На правах рукописи

ТРУБЧЕНИНОВА Анастасия Ивановна

КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЕ FLiNaK, СОДЕРЖАЩЕМ ТЕТРАФТОРИД УРАНА

Специальность 2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Екатеринбург – 2026

Работа выполнена на кафедре редких металлов и наноматериалов Физико-технологического института ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (УрФУ)

Научный руководитель	Ребрин Олег Иринархович доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физико-химических методов анализа УрФУ
Официальные оппоненты:	Дедюхин Александр Евгеньевич кандидат химических наук, заведующий лабораторией коррозии ИВТЭ УрО РАН
	Кузнецов Сергей Александрович доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией высокотемпературной химии и электрохимии ИХТРЭМС КНЦ РАН
Ведущая организация:	АО «Институт реакторных материалов», г. Заречный Свердловской области

Защита состоится «02» декабря 2026 г. в 13:00 часов на заседании диссертационного совета Д 24.1.045.01 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, направлять по адресу: 620066, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне. *E-mail:* N.P.Kulik@ihte.uran.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уральского отделения РАН и на сайте https://ihte.ru/?page_id=25309

Автореферат разослан «__»

Ученый секретарь диссертационного совета, кандидат химических наук — Н.П. Кулик

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

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

Степень разработанности темы исследования

Общие представления об электрохимической природе коррозионного процесса и избирательном вытравливании хрома развиты, в частности, в работах Смирнова М.В., Озеряной И.Н. Применительно к фторидным расплавам электрохимическая природа коррозии, закономерности селективного растворения хрома, составы никельсодержащих сплавов и ранжирование конструкционных материалов по коррозионной стойкости наиболее полно отражены в фундаментальных и обзорных трудах Новикова В.М., Игнатьева В.В., Каспаровой О.В., Greenspan E., Allen T., Williams D.F., McCoy H.E. (Oak Ridge National Laboratory) и др. Изучение влияния микроструктурных факторов на коррозионное поведение сплавов показало, что границы зерен (ГЗ) являются предпочтительными путями диффузии и зонами локализации коррозионных процессов.

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

Цель и задачи работы

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

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

1. Анализ характеристик исходных конструкционных материалов, включающий химический анализ, исследования микроструктуры, а также изучение механических свойств в исходном состоянии.
2. Проведение изотермических и неизотермических коррозионных испытаний материалов с последующей оценкой характеристик коррозионного процесса.

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

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

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

Объекты исследования

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

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

Научная новизна и теоретическая значимость

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

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

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

Практическая значимость работы

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

Методология и методы исследования

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

Положения и результаты, выносимые на защиту

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

Личный вклад автора

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

Степень достоверности

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

Апробация результатов

Результаты работы представлены на следующих научных конференциях: VIII, IX, X, XI Международная молодежная научная конференция «Физика. Технологии. Инновации ФТИ-2022, 2023, 2024» (г. Екатеринбург); XIX Российская конференция «Физическая химия и электрохимия расплавленных твердых электролитов» (г. Екатеринбург), Третья и Четвертая Всероссийская конференция «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике» (г. Нальчик); XI, XII Научный семинар «Моделирование технологий ядерного топливного цикла» (г. Снежинск), XII Международная конференция по реакторному материаловедению, посвященной 60-летию материаловедческого комплекса АО «ГНЦ НИИАР» (г. Казань), XI Российская конференция «Радиохимия-2025» (г. Красноярск).

Публикации

Основные результаты работы, а также аспекты методологии изучения коррозии в расплавленных средах, представлены в 13 публикациях, включая тезисы докладов. По теме

исследования опубликовано 4 стати в научных журналах, входящих в международные базы Scopus и Web of Science, из перечня ВАК РФ.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 Литературный обзор

Выполнен обзор современной научно-технической литературы в области изучения коррозионного поведения металлических материалов в высокотемпературных расплавленных средах, где особое внимание уделено схемам, описывающим механизмы протекающих коррозионных процессов. Выделены критерии, оказывающие влияние на коррозионные процессы, определены объекты исследования, а также сформулирована необходимость единого подхода к проведению коррозионных испытаний с учетом мирового опыта исследований.

2 Экспериментальная часть

Для проведения коррозионных испытаний выбраны следующие материалы: 12Х18Н10Т, SS 316L, 06ХН28МДТ, ХН62М-ВИ, Hastelloy® B-3®, Hastelloy® HYBRID BC1®), МВ10, МВ30.

Исходя из данных зарубежной научно-технической литературы, нержавеющая сталь SS 316L считается одним из основных претендентов на роль конструкционного материала оборудования в ЖСР. В России в качестве кандидатной нержавеющей стали с позиции доступности и освоения материала в промышленном производстве рассматривается марка 12Х18Н10Т. Перспективным считается материал 06ХН28МДТ, который относится к группе сплавов на основе железа с повышенным содержанием никеля, тем самым являясь переходным материалом от группы сталей к группе никелевых сплавов.

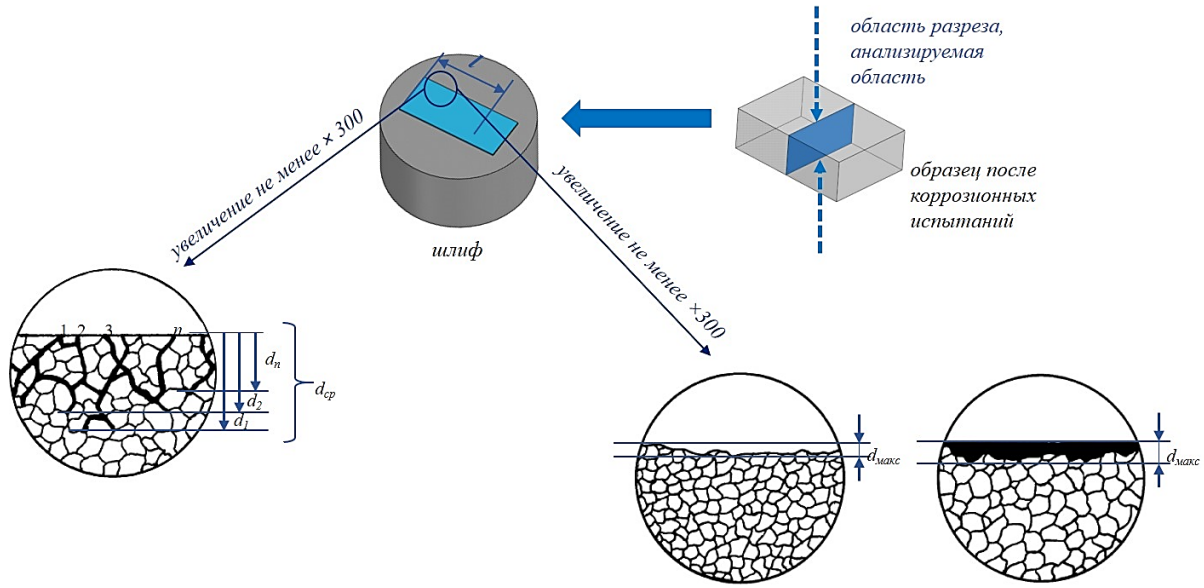
Никелевые сплавы – основные претенденты на роль конструкционного материала корпуса реактора и системы трубопроводов в ЖСР. Коррозионностойкие сплавы системы «никель-молибден-хром» в зависимости от содержания хрома и молибдена условно разделяют на подгруппы. Российский сплав ХН62М-ВИ относится к С-группе (повышенное содержание хрома), сплав Hastelloy® B-3® – к В-группе, характеризующимся повышенным содержанием молибдена и низким содержанием хрома, а сплав Hastelloy® HYBRID BC1® является гибридным между С- и В- подгруппами.

Данные по изучению коррозионных свойств молибденовых сплавов в расплавленных фторидах ограничены, поэтому в настоящей работе впервые проведено исследование коррозионных свойств материалов на основе молибдена с различным содержанием вольфрама (МВ10, МВ30).

Коррозионные испытания проводили в статических (изотермических) условиях и в условиях естественной конвекции (неизотермических), достигающейся благодаря разности температур по высоте ячейки. Продолжительность изотермических испытаний составляла 100 часов при 650 и 750 °С, неизотермических – 1000 часов при 650 °С.

До начала коррозионных испытаний у образцов фиксировали линейные размеры, массу и шероховатость поверхности, а также рассчитывали площадь поверхности каждого образца. По завершении коррозионной выдержки образцы материалов извлекали из коррозионного плава, отмывали и сушили. Скорость коррозии рассчитывали гравиметрическим методом (далее – грав.м.) по разнице масс образцов до и после

испытаний. Скорость коррозии также оценивали аналитическим методом (далее – ан.м.) через концентрацию продуктов коррозии в электролите после испытаний. У отмытых от электролита образцов изучали микроструктуру для определения характера, глубины проникновения коррозии и расчета *k*- и *η*-параметров (рисунок 1). У образцов до и после неизотермических выдержек оценивали механические свойства.



***Межкристаллитная коррозия: k*-параметр (шт. × мкм/см)**

$$k = n \cdot d_{ср.}/l,$$

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

***Сплошная коррозия: η*-параметр (доли)**

$$\eta = \frac{\Delta H}{d_{макс}}, \Delta H = \frac{\Delta m}{\rho},$$

где ΔH – идеальная глубина сплошной коррозии (предполагается, что коррозия распространяется равномерно), мкм; $d_{макс}$ – максимальная глубина поражений, мкм; где Δm – потеря массы образца на единицу площади, г/см^2; ρ – плотность исследуемого сплава, г/см^3

Рисунок 1 – Схема оценки *k*- и *η*-параметров

Перед коррозионными испытаниями выполнен анализ характеристик материалов в исходном состоянии: установлен химический состав, определена микроструктура.

3 Коррозионные изотермические испытания

3.1 Коррозионные испытания сталей/сплавов на основе железа

Значения скорости коррозии образцов исследуемых материалов приведены в таблице 1. При повышении температуры коррозионных испытаний скорость коррозии возрастает в 1,5-2 раза для всех материалов, что указывает на интенсификацию протекающих коррозионных процессов.

Таблица 1 – Скорость коррозии образцов исследуемых материалов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 при 650 и 750 °С в течение 100 часов, мкм/год

Температура, °С	650		750	
Метод определения	грав.м.	ан.м.	грав.м.	ан.м.
12Х18Н10Т	175±9	181±8	737±99	769±11
SS 316L	151±10	148±11	275±11	279±17
06ХН28МДТ	359±11	311±10	831±102	805±55

Таблица 2 – Содержание продуктов коррозии в соли FLiNaK+UF_4 после выдержки образцов исследуемых материалов при 650 и 750 °С в течение 100 часов, ppm

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

** продукты коррозии в расплаве находится в ионной форме в виде соединений фторидов*

Согласно полученным данным (таблица 2), основным продуктом коррозии сталей/сплавов на основе железа является хром, который в первую очередь вытравливается из структуры материала как наиболее электроотрицательный компонент материалов. Также был реализован ряд экспериментов, направленных на исследование коррозионной стойкости индивидуальных металлов, который показал, что скорость коррозии у электроотрицательного хрома в 100 раз выше, чем у электроположительного никеля.

Исследованные стали подвержены межкристаллитной коррозии (МКК), которая усиливается с ростом температуры от 650 до 750 °С (рисунок 2). Во всех случаях зафиксировано, что развитию МКК предшествовал процесс выделения вторых фаз по ГЗ.

Значения *k*-параметра для всех исследуемых материалов уже при 650 °С существенно превышают 10 000 шт×мкм/см, что указывает на их низкую сопротивляемость МКК. При увеличении температуры коррозионной выдержки до 750 °С данный показатель также увеличивается (вплоть до 45 000 шт×мкм/см).

Появление МКК объясняется эффектом сенсибилизации: нагрев выше 450-550 °С интенсифицирует образование вторых фаз по границам зерен. В результате высокотемпературной выдержки стали 12Х18Н10Т по ГЗ выделяются мелкодисперсные карбиды хрома $Cr_{23}C_6$ (преобладающая фаза) и сопутствующая σ-фаза (интерметаллиды на основе железа и хрома, в которых активно растворяется никель и молибден). Преобладающей второй фазой в материале SS 316L является карбид хрома, однако в структуре данной стали также формируется χ-фаза (промежуточная фаза на пути образования более стабильной σ-фазы). Железоникелевый сплав 06ХН28МДТ при высоких температурах подвержен выделению вторых фаз по ГЗ, среди которых преобладает σ-фаза, а в малом количестве присутствуют карбиды хрома.

Образование в сталях данных типов вторых фаз по ГЗ приводит к развитию межкристаллитных разрушений, поскольку они участвуют в формировании микрогальванопар с последующим растворением их анодных зон.

1-й этап: образование вторых фаз по ГЗ

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

2-й этап: образование микрогальванопар

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

3-й этап: окисление анодных зон микрогальванопар, восстановление на катоде

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

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

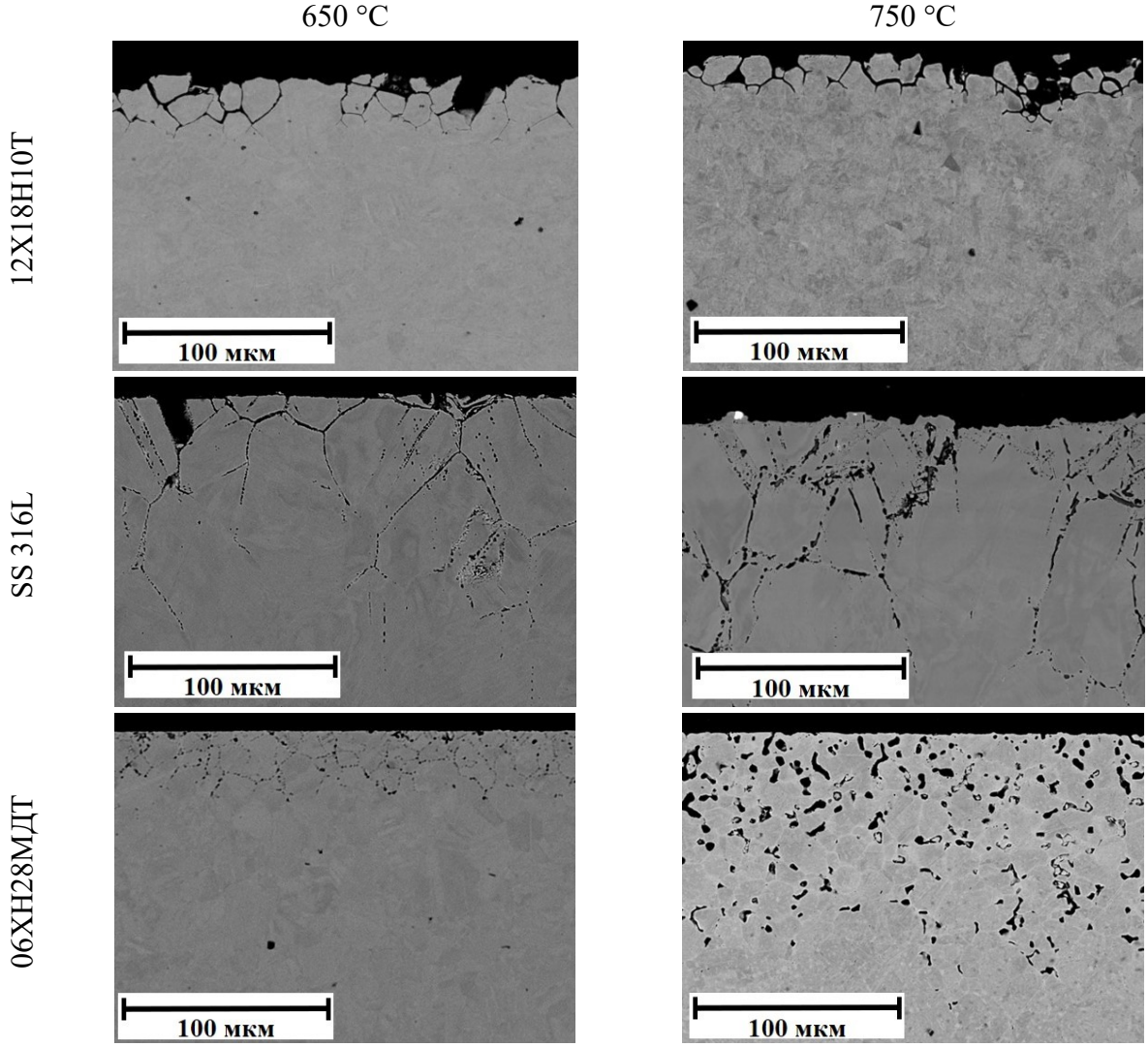


Рисунок 2 – Снимки микроструктуры шлифов образцов материалов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 и 750 °C

Скорость коррозии сталей/сплавов на основе железа в расплавах FLiNaK+UF_4 имеет высокие значения, что в сочетании с межкристаллитным характером коррозионных поражений обуславливает вывод о том, что данные материалы не могут быть использованы в качестве конструкционных материалов для эксплуатации в контакте с расплавами FLiNaK, содержащими ионы-окислители.

3.2 Коррозионные испытания никелевых сплавов

Никелевые сплавы значительно превосходят стали по коррозионной стойкости. Минимальной скоростью коррозии во всем диапазоне температур обладает сплав Hastelloy® B-3®; промежуточной – Hastelloy® HYBRID BC1®; максимальной – ХН62М-ВИ (таблица 3). Основным продуктом коррозии для всех сплавов является хром (таблица 4), представляющий наиболее электроотрицательный компонент материалов и определяющий преимущественное разрушение материалов. Для Hastelloy® B-3® в качестве сопутствующего продукта коррозии выступает молибден, что косвенно может указывать на смену механизма и характера коррозионного процесса.

Отмечено, что чем выше содержание хрома в составе никелевого сплава, тем выше скорость коррозии. Содержание хрома в ХН62М-ВИ составляет 23,3 мас.%, в Hastelloy® HYBRID BC1® – 15,2 мас.%, Hastelloy® B-3® – 1,6 мас.%.

Таблица 3 – Скорость коррозии образцов никелевых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 при 650 и 750 °С в течение 100 часов, мкм/год

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

Таблица 4 – Содержание продуктов коррозии в соли FLiNaK+UF_4 после выдержки образцов никелевых сплавов при 650 и 750 °С в течение 100 часов, ppm

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

Снимки микроструктуры (рисунок 3) показывают, что образцы материала ХН62М-ВИ при 650 °С подвержены сплошной коррозии, прослеживается начало развития межкристаллитных поражений (до 55 мкм). При 750 °С наблюдается процесс цепочечного выделения по ГЗ вторых фаз, обогащенных хромом (таблица 5), которые провоцируют МКК.

Для сплава Hastelloy® HYBRID BC1® при 650 °С характерна сплошная коррозия, связанная с селективным вытравливанием хрома из приповерхностной зоны (таблица 6). В результате формируется пораженный поверхностный слой губчатой структуры с четким фронтом проникновения коррозии.

При повышении температуры до 750 °С процесс коррозионных разрушений усложняется: наряду с интенсификацией селективного растворения хрома возрастает роль структурных изменений по ГЗ. Процесс формирования вторых фаз, обогащенных по хрому, создает условия для образования микрогальванопар с последующим растворением анодных зон, что приводит к локализации коррозионных процессов по ГЗ, а именно – развитию МКК.

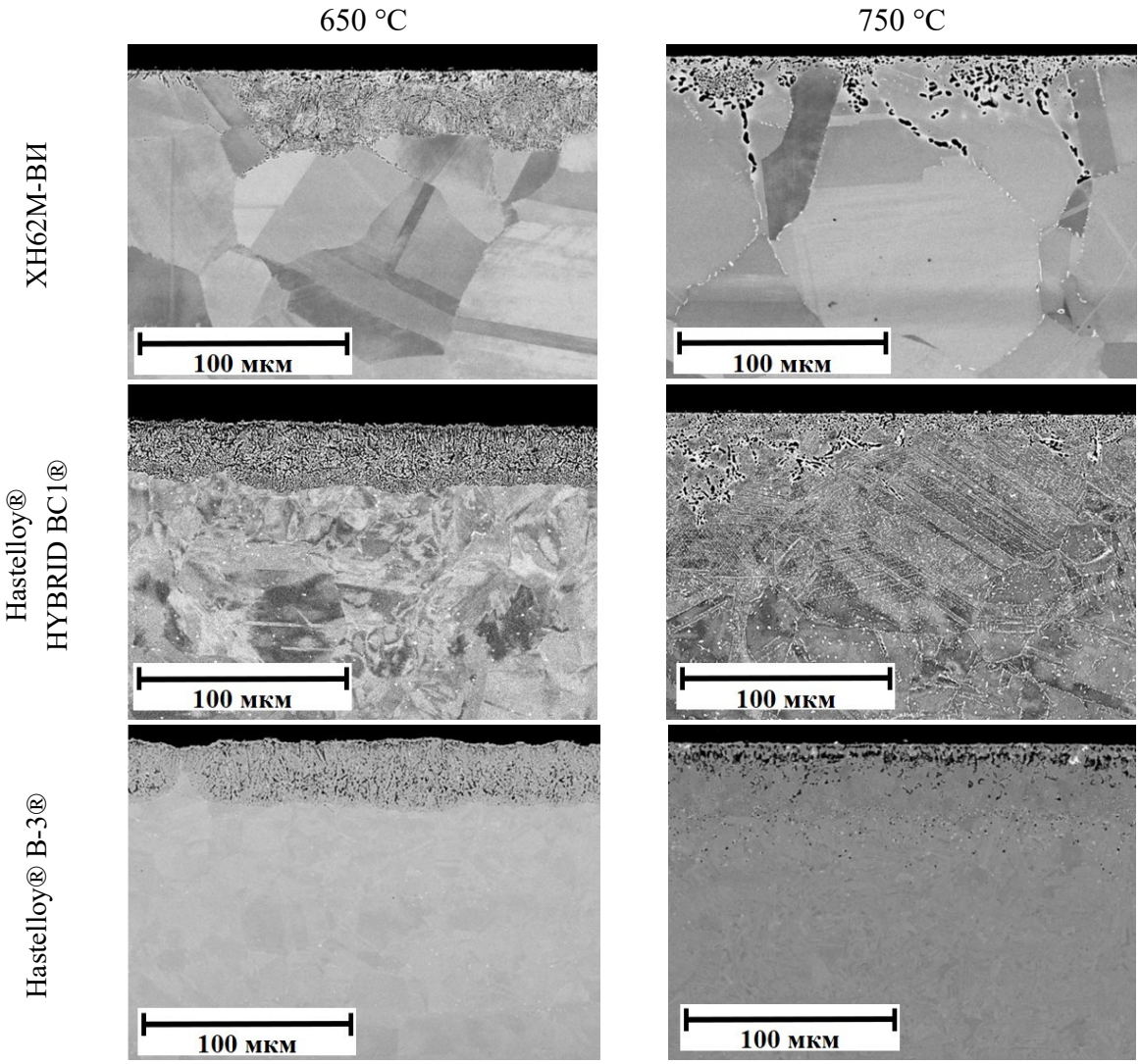
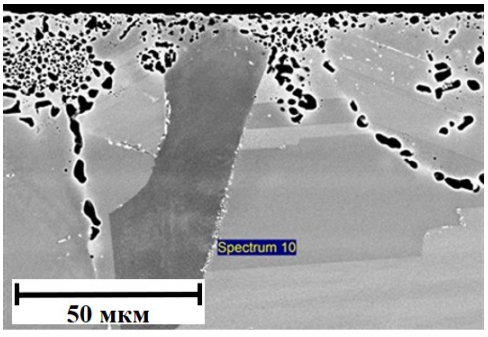


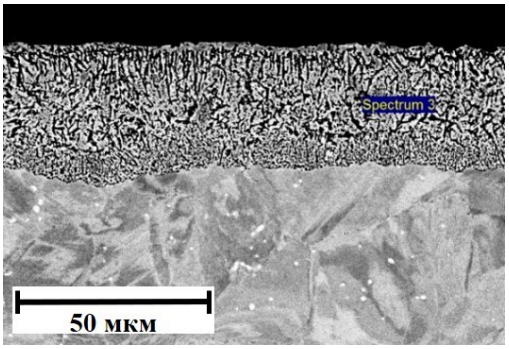
Рисунок 3 – Снимки микроструктуры шлифов образцов никелевых сплавов после выдержки в расплаве $FLiNaK+UF_4$ в течение 100 часов при 650, 750 °С

Таблица 5 – МРСА в точке Spectrum 10 образца сплава ХН62М-ВИ после выдержки в расплаве $FLiNaK+UF_4$ в течение 100 часов при 750 °С



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

Таблица 6 – МРСА в точке Spectrum 3 образца сплава Hastelloy® HYBRID BC1® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650 °С



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

Таким образом, в случаях, когда никелевым сплавам с различным содержанием хрома, свойствен процесс формирования вторых фаз по ГЗ, развитие коррозионных разрушений зависит от электрохимической природы выделившихся фаз. Если по границам зерен образуются фазы, обогащенные по электроотрицательным компонентам, то коррозия распространяется межкристаллитно. При этом сама сформировавшаяся вторая фаза сильно обогащена хромом (до 30-60 %) и выступает в роли микроанода, она подвергается селективному растворению (рисунок 4).

1-й этап: образование вторых фаз по ГЗ

СПЛАВ → фаза, обогащенная по Cr

2-й этап: образование микрогальванопар

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

3-й этап: окисление анодных зон микрогальванопар, восстановление на катоде

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

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

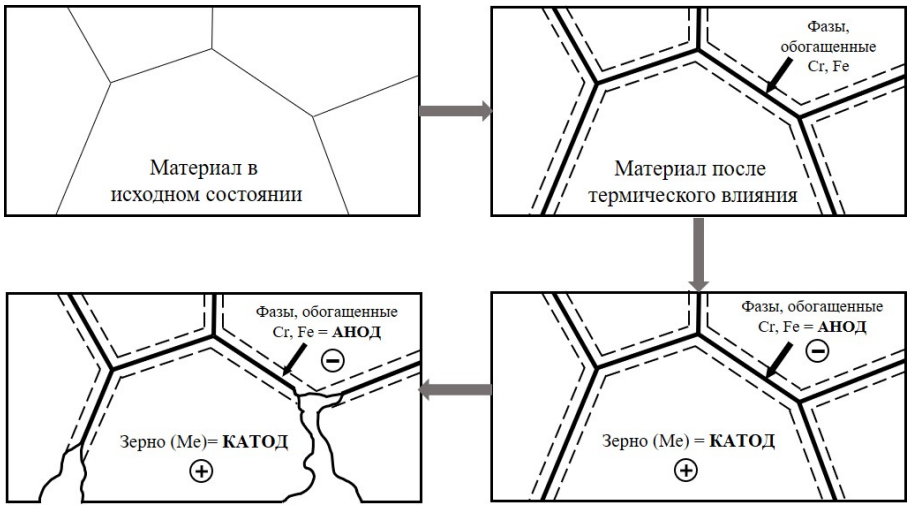


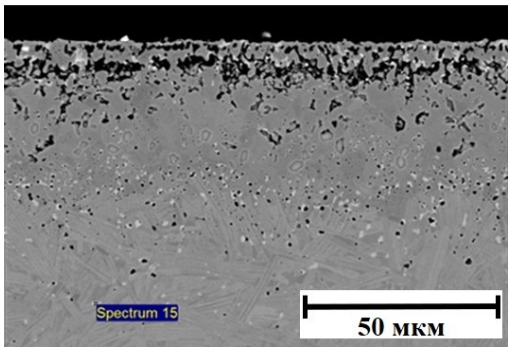
Рисунок 4 – Схема коррозионного процесса разрушения материалов по межкристаллитному механизму в результате выделения вторых фаз по ГЗ

При 650°С сплав Hastelloy ® B-3 ® не подвержен межкристаллитным поражениям, выделение вторых фаз не зафиксировано. Структура разрушений губчатая, глубина

сплошной коррозии не превышает 30 мкм, значение η-параметра указывает на равномерность коррозионных поражений (η = 0,8).

При повышении температуры коррозионной выдержки до 750 °С глубина коррозии не превышает 60 мкм, коррозионный процесс протекает неравномерно (η = 0,3), по ГЗ начинается процесс формирования вторых фаз, обогащенных молибденом (таблица 7). Отмечено, что данные фазы не приводят к развитию МКК и распределены обособленно.

Таблица 7 – МРСА в точке Spectrum 15 образца сплава Hastelloy® B-3® после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 750 °С



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

В данном случае, если по ГЗ образуются фазы, обогащенные по электроположительным компонентам, то коррозия сплошная (рисунок 5). Образующиеся вторые фазы выступают в качестве микрокатодов, а тело зерна – микроанодов. В силу того, что зерно обладает более отрицательным потенциалом относительно выделившейся фазы и большей площадью поверхности, происходит интенсификация разрушения приповерхностного слоя. Незначительная локализация коррозионных процессов по ГЗ возможна, поскольку состав обедненной зоны при формировании вторых фаз изменяется. Однако из-за низкой разницы потенциалов обедненной зоны и выделившейся фазы данный процесс незначителен на фоне сплошного растравливания металла.

1-й этап: образование вторых фаз по ГЗ

СПЛАВ → фаза, обогащенная по Mo

2-й этап: образование микрогальванопар

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

3-й этап: окисление анодных зон микрогальванопар, восстановление на катоде

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

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

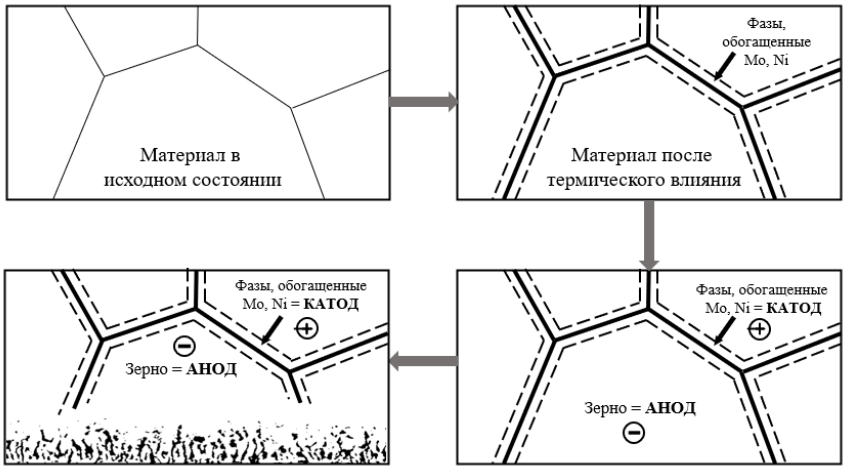


Рисунок 5 – Схема коррозионного процесса разрушения материалов по сплошному механизму в результате выделения вторых фаз по ГЗ

Для оценки степени МКК рассчитывали *k*-параметр (таблица 8). Образцы материала ХН62М-ВИ при 750 °С подвержены критическим межкристаллитным разрушениям. Значения *k*-параметра для сплава Hastelloy® HYBRID BC1® при 750 °С указывают на незначительную степень МКК. Сплав Hastelloy ® B-3 ® не подвержен МКК как при 650 °С, так и при 750 °С.

Таблица 8 – Результаты расчета *k*-параметра после выдержки никелевых сплавов в расплаве $FLiNaK+UF_4$ в течение 100 часов

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

3.3 Коррозионные испытания молибденовых сплавов

Экспериментальные значения скорости коррозии исследуемых материалов в расплаве $FLiNaK+UF_4$ при различных температурах приведены в таблице 9, содержания продуктов коррозии представлены в таблице 10.

Таблица 9 – Скорость коррозии образцов молибденовых сплавов после выдержки в расплаве $FLiNaK+UF_4$ при 650 и 750 °С в течение 100 часов, мкм/год

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

Таблица 10 – Содержание продуктов коррозии в соли FLiNaK+UF_4 после выдержки образцов молибденовых сплавов при 650 и 750 °С в течение 100 часов, ppm

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

Значения скорости коррозии сплавов МВ10, МВ30 малы. Основной продукт коррозии – молибден. Поскольку основные компоненты материалов (Mo, W) являются электроположительными, то коррозионный процесс протекает с минимальной скоростью (по сравнению со сталями и хромсодержащими никелевыми сплавами).

Образцы исследуемых материалов МВ10, МВ30 подвержены сплошной коррозии поверхности как при 650 °С, так и при 750 °С (рисунок 6). Во всех случаях оцененные значения η-параметра ($\eta = 1{,}0$) указывают на равномерность протекающей сплошной коррозии во всем интервале температур.

Разрушение молибденовых сплавов происходит за счет коррозии по всей поверхности материала, что обусловлено взаимодействием молибдена, как основного компонента, с окисляющим компонентом расплава – тетрафторидом урана.

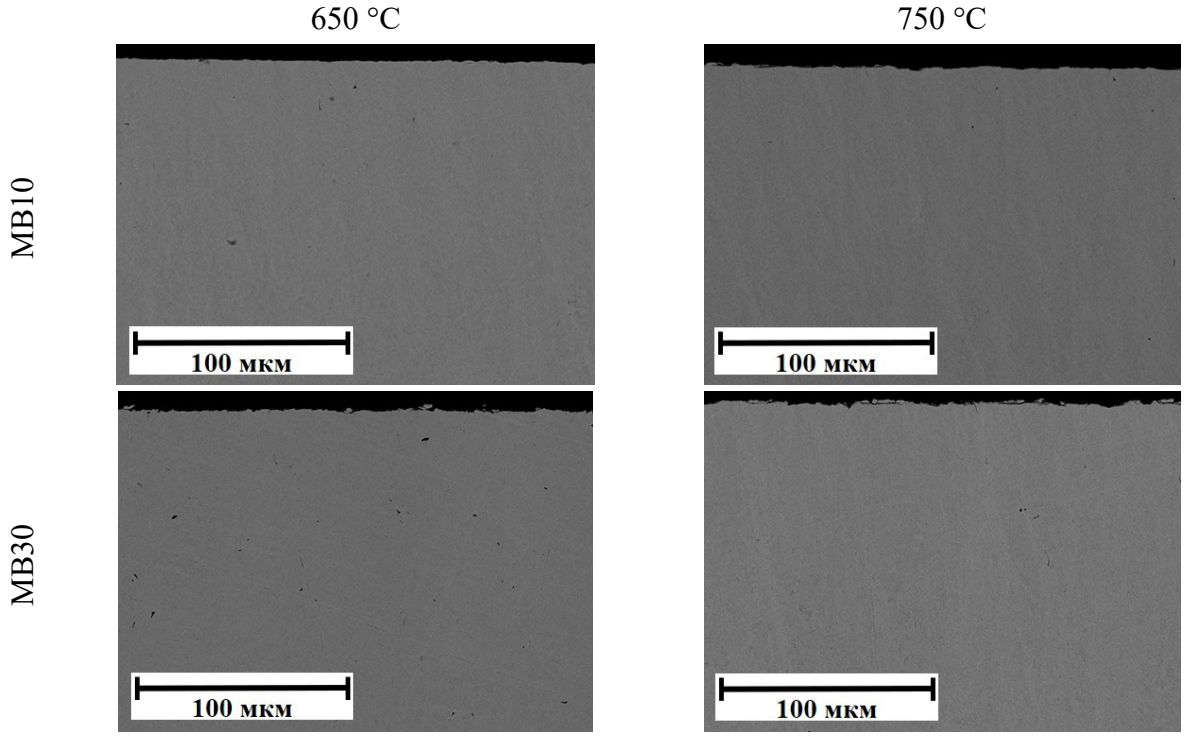


Рисунок 6 – Снимки микроструктуры шлифов образцов молибденовых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100 часов при 650, 750 °С

На основании проведённых изотермических испытаний среди никелевых и молибденовых сплавов определены материалы, показавшие наилучшую коррозионную стойкость: Hastelloy® B-3®, Hastelloy® HYBRID BC1®, МВ10 и МВ30.

4 Коррозионные неизотермические испытания

4.1 Коррозионные испытания никелевых сплавов

Скорость коррозии исследуемых материалов после различных периодов экспозиции была определена гравиметрическим методом анализа (таблица 11). В таблице 12 приведены результаты химического анализа электролита по окончании коррозионной выдержки.

Таблица 11 – Скорость коррозии образцов никелевых сплавов после выдержки в расплаве $FLiNaK+UF_4$ в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С, мкм/год

Материал	100 часов	500 часов	1000 часов
Hastelloy® B-3®	24	12	8
Hastelloy ®HYBRID BC1®	86	65	52

Таблица 12 – Содержание продуктов коррозии в соли $FLiNaK+UF_4$ после 1000 часов выдержки образцов никелевых сплавов при 650 °С, ppm

Продукт коррозии	Ni	Mo	Cr	W
Hastelloy® B-3®	8	3	127	<1
Hastelloy ®HYBRID BC1®	5	2	400	<1

Скорость коррозии сплава Hastelloy® HYBRID BC1® значительно выше, чем у Hastelloy® B-3®. Увеличение продолжительности коррозионной выдержки приводит к уменьшению значений скоростей коррозии, что объясняется возникающими диффузионными затруднениями в приповерхностном слое образца.

Снимки поперечных шлифов образцов, полученные с помощью электронной микроскопии, приведены на рисунке 7.

Для Hastelloy® HYBRID BC1® свойственны интенсивные коррозионные разрушения, однако выделение вторых фаз и развитие МКК не наблюдается.

Сплав Hastelloy® B-3® не подвержен МКК, выделение вторых фаз отсутствует, характер разрушений обусловлен растравливанием поверхности вследствие действия окислителя. Оцененные значения η-параметра (для Hastelloy® B-3® η = 0,5, для Hastelloy® HYBRID BC1® η = 0,3) подтверждают вывод о неравномерности протекающих коррозионных процессов.

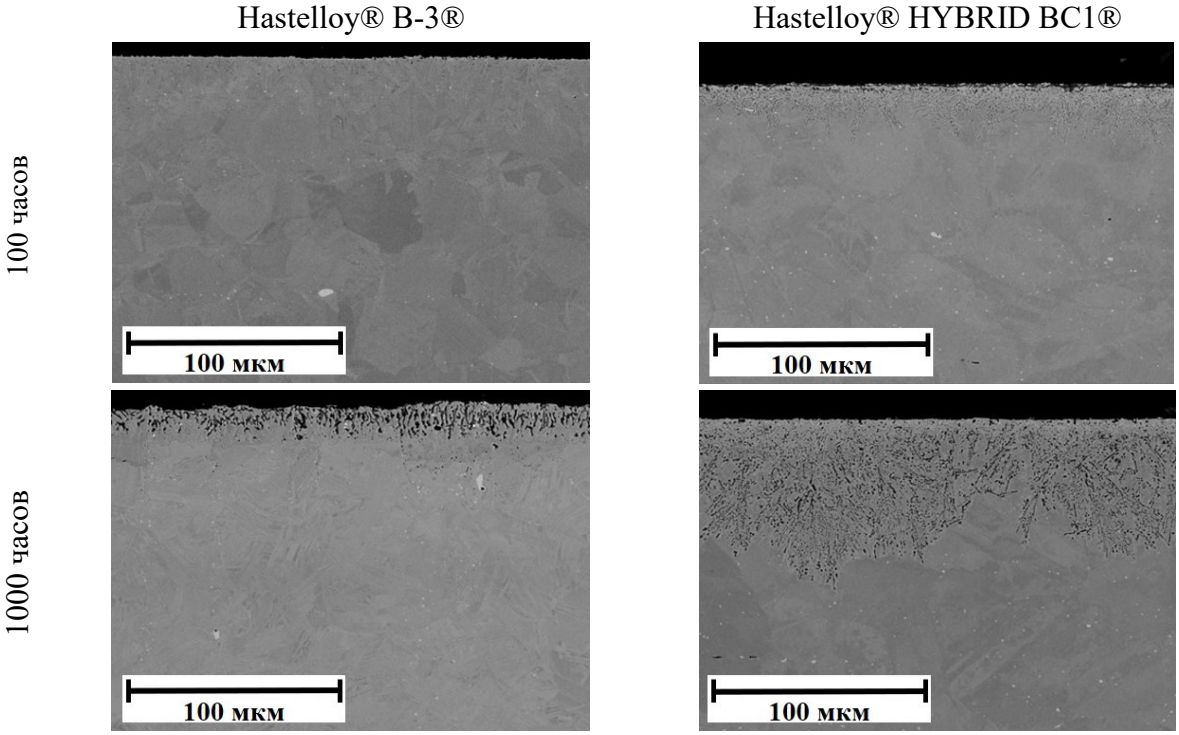


Рисунок 7 – Снимки микроструктуры шлифов образцов никелевых сплавов после неизотермической выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С

Таким образом, в условиях неизотермической выдержки при 650 °С для исследуемых никелевых сплавов характерна коррозия за счет процесса вытравливания наиболее электроотрицательного компонента сплава – хрома. Диффузионные затруднения отвода продуктов коррозии со стороны расплава отчасти снимаются его постоянным движением, процесс выделения вторых фаз отсутствует, материалы в процессе длительной выдержки не подвержены межкристаллитной коррозии.

4.2 Коррозионные испытания молибденовых сплавов

У сплавов молибденовой группы по мере коррозионной выдержки скорость коррозии образцов снижается (таблица 13). Основной продукт коррозии – молибден (таблица 14). Коррозионный процесс протекает за счет незначительного окисления молибдена тетрафторидом урана.

Таблица 14 – Скорость коррозии образцов молибденовых сплавов после выдержки в расплаве FLiNaK+UF_4 в течение 100, 500 и 1000 часов при 650 °С, мкм/год

Материал	100 часов	500 часов	1000 часов
МВ10	20	5	1
МВ30	26	7	2

Таблица 14 – Содержание продуктов коррозии в соли $FLiNaK+UF_4$ после 1000 часов выдержки образцов молибденовых сплавов при 650 °С, ppm

Продукт коррозии	Mo	W
МВ10	40	5
МВ30	51	5

В ходе неизотермических испытаний материалы подвержены сплошной коррозии, однако глубина коррозионных поражений остается незначительной (рисунок 8). Во всех случаях оцененные значения η-параметра (η = 1,0) говорят о равномерности сплошной коррозии в процессе 1000-часовой коррозионной выдержки.

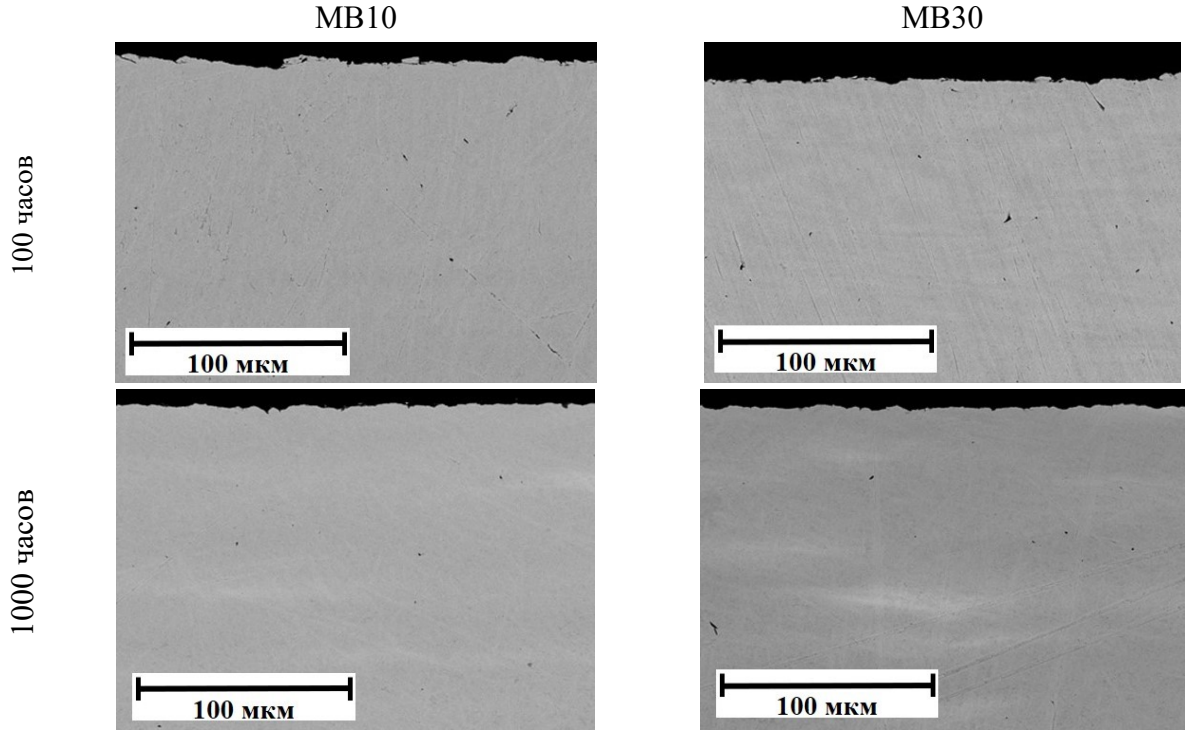


Рисунок 8 – Снимки микроструктуры шлифов образцов молибденовых сплавов после неизотермической выдержки в расплаве $FLiNaK+UF_4$ в течение 100 и 1000 часов при 650 °С

4.3 Механические испытания никелевых и молибденовых сплавов

После коррозионных неизотермических испытаний были определены механические свойства образцов (таблица 15), такие как условный предел текучести ($\sigma_{0,2}$), временное сопротивление ($\sigma_в$), общее удлинение (δ) и относительное сужение (ψ).

Для никелевых сплавов в процессе коррозионной выдержки увеличиваются прочностные характеристики, при этом снижаются пластические свойства. У сплава Hastelloy® B-3® пластичность за 1000 часов при 650 °С падает до нуля, что указывает на его склонность к охрупчиванию, в то время как Hastelloy® HYBRID BC1® демонстрирует лучшие (но снижающиеся) пластические свойства.

В отличие от никелевых сплавов, у материалов на основе молибдена не наблюдается повышения прочностных свойств с течением времени: напротив, их прочностные

характеристики либо остаются на стабильно низком уровне, либо демонстрируют тенденцию к снижению относительно исходного состояния. При этом пластические свойства молибденовых сплавов сохраняются на относительно высоком уровне на протяжении всего эксперимента.

Таблица 15 – Механические характеристики исследуемых материалов

Время выдержки, ч	$\sigma_{0,2}$, МПа	$\sigma_в$, МПа	δ, %	ψ, %
Hastelloy® B-3®				
0	535	975	51	50
250	884	942	2	5
500	827	897	1	1
1000	795	805	0	0
Hastelloy® HYBRID BC1®				
0	510	890	50	52
250	706	1035	32	25
500	673	1006	26	22
1000	655	915	17	14
МВ10				
0	310	315	25	85
250	143	272	55	59
500	158	282	50	61
1000	143	268	50	63
МВ30				
0	550	585	26	51
250	424	485	26	58
500	484	493	25	47
1000	466	494	27	54

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

Промежуточную стойкость продемонстрировали никелевые сплавы (скорость коррозии ниже в 2-4 раза по сравнению со сталями); при этом сплавы с высоким содержанием хрома (ХН62М-ВИ, Hastelloy® HYBRID BC1®) подвержены межкристаллитной коррозии (k до 2333 шт×мкм/см), тогда как Hastelloy® B-3® (с минимальным содержанием хрома) подвержен сплошной неравномерной коррозии ($\eta = 0,3$);

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

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

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

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

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

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

5. Механические испытания образцов после неизотермической коррозионной выдержки показали, что сплавы на основе никеля сохраняют уровень прочностных

характеристик в 2-5 раз выше по сравнению с молибденовыми сплавами, к недостаткам которых относятся также ограниченная технологичность и пониженная жаростойкость на воздухе.

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

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК РФ

1 Trubcheninova A.I. The Effect of Microstructural Changes in Nickel-Based Alloys on Their Corrosion Resistance in Molten Halides: A Consideration of Prospective Structural Materials for Molten Salt Reactors / Trubcheninova A.I., Abramov A.V., Alimgulov R.R., Polovov I.B., Volkovich V.A. // Applied Sciences – 2025 – 15(9) – 4753 – https://doi.org/10.3390/app15094753

2 Trubcheninova A.I. Corrosion Behavior of Austenitic Steels and an Iron–Nickel 06KhN28MDT Alloy in Uranium-Containing Fluoride Melts / Trubcheninova A.I., Abramov A.V., Alimgulov R.R., Polovov I.B., Zolotarev D.A, Markelov V.I., Girev A.I. // Russian Metallurgy (Metally) – 2025 – Volume 2025 – pages 1995-2000 – ISSN 0036-0295.

3 Trubcheninova A.I. Quantitative assessment of the intensity of intercrystalline destruction and the degree of uniformity of corrosion / Trubcheninova A.I., Abramov A.V., Alimgulov R.R., Polovov I.B., Zolotarev D.A, Markelov V.I., Gaeva S.P., Rebrin O.I. // Russian Metallurgy (Metally) – 2024 – Volume 4 – pages 990-998 – DOI 10.1134/S0036029524701921

4 Trubcheninova A.I. Influence of surface modification methods on the corrosion properties of nickel alloy KHN62M in molten salts based on FLiNaK / Trubcheninova A.I., Abramov A.V., Alimgulov R.R., Polovov I.B., Gibadullina A.F., Zolotarev D.A, Zhilyakov A.Y., Khotinov V.A., Belikov S.V. // AIP Conf. Proc. – 2022 – 2466 – P. 060012. – DOI 10.1063/5.0088852

Другие публикации:

1 Трубченинова А.И. Влияние структурных изменений в никелевых сплавах на коррозионную стойкость конструкционных материалов при контакте с солевыми расплавами / Трубченинова А.И., Половов И.Б., Абрамов А.В. // Статья в сборнике трудов АО ГНЦ НИИАР. – 2026. – № 1. – С. 3-12. eLIBRARY ID: 88757133

2 Трубченинова А.И. Коррозия никель-молибденовых сплавов в расплавах на основе топливной соли ФЛИНАК / Алимгулов Р.Р., Абрамов А.В., Половов И.Б., Трубченинова А.И., Маркелов В. И., Ребрин О.И. // Статья в сборнике трудов АО ГНЦ НИИАР. – 2025. – № 4. – С. 3-10. eLIBRARY ID: 82787996

3 Трубченинова А.И. Коррозионные свойства молибденовых сплавов во фторидных расплавах на основе FLiNaK / Трубченинова А.И., Золотарев Д.А., Алимгулов Р.Р.,

Половов И.Б., Гибадуллина А., Хотинов В.А. // Тезисы доклада в сборнике тезисов XI Российской конференции «Радиохимия-2025», г. Красноярск, 12-16 октября 2025 г.

4 Трубченинова А.И. Изучение коррозионного поведения конструкционных материалов в урансодержащих фторидных расплавах в изотермическом режиме / Трубченинова А.И., Абрамов А.В., Золотарев Д.А., Алимгулов Р.Р., Половов И.Б. // Тезисы доклада в электронном сборнике по результатам проведения Четвертой Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», 22-27 июня 2025 г., с.108-109

5 Трубченинова А.И. Основные причины коррозии сталей и сплавов в галогенидных расплавах солей / Абрамов А.В., Золотарев Д.А., Малых М.А., Маркелов В.И., Трубченинова А.И., Половов И.Б. // Тезисы докладов Третьей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», 25-30 июня 2024 года

6 Трубченинова А.И. Сравнительный анализ коррозионных свойств металлических материалов во фторидных системах / Трубченинова А.И., Абрамов А.В., Алимгулов Р.Р., Половов И.Б., Золотарев Д.А., Маркелов В.И., Гаева С.П., Ребрин О.И. // Тезисы докладов Третьей Всероссийской конференции «Электрохимия в распределенной и атомной энергетике», 25-30 июня 2024 г., с.101-103

7 Трубченинова А.И. Влияние состава галогенидных солевых расплавов на коррозию сталей и сплавов / Абрамов А.В., Алимгулов Р.Р., Трубченинова А.И., Половов И.Б. // Тезисы докладов Арктического семинара по электрохимии редких металлов, посвященный 300-летию Российской Академии наук, 02-04 декабря 2024 года

8 Трубченинова А.И. Методические аспекты обоснования материалов для жидкосолевых реакторов / Половов И.Б., Абрамов А.В., Алимгулов Р.Р., Трубченинова А.И., Гибадуллина А.Ф., Золотарев Д.А., Хотинов В.А., Беликов С.В. // Тезисы докладов XII Международной конференции по реакторному материаловедению, посвященной 60-летию материаловедческого комплекса АО "ГНЦ НИИАР", 01-05.07.2024 г., с.222-225

9 Трубченинова А.И. Коррозия металлов, сплавов, керамических и углеродных материалов во фторидных системах LiF-NaF-KF и LiF-BeF_2 / Абрамов А.В., Алимгулов Р.Р., Половов И.Б., Трубченинова А.И., Жиляков А.Ю., Беликов С.В., Золотарев Д.А. // Статья в сборнике материалов XIX Российской конференции, посвященной 65-летию Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, стр. 5-6, 17-21.09.2023 г.