

УДК 620.143

КОРРОЗИЯ СПЛАВА HASTELLOY C2000 В РАСПЛАВЕ ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ, СОДЕРЖАЩЕМ Li₂O

© 2022 г. Е. В. Никитина^а, *, Э. А. Карфидов^а, Ю. П. Зайков^а, К. Е. Селиверстов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 24.06.2022 г.

После доработки 04.07.2022 г.

Принята к публикации 11.07.2022 г.

В большинстве высокотемпературных технологий с использованием расплавленных солей, применяются сплавы, содержащие высокие концентрации хрома, кремния или алюминия, поскольку эти элементы легко образуют пассивные оксидные пленки. Однако в расплавленных галогенидных солях эти оксиды либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. В связи с этим, были проведены эксперименты по определению скорости коррозии сплава Hastelloy C2000 с различной концентрацией O²⁻ (путем добавления в расплав оксида лития в диапазоне концентраций от 0 до 5 мас. %) во фторидном расплаве. Установлено образование защитного кислородосодержащего слоя толщиной 10 мкм. Происходит снижение скорости коррозии на порядок при концентрации анионов кислорода в расплаве от 0.14 до 0.28 мас. %, что может свидетельствовать об обнаружении явления высокотемпературной пассивации материала за счет модифицирования состава фторидного расплава и снижения его коррозионной активности. Кроме того, для сплава Hastelloy C2000 уменьшается глубина коррозионных поражений во фторидных расплавах при введении в расплав оксида лития за счет образования на поверхности кислородосодержащих соединений достаточной толщины.

Ключевые слова: коррозия, кандидатные материалы для ЖСР, расплав галогенидов щелочных металлов, высокотемпературное пассивирование, оксиды шпинельного типа

DOI: 10.31857/S0235010622060093

ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные фторидные соли обладают свойствами, которые позволяют их использовать в качестве солевых растворителей в жидкосолевом реакторе-сжигателе (ЖСР-С) [1–5].

Несмотря на то, что фториды щелочных металлов являются одними из самых агрессивных солей с точки зрения деградации конструкционного материала, применяемого в реакторостроении, именно эти солевые расплавы обладают огромными преимуществами из-за высокой теплопроводности, низкой вязкости, высоких температур кипения, наибольшей теплоемкости на единицу объема и нечувствительности к излучению.

Большие преимущества конструкции реакторных систем IV поколения с расплавленными солями заключаются в эффективном использовании топлива, минимальном количестве радиоактивных отходов и экономичном использовании при безопасной и экологически чистой эксплуатации [6–8]. Расплавленные соли можно использовать в качестве теплоносителя реактора или передаточной среды в высокотемпературных технологических тепловых контурах (от ядерных реакторов до производства водорода), однако серьезнейшей проблемой является коррозия металлических материалов [9–11].

Попытки снизить скорость коррозии в расплавленных солевых системах сталкиваются с серьезными подчас непреодолимыми ограничениями. В большинстве высокотемпературных технологий, где используются расплавленные соли вообще, традиционно используются сплавы, содержащие высокие концентрации хрома, кремния или алюминия, поскольку эти элементы легко образуют пассивные оксидные пленки, которые, по всей вероятности, замедляют перенос частиц между металлом и окружающей средой, препятствуя дальнейшей коррозии [12, 13]. Однако в расплавленных галогенидных солях эти оксиды либо не образуются, либо являются нестабильными из-за очень низкой активности кислорода в расплавленных солях. Следовательно, разрушение в значительной степени зависит от межфазных реакций между расплавленной солью и поверхностью чистого металла. Другими словами, механизм коррозии в расплавленных солях намного сложнее, чем в водных средах; образование пассивирующего оксидного слоя на коррозионностойких сплавах становится термодинамически невозможным, в связи с чем, использование многих коррозионностойких сплавов ограничено [14, 15].

Впреки имеющемуся устоявшемуся мнению о нестойкости оксидного слоя в расплаве галогенидов, в частности фторидов, опубликован ряд работ, в которых есть сведения о значительном повышении стойкости конструкционного материала за счет образования на поверхности оксидного слоя шпинельного типа, тормозящего протекание коррозионного процесса.

Ранее защитное покрытие было нанесено в карбонатном расплаве на подложки из сплава Hastelloy C2000, наиболее оптимальный состав реакционной среды для создания оксидного покрытия нестехиометрического состава, хорошо сцепленного с основой – эвтектический расплав $K_2CO_3-Na_2CO_3-Li_2CO_3$. Подобные покрытия были получены посредством 4-х часовой выдержки образцов при температуре $550^\circ C$.

Однако такие покрытия могли бы быть использованы как защитные во фторидных расплавах с составами, подходящими для ЖСР, только при условии их изотермического переноса из одного расплава в другой, что не является технологичным. Основываясь на исследованных процессах взаимодействия кандидатных материалов с кислородсодержащими соединениями в расплавленных солях, нами была исследована возможность образования пассивирующего слоя на поверхности кандидатных материалов для ЖСР непосредственно во время коррозионной выдержки в расплаве FLiNaK посредством задания определенной концентрации от 0 до 1.1 мас. % ионов O^{2-} (в виде Li_2O). Данные эксперименты по формированию оксидного покрытия на сплаве Hastelloy C2000 непосредственно во фторидном расплаве показали, что при концентрации от 0.14 до 0.28 мас. % O^{2-} образцы обладают феноменальной коррозионной стойкостью. Таким образом, возможен процесс образования в расплаве фторидов щелочных металлов защитного оксидного слоя, являющегося результатом взаимодействия продуктов коррозии электроотрицательных компонентов стали и анионов кислорода.

На основании полученных электрохимических и коррозионных данных были проведены эксперименты на сплаве Hastelloy C2000 с различной концентрацией O^{2-} во фторидном расплаве с определением возможности образования защитного шпинельного типа уже при бестоковой (коррозионной) выдержке.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты были выполнены в расплаве FLiNaK с добавкой высокочистого оксида лития с концентрацией до 1.1 мас. % по аниону O^{2-} . Исследования проводились в перчаточном боксе, в котором непрерывно поддерживалась инертная атмосфера аргона. В качестве исследуемого материала служила сталь 12X18H10T. Эксперименты проводились в параллели по 3 образца при температуре $550^\circ C$ и времени выдержки 24 ч.

Эвтектический расплав LiF–NaF–KF (46.5–11.5–42 мол. %) был приготовлен из индивидуальных солей NaF, LiF и KF·HF марок “х. ч.”, подробная методика представлена в работе [16].

Оксид лития синтезировали термическим разложением безводного гидроксида лития под вакуумом. Моногидрат гидроксида лития марки “х. ч.” (ТУ 6-09-3763-85)

Таблица 1. Элементный состав исходного FLiNaK и Li₂O

Элемент, мас. %	Исходный компонент	
	FLiNaK	Li ₂ O
Ti	0.0027	0.0007
Cr	0.0010	0.0011
Fe	0.0032	0.0120
Ni	0.0042	0.0014
Mn	0.0003	<0.0001
Ca	0.0040	0.0130
Co	0.0002	<0.0001
Cu	0.0018	0.0004
V	<0.0001	<0.0001
Zr	<0.0001	<0.0001
Mg	0.0083	0.0047

обезвоживали под вакуумом при температуре 300°C. Безводный LiOH помещали в тигель из оксида магния, тигель устанавливали в герметичную кварцевую пробирку и проводили разложение при температуре 450°C под вакуумом до прекращения выделения воды. После прекращения выделения воды температуру увеличивали до 800°C и обрабатывали синтезированный Li₂O водородом для разложения карбоната лития. Синтезированный оксид лития представлял из себя белый порошок с массовой долей оксида лития 99.0% и содержанием Li₂CO₃ не более 0.5 мас. %.

Образцы солевых плавов, отобранных в процессе эксперимента, а также исходную солевую композицию FLiNaK и синтезированный Li₂O анализировали на содержание примесей с помощью масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой NexIon 2000 (Perkin Elmer, США). Результаты анализа исходного FLiNaK и Li₂O приведены в табл. 1.

В качестве исследуемых образцов использовался сплав Hastelloy C2000 (59Ni–23Cr–16Mo мас. %). Перед испытанием образцы шлифовали и полировали абразивной бумагой различной зернистости, обезжиривали и сушили. После чего производили замеры габаритных размеров и массы на аналитических весах с погрешностью 0.00001 г, для составления материального баланса.

Для фиксирования количества анионов кислорода в расплаве FLiNaK осуществлялась электрохимическая диагностика расплава с помощью метода вольтамперной развертки в анодную область. В качестве измерительного устройства использовали потенциостат AutoLAB PGSTAT 302 N. Рабочий электрод – золотая проволока. В качестве электродами сравнения и вспомогательного были использованы молибденовые стержни. Скорость развертки 0.5 В/с. Полученные вольтамперные зависимости представлены на рис. 1.

По полученным вольтамперным зависимостям наблюдается четкая закономерность возрастания силы тока с увеличением концентрации оксида лития в расплаве.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 представлен внешний вид исследуемых образцов, а также отвердевшего расплава.

На рис. 4 представлена скорость коррозии в зависимости от концентрации добавки оксида лития в расплаве FLiNaK.

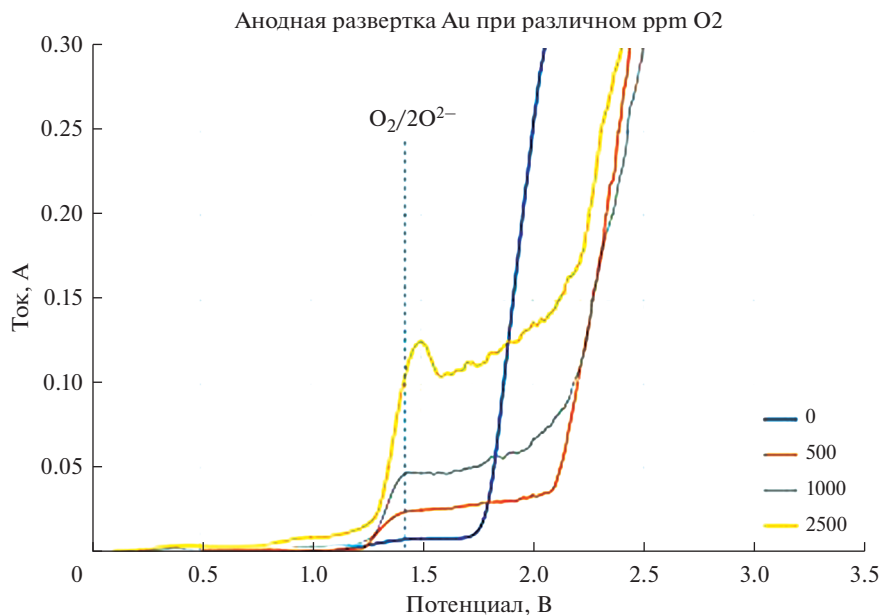


Рис. 1. Содержание кислорода, определенное с помощью золотого электрода.

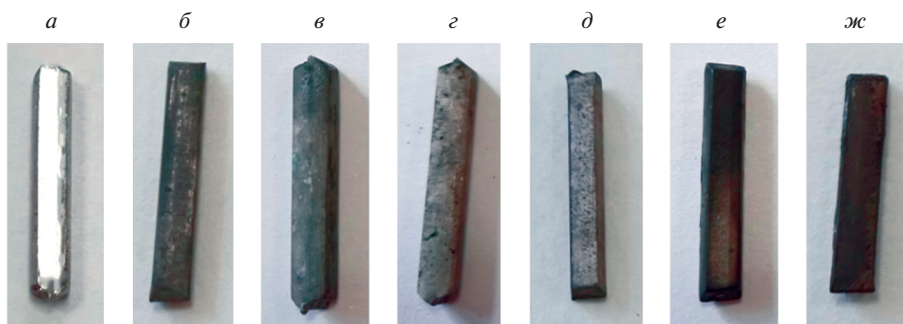


Рис. 2. Внешний вид исследуемых образцов. *a* – Исходный образец; образцы, выдержанные в расплаве FLiNaK при концентрации O²⁻, ppm: *б* – 0, *в* – 700, *г* – 1400, *д* – 2800, *ж* – 5600, *з* – 11200.

На рис. 5 представлена селективность перехода компонентов сплава в расплав в зависимости от концентрации добавки оксида лития, полученные с помощью элементного анализа отвердевшего расплава после эксперимента.



Рис. 3. Внешний вид расплава после коррозионных испытаний. *a* – Исходный образец; образцы, выдержанные в расплаве FLiNaK при концентрации O²⁻, ppm: *б* – 0, *в* – 700, *г* – 1400, *д* – 2800, *ж* – 5600, *з* – 11200.

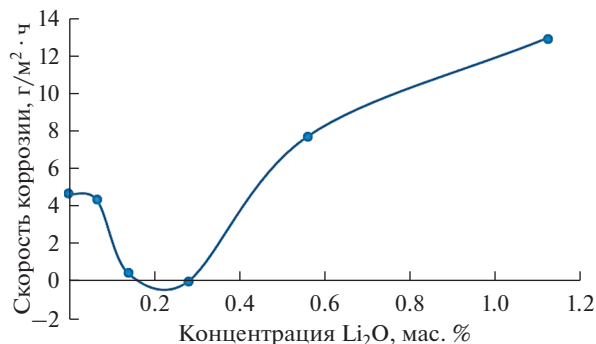


Рис. 4. Скорость коррозии сплава Hastelloy C2000 в зависимости от концентрации оксида лития в расплаве по данным гравиметрического анализа.

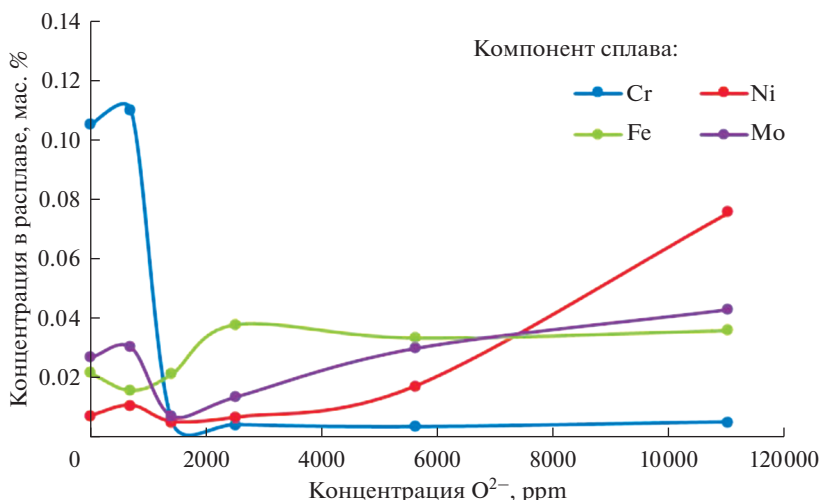


Рис. 5. Селективность перехода компонентов сплава Hastelloy C2000 в расплав в зависимости от концентрации добавки оксида лития в FLiNaK по данным элементного анализа.

На рис. 6 представлены микрофотографии поверхности и шлифов поперечного сечения исследуемых образцов сплава Hastelloy C2000 выдержанного в расплаве FLiNaK, содержащем различные концентрации Li_2O .

По данным элементного (рис. 4) и МРСА (рис. 5) анализа можно отметить, что при концентрации выше 700 ppm по O^{2-} наблюдается значительное снижение выхода хрома в расплав, за счет того, что данный компонент стали задерживается в оксидном поверхностном слое.

ВЫВОДЫ

Были проведены эксперименты по определению скорости коррозии сплава Hastelloy C2000 с различной концентрацией O^{2-} (путем добавления в расплав оксида лития в диапазоне концентраций от 0 до 1.1 мас. %) в расплаве фторидов лития, натрия, калия. На основании полученных электрохимических и коррозионных данных установлено образование защитного слоя шпинельного типа толщиной 1 мкм.

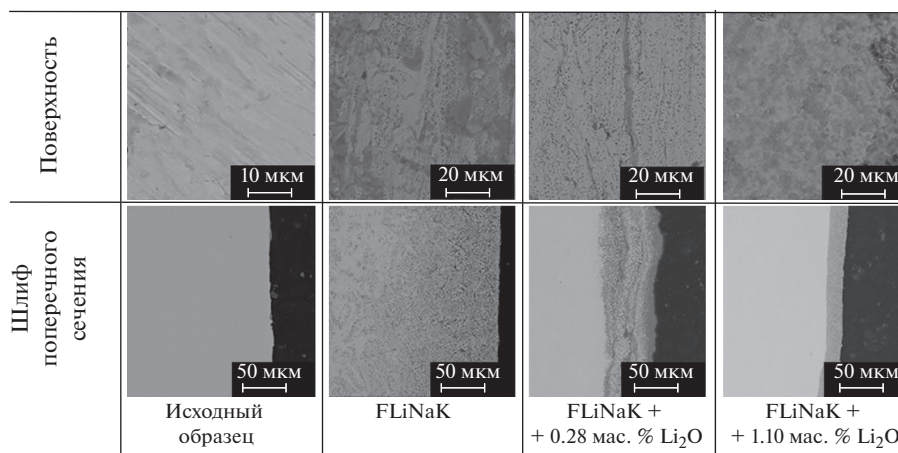


Рис. 6. Элементное картирование шлифа поперечного сечения исследуемых образцов сплава Hastelloy C2000 выдержанного в расплаве FLiNaK, при различной концентрации Li_2O .

При увеличении концентрации анионов кислорода в расплаве от 0.14 до 0.28 мас. % происходит снижение скорости коррозии сплава на порядок, что может свидетельствовать об обнаружении явления высокотемпературной пассивации материала за счет модифицирования состава фторидного расплава и снижения его коррозионной активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Росатом № 20-21-00022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Комаров В.Е., Смоленский В.В., Афоничкин В.К. Перспективы использования расплавленных солей в радиохимических технологиях // *Расплавы*. 2000. № 2. С. 59–65.
2. LeBlanc D. // *Nucl. Eng. Des.* 2010. **240**. P. 1644–1656.
<https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. P. 30–37.
4. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. *PAM Review*. 2019.
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. **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. **77**. P. 308–319.
7. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Ядерные реакторы. Ч. 3. Материалы для ядерных реакторов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
9. Менли В., Кубс Д., де Ван Д, Дуглас Д., Инуи Х., Пэтриарка П., Роч Т., Скотт Д. Металлургические проблемы, связанные с использованием расплавленных систем фторидов // *Ядерное горючее и реакторные материалы*. 1959. С. 36–52.
10. 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.
11. Игнатьев В.В., Крюков О.В., Хаперская А.В. и др. Жидкосолевой реактор для замыкания ядерного топливного цикла по всем актиноидам // *Атомная энергия*. 2018. **125**. № 5. С. 251–255.
12. Young D.J. *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*. Elsevier Science, 2016.
13. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Material Science*. 2018. **97**. P. 448–487.

14. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 4891–4900.
15. DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
16. Karfidov E., Nikitina E., Erzhakov M. and other // *Materials*. 2022. **15**. № 3. P. 761. <https://doi.org/10.3390/ma15030761>
17. Janz G.J. // *Molten Salts Handbook*. 1967. P. 383–387. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
18. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // *J. Fluorine Chem.* 2009. **130**. P. 67–73.
19. Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // *J. Nucl. Eng. Radiat. Sci.* 2015. **1**. № 4. P. 041010. <https://doi.org/10.1115/1.4030963>
20. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // *J. Nucl. Mater.* 2015. **46**. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/J.Jnucmat.2015.03.004>
21. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // *Corrosion Sci.* 2016. **109**. P. 62–67. <https://doi.org/10.1016/J.Corsci.2016.03.029>
22. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel–molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
23. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // *Met. Sci. Heat Treat.* 1985. **27**. № 3–4. P. 184–188.
24. Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // *J. Nucl. Mater.* 2013. **441**. P. 583–591.
25. Delpéch S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // *Mater. Today*. 2010. **13**. № 12. P. 34–41.
26. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *J. Nuclear Materials*. 2018. **511**. P. 523–535.

CORROSION OF HASTELLOY C2000 ALLOY IN A FLUORIDE MELT OF ALKALI METALS WITH Li₂O CONTENT

E. V. Nikitina¹, E. A. Karfidov¹, Yu. P. Zaikov¹, K. E. Seliverstov¹

¹*Institute of high-temperature electrochemistry Ural branch of RAS, Yekaterinburg, Russia*

Even though alkali metal fluorides are among the most aggressive salts in terms of degradation of structural material used in reactor engineering, these salt melts have huge advantages due to high thermal conductivity, low viscosity, high boiling points, the highest heat capacity per unit volume and insensitivity to radiation. In most high-temperature technologies using molten salts, alloys containing high concentrations of chromium, silicon or aluminum are used, since these elements easily form passive oxide films. However, in molten halide salts, these oxides either do not form or are unstable due to the very low oxygen activity in the molten salts. In this regard, experiments were carried out to determine the corrosion rate of the Hastelloy C2000 alloy with different concentrations of O²⁻ (by adding lithium oxide to the melt in the concentration range from 0 to 5 wt %) in a fluoride melt. The formation of a protective oxygen-containing layer with a thickness of 10 microns has been established. The corrosion rate decreases by an order of magnitude at the concentration of oxygen anions in the melt from 0.14 to 0.28 wt %, which may indicate the detection of the phenomenon of high-temperature passivation of the material due to modification of the composition of the fluoride melt and reduction of its corrosion activity. In addition, for the Hastelloy C2000 alloy, the depth of corrosion damage in fluoride melts decreases when lithium oxide is introduced into the melt due to the formation of oxygen-containing compounds of sufficient thickness on the surface.

Keywords: corrosion, candidate materials for LSR, alkali metal halide melt, high-temperature passivation, spinel-type oxides

REFERENCES

1. Komarov V.E., Smolensky V.V., Afonichkin V.K. Perspektivy ispol'zovaniya rasplavov soley v radio-khimicheskikh tekhnologiyakh [Prospects for the use of salt melts in radiochemical technologies] // *Rasplavy*. 2000. № 2. P. 59–65. [In Russian].
2. LeBlanc D. // *Nucl. Eng. Des.* 2010. **240**. P. 1644–1656. <https://doi.org/10.1016/j.nucengdes.2009.12.033>.
3. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. Evaluating physical properties of molten salt reactor fluoride mixtures // *J. Fluorine Chemistry*. 2009. **130**. P. 30–37.
4. Barnes J., Coutts R., Horne T., Thai J. Characterization of molten salts for application in molten salt reactors. PAM Review. 2019.
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. **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. **77**. P. 308–319.
7. Williams D.F. Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR), 2006.
8. Yadernyye reaktory. Ch. 3. Materialy dlya yadernykh reaktorov [Nuclear reactors. Part 3. Materials for nuclear reactors]. M.: Izd-vo inostrannoy literatury. 1956. [In Russian].
9. Manly V., Kubs D., de Van D., Douglas D., Inui H., Patriarca P., Roch T., Scott D. Metallurgicheskiye problemy, svyazannyye s ispol'zovaniyem rasplavlennykh sistem fluoridov [Metallurgical problems associated with the use of molten fluoride systems] // *Yadernoye goryucheye i reaktornyye materialy*. 1959. P. 36–52. [In Russian].
10. 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.
11. Ignatiev V.V., Kryukov O.V., Khaperskaya A.V. Zhidkosolevoy reaktor dlya zamykaniya yadernogo toplivnogo tsikla po vsem aktinoidam [Liquid-salt reactor for closing the nuclear fuel cycle for all actinides] // *Atomnaya Energiya*. 2018. **125**. № 5. P. 251–255. [In Russian].
12. Young D.J. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals. Elsevier Science, 2016.
13. Guo S., Zhang J., Wub W., Zhou W. Corrosion in the molten fluoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Material Science*. 2018. **97**. P. 448–487.
14. Wang Y., Zhang S., Ji X., Wang P., Li W. Material corrosion in molten fluoride salts // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018. **13**. P. 4891–4900.
15. DeVan J.H., Evans R.B. Corrosion behavior of reactor materials in fluoride salt mixtures. ORNL-TM-328, 1962.
16. Karfidov E., Nikitina E., Erzhentkov M. and other // *Materials*. 2022. **15**. № 3. P. 761. <https://doi.org/10.3390/ma15030761>
17. Janz G.J. // *Molten Salts Handbook*. 1967. P. 383–387. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-395642-2.50032-0>
18. Olson L.C., Ambrosek J.W., Sridharan K., Anderson M.H., Allen T.R. Materials corrosion in molten LiF–NaF–KF salt // *J. Fluorine Chem.* 2009. **130**. P. 67–73.
19. Kelleher B.C., Dolan K.P., Brooks P., Anderson M.H., Sridharan K. // *J. Nucl. Eng. Radiat. Sci.* 2015. **1**. № 4. P. 041010. <https://doi.org/10.1115/1.4030963>
20. Zheng G., Kelleher B., Cao G., Anderson M., Allen T., Sridharan K. // *J. Nucl. Mater.* 2015. **46**. P. 143–150. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.004>
21. Yang X., Zhang D., Liu M., Feng S. and other // *Corrosion Sci.* 2016. **109**. P. 62–67. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.03.029>
22. De Van J.H. Effect of alloying additions of corrosion behavior of nickel–molybdenum alloys in fused fluoride mixtures. ORNL TM-2021, 1969.
23. Ozeryanaya I.N. Corrosion of metals by molten-salts in heat-treatment processes // *Met. Sci. Heat Treat.* 1985. **27**. № 3–4. P. 184–188.
24. Fabre S., Cabet C., Cassayre L., Chamelot P., Delepech S., Finne J., Massot L., Noel D. Use of electrochemical techniques to study the corrosion of metals in model fluoride melts // *J. Nucl. Mater.* 2013. **441**. P. 583–591.
25. Delpech S., Cabet C., Slim C., Picard G.S. Molten fluorides for nuclear applications // *Mater. Today*. 2010. **13**. № 12. P. 34–41.
26. Raiman S.S., Lee S. Aggregation and data analysis of corrosion studies in molten chloride and fluoride salts // *J. Nuclear Materials*. 2018. **511**. P. 523–535.