

УДК 620.143

## СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ СТАЛИ ЭП-823 В РАСПЛАВАХ ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2023 г. О. А. Голосов<sup>а</sup>, С. С. Хвостов<sup>а, \*</sup>, С. В. Старицын<sup>а</sup>, А. В. Барыбин<sup>а</sup>,  
В. И. Пастухов<sup>а</sup>, Н. В. Глушкова<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>б</sup>,  
Е. В. Никитина<sup>б</sup>, Н. А. Казаковцева<sup>б</sup>

<sup>а</sup>АО «Институт реакторных материалов – ИРМ», Заречный, Россия

<sup>б</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*e-mail: khvostov\_ss@irmatom.ru

Поступила в редакцию 06.09.2022 г.

После доработки 09.10.2022 г.

Принята к публикации 20.10.2022 г.

В настоящее время разрабатываются технологии регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) для РУ БРЕСТ-ОД-300, в том числе с использованием пирохимического способа мягкого хлорирования в расплавах хлоридов щелочных металлов для отделения топлива от оболочек ТВЭЛов, изготовленных из обладающей высокой радиационной стойкостью ферритно-мартенситной стали ЭП-823. В работе представлены результаты статических коррозионных испытаний стали ЭП-823 в расплавах солей  $KCl-LiCl$  и  $KCl-LiCl-nPbCl_2$  при 500 и 650°C в течение 24 ч. Метод нейтронно-активационного анализа применен для исследования коррозионного поведения стали ЭП-823 в неокисленном и термически окисленном на воздухе состоянии до толщины оксидной пленки ~12.5 мкм. Образцы стали ЭП-823 были предварительно облучены в исследовательском ядерном реакторе ИВВ-2М до набора флюенса нейтронов порядка  $\sim 2.9 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup>. Показано, что коррозия стали и переход продуктов коррозии в расплавы солей имеют избирательный характер. Повышение температуры испытаний и введение  $PbCl_2$  в расплав солей  $KCl-LiCl$  в количестве одного мольного процента приводит к увеличению скорости коррозии и перехода продуктов коррозии стали в расплав почти на два порядка. Выявлено, что наличие предварительно нанесенной оксидной пленки на поверхности стали ЭП-823 не является препятствующим фактором в коррозионном взаимодействии стали с расплавами  $KCl-LiCl-nPbCl_2$ . Получены выражения для расчета значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и компонентов, входящих в ее состав, в расплавах солей  $2KCl-3LiCl$  и  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$ . Значения констант  $K_{i,o}$ ,  $K_{ЭП,o}$ ,  $Q_i$  и  $Q_{ЭП}$ , приведенные в табл. 6, позволяют производить расчетные оценки значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов (Fe, Cr, Mn) в расплавах солей  $2KCl-3LiCl$  и  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$  при различных температурах.

*Ключевые слова:* ферритно-мартенситная сталь, сталь ЭП-823, коррозия, расплавы солей, прочность, повреждающая доза, температура облучения

DOI: 10.31857/S0235010623020068, EDN: MHTYUU

### ВВЕДЕНИЕ

В качестве материала оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) реакторной установки (РУ) БРЕСТ-ОД-300 предполагается использование ферритно-мартенситной стали ЭП-823 [1], обладающей высокой радиационной стойкостью [2].

**Таблица 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

\* – По ТУ 14-131-1126-2013;

\*\* – по данным микрорентгеноспектрального анализа.

В настоящее время разрабатываются технологии регенерации смешанного нитридного уран-плутониевого отработавшего ядерного топлива (СНУП ОЯТ) для РУ БРЕСТ-ОД-300, в том числе с использованием пирохимических процессов. Одной из начальных стадий в этих процессах будет являться отделение ОЯТ от стальных оболочек ТВЭЛов [3]. В виду высокой стойкости стали ЭП-823 к радиационному распуханию таблетки облученного СНУП топлива будут “садиться” на оболочку ТВЭЛов [4–13]. Поэтому применение механических способов отделения таблеток топлива от оболочек – процесс очень трудоемкий. Для отделения топлива от оболочек ТВЭЛов предлагается использовать пирохимические методы мягкого хлорирования в расплавах хлоридов щелочных металлов. В настоящее время отсутствуют данные о коррозионном поведении облученной стали ЭП-823 в расплавах хлоридов щелочных металлов.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Объектом исследования являлась ферритно-мартенситная сталь ЭП-823, химический состав которой приведен в таблице 1. Исследовали образцы в форме цилиндра высотой ~14.5 мм, вырезанные алмазным диском из тонкостенных трубок ТВЭЛов реактора БРЕСТ-ОД-300. Диаметр трубки 9.4 мм, толщина стенки 0.5 мм (табл. 2). Масса образцов составляла ~1.54–1.57 г.

Образцы стали ЭП-823 исследовали в состоянии поставки и после оксидирования до толщины оксидной пленки ~12.5 мкм (табл. 2). Предварительное оксидирование части образцов обусловлено тем, что в процессе эксплуатации ТВЭЛов из стали ЭП-823 в активной зоне РУ БРЕСТ-ОД-300 при номинальных параметрах содержания кислорода  $(1-4) \cdot 10^{-6}$  мас. % на поверхности ТВЭЛов будет формироваться оксидная пленка переменной толщины примерно от 15 до 110 мкм [14].

Формирование оксидной пленки на поверхности образцов осуществляли путем окисления на воздухе при температуре 800°C в течение 16 ч. Перед оксидированием образцы обезжировали, кипятили в бидистилляте, высушивали и взвешивали. Толщину оксидной пленки оценивали расчетным способом из данных геометрических измерений размеров и гравиметрических измерений массы образцов до и после оксидирования.

Коррозионные испытания исследуемых образцов стали ЭП-823 проводили в установке коррозионных испытаний, схема которой приведена на рис. 1.

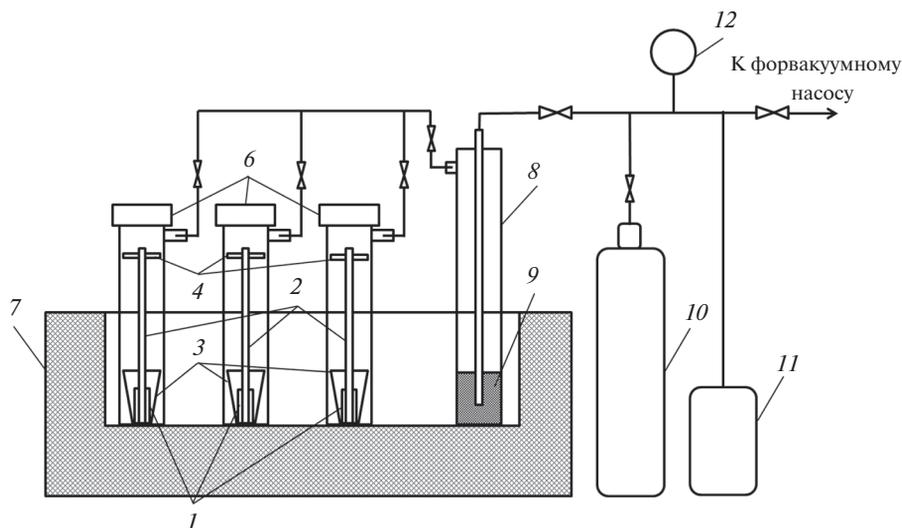
Коррозионные испытания образцов проводили в алундовых тиглях объемом ~25 см<sup>3</sup>, установленных в ампулы из кварцевого стекла диаметром 38–42 мм и высотой 255–320 мм в среде чистого аргона.

Испытания приводили при  $500 \pm 5$  и  $650 \pm 5$ °C в течение 24 ч в двух коррозионных средах. Первой средой являлась эвтектическая смесь солей 2KCl–3LiCl, с температурой плавления ~360°C. Второй средой являлась эвтектическая смесь 2KCl–3LiCl с добавкой 1 мол. % PbCl<sub>2</sub>.

**Таблица 2.** Результаты гамма-спектрального анализа образцов стали ЭП-823, плава и возгонов солей

T, °C; среда	Радио- нуклид	Активность радионуклидов, Бк			
		в образце до испытаний	после испытаний		
			в образце	в плаве	в возгонах
500; 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 ± 3.04	0
	Mn-54	$(3.51 \pm 0.22) \cdot 10^4$	$(3.66 \pm 0.29) \cdot 10^4$	9.61 ± 1.70	0
	Co-60	$(1.16 \pm 0.04) \cdot 10^5$	$(1.10 \pm 0.03) \cdot 10^5$	0	0
500; 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 ± 1.62	0
500; 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
8-3-2; 650; 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
650; 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
650; 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

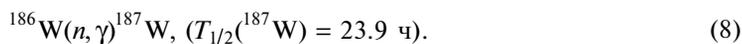
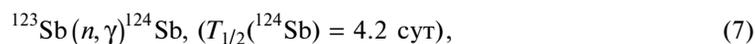
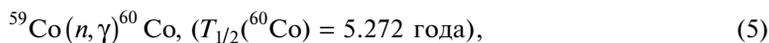
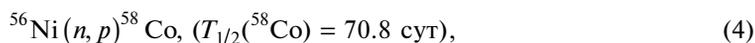
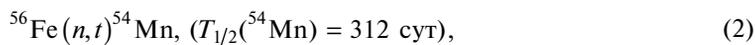
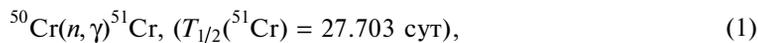
Подготовленные для испытаний образцы 1 (рис. 1) помещали в алундовые тигли 3. Затем тигли заполняли навесками подготовленных солевых композиций в порошкообразном виде и помещали в ампулы 5. В верхней части держателей образцов устанавливали отражатели 4 для ограничения восходящего потока горячего газа и предотвращения перегрева крышек из резины 6. Далее ампулы герметизировали резиновыми крышками 6, устанавливали в шахтную печь 7 и соединяли с помощью трубок из вакуумной резины с газовакуумной трассой газовакуумного стенда. Включали нагрев печи, температуру которой выводили на 250°C. По достижении температуры 250°C производили вакуумирование газовакуумной трассы и испытательных ампул. Выдержку вакуумированных ампул при 250°C производили в течение 3 ч. После этого ампулы заполняли очищенным аргоном из баллона 10, пропущенным через поглотитель кислорода 8, заполненным титановой стружкой 9, контроль давления аргона осуществляли с помощью мановакуумметра 12. Операции вакуумирования и заполнения аргоном ам-



**Рис. 1.** Схема установки коррозионных испытаний: 1 – образцы; 2 – держатели образцов; 3 – алундовые тигли; 4 – отражатели; 5 – кварцевые ампулы; 6 – пробки; 7 – электропечь; 8 – поглотитель кислорода; 9 – титановая стружка; 10 – баллон с аргонном; 11 – балластная емкость; 12 – мановакуумметр ТМВ серии 110.

пул, балластной емкости 11 и газовакуумной трассы установки производили последовательно трижды.

Для исследования коррозионного поведения и массопереноса элементов стали ЭП-823 в расплавах солей и их возгонах в настоящей работе использован метод нейтронно-активационного анализа [16, 17]. Для этого в образцах стали ЭП-823 создавали радиоактивные метки путем активации нейтронами теплового и быстрого спектра легирующих и примесных элементов, входящих в состав стали ЭП-823, при облучении в реакторе ИВВ-2М до флюенса  $\sim 2.9 \cdot 10^{17}$  н/см<sup>2</sup> с  $E > 0.1$  МэВ. Из анализа возможных ядерных реакций легирующих и примесных элементов стали ЭП-823 в составе исследуемых образцов предполагалось наличие следующих долгоживущих радионуклидов <sup>51</sup>Cr, <sup>54</sup>Mn, <sup>58</sup>Co, <sup>59</sup>Fe, <sup>60</sup>Co, <sup>99</sup>Mo, <sup>124</sup>Sb, <sup>187</sup>W, образующихся по реакциям типа [17]:



Наибольшую активность в исследуемых образцах имели радионуклиды  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{187}\text{W}$ . Однако периоды полураспада последних двух, равные соответственно 66.02 и 23.9 ч, а также  $^{124}\text{Sb}$  были значительно меньше времени подготовки и проведения коррозионных испытаний. Поэтому в образцах после коррозионных испытаний было выявлено наличие только четырех радионуклидов  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{60}\text{Co}$ , обладающих достаточной для измерения активностью. Значения активности радионуклидов в образцах в исходном состоянии были близки, что свидетельствует об адекватных условиях облучения образцов в реакторе.

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

Измерения активности образцов проводили на расстоянии 340 мм от крышки детектора. Расчет активности для образцов стали проводили в точечной геометрии образца.

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 измерения ампулу перемещали относительно щели с шагом 25 мм. Кроме того для исключения влияния фонового излучения помещения детектор был окружен домиком из свинца.

Массу радионуклидов в образцах 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 [17]

$$m_{i, \text{пр}} = A_{i, \text{пр}} \cdot m_{\text{обр}} \cdot C_{i, \text{обр}} / (A_{i, \text{обр}} \cdot 100), \quad (9)$$

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 [17]

$$A_i(t) = A_i(0) \cdot \exp(-0.693 \cdot t / T_{i, 1/2}), \quad (10)$$

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  $K_{\text{ЭП}}$  оценивали по выражениям:

$$K_i = (m_{i, \text{п}} + m_{i, \text{в}}) / (S \cdot t), \quad (11)$$

$$K_{\text{ЭП}} = \Sigma(m_{i, \text{п}} + m_{i, \text{в}}) / (S \cdot t), \quad (12)$$

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

$$K_i = K_{i,o} \cdot \exp(-Q_i/RT), \quad (13)$$

$$K_{ЭП} = K_{ЭП,o} \cdot \exp(-Q_{ЭП}/RT), \quad (14)$$

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.

Растровые электронно-микроскопические (РЭМ) исследования и микрозондовый рентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили на сканирующем электронном микроскопе TESCAN Mira3 LMU, оснащенный системой энерго-дисперсионного анализа характеристического рентгеновского излучения (ХРИ)  $\alpha$ -Act 6 фирмы Oxford Instruments. Состояние поверхности образцов исследовали с использованием детекторов как вторичных (SE), так и отраженных (BSE) электронов. Ускоряющее напряжение при анализе химического состава составляло 20 кВ. Размер области генерации ХРИ при данном ускоряющем напряжении составляет порядка 1 мкм. МРСА проводили по пяти областям размером  $1 \times 1$  мм для определения среднего содержания элементов и в точке для определения локального состава.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен внешний вид образцов стали ЭП-823 в состоянии до и после коррозионных испытаний в расплавах солей  $2KCl-3LiCl$  и  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$  при 500 и 650°C в течение 24 ч.

В исходном состоянии неоксидированные образцы имеют блестящую полированную поверхность стального цвета без рисок и царапин (рис. 2а, 2в), а оксидированные образцы покрыты оксидной пленкой черного матового цвета (рис. 2д, 2ж).

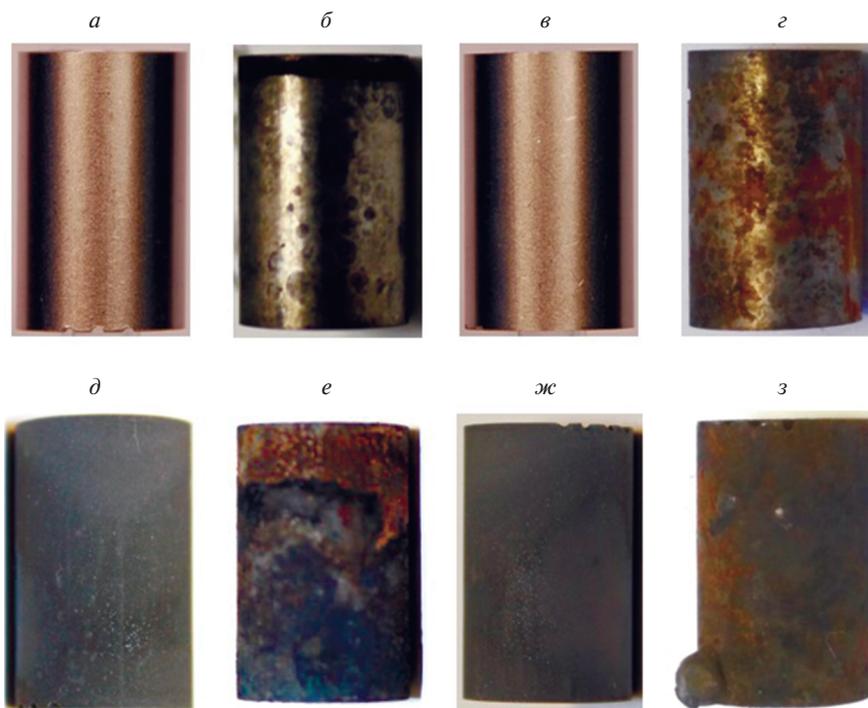
После коррозионных испытаний в расплаве солей  $2KCl-3LiCl$  неоксидированные образцы сохранили металлический блеск (рис. 2б, 2г). Однако на их поверхности появились очаги локальной коррозии в виде пятен округлой формы с размерами, возрастающими с увеличением температуры испытаний (рис. 2б, 2г). Кроме того, повышение температуры расплава солей  $2KCl-3LiCl$  приводит к образованию на поверхности стали налета светло-коричневого цвета (рис. 2б, 2г).

Добавки  $PbCl_2$  в расплав  $2KCl-3LiCl$  приводят к коррозии стали практически по всей поверхности неоксидированной и оксидированной стали ЭП-823, вызывая существенные изменения внешнего вида образцов (рис. 2е, 2з).

Поверхность образцов оксидированной стали после испытаний при 500 и 650°C в расплаве  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$  приобретает шероховатый рельеф и остается черного цвета с появлением участков отложений коричневого оттенка (рис. 2е, 2з). На поверхности образца оксидированной стали ЭП-823 после испытаний выявлено наличие свинца в виде шариков различного размера (рис. 2е, 2з). Наличие свинца в виде шариков после испытаний также было обнаружено на поверхности неоксидированных образцах.

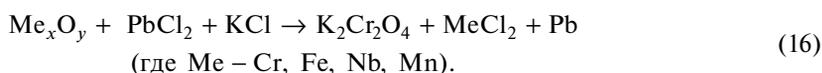
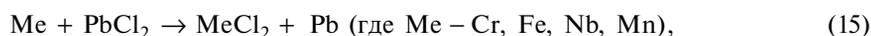
После испытаний при 500°C масса неоксидированных образцов соответственно в расплавах солей  $2KCl-3LiCl$  и  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$  увеличилась на ~2.5 и ~27 мг. В то время как у оксидированного образца, испытанного в  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$ , наоборот, уменьшилась на ~20 мг.

Масса неоксидированного образца после испытаний в расплаве  $2KCl-3LiCl$  при 650°C уменьшилась на ~1.0 мг. В то время как масса образцов стали в неоксидированном и оксидированном состоянии после испытаний в расплаве  $2KCl-3LiCl-nPbCl_2$



**Рис. 2.** Внешний вид образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после коррозионных испытаний в расплавах солей при 500 и 650°C в течение 24 ч: *a–г* – образец неоксидированный; *д–з* – образец оксидированный; *a, в, д, ж* – исходное состояние; *б* – после испытаний при 500°C в 3LiCl–2KCl; *г* – после испытаний при 650°C в 3LiCl–2KCl; *е* – после испытаний при 500°C в 3LiCl–2KCl–PbCl<sub>2</sub>; *з* – после испытаний при 650°C в 3LiCl–2KCl–PbCl<sub>2</sub>.

при 650°C увеличилась соответственно на ~11 и ~17 мг. Такое изменение массы образцов в расплавах солей обязано протеканию взаимно противоположных процессов коррозии и осаждению свинца на поверхности образцов



Результаты гамма-спектрометрических исследований образцов стали ЭП-823 в исходном состоянии и после испытаний в расплавах солей, замороженных проб солевого расплава и возгонов солей приведены в табл. 3.

Активность радионуклидов в образцах в состояниях до и после коррозионных испытаний в течение 24 ч при 500°C в обеих коррозионных средах была практически одинакова и находилась в пределах погрешности измерения (табл. 3). Это свидетельствует о незначительном коррозионном воздействии коррозионных сред 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub> на сталь ЭП-823, находящуюся в неоксидированном и оксидированном состояниях.

**Таблица 3.** Баланс масс элементов стали ЭП-823 после коррозионных испытаний в  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  и  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ 

Состояние образца (неоксид./оксидир.)	Среда	элемент	Масса элементов, мг				
			в образце после испытаний	в плаве	в возгонах	$\Sigma$	в обр. до исп.
После испытаний при $T = 500^\circ\text{C}$							
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}$	Cr	$184.9 \pm 18.6$	$0.003 \pm 0.0003$	0	$184.9 \pm 18.6$	$185.1 \pm 3.2$
		Mn	$3.6 \pm 0.4$	$0.001 \pm 0.0002$	0	$3.6 \pm 0.4$	$3.4 \pm 0.3$
		Fe	$1320.7 \pm 70.6$	$0.02 \pm 0.002$	0	$1320.7 \pm 70.6$	$1294.7 \pm 9.5$
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	$185.3 \pm 18.7$	$3.2 \pm 0.3$	0	$184.9 \pm 14.7$	$185.6 \pm 3.2$
		Mn	$3.5 \pm 0.3$	$0.008 \pm 0.001$	0	$3.5 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$
		Fe	$1317.9 \pm 69.8$	$2.3 \pm 0.1$	0	$1320.3 \pm 69.8$	$1293.1 \pm 9.4$
Оксидир.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	$183.3 \pm 18.5$	$2.2 \pm 0.2$	0	$185.5 \pm 18.5$	$187.5 \pm 3.2$
		Mn	$3.5 \pm 0.3$	$0.02 \pm 0.002$	0	$3.3 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$
		Fe	$1328.9 \pm 71.0$	$6.9 \pm 0.4$	0	$1335.8 \pm 71.0$	$1311.1 \pm 9.6$
После испытаний при $T = 650^\circ\text{C}$							
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}$	Cr	$184.4 \pm 18.6$	$1.0 \pm 0.1$	0	$185.4 \pm 18.6$	$183.9 \pm 3.2$
		Mn	$3.1 \pm 0.3$	$0.03 \pm 0.002$	0	$3.2 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$
		Fe	$1294.4 \pm 72.5$	$0.2 \pm 2.9$	0	$1294.7 \pm 72.5$	$1285.9 \pm 9.4$
Неоксид.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	$154.2 \pm 16.0$	$24.2 \pm 2.4$	0.33	$178.7 \pm 15.7$	$184.1 \pm 3.2$
		Mn	$2.8 \pm 0.3$	$0.4 \pm 0.04$	0.003	$3.2 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$
		Fe	$1127.5 \pm 60.3$	$118.8 \pm 5.1$	1.10	$1247.4 \pm 60.6$	$1287.4 \pm 9.4$
Оксидир.	$2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$	Cr	$158.7 \pm 16.0$	$28.9 \pm 2.9$	0.002	$187.6 \pm 14.9$	$187.3 \pm 3.2$
		Mn	$3.3 \pm 0.3$	$0.5 \pm 0.05$	0	$3.8 \pm 0.3$	$3.4 \pm 0.3$
		Fe	$1183.0 \pm 66.2$	$164.8 \pm 6.9$	0.04	$1347.8 \pm 66.5$	$1310.2 \pm 9.6$

Однако в замороженных пробах солевых расплавов обоих видов после испытаний при  $500^\circ\text{C}$  было выявлено наличие практически всех анализируемых радионуклидов. Наименьшая их активность была выявлена в расплаве  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  после испытаний образца неоксидированной стали, активность радионуклидов в плаве была на 4–5 порядков ниже по сравнению с их активностью в образце (табл. 2). В плаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  после коррозионных испытаний стали ЭП-823 в неоксидированном и оксидированном состояниях активность радионуклидов была на два порядка выше (табл. 3). Это свидетельствует о высокой коррозионной агрессивности (почти на два порядка) расплава солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ , содержащего 1 мол. %  $\text{PbCl}_2$ .

Содержания радионуклидов в возгонах солей не было выявлено после коррозионных испытаний при  $500^\circ\text{C}$  в обеих коррозионных средах (табл. 3).

Повышение температуры коррозионных испытаний до  $650^\circ\text{C}$  привело к увеличению скорости коррозии неоксидированной стали в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ . В данном случае вынос радионуклидов составил сотые и десятые доли процента от их содержа-

ния в образце: для  $^{51}\text{Cr}$  – 0.52%,  $^{59}\text{Fe}$  – 0.02%,  $^{54}\text{Mn}$  – 0.84% (табл. 3). Однако перехода радионуклидов в возгоны солей не было выявлено.

Наибольшая скорость коррозии стали ЭП-823 была выявлена при испытаниях в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-\text{PbCl}_2$  при  $650^\circ\text{C}$ . 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 отложенных продуктов коррозии на поверхности ампул. Наибольший вынос  $^{51}\text{Cr}$  и  $^{59}\text{Fe}$  в газовую среду был выявлен после испытаний неоксидированного 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 оксидированного 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.

Данные гамма-спектрометрических измерений свидетельствуют о селективном характере коррозии в расплавах солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  и  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  в отношении компонентов стали, при этом наибольшему коррозионному воздействию подвержены хром, марганец и, в меньшей степени, железо.

Это подтверждается данными МРСА, согласно которым поверхностные слои стали ЭП-823 после коррозионных испытаний обедняются по Fe, Cr, Mn, Nb, V и обогащаются по Si, Mo, Ni и W (рис. 3).

В наименее агрессивной среде  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  эти изменения выражены в меньшей степени и проявляются при более высокой температуре испытаний  $650^\circ\text{C}$ . Содержание W, Si и Mo в поверхностных слоях стали возрастает почти в 2 раза при аналогичном снижении содержания Cr и Nb, в то время как содержание Mn и V остается практически неизменным, содержание Fe увеличивается незначительно, в ~1.15 раза.

Более значительные изменения содержания элементов в поверхностных слоях стали ЭП-823 были выявлены после испытаний в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ . Так, в поверхностном слое образца без оксида содержание Fe, Cr и Mn снизилось в ~2.5–3 раза, содержание ванадия оставалось практически неизменным, содержание таких элементов как Nb, W, Mo и Ni, возрастало в ~3–6 раз, а кремния в ~23 раза. В поверхностном слое оксидированного образца были выявлены аналогичные изменения: содержание Fe и Mn снизилось в ~2.2 раза, а Cr – почти в 7 раз; при этом было отмечено увеличение содержания Nb, W, Mo и Ni в ~4.5–9 раз, а Si – в ~25.5 раз.

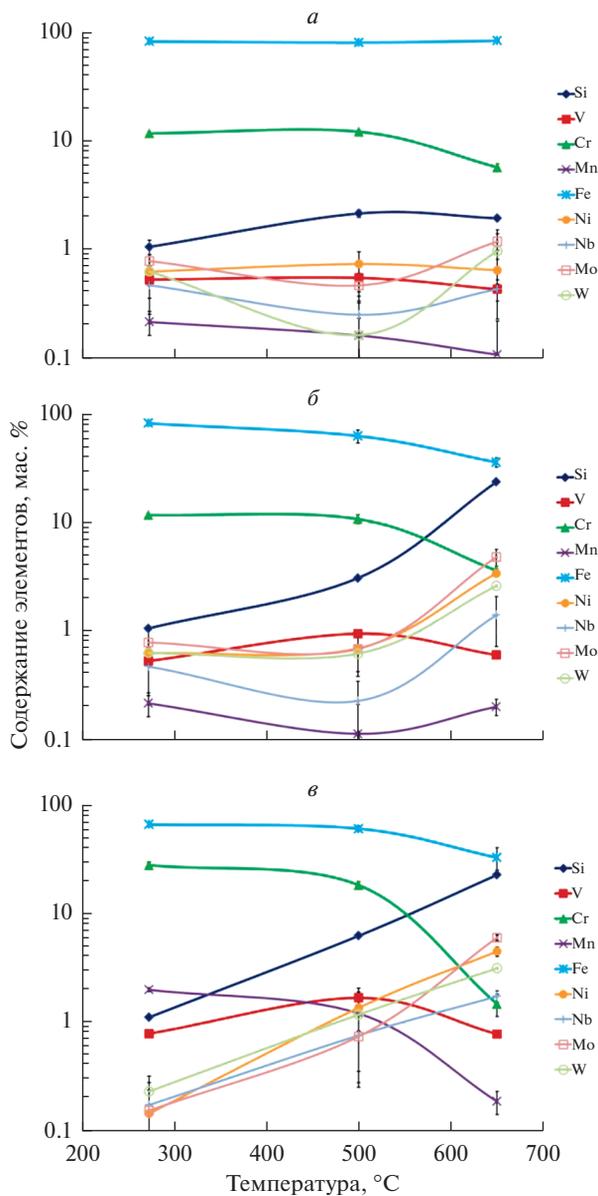
Выявленные изменения в содержании элементов в поверхностных слоях стали ЭП-823 подтверждаются данными термодинамических расчетов (рис. 4).

Согласно этим данным практически все элементы стали, за исключением ниобия, термодинамически устойчивы в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$ . Коррозия стали ЭП-823 в этой среде обусловлена в основном растворением ее компонентов в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  (рис. 4а). Убыль содержания Nb обусловлена протеканием реакции



Данные термодинамической устойчивости основных и легирующих элементов неоксидированной стали в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  иллюстрируются рисунком 4б. В этой среде полностью устойчивыми элементами являются Ni, Mo и W. Устойчивость остальных элементов снижается в ряду  $\text{Si} > \text{Fe} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Mn} \geq \text{Nb}$ .

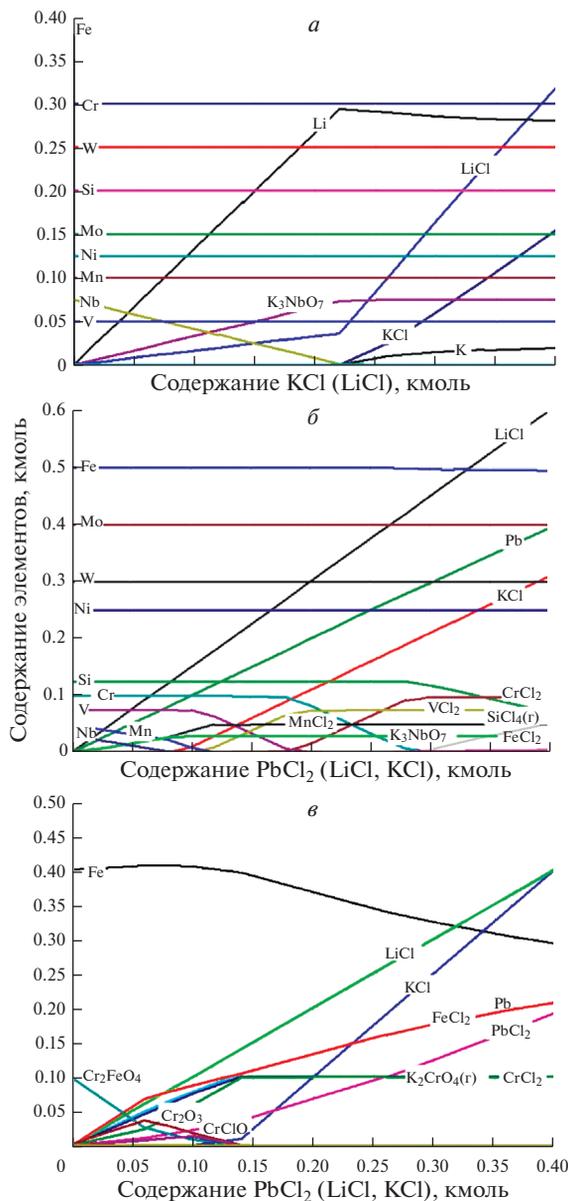
Термодинамическая устойчивость в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  сложного оксида шпинельного типа  $\text{Cr}_2\text{FeO}_4$ , обеспечивающего высокую коррозионную стойкость стали ЭП-823 в свинце [14, 15], характеризуется термодинамическими модельными расчетами, приведенными на рис. 4в. Аналогичные результаты показывают термодинамические расчеты и в отношении других оксидов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , формирую-



**Рис. 3.** Содержание элементов в поверхностных слоях образцов стали ЭП-823 толщиной ~1 мкм в исходном неоксидированном, оксидированном состоянии и после коррозионных испытаний в расплавах солей: *a* – неоксидированные образцы, расплав  $3\text{KCl}-2\text{LiCl}$ ; *б* – неоксидированные образцы, расплав  $3\text{KCl}-2\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ ; *в* – оксидированные образцы, расплав  $3\text{KCl}-2\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ .

щихся на поверхности стали П-823 в тяжелых жидкометаллических теплоносителях, содержащих кислород [15].

Результаты оценки масс элементов стали в образцах в исходном состоянии проводили по данным измерения массы образцов и данным определения элементного со-



**Рис. 4.** Термодинамическая устойчивость компонентов (*a*, *б*) и оксидов (*в*) стали ЭП-823 в расплавах солей: 3KCl–2LiCl (*a*), 3KCl–2LiCl–PbCl<sub>2</sub> (*б*, *в*).

става 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). Результаты расчетов приведены в табл. 4 и 5. Там же представлены расчеты материального баланса коррозионного процесса, баланс масс элементов.

**Таблица 4.** Средняя скорость коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  и  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ 

Элемент	Температура, °С	Средняя скорость коррозии, г/(м <sup>2</sup> ·ч)		
		без оксида, KCl–LiCl	без оксида, KCl–LiCl–nPbCl <sub>2</sub>	с оксидом, KCl–LiCl–nPbCl <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	$6.07 \cdot 10^{-2}$	$7.13 \cdot 10^0$	$9.48 \cdot 10^0$

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 табл. 4 наблюдается хорошая сходимость 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.

Расчетные значения средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и элементов, входящих в ее состав, а также константы, входящие в выражения (13) и (14), приведены в табл. 5 и 6.

Марганец по сравнению с Cr и Fe обладает невысокой термодинамической устойчивостью в расплавах солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  согласно данным табл. 5. Однако, невысокие скорости коррозии Mn в обеих коррозионных средах вероятно, обусловлены его малым содержанием в стали ЭП-823, не превышающим 0.22 мас. %.

Скорость коррозии хрома в расплаве солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  при 500°С почти в 5 раз ниже по сравнению со скоростью железа, хотя содержание Cr в стали ниже в ~8 раз содержания Fe. Однако с повышением температуры до 650°С скорость коррозии хрома почти в 4 раза превышает скорость коррозии железа.

Введение в расплав солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  хлорида свинца на уровне 1 мол. % приводит к резкому увеличению скорости коррозии компонентов стали.

При 500°С скорости коррозии хрома и железа возрастают почти на два порядка, а Mn в ~10 раз (табл. 5). Повышение температуры расплава солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  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 (табл. 5). В большей степени это проявляется при 500, нежели при 650°С. Это можно объяснить малой толщиной оксидной пленки, в которой по оценкам содержится ~24 мг металла. Общий вынос в расплав солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$  металлических компонентов стали ЭП-823 из оксидированных

**Таблица 5.** Средняя скорость коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов в расплавах солей 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub>

Материал	Параметр	Без оксида, KCl–LiCl	Без оксида, KCl–LiCl– <i>n</i> PbCl <sub>2</sub>	С оксидом, KCl–LiCl– <i>n</i> PbCl <sub>2</sub>
ЭП-823	$K_{ЭП,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	7.81	9.78	7.79
	$Q_{ЭП}, \text{кДж}/\text{моль}$	158.87	153.40	119.97
Fe	$K_{Fe,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	3.95	9.57	7.97
	$Q_{Fe}, \text{кДж}/\text{моль}$	103.25	154.66	124.15
Cr	$K_{Cr,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	11.46	9.80	5.92
	$Q_{Cr}, \text{кДж}/\text{моль}$	224/88	170.96	93.21
Mn	$K_{Mn,о}, \text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	4.89	7.22	5.91
	$Q_{Mn}, \text{кДж}/\text{моль}$	136.27	156.75	131.25

образцов составил ~9.1 и ~194.1 мг соответственно при 500 и 650°C (табл. 5). В первом случае вынос металлических компонентов стали был в ~2.6 раза меньше массы металла, содержащегося в оксиде. Поэтому вынос металла в данном случае мог быть обусловлен 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°C вынос металла в расплавах солей 2KCl–3LiCl–*n*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.

Значения констант  $K_{i, о}$ ,  $K_{ЭП, о}$ ,  $Q_i$  и  $Q_{ЭП}$ , приведенные в табл. 6, позволяют производить расчетные оценки значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и ее компонентов (Fe, Cr, Mn) в расплавах солей 2KCl–3LiCl и 2KCl–3LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub> при различных температурах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Показано, что сталь ЭП-823 в расплаве солей 2KCl–3LiCl эвтектического состава обладает высокой коррозионной стойкостью. Выявлено, что введение 1 мол. % PbCl<sub>2</sub> в расплав 2KCl–3LiCl приводит к резкому увеличению скорости коррозии стали ЭП-823, которая возрастает на два порядка при 500°C и в ~15–25 раз при 650°C.

Установлено, что наличие на поверхности стали ЭП-823 оксидных пленок не оказывает тормозящего влияния на скорость коррозии в расплавах солей 2KCl–3LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub>. Выявлено, что скорость коррозии оксидной пленки на стали ЭП-823 в ~3.5 раза превышает скорость коррозии основного металла стали.

Получены выражения для расчета значений средних скоростей коррозии стали ЭП-823 и компонентов, входящих в ее состав, в расплавах солей  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}$  и  $2\text{KCl}-3\text{LiCl}-n\text{PbCl}_2$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Троянов В.М., Грачев А.Ф., Забудько Л.М., Скупов М.В. Перспективы использования нитридного топлива для реакторов на быстрых нейтронах с замкнутым топливным циклом // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов III международной научно-технической конференции. 2014. **1**. С. 61–70.
2. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 314–318.
3. Горынин И.В., Карзов Г.П., Марков В.Г. и др. Конструкционные материалы для атомных реакторов с жидкометаллическими теплоносителями на основе свинца. Радиационное материаловедение и конструкционная прочность реакторных материалов. СПб.: Изд-во ЦНИИКМ “Прометей”, 2002.
4. Klueh R.L., Kai J.J., Alexander D.J. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1995. **225**. P. 175–186.
5. Kai J.J., Klueh R.L. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1996. **230**. P. 116–123.
6. Schaeublin R., Gelles D., Victoria M. Microstructure of irradiated ferritic/martensitic steels in relation to mechanical properties // J. Nucl. Mater. 2002. **307–311**. P. 197–202.
7. Mathon M.H., Carlan Y., Georoy G., Averty X., Alamo A., Novion C.H. A SANS investigation of the irradiation-enhanced  $\alpha-\alpha'$  phases separation in 7–12 Cr martensitic steels // J. Nucl. Mater. 2003. **312**. P. 236–248.
8. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 314–318.
9. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic–martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 319–323.
10. Konobeev Yu.V., Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Garner F.A. Swelling and microstructure of pure Fe and Fe–Cr alloys after neutron irradiation to ~26 dpa at 400°C // J. of Nucl. Mater. 2006. **355**. P. 124–130.
11. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Budylnkin N.I., Mironova E.G., Ioltukhovskiy A.G., Leontyeva-Smirnova M.V., Garner F.A. Mechanical properties and microstructure of three Russian ferritic/martensitic steels irradiated in BN-350 reactor to 50 dpa at 490°C // J. Nucl. Mater. 2007. **367–370**. P. 92–96.
12. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Vorobyev A.N., Konobeev Yu.V. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa. // J. Nucl. Mater. 1998. **256**. P. 247–253.
13. Schäublin R., Spätig P., Victoria M. Chemical segregation behavior of the low activation ferritic/martensitic steel F82H // J. Nucl. Mater. 1998. **258–263**. P. 1350–1355.
14. Голосов О.А., Николкин В.Н., Бахтина Е.А. Модель коррозии сталей в свинце // Инновационные проекты и технологии ядерной энергетики: сб. докладов IV международной научно-технической конференции. 2016. **1**. С. 350–362.
15. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth // Corrosion Science. 2009. **51**. P. 1207–1227.
16. Бланков Е.Б., Бланкова Т.Н., Русяев В.Г., Якубсон К.И. Нейтронный активационный анализ в геологии и геофизике. М.: Наука, 1972.
17. Гума В.И., Демидов А.М., Иванов Б.Л., Миллер В.В. Нейтронно-радиационный анализ. М.: Энергоатомиздат, 1984.

EP-823 STEEL CORROSION RATE IN MOLTEN CHLORIDES  
OF ALKALI METALS

O. A. Golosov<sup>1</sup>, S. S. Khvostov<sup>1</sup>, S. V. Staritsyn<sup>1</sup>, A. V. Barybin<sup>1</sup>, V. I. Pastukhov<sup>1</sup>,  
N. V. Glushkova<sup>1</sup>, Y. P. Zaikov<sup>2</sup>, E. V. Nikitina<sup>2</sup>, N. A. Kazakovtseva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Research Institute of Nuclear Materials, Joint-Stock Company, Zarechny, Russia

<sup>2</sup>High Temperature Electrochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, Russia

At present, technologies are being developed for the regeneration of mixed nitride uranium-plutonium spent nuclear fuel (MNUP SNF) for the BREST-OD-300 reactor plant, including the use of a pyrochemical method of mild chlorination in alkali metal chloride melts to separate fuel from fuel rod claddings made from high radiation resistance of ferritic-martensitic steel EP-823. The paper gives the results of EP-823 static corrosion tests in KCl–LiCl and KCl–LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub> molten salts at the temperature of 500 and 650°C during 24 h. Corrosion behaviour of EP-823 steel in non-oxidized and thermal air oxidized state with oxide film thickness up to ~12.5 μm has been investigated using neutron-activation analysis. EP-823 steel samples, irradiated in IVV-2M reactor up to neutron fluence of ~2.9 · 10<sup>17</sup> n/cm<sup>2</sup>, have been examined. It has been shown that corrosion impact of 2KCl–3LiCl and 2KCl–3LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub> molten salts on EP-823 element corrosion is selective. It has been established that EP-823 steel in 2KCl–3LiCl molten salts of eutectic composition is highly corrosion-resistant. An increase in the test temperature and the introduction of PbCl<sub>2</sub> into the KCl–LiCl salt melt in the amount of one mole percent leads to an increase in the corrosion rate and the removal of steel corrosion products by almost two orders of magnitude. It has been established that oxide films on EP-823 steel surface does not restrain corrosion rate in 2KCl–3LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub> molten salts. The values of the constants given in Table 6, make it possible to calculate the values of the average corrosion rates of EP-823 steel and its components (Fe, Cr, Mn) in molten salts 2KCl–3LiCl and 2KCl–LiCl–*n*PbCl<sub>2</sub> at various temperatures.

*Keywords:* ferritic-martensitic steel, EP-823 steel, corrosion, salt melts, strength, damaging dose, irradiation temperature

## REFERENCES

1. Troyanov V.M., Grachev A.F., Zabad'ko L.M., Skupov M.V. Perspektivy ispol'zovaniya nitridnogo topliva dlya reaktorov na bystrykh neytronakh s zamknutym toplivnym tsiklom [Prospects for the use of nitride fuel for fast neutron reactors with a closed fuel cycle] // Innovatsionnyye proyekty i tekhnologii yadernoy energetiki: sb. dokladov III mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii. 2014. **1**. P. 61–70. [In Russian].
2. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // J. Nucl. Mater. 2004. **329–333**. P. 314–318.
3. Gorynin I.V., Karzov G.P., Markov V.G. i dr. Konstruktsionnyye materialy dlya atomnykh reaktorov s zhidkometallicheskimy teplonositelyami na osnove svintsya. Radiatsionnoye materialovedeniye i konstruktsionnaya prochnost' reaktornykh materialov [structural materials for nuclear reactors with lead-based liquid metal coolants. Radiation materials science and structural strength of reactor materials]. SPb: Izd-vo TSNIIMK "Prometey", 2002. [In Russian].
4. Klueh R.L., Kai J.J., Alexander D.J. Microstructure-mechanical properties correlation of irradiated conventional and reduced-activation martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1995. **225**. P. 175–186.
5. Kai J.J., Klueh R.L. Microstructural analysis of neutron-irradiated martensitic steels // J. Nucl. Mater. 1996. **230**. P. 116–123.
6. Schaeublin R., Gelles D., Victoria M. Microstructure of irradiated ferritic/martensitic steels in relation to mechanical properties // J. Nucl. Mater. 2002. **307–311**. P. 197–202.
7. Mathon M.H., Carlan Y., Georoy G., Averty X., Alamo A., Novion C.H. A SANS investigation of the irradiation-enhanced α–α' phases separation in 7–12 Cr martensitic steels // J. Nucl. Mater. 2003. **312**. P. 236–248.

8. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Microstructure and mechanical properties of ferritic/martensitic steel EP-823 after neutron irradiation to high doses in BOR-60 // *J. Nucl. Mater.* 2004. **329–333**. P. 314–318.
9. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Garner F.A. Influence of high dose neutron irradiation on microstructure of EP-450 ferritic–martensitic steel irradiated in three Russian fast reactors // *J. Nucl. Mater.* 2004. **329–333**. P. 319–323.
10. Konobeev Yu.V., Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Garner F.A. Swelling and microstructure of pure Fe and Fe–Cr alloys after neutron irradiation to ~26 dpa at 400°C // *J. Nucl. Mater.* 2006. **355**. P. 124–130.
11. Dvoriashin A.M., Porollo S.I., Konobeev Yu.V., Budytkin N.I., Mironova E.G., Ioltukhovskiy A.G., Leontyeva–Smirnova M.V., Garner F.A. Mechanical properties and microstructure of three Russian ferritic/martensitic steels irradiated in BN-350 reactor to 50 dpa at 490°C // *J. Nucl. Mater.* 2007. **367–370**. P. 92–96.
12. Porollo S.I., Dvoriashin A.M., Vorobyev A.N., Konobeev Yu.V. The microstructure and tensile properties of Fe–Cr alloys after neutron irradiation at 400°C to 5.5–7.1 dpa // *J. Nucl. Mater.* 1998. **256**. P. 247–253.
13. Schäublin R., Spätig P., Victoria M. Chemical segregation behavior of the low activation ferritic/martensitic steel F82H // *J. Nucl. Mater.* 1998. **258–263**. P. 1350–1355.
14. Golosov O.A., Nikolkin V.N., Bakhtina Ye.A. Model' korrozii staley v svintse [Model of corrosion of steels in lead] // *Innovatsionnyye proyekty i tekhnologii yadernoy energetiki: sb. dokladov IV mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*. 2016. **1**. P. 350–362. [In Russian].
15. Zhang J. A review of steel corrosion by liquid lead and lead–bismuth // *Corrosion Science*. 2009. **51**. P. 1207–1227.
16. Blankov Ye.B., Blankova T.N., Rusyayev V.G., Yakubson K.I. Neytronnyy aktivatsionnyy analiz v geologii i geofizike [Neutron activation analysis in geology and geophysics]. M.: Nauka, 1972. [In Russian].
17. Guma V.I., Demidov A.M., Ivanov B.L., Miller V.V. Neytronno-radiatsionnyy analiz [Neutron-radiation analysis]. M.: Energoatomizdat, 1984. [In Russian].