля активности радионуклидов в плаве, %	Выход компонентов стали в расплав, г	Скорость коррозии компонентов, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
				В образце до испытаний	В образце после испытаний	В плаве				
1	Без оксида	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,05 ± 0,06)E+07	(6,77 ± 0,42)E+06	(3,87E ± 0,24)+06	3,55E+01	3,69E+01	0,0254	12,2
			<sup>54</sup> Mn	(6,07 ± 0,74)E+03	(3,34 ± 0,49)E+03	(1,59 ± 0,17)E+03	4,50E+01	2,62E+01	0,0010	0,5
			<sup>59</sup> Fe	(2,65 ± 0,08)E+05	(1,73 ± 0,05)E+05	(9,11 ± 0,03)E+04	3,47E+01	3,44E+01	0,1854	88,5
			<sup>60</sup> Co	(2,14 ± 0,07)E+04	(1,62 ± 0,06)E+04	(4,86 ± 0,21)E+03	2,43E+01	2,27E+01	–	–
			ЭП-823	–	–	–	–	–	0,2119*	101,2**
16	С оксидом	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,00 ± 0,06)E+07	(9,01 ± 0,56)E+06	(1,24 ± 0,08)E+06	9,90E+00	1,24E+01	0,0085	4,1
			<sup>54</sup> Mn	(5,81 ± 0,75)E+03	(4,16 ± 0,57)E+03	(6,03 ± 0,90)E+02	2,84E+01	1,04E+01	0,0004	0,2
			<sup>59</sup> Fe	(2,61 ± 0,08)E+05	(2,36 ± 0,07)E+05	(2,88 ± 0,11)E+04	9,58E+00	1,10E+01	0,0591	28,4
			<sup>60</sup> Co	(2,01 ± 0,07)E+04	(1,89 ± 0,06)E+04	(7,52 ± 0,67)E+02	5,97E+00	3,74E+00	–	–
			ЭП-823	–	–	–	–	–	0,0680*	32,7**
2	Без оксида	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,05E ± 0,06)+07	(7,42 ± 0,46)E+06	(2,93 ± 0,23)E+06	2,93E+01	2,79E+01	0,01914	9,2
			<sup>54</sup> Mn	(6,07 ± 0,74)E+03	(3,39 ± 0,28)E+03	(1,98 ± 0,23)E+03	4,42E+01	3,26E+01	0,00128	0,6
			<sup>59</sup> Fe	(2,65 ± 0,08)E+05	(1,81 ± 0,05)E+05	(1,15 ± 0,04)E+05	3,17E+01	4,34E+01	0,23258	111,6
			<sup>60</sup> Co	(2,14 ± 0,07)E+04	(1,45 ± 0,05)E+04	(7,66 ± 0,33)E+03	3,22E+01	3,58E+01	–	–
			ЭП-823	–	–	–	–	–	0,2530*	121,4**
17	С оксидом	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,03 ± 0,06)E+07	(8,61 ± 0,53)E+06	(9,94 ± 0,79)E+05	1,64E+01	9,65E+00	0,0066	3,2
			<sup>54</sup> Mn	(4,02 ± 0,78)E+03	(3,47 ± 0,49)E+03	(1,35 ± 0,25)E+03	1,37E+01	3,36E+01	0,0013	0,6
			<sup>59</sup> Fe	(2,66 ± 0,08)E+05	(2,19 ± 0,06)E+05	(5,55 ± 0,19)E+04	1,77E+01	2,09E+01	0,1119	53,8
			<sup>60</sup> Co	(2,01 ± 0,07)E+04	(1,74 ± 0,06)E+04	(3,19 ± 0,17)E+03	1,34E+01	1,59E+01	–	–
			ЭП-823	–	–	–	–	–	0,1199*	57,6**

Примечания:  
\* - вынос стали ЭП-823, г;  
\*\* - средняя скорость коррозии стали ЭП-823, г/(м<sup>2</sup>·ч).

Таблица Б10 – Данные гамма-спектрометрических измерений активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823 и плавах солей после испытаний в контакте с таблетками UN (650 °С, 5 часов)

Номер образца	Состояние поверхности	Среда	Радионуклид	Активность радионуклида, Бк			Убыль активности радионуклидов в образце, %	Доля активности радионуклидов в плаве, %	Вынос элементов в расплав, г	Скорость коррозии элементов, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
				В образце до испытаний	В образце после испытаний	В плаве				
7	Без оксида	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,05 ± 0,06)E+07	(4,84 ± 0,30)E+06	(5,85 ± 0,42)E+06	5,39E+01	5,57E+01	0,0395	18,4
			<sup>54</sup> Mn	(5,19 ± 0,66)E+03	(2,31 ± 0,22)E+03	(3,11 ± 0,30)E+03	5,55E+01	5,99E+01	0,0024	1,1
			<sup>59</sup> Fe	(2,73 ± 0,08)E+05	(1,21 ± 0,04)E+05	(1,53 ± 0,05)E+05	5,57E+01	5,60E+01	0,3103	144,3
			<sup>60</sup> Co	(2,07 ± 0,07)E+04	(9,64 ± 0,36)E+03	(1,16 ± 0,05)E+04	5,34E+01	5,60E+01	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,3522*	163,8**
22	С оксидом	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,84E ± 0,61)+06	(3,90 ± 0,24)E+06	(5,70 ± 0,41)E+06	6,04E+01	5,79E+01	0,0398	19,0
			<sup>54</sup> Mn	(3,75 ± 0,62)E+03	(1,65 ± 0,34)E+03	(2,63 ± 0,45)E+03	5,60E+01	7,01E+01	0,0028	1,3
			<sup>59</sup> Fe	(2,54 ± 0,08)E+05	(1,00 ± 0,03)E+05	(1,51 ± 0,05)E+05	6,06E+01	5,94E+01	0,3191	152,7
			<sup>60</sup> Co	(1,92 ± 0,07)E+04	(8,24 ± 0,33)E+03	(1,22 ± 0,04)E+04	5,71E+01	6,35E+01	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,3616*	173,1**
8	Без оксида	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,04 ± 0,06)E+07	(7,10 ± 0,44)E+06	(3,59 ± 0,22)E+06	3,17E+01	3,45E+01	0,0245	11,4
			<sup>54</sup> Mn	(4,72 ± 0,69)E+03	(3,33 ± 0,47)E+03	(1,52 ± 0,17)E+03	2,94E+01	3,22E+01	0,0013	0,6
			<sup>59</sup> Fe	(2,71 ± 0,08)E+05	(1,80 ± 0,06)E+05	(8,41 ± 0,27)E+04	3,36E+01	3,10E+01	0,1720	80,0
			<sup>60</sup> Co	(2,12 ± 0,07)E+04	(1,65 ± 0,06)E+04	(1,92 ± 0,12)E+03	2,22E+01	9,06E+00	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,1978*	92,0**
23	С оксидом	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,72 ± 0,60)E+06	(6,62 ± 0,41)E+06	(3,34 ± 0,21)E+06	3,19E+01	3,44E+01	0,0232	11,2
			<sup>54</sup> Mn	(3,83 ± 0,66)E+03	(2,82 ± 0,45)E+03	(1,11 ± 0,14)E+03	2,64E+01	2,90E+01	0,0011	0,5
			<sup>59</sup> Fe	(2,53 ± 0,08)E+05	(1,67 ± 0,05)E+05	(8,10 ± 0,25)E+04	3,40E+01	3,20E+01	0,1691	81,7
			<sup>60</sup> Co	(1,95 ± 0,07)E+04	(1,53 ± 0,05)E+04	(1,45 ± 0,10)E+03	2,15E+01	7,44E+00	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,1934*	93,4**

Примечания:  
\* - вынос стали ЭП-823, г;  
\*\* - средняя скорость коррозии стали ЭП-823, г/(м<sup>2</sup>·ч).

Таблица Б11 – Данные гамма-спектрометрических измерений активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823 и плавах солей после испытаний без контакта с таблетками UN (750 °С, 5 часов)

Номер образца	Состояние поверхности	Среда	Радионуклид	Активность радионуклида, Бк			Убыль активности радионуклидов в образце, %	Доля активности радионуклидов в плаве, %	Вынос элементов в расплав, г	Скорость коррозии элементов, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
				В образце до испытаний	В образце после испытаний	В плаве				
3	Без оксида	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,04 ± 0,06)E+07	(6,00 ± 0,04)E+06	(4,11 ± 0,25)E+06	4,23E+01	3,95E+01	0,0271	13,0
			<sup>54</sup> Mn	(5,05 ± 0,67)E+03	(2,93 ± 0,45)E+03	(2,74 ± 0,33)E+03	4,20E+01	5,43E+01	0,0021	1,0
			<sup>59</sup> Fe	(2,72 ± 0,08)E+05	(1,58 ± 0,05)E+05	(1,08 ± 0,03)E+05	4,19E+01	3,97E+01	0,2126	102,0
			<sup>60</sup> Co	(2,06 ± 0,07)E+04	(1,83 ± 0,06)E+04	(7,03 ± 0,68)E+02	1,12E+01	3,41E+00	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,2418*	116,0**
18	С оксидом	LiCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,01 ± 0,06)E+07	(5,26 ± 0,33)E+06	(3,94 ± 0,24)E+06	4,79E+01	3,90E+01	0,0266	12,8
			<sup>54</sup> Mn	(5,02 ± 0,72)E+03	(2,54 ± 0,23)E+03	(2,25 ± 0,20)E+03	4,94E+01	4,48E+01	0,0018	0,8
			<sup>59</sup> Fe	(2,60 ± 0,08)E+05	(1,31 ± 0,04)E+05	(1,27 ± 0,04)E+05	4,96E+01	4,88E+01	0,2598	125,3
			<sup>60</sup> Co	(2,01 ± 0,07)E+04	(1,79 ± 0,06)E+04	(7,57 ± 0,79)E+02	1,09E+01	3,77E+00	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,2881*	138,9**
4	Без оксида	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(1,04 ± 0,06)E+07	(4,91 ± 0,30)E+06	(4,89 ± 0,30)E+06	5,28E+01	4,70E+01	0,0323	15,5
			<sup>54</sup> Mn	(3,88 ± 0,75)E+03	(2,35 ± 0,23)E+03	(2,29 ± 0,21)E+03	3,94E+01	5,90E+01	0,0023	1,1
			<sup>59</sup> Fe	(2,66 ± 0,08)E+05	(1,24 ± 0,04)E+05	(1,30 ± 0,04)E+05	5,34E+01	4,89E+01	0,2619	125,7
			<sup>60</sup> Co	(2,05 ± 0,07)E+04	(1,60 ± 0,06)E+04	(4,10 ± 0,19)E+03	2,20E+01	2,00E+01	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,2965*	142,3**
19	С оксидом	3LiCl-2KCl-n <sub>1</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,83 ± 0,61)E+06	(5,44 ± 0,34)E+06	(4,29 ± 0,27)E+06	4,47E+01	4,36E+01	0,0292	14,2
			<sup>54</sup> Mn	(4,30 ± 0,62)E+03	(3,05 ± 0,25)E+03	(2,20 ± 0,32)E+03	2,91E+01	5,12E+01	0,0020	1,0
			<sup>59</sup> Fe	(2,21 ± 0,27)E+03	(2,41 ± 0,24)E+03	(1,04 ± 0,03)E+05	4,48E+01	4,02E+01	0,2097	102,0
			<sup>60</sup> Co	(2,59 ± 0,08)E+05	(1,43 ± 0,04)E+05	(2,46 ± 0,14)E+03	1,43E+01	1,26E+01	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,2408*	117,2**

Примечания:  
\* - вынос стали ЭП-823, г;  
\*\* - средняя скорость коррозии стали ЭП-823, г/(м<sup>2</sup>·ч).

Таблица Б12 – Данные гамма-спектрометрических измерений активности радионуклидов в образцах стали ЭП-823 и плавах солей после испытаний в контакте с таблеткой UN (750 °С, 5 часов)

Номер образца	Состояние поверхности	Среда	Радионуклид	Активность радионуклида, Бк			Убыль активности радионуклидов в образце, %	Доля активности радионуклидов в плаве, %	Вынос элементов в расплав, г	Скорость коррозии элементов, г/(м <sup>2</sup> ·ч)
				В образце до испытаний	В образце после испытаний	В плаве				
11	Без оксида	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,55 ± 0,59)E+06	(1,62 ± 0,10)E+06	(8,41 ± 0,58)E+06	8,30E+01	8,81E+01	0,0615	29,0
			<sup>54</sup> Mn	(3,79 ± 0,60)E+03	(1,51 ± 0,14)E+03	(3,64 ± 0,52)E+03	6,02E+01	9,60E+01	0,0039	1,8
			<sup>59</sup> Fe	(2,47 ± 0,08)E+05	(4,45 ± 0,15)E+04	(2,17 ± 0,07)E+05	8,20E+01	8,79E+01	0,4796	226,0
			<sup>60</sup> Co	(1,86 ± 0,06)E+04	(7,62 ± 0,28)E+03	(1,06 ± 0,09)E+03	5,90E+01	5,70E+00	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,5449*	256,8**
26	С оксидом	LiCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,20 ± 0,57)E+06	(1,28 ± 0,08)E+06	(8,72 ± 0,54)E+06	8,61E+01	9,48E+01	0,0638	30,8
			<sup>54</sup> Mn	(4,39 ± 0,58)E+03	(1,28 ± 0,18)E+03	(3,49 ± 0,26)E+03	7,08E+01	7,95E+01	0,0031	1,5
			<sup>59</sup> Fe	(2,38 ± 0,07)E+05	(3,62 ± 0,12)E+04	(2,08 ± 0,06)E+05	8,48E+01	8,74E+01	0,4600	221,7
			<sup>60</sup> Co	(1,83 ± 0,06)E+04	(6,84 ± 0,25)E+03	(1,11 ± 0,09)E+03	6,26E+01	6,07E+00	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,5269*	253,9**
12	Без оксида	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,22 ± 0,57)E+06	(4,39 ± 0,27)E+06	(4,95 ± 0,31)E+06	5,24E+01	5,37E+01	0,0371	17,5
			<sup>54</sup> Mn	(2,62 ± 0,59)E+03	(2,06 ± 0,39)E+03	(1,64 ± 0,20)E+03	2,14E+01	6,26E+01	0,0025	1,2
			<sup>59</sup> Fe	(2,38 ± 0,07)E+05	(1,18 ± 0,04)E+05	(1,16 ± 0,04)E+05	5,04E+01	4,87E+01	0,2631	124,4
			<sup>60</sup> Co	(1,81 ± 0,06)E+04	(1,39 ± 0,05)E+04	(3,58 ± 0,20)E+03	2,32E+01	1,98E+01	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,3026*	143,1**
27	С оксидом	3LiCl-2KCl-n <sub>2</sub> PbCl <sub>2</sub>	<sup>51</sup> Cr	(9,31 ± 0,58)E+06	(5,22 ± 0,32)E+06	(4,14 ± 0,26)E+06	4,39E+01	4,45E+01	0,0305	14,59
			<sup>54</sup> Mn	(4,67 ± 0,61)E+03	(3,20 ± 0,45)E+03	(1,17 ± 0,31)E+03	3,15E+01	2,51E+01	0,0010	0,5
			<sup>59</sup> Fe	(2,45 ± 0,07)E+05	(1,32 ± 0,04)E+05	(9,79 ± 0,31)E+04	4,61E+01	4,00E+01	0,2138	102,4
			<sup>60</sup> Co	(1,84 ± 0,06)E+04	(1,46 ± 0,05)E+04	(3,59 ± 0,17)E+03	2,07E+01	1,95E+01	–	–
			–	–	–	–	–	–	0,2452*	117,5**

Примечания:

\* - вынос стали ЭП-823, г;

\*\* - средняя скорость коррозии стали ЭП-823, г/(м<sup>2</sup>·ч).