

Научная статья
УДК 620.143
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.033

КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В РАСПЛАВЛЕННЫХ ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Евгения Валерьевна Никитина¹, Эдуард Алексеевич Карфидов²,
Константин Евгеньевич Селиверстов³, Александра Вячеславовна Кузнецова⁴,
Юрий Павлович Зайков⁵, Александра Владимировна Бирюкова⁶**

^{1–6}Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук,
Екатеринбург, Россия

Автор, ответственный за переписку: Евгения Валерьевна Никитина, neekeetina@msil.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Аннотация

Исследованы процессы коррозии кандидатных материалов для ЖСР — никель-хром-молибденовых сплавов типа «хастеллой (Hastelloy)» (C-2000, XH65MBU) и стали 12X18H10T, сплавов никель-хром (H80X20), никель-титан (NITINOL), никель-медь (Monel 404) — в расплаве на основе LiF–NaF–KF с составами, характерными для ЖСР-С в при температуре 550 °С. Определены весовой и глубинный показатели коррозии материалов.

Ключевые слова:

коррозия, конструкционные материалы, расплавы фторидов щелочных металлов

Для цитирования:

Коррозия конструкционных материалов в расплавленных фторидах щелочных металлов // Е. В. Никитина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.033

Original article

CORROSION OF CONSTRUCTION MATERIALS IN MOLTEN ALKALI METAL FLUORIDES

**Evgeniya V. Nikitina¹, Eduard A. Karfidov², Konstantin E. Seliverstov³, Alexandra V. Kuznetsova⁴,
Yuri P. Zaikov⁵, Alexandra V. Biryukova⁶**

^{1–6}Institute of High-Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia

Corresponding author: Evgeniya V. Nikitina, neekeetina@msil.ru, <https://orcid.org/0000-0002-4655-4418>

Abstract

Corrosion processes of candidate materials for MSR were investigated: nickel-chromium-molybdenum alloys of the "Hastelloy" type: C-2000, CrNi65 and steel 12Cr18Ni10Ti, nickel-chromium (Ni80Cr20), nickel-titanium (NITINOL), nickel-copper (Monel 404) in a melt based on LiF–NaF–KF with compositions characteristic of MSR at a temperature of 550 °C. The weight and depth indicators of corrosion of materials are determined.

Keywords:

corrosion, structural materials, fluoride melts of alkaline materials

For citation:

Corrosion of construction materials in molten alkali metal fluorides / E. V. Nikitina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 177–181. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.033

Введение

Была выполнена серия коррозионных экспериментов при температуре 550 °С с 24-часовой выдержкой в расплаве фторидов щелочных металлов с добавками фторидов церия и неодима — имитаторов деления продуктов ядерного топлива, а именно фторидов плутония и урана соответственно.

Объектами исследования коррозионного материалов сложного состава являлись никель-основные сплавы: никель-хром (нихром), никель-хром-молибден (хастеллой), никель-титан (нитинол), никель-медь (Monel), а также сталь 12X18H10T.

Целью данной работы являлось определение показателей скорости коррозии конструкционных материалов в расплаве фторидов щелочных металлов [1–9].

Результаты

В таблице 1 представлены значения скоростей коррозии по данным гравиметрического анализа, по данным гравиметрии, дополненным интерполяцией обработки остаточных подповерхностных солевых следов, а также скорости коррозии по данным химического анализа.

Кроме того, на рис. 1 представлено распределение компонентов сплавов, перешедших в солевую фазу на основе химического анализа замороженных проб солевого плава.

Таблица 1

Скорости коррозии сплавов в расплаве фторидов при температуре 550 °С

Исследуемый материал	Скорость коррозии, г/м ² ч								
	Расплав FLiNaK			Расплав FLiNaK + 5 % CeF ₃			Расплав FLiNaK + 5 % NdF ₃		
	Грави-метрия	Гравиметрия + SEM	Химический анализ	Грави-метрия	Гравиметрия + SEM	Химический анализ	Грави-метрия	Гравиметрия + SEM	Химический анализ
X20H80	1,91	2,44	2,50	1,77	3,57	3,49	2,10	2,70	2,71
X15H80W5	2,01	2,25	2,33	2,03	2,48	2,50	0,90	2,06	1,95
Monel	0,36	0,37	0,33	0,51	0,58	0,55	0,10	0,25	0,29
Hastelloy C2000	0,35	0,42	0,41	1,91	2,13	2,17	0,82	1,12	1,30
Hastelloy XH65MBU	0,27	0,37	0,35	1,03	1,29	1,35	0,56	0,81	0,77
12X18H10T	1,08	1,67	1,71	4,36	5,44	5,49	3,01	3,34	3,55
NiTiNOL	≥ 10,95			≥ 10,95			≥ 10,95		

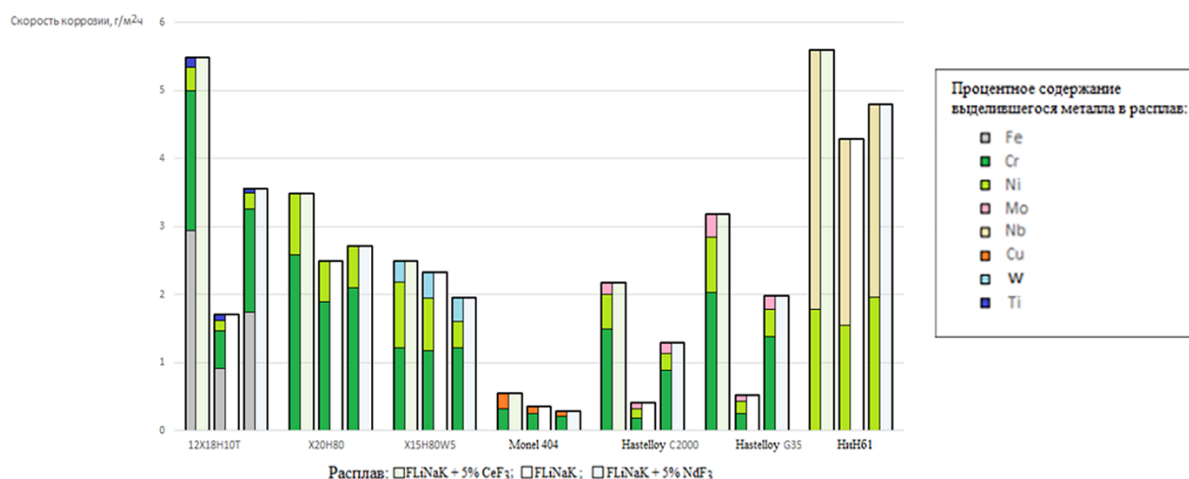


Рис. 1. Распределение перехода компонентов металлических материалов в солевую фазу

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов X20H80 (рис. 2) следует, что в ходе коррозионной выдержки на образцах формируется развитый приповерхностный слой, обедненный по хрому. Введение в расплав фторидов церия и неодима усиливает коррозионную деградацию материала X20H80. Из представленных данных видно, что наибольшие морфологические изменения в результате коррозии возникают при введении в расплав FLiNaK + 5 % CeF₃. Глубина проникновения составляет в среднем 15, 30 и 13 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK, FLiNaK + 5 % CeF₃, FLiNaK + 5 % NdF₃, соответственно.

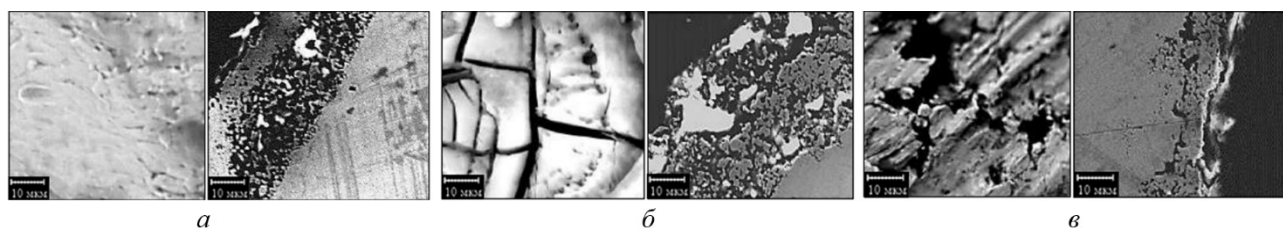


Рис. 2. Структура поверхностного слоя образцов X20H80: а — FLiNaK; б — FLiNaK + 5 % CeF₃; в — FLiNaK + 5 % NdF₃

На поверхности материала C2000 (рис. 3) наблюдается точечная коррозия. Введение в расплав фторидов церия и неодима усиливает коррозионную деградацию материала C2000, что приводит к образованию подповерхностных пустот, частично заполненных электролитом. Морфологические изменения для образцов,

выдержанных в расплаве $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, имеют практически аналогичный характер. Глубина фронта коррозионной атаки составляет в среднем 7, 20 и 19 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, соответственно.

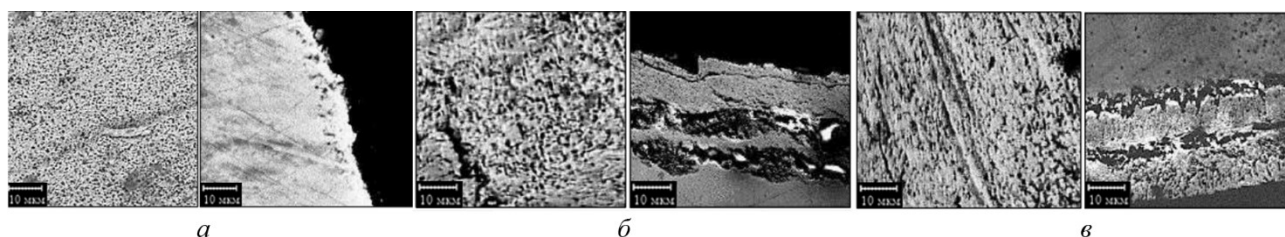


Рис. 3. Структура поверхностного слоя образцов Hastelloy C2000:
a — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов сплава Monel (рис. 4) следует, что в ходе коррозионной выдержки образец сохраняет первоначальную морфологию. Введение в расплав фторида церия вызывает единичные локальные коррозионные поражения в приповерхностном слое. Введение в расплав фторида неодима вызывает незначительную точечную коррозию. На поверхности всех образцов наблюдаются участки межкристаллитной коррозии. Глубина проникновения составляет в среднем 2, 5 и 4 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, соответственно.

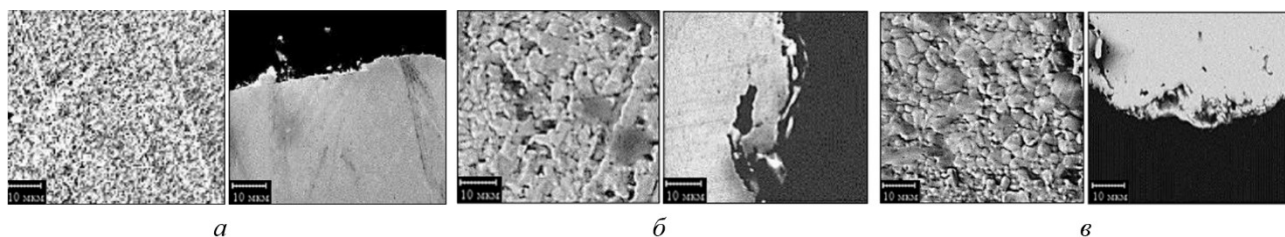


Рис. 4. Структура поверхностного слоя образцов сплава Monel 404:
a — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов стали марки 12X18H10T (рис. 5) следует, что в ходе коррозионной выдержки на поверхности образцов формируются очаги точечной коррозии. Коррозия материала в чистом FLiNaK имеет сплошной характер, в то время как введение в расплав фторида церия приводит к образованию подповерхностных пустот. Введение в расплав фторида неодима приводит к формированию точечной коррозии, проникающей вглубь образца. Глубина проникновения составляет в среднем 3, 13 и 19 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK , $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$, $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$, соответственно. С увеличением концентрации в расплаве фторида церия в поверхностном слое материала уменьшается содержание не только хрома, но и железа.

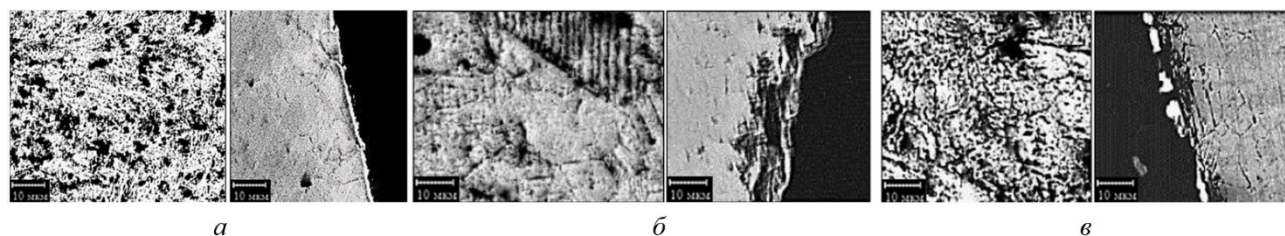


Рис. 5. Структура поверхностного слоя образцов 12X18H10T после взаимодействия с расплавом:
a — FLiNaK ; *б* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{CeF}_3$; *в* — $\text{FLiNaK} + 5\% \text{NdF}_3$

Из данных микрорентгеноспектрального анализа образцов X15H80W5 (рис. 6) следует, что в ходе коррозионной выдержки на образцах формируется развитый приповерхностный слой, обедненный по хрому. Введение в расплав фторидов церия и неодима усиливает коррозионную деградацию материала. Наибольшие

морфологические изменения в результате коррозии возникают при введении в расплав FLiNaK 5 % CeF₃. Образующийся слой продуктов коррозии представляет собой наряду с единичными язвами на поверхности и подповерхностные пустоты. Глубина проникновения коррозионного фронта составляет в среднем 9–11 мкм для образцов, выдержанных в расплаве FLiNaK, FLiNaK + 5 % CeF₃, FLiNaK + 5 % NdF₃.

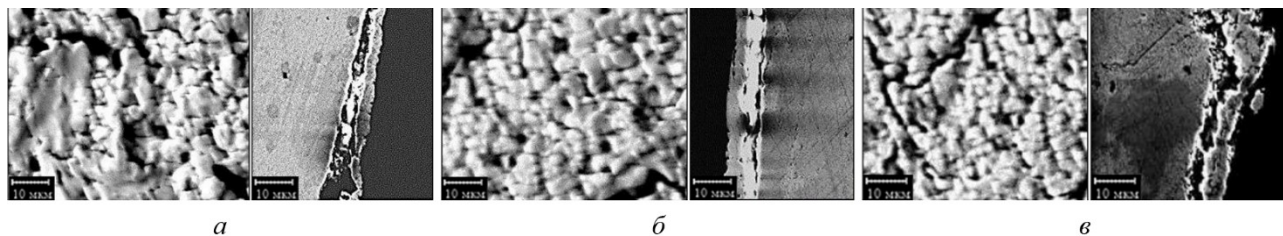


Рис. 6. Структура поверхностного слоя образцов X15H80W5 после взаимодействия с расплавом:
a — FLiNaK; *б* — FLiNaK + 5 % CeF₃; *в* — FLiNaK + 5 % NdF₃

Для аустенитного сплава на основе железа характерна локальная питтинговая коррозия (глубина поражения до 5 мкм, диаметр единичного коррозионного поражения 0,5 мкм). Фронт коррозионного действия направлен перпендикулярно поверхности, в глубину материала. Форма очагов на поверхности — сочетание двух видов коррозионных поражений — трещины по всей поверхности и мелкие язвы на «островках» среди трещин. Подобный эффект вызван селективным растворением хрома и титана.

Никель-хромовые сплавы (H20X80, H15X80W5) подвержены язвенной и питтинговой коррозии, усиливающейся при введении добавок фторидов церия и неодима, увеличение концентрации иона-имитатора и повышение температуры увеличивают скорость коррозии. Характер коррозии обусловлен наличием в исходном составе сплава значительного количества хрома, формирующим фториды различной степени окисления, переходящие в газовую фазу в ходе высокотемпературной деградации материала. Введение добавки вольфрама не оказывает ощутимого влияния на коррозионную устойчивость материала.

Образцы сплавов типа хастеллой — сплавы никеля-хрома-молибдена — подвержены язвенной коррозии, значительно усиливающейся при введении добавок фторидов церия и неодима. Коррозионный процесс такого типа обусловлен наличием в исходном составе сплава хрома и молибдена. Именно для сплавов такого типа характерно образование подповерхностных пустот. Формирование подобных пустот возможно за счет молибдена, входящего в состав сплава, что, в свою очередь, образует летучие соединения с фтор-анионом, кроме того, нельзя исключить образование летучих соединений хрома.

Образцы монеля — сплав никель-медь — продемонстрировали наименьшую подверженность деградации в данных условиях. Незначительные изменения морфологии наблюдаются только при введении в исследуемый расплав максимальной концентрации фторида церия.

На основании полученных данных (кратковременных коррозионных испытаний в течение 24 ч) установлено, что наиболее подходящие кандидатные материалы для исследований в целях использования в качестве материала контейнера для ЖСР являются 12X18H10T и Hastelloy C2000 за счет своей доступности, дешевизны и относительно низкой коррозионной активности в исследуемых агрессивных средах, а также Monel за счет демонстрации отличной коррозионной стойкости в исследуемых условиях.

Выводы

В расплаве фторидов лития, натрия, калия для изученных сплавов коррозионная стойкость уменьшается в ряду монель 404 (0,33) > ХН65МВУ (0,35) > C2000 (0,41) > 2X18H10T (1,71) > X15H80W5 (2,33) > X20H80 (2,50) > NiTi (10,95+) (скорость коррозии представлена по данным гравиметрического анализа в г/м² ч). Наилучшую коррозионную стойкость демонстрирует сплав монель (60 % никеля, 40 % меди), сплав никель-титан разрушился в ходе 24-часовых испытаний.

Для стали 12X18H10T характерно образование локальных коррозионных поражений, избирательное растворение по хром. Для никель-хром-молибденовых сплавов характерна язвенная коррозия с образованием подповерхностных пустот, а также обеднение по хром в большей степени и по молибдену в меньшей степени приповерхностного объема материала. При увеличении содержания хрома относительно молибдена в сплавах хастеллой, деградация материала усиливается.

Для сплавов типа нихром, а именно X80H20 и X75H20W5, характерно селективное растворение хрома из приповерхностных слоев со значительным изменением морфологии внешнего слоя материала.

Образуется развитая приповерхностная структура язвенно-питтингового типа, обедненная по хрому. Введение в сплав вольфрама в количестве 5 мас. % незначительно улучшает стойкость материала нихрома.

Сплав монель практически не претерпел каких-либо значимых изменений в морфологии поверхности образцов в ходе испытаний при всех исследуемых условиях проведения коррозионных исследований.

Список источников

1. Sridharan K., Allen T. R. R. Corrosion in Molten Salts // From Lab to Applications. 2013. P. 241–267.
2. Ignatiev V., Surenkov A. 5-corrosion phenomena induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors // Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React. 2017. P. 153–189.
3. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // Journal of Nuclear Materials. 2018. Vol. 511. P. 523–535.
4. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // Journal of Fluorine Chemistry. 2009. Vol. 130. P. 30–37.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts // Annals of Nuclear Energy. 2020. Vol. 146. P. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O., Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives // Prog. Nucl. Energy. 2014. Vol. 77. P. 308–319.
7. Williams D. F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Менли В., Кубс Д., де Ван Д., Дуглас Д., Инуй Х., Патриарка П., Роч Т., Скотт Д. Металлургические проблемы, связанные с использованием расплавленных систем фторидов // Ядерное горючее и реакторные материалы. 1959. С. 36–52.
9. Manly W. D., Adamson G. M., Coobs J. H., DeVan J. H., Douglas D. A., Hoffman E. E., Patriarca P., Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.

References

1. Sridharan K., Allen T. R. R. Corrosion in Molten Salts. *From Lab to Applications*, 2013, pp. 241–267.
2. Ignatiev V., Surenkov A. 5-corrosion phenomenon induced by molten salts in Generation IV nuclear reactors. *Struct. Mater. Gener. IV Nucl. React.*, 2017, pp. 153–189.
3. Raiman S. S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts. *Journal of Nuclear Materials*, 2018, vol. 511, pp. 523–535.
4. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2009, vol. 130, pp. 30–37.
5. Magnusson J., Memmott M., Munro T. Review of thermophysical property methods applied to fueled and un-fueled molten salts. *Annals of Nuclear Energy*, 2020, vol. 146, p. 107608.
6. Serp J., Allibert M., Benes O., Delpech S., Feynberg O. and other. The molten salt reactor (MSR) in generation IV: overview and perspectives. *Prog. Nucl. Energy*, 2014, vol. 77, pp. 308–319.
7. Williams D. F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Menley V., Kubs D., de Van D., Douglas D., Inui H., Patriarka P., Roch T., Scott D. Metallurgical problems associated with the use of molten fluoride systems. *Nuclear fuel and reactor materials*, 1959, pp. 36–52.
9. Manly W. D., Adamson G. M., Coobs J. H., DeVan J. H., Douglas D. A., Hoffman E. E., Patriarca P. Aircraft reactor experiment-metallurgical aspects. ORNL-2349, 1957.

Информация об авторах

Е. В. Никитина — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
Э. А. Карфидов — младший научный сотрудник;
К. Е. Селиверстов — инженер;
А. В. Кузнецова — инженер;
Ю. П. Зайков — доктор химических наук, научный руководитель;
А. В. Бирюкова — инженер.

Information about the authors

E. V. Nikitina — Candidate of Chemical Sciences, Senior Researcher;
E. A. Karfidov — Junior Researcher;
K. E. Seliverstov — engineer;
A. V. Kuznetsova — engineer;
Yu. P. Zaikov — Doctor of Chemical Sciences, Scientific supervisor;
A. V. Biryukova — engineer.

Статья поступила в редакцию 30.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 30.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.