УЛК 620.193.5

КОРРОЗИЯ СТАЛИ ЭП-823 (16Х12МВСФБР) В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОЯТ

© 2024 Э. А. Карфидов, Е. В. Никитина, М. В. Мазанников, А. М. Потапов, А. Е. Дедюхин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия *E-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 16.08.2023 г. После доработки 06.04.2024 г. Принята к публикации 01.08.2024 г.

Изучено коррозионное поведение стали ЭП-823 при высокотемпературной обработке (BTO) азотом. Установлено, что в азоте при температурах 650-800°C сталь подвергается лишь незначительной поверхностной коррозии. Показано, что происходит незначительное изменение поверхностного состава и структуры стали, не оказывающее существенного влияния на процессы переработки модельного отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Показано, что на поверхности материала протекают процессы взаимодействия некоторых электроотрицательных компонентов ферритно-мартенситной стали с компонентами газовой фазы — азотом и примесным кислородом с образованием включений нитридных и оксидных соединений хрома и марганца различного стехиометрического состава. Процесс лимитируется диффузией этих компонентов из объема сплава на поверхность. Скорости коррозии стали ЭП-823 при температурах 650 и 800°C составили при 12—часовой выдержке 0.104 и 0.241 мм/год, а при 84-часовой выдержке 0.013 и 0.02 мм/год соответственно. Характер разрушения поверхности образцов сплошной неравномерный, отчетливо наблюдается локализация коррозии на границах зерен стали, что связано с образованием вторичных фаз вдоль границ зерен. В процессе ВТО происходит значительная сенсибилизация стали, по границам зерен наблюдается цепочечное выделение вторичных фаз, что приводит к развитию межкристаллитной коррозии. Сделаны выводы об изменении структуры материала в ходе высокотемпературного воздействия и определен характер коррозионного поражения материала; на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа сделаны выводы о составе продуктов коррозии стали ЭП-823.

Ключевые слова: сталь ЭП-823, высокотемпературная обработка азотом, коррозия, нитриды марганца и хрома

DOI: 10.31857/S0235010624060014

Существенная проблема процесса высокотемпературной обработки (ВТО) ОЯТ — возможное взаимодействие с газовой фазой не только нитрида урана, но и оболочки ТВЭЛа, для которой используется сталь ЭП 823. Необходимо изучить взаимодействие данного материала с газовой фазой, а также проанализировать, влияют ли образующиеся продукты взаимодействия компонентов оболочки с газовой фазой на состав ОЯТ, что может усложнить его переработку.

Тепловыделяющие элементы (ТВЭЛ) в реакторах на быстрых нейтронах изготовлены из жаропрочной, высоколегированной стали ЭП-823, которая обладает

С	S	P	Mn	Cr	Si	Ni	Fe
0.14-0.18	€0.01	≤0.015	0.5-0.8	10-12	1.0-1.3	0.5-0.8	остаток
V	В	Mo	Nb	Ti	W	Ce	Al
0.2-0.4	≤0.006	0.6-0.9	0.2-0.4	0.01	0.5-0.8	≤0.10	≤0.02

Таблица 1. Химический состав стали ЭП-823 (ТУ 14-131-1126-2013), мас. %.

ферритно-мартенситной структурой твердого раствора и является стойкой к радиационному распуханию.

Согласно ТУ 14-131-1126-2013, сталь ЭП-823 (16X12MBCФБР) имеет химический состав, приведенный в таблице 1. Содержание титана, азота и алюминия должно составлять не более 0.05%. При условии соответствия всем требованиям ТУ допускаются отклонения по химическому составу — по сере и фосфору \pm 0.005%, по никелю $\pm 0.05\%$.

Сортамент исследуемой стали — труба особо тонкостенная, типоразмер 9×0.8 (диаметр 9 мм, толщина стенки трубы 0.8 мм). Образцы для коррозионных исследований представляли собой кольца высотой 3-4 мм, нарезка осуществлялась холодным механическим способом, площадь образцов составляла от 2.0 до 2.5 см², как рекомендовано в [2-3]. Каждый образец шлифовали и полировали до достижения шероховатости поверхности не более 0.4 мкм по параметру R с использованием системы пробоподготовки Struers. Перед BTO образцы были обезжирены, промыты дистиллированной водой, этиловым спиртом, высушены и взвешены [1-3].

Образцы в исходном состоянии имеют блестящую полированную поверхность серого цвета без рисок и царапин (рис. 1а).

Эксперименты по изучению взаимодействия стали ЭП-823 с газовой средой [4] и продуктов их взаимодействия применительно к технологической операции извлечения уран-нитридного топлива были проведены при температурах 650 и 800 °С. Время испытаний составило 12 и 84 часа. При испытаниях длительностью 12 часов в ряде экспериментов внутрь кольца из стали была помещена таблетка прессованного мононитрида урана (UN). В ходе эксперимента происходило взаимодействие образца с непрерывно подаваемым в систему газообразным азотом, таблетка нитрида частично осыпалась сквозь отверстие в алундовой подставке (рис. 2). Конструкция помещена в защитный чехол из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (рис. 2).



Рис. 1. Внешний вид образцов: а) до испытаний, б) после выдержки 12 часов при температуре 650° С в атмосфере азота, θ) после выдержки 12 часов при температуре 800° С в атмосфере азота.

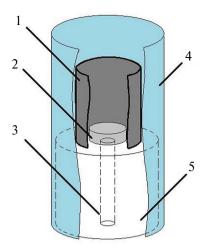


Рис. 2. Изображение конфигурации расположения исследуемого образца. I — Исследуемый цилиндрический образец стали $\Im \Pi$ -823; 2 — таблетка из мононитрида урана; 3 — сквозное отверстие в алундовой подставке; 4 — защитный чехол из стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония; 5 — алундовая подставка цилиндрической формы.

Время эксперимента начинали отсчитывать с момента нагрева печи до рабочей температуры.

Для изучения механизма взаимодействия стали ЭП-823 с исследуемой газовой фазой использовали микрорентгеноспектральный анализ поверхности и шлифов, рентгенофлуоресцентный, термогравиметрический и металлографический анализы, также была определена микротвердость.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ СТАЛИ ЭП-823

Термогравиметрический анализ

Для оценки скорости коррозии выполнены термогравиметрические испытания коррозионной устойчивости стали в атмосфере азота в течение 12 и 84 ч.

Результаты гравиметрического анализа представлены в таблицах 2 и 3.

По результатам данных гравиметрического взвешивания (табл. 2 и 3), можно отметить, что скорость коррозии при 800°С выше в 1.5—2 раза, чем при 650°С.

Состояние поверхности исследуемых образцов после коррозионных испытаний существенно изменяется [5–6]. Несмотря на то, что образец после экспериментов в атмосфере азота при температуре 650° С сохранил металлический блеск, на его поверхности появились очаги локальной коррозии в виде пятен округлой формы с размером от десятых долей мм до \sim 2 мм и цветом, изменяющимся от светло-серого до темного серого оттенка.

На образцах, выдержанных при температуре 800° C, обнаружена сплошная пленка продуктов коррозии, закономерно, что поверхностная пленка с увеличением температуры формируется более активно [5–8].

Таблица 2. Гравиметрические показатели образцов стали ЭП-823 после 12-ти часовой выдержки
--

Начальная масса, г	T, °C	Масса после обработки азотом, г	Скорость коррозии, $\Gamma/(M^2 q)$	Глубинные показатели, мм/год	Среднее значение скорости коррозии, г/(м²ч)	Среднее значение глубинного показателя, мм/год
1.0030		1.0040	0.180	0.225		
1.0125		1.0133	0.153	0.192		
1.0887		1.0898	0.174	0.218		
1.0288	800	1.0298	0.171	0.214	0.192±0.004	0.241±0.005
1.0689		1.0698	0.141	0.177		
1.0019		1.0028	0.144	0.181		
0.7971		0.7988	0.380	0.476		
1.0636		1.0639	0.056	0.071		
0.9605		0.9609	0.074	0.093		
1.0425		1.0429	0.089	0.112		
1.1788	650	1.1795	0.102	0.127	0.083±0.002	0.104±0.002
1.0023		1.0027	0.087	0.108		
0.9787		0.9794	0.122	0.153		
1.0138		1.0141	0.049	0.062		

Таблица 3. Гравиметрические показатели образцов стали ЭП-823 после 84-часовой выдержки

Температура, °С	Скорость коррозии, $\Gamma/(M^2 Y)$	Глубинные показатели, мм/год	Среднее значение скорости коррозии, $\Gamma/(M^2 q)$	Среднее значение глубинного показателя, мм/год	
	0.0165	0.0206			
800	0.0159	0.0199	0.0160±0.0008	0.020±0.001	
	0.0157	0.0196			
	0.0101	0.0126			
650	0.0111	0.0139	0.0103±0.0005	0.013±0.006	
	0.0097	0.0121			

На рис. 3 представлены СЭМ-изображения поверхности образцов стали ЭП-823 после 12-часовой выдержки при 650 и 800° С.

На основании данных микрорентгеноспектрального анализа можно сделать вывод о том, что на поверхности стали формируется слой, состоящий в основном из соединений марганца и хрома. Поверхность образца, выдержанного при 800°С, имеет ярко выраженную развитую равномерно распределенную структуру, а также большее содержание марганца и хрома на поверхности, относительно стали, испытанной при 650°С.

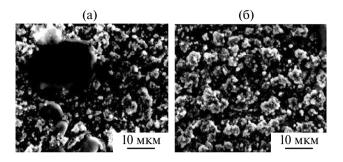


Рис. 3. Морфология поверхности образцов ЭП-823 после выдержки 12 ч: а − при 650°C, б − при 800°C.

Микрорентгеноспектральный анализ шлифов поперечного сечения

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения и элементное картирование поперечного шлифа образцов, выдержанных 12 часов при температуре 650 и 800°С. Оксидный слой образца, испытанного при 650°С, имеет очаговый вид, хаотично распределенный по поверхности с толщиной до 3 мкм (рис. 4а).

(a)

(б)

4 мкм

Спектр	О	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
1	55.73	0.18	0.20	13.48	17.93	12.17	0.00	0.31
2	55.71	0.77	0.79	39.20	1.99	1.20	0.00	0.34
3	49.96	2.53	0.79	19.46	14.68	11.91	0.00	0.66
4 5 6 7 8 9 10 11 12 13	7.38 1.05 1.74 1.52 1.63 1.99 1.00 0.95 1.04 1.22	3.26 2.47 2.49 2.57 2.34 2.74 2.39 2.63 2.67 2.56	0.46 0.49 0.42 0.22 0.44 0.35 0.26 0.38 0.32 0.36	11.71 11.10 10.95 11.05 10.74 10.79 11.02 10.94 10.90 10.93	0.76 0.00 0.00 0.00 0.00 0.35 0.00 0.00 0.00	76.43 84.16 83.75 84.08 83.95 83.05 84.64 84.52 84.49 84.43	0.00 0.72 0.65 0.56 0.90 0.74 0.70 0.58 0.58 0.51	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.0

ighty is the tip in ti

Спектр	0	Si	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn
1 2 3 4 5 6 7	50.31 52.92 20.54 1.73 0.00 1.51 1.30 1.50	0.24 0.50 2.17 2.59 2.60 2.38 2.44 2.50	0.54 0.41 0.39 0.37 0.36 0.39 0.00 0.00	21.02 23.83 13.12 10.15 10.71 10.60 10.22 10.68	24.72 17.43 2.02 0.41 0.00 0.52 0.00 0.00	2.87 4.90 61.24 84.21 85.62 84.60 85.30 84.70	0.00 0.00 0.51 0.54 0.71 0.00 0.74 0.61	0.30 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00
8 9 10 11 12 13	1.15 3.59 1.35 1.76 2.35 1.99 2.72	2.45 2.53 2.43 2.39 2.54 2.44 2.34	0.28 0.00 10.29 10.49 10.31 10.25 0.39	10.49 10.37 10.71 10.77 10.47 10.34 10.43	0.00 0.00 0.00 0.48 0.00 0.37 0.00	85.15 82.83 84.57 84.12 83.61 83.86 83.43	0.46 0.68 0.66 0.00 0.72 0.74 0.70	0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0.00

Рис. 4. Морфология шлифов образцов, выдержанных 12 часов при: $a - 650^{\circ}C$, $6 - 800^{\circ}C$.

При этом слой, образующийся при температуре $800\,^{\circ}$ C, формируется равномерно по поверхности и имеет толщину $1.5-1.7\,$ мкм. (рис. 46).

Из полученных данных можно сделать вывод, что исходный почти инертный газ — азот, несмотря на свою высокую чистоту 99.998%, приводит к образованию на поверхности слоя продуктов коррозии.

Наиболее активно поверхность обогащается марганцем, наличие которого в поверхностном (оксидном) слое становится в среднем 16.3 ат. %, в то время как в подповерхностном слое (как и в исходном материале) его содержание составляет не более 2 ат. %.

Также поверхность обогащается хромом, содержание которого в среднем 22 ат. %, в то время как в исходном материале его концентрация 10.7 ат. % (табл. 4).

Основные процессы, протекающие на поверхности образца, можно описать уравнениями следующих реакций:

$$Mn + \frac{1}{2}O_2 = MnO \tag{1}$$

$$Cr + \frac{1}{2}O_2 = CrO \tag{2}$$

На изображениях поверхности образцов после взаимодействия с газовой фазой нет видимых изменений. На рис. 5 и 6 представлено распределение элементов по объему оксидного слоя для образцов, выдержанных при 650 и 800 °C, соответственно.

В приповерхностном слое наблюдается резкое увеличение концентрации таких элементов как кислород, хром и марганец. В свою очередь, образующийся поверх-

Таблица 4. Результаты микрорентгеноспектрального анализа образцов ЭП-823 после выдержки в течение 12 ч

	650°C			800°C	
Элемент	Mac. %	Ат. %	Элемент	Mac. %	Ат. %
С	3.38	9.82	О	17.71	41.16
0	15.95	34.77	Na	1.48	2.40
F	1.33	2.44	Al	0.36	0.49
Na	1.14	1.73	Si	0.35	0.46
Al	0.45	0.59	Cl	0.87	0.91
Si	0.45	0.56	K	0.21	0.20
Cl	0.69	0.68	V	0.56	0.41
V	4.96	3.39	Cr	29.11	20.82
Cr	21.85	14.66	Mn	25.83	17.48
Mn	24.48	15.55	Fe	23.53	15.67
Fe	25.32	15.81			
Общее	100.00		Общее	100.00	

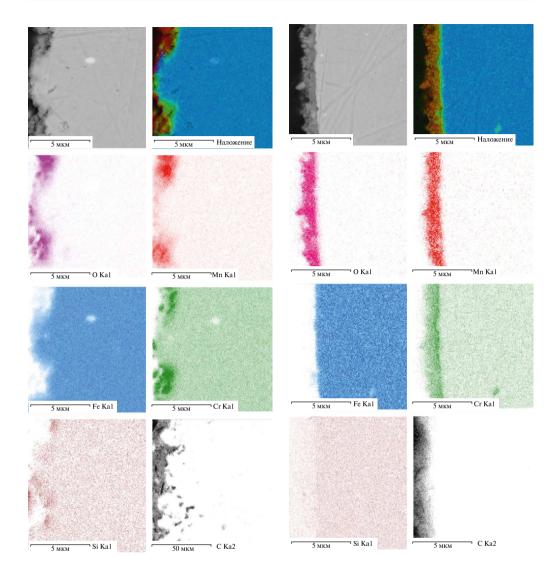


Рис. 5. Распределение элементов у поверхности образца стали $Э\Pi$ -823, выдержанного при температуре 650°C в течение 12 часов.

Рис. 6. Распределение элементов на шлифе поперечного сечения образца стали ЭП-823, выдержанного при температуре 800°С в течение 12 часов.

ностный слой не содержит железа, и в нем практически отсутствует кремний. Присутствие кремния и углерода обусловлено составом применяемой токопроводящей смолы для создания шлифов.

Результаты данных ренгенофлуоресцентного анализа не противоречат сделанной ранее гипотезе о составе формирующегося слоя продуктов коррозии.

Кроме того, в ряде снятых рентгенофлуоресцентных спектров образцов, выдержанных при $800\,^{\circ}\mathrm{C}$, присутствовали стехиометрические пики U и с увеличенным содержанием кремния.

В подобных спектрах образцов содержание кремния имеет значение до 1.5 мас. %, в то время как количество урана до 0.35 мас. %. Исходя из литературных данных, можно предположить, что подобное увеличение содержания кремния связано с взаимодействием последнего с кислородосодержащими примесями в азоте.

При температуре выше 700 °C реакция начинает протекать с заметной скоростью. Уравнения реакций, описывающих процесс, происходящий при окислении кремния, можно представить следующим образом:

$$Si + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 2H_{2(r)}$$
 (3)

$$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$$
 (4)

Отмечается некоторое обогащение поверхностного слоя кремнием при повышенной температуре обработки, относительно исходного состава поверхности материала.

В то же время, небольшое количество урана, фиксируемое на поверхности образца, скорее всего является остатком таблетки нитрида урана или продуктов ее распада, которые были в непосредственном контакте с исследуемой цилиндрической частью испытуемого образца 3Π -823.

Значение скоростей коррозии при 12-часовой выдержке на порядок выше, чем при 84-часовой. Это связано с тем, что на поверхности формируется слой продуктов взаимодействия материала с газовой фазой, толщина которого лимитирована определенным значением, по достижению которого пленка практически перестает расти [9].

С помощью синхронного термоанализатора NETSZCH STA JUPITER F3 был проведен термогравиметрический анализ взаимодействия образцов стали с азотом при температурах 650 и 800°С в течение 84 часов. По термограмме (рис. 7) авторы

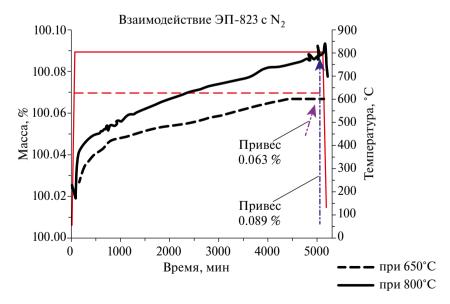


Рис. 7. Термограмма взаимодействия стали ЭП-823 с азотом при температурах 650 и 800°C в течение 84 часов.

заключают, что при температуре 800°C 57% от общего привеса образца было набрано в первые 10 часов выдержки. Предположительно, за это время сформировался стабильный слой продуктов взаимодействия. Термогравиметрическая кривая процесса при 650°C имеет схожий характер, однако разница заключается в конечном изменении массы образца, которая на 29.2% меньше, чем при температуре процесса 800°C.

ОБСУЖЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.

Термодинамическое моделирование

Было проведено термодинамическое моделирование для анализа возможности прямого взаимодействия элементов марганца, хрома и железа с азотом. Результаты приведены на рис. 8.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что взаимодействие между железом и азотом — термодинамически невозможно. В свою очередь, процесс образования нитридов марганца и хрома является термодинамически возможным, что согласуется с данными [10–12].

Таблица 5. Результаты ренгенофлуоресцентного анализа образца стали ЭП-823 после опыта

2	Состав после опыт	га при температуре
Элемент	650°C	800°C
Mg	0.249	_
Al	0.861	0.226
Si	_	0.360
K	0.356	0.052
Cl	0.498	_
Ca	0.595	0.028
V	0.258	0.483
Cr	13.770	14.500
Mn	2.950	4.700
Fe	78.100	77.00
Ni	0.905	0.665
Cu	_	0.121
Nb	0.315	0.397
Mo	0.690	0.995
W	_	0.529

$T \circ C$	Энергия Гиббса ΔG , кДж					
T, °C	$Mn + 0.333N_2(\Gamma) = 0.333Mn_3N_2$	$Cr + 0.5N_2(r) = CrN$	$Fe + 0.25N_2(r) = 0.5 Fe_2N$			
500	-26.3896	-56.4867	16.7365			
650	-19.9704	-45.6094	20.4485			
800	-13.6529	-34.8751	24.4565			
1000	-5.5837	-20.6936	30.2209			
1200	2.1012	-6.5643	36.0015			

Таблица 6. Результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия наиболее активных элементов, входящих в сталь, с газообразным азотом

В таблице 6 представлены результаты термодинамического моделирования взаимодействия основных элементов стали с кислородом, а также рассчитанные энергии Гиббса для взаимодействия кислорода с нитридами хрома и марганца, которые могли образоваться в процессе высокотемпературной обработки. Даже при незначительном количестве кислородных примесей, содержащихся в азоте, в системе термодинамически вероятно протекание процесса взаимодействия компонентов стали с кислородом (рис. 8, 9).

Нитриды железа не образуются при температуре выше 400° С (рис. 9). Хотя известно, что их термическое разложение заканчивается выше 1000° С [13, стр. 8]. Наиболее отрицательное ΔG у реакций образования $Cr_{o}O_{o}$ и MnO_{o} . Поэтому можно

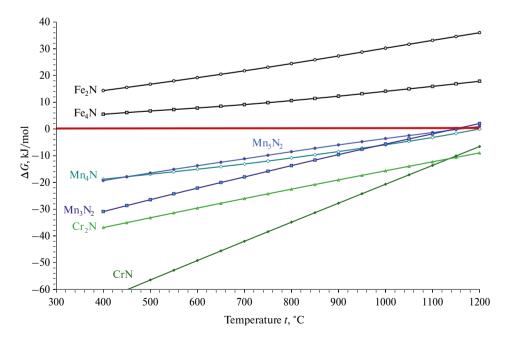


Рис. 8. Изменение энергии Гиббса при образовании нитридов хрома, марганца и железа.

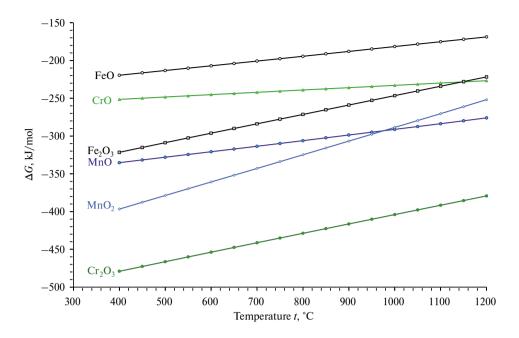


Рис. 9. Изменение энергии Гиббса при образовании низших и средних оксидов хрома, марганца и железа.

ожидать, что эти оксиды будут образовываться в первую очередь. Но, с другой стороны, реакции идут в условиях очень низкой концентрации кислорода, поэтому более вероятно образование самых низших оксидов MnO и CrO (табл. 7).

Из всех нитридов наиболее отрицательное ΔG образования имеет мононитрид хрома, CrN. Как отмечено в [14], нитрид CrN является наряду с нитридом тантала TaN одним из самых устойчивых среди нитридов переходных металлов.

Кроме того, если на поверхности формируется незначительное количество нитридов хрома и марганца, то даже незначительное количество кислорода в системе приводит к образованию их оксидов по реакциям:

$$Mn_4N + 2O_{2(r)} \rightarrow 4MnO + 0.5N_{2(r)}$$
 (5)

$$Cr_2N + O_{2(r)} \rightarrow 2CrO + 0.5N_{2(r)}$$
 (6)

В технологическом процессе создание абсолютно инертной атмосферы практически невозможно, а значит реакции окисления железа, хрома и марганца являются основными, происходящими в данной исследуемой системе, что подтверждается данными термодинамических исследований и результатами рентгенофлуоресцентного анализа:

$$Mn + 0.5 O_{2(r)} = MnO$$
 (7)

$$Cr + 0.5 O_{2(r)} = CrO$$
 (8)

$$Fe + 0.5O_{2(r)} = FeO$$
 (9)

Таблица 7. Результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия активных элементов, входящих в состав стали ЭП-823, и их нитридов с кислородом

4 (°C)	3	нергия Гиб	ббса ΔG , кД	Ж	
t (°C)	$Mn + O_2(r) = MnO_2$	$Cr + O_2(r) = CrO_2$		$Fe + 0.5O_2(r) = FeO$	
0	-469.722	-533	3.721	-245.930	
300	-414.760	-480	0.187	-225.875	
650	-351.847	-410	6.202	-203.916	
800	-324.837	-388	8.478	-194.421	
1000	-288.595	-351.259		-181.526	
1200	-251.841	-313	3.749	-168.768	
t, °C	$Mn_4N + 2O_2(r) = 4MnO + 0$).5N ₂ (Γ)	$Cr_2N + 2O_2(\Gamma) = 2CrO_2 + 0.5N_2(\Gamma)$		
0	-1352.537		-963.234		
300	-1287.437		-879.164		
650	-1212.461		-776.805		
800	-1181.199		-731.917		
1000	-1141.153		-671.204		
1200	-1103.828		-609.554		

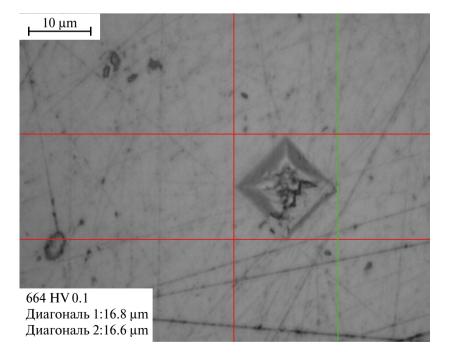


Рис. 10. Определение микротвердости исходного образца стали ЭП-823.

Образец	Микротвердость образца, hv		
Исходный	671.1 ± 13.4		
Выдержанный при 650°С	655.2 ± 13.1		
Выдержанный при 800°С	648.7 ± 12.9		

Таблица 8. Значения усредненной микротвердости для стали ЭП-823

Микротвердость

Микротвердость исходных образцов и после взаимодействия их с азотом в течение 12 часов была снята с усилием в 0.1 Ньютон (рис. 10, табл. 8). В качестве выборки исследовалось по 3 образца исходных и после выдержки при каждой температуре. На каждом образце было проведено по 3 исследования в разных частях образца.

С увеличением температуры экспериментов микротвердость незначительно снижается как за счет образования слоя продуктов взаимодействия, так и за счет снятия напряжений в результате отжига. С увеличением температуры увеличивается толщина формируемого слоя продуктов коррозии.

выводы

В представленной работе изучены коррозионные процессы на стали 9Π -823 при высокотемпературной обработке азотом. Показано, что на поверхности микротрещин активно протекают процессы взаимодействия электрохимически активных компонентов ферритно-мартенситной стали с компонентами газовой фазы — азотом и примесным кислородом с образованием включений нитридных и оксидных соединений хрома и марганца различного стехиометрического состава.

По результатам работы установлены скорости коррозии стали ЭП-823 в заданных системах при температурах 650 и 800 °С; сделаны выводы об изменении структуры материала в ходе высокотемпературного воздействия и определен характер коррозионного разрушения материала; на основании результатов рентгенофлуоресцентного анализа сделаны выводы о составе продуктов коррозии сплава ЭП-823.

Сталь устойчива в исследуемом диапазоне температур, незначительное изменение поверхностного состава и структуры стали не оказывает влияния на процессы высокотемпературной обработки, и, вероятно, не будет загрязнять ОЯТ продуктами взаимодействия компонентов стали с газовой атмосферой.

Характер разрушения поверхности образцов сплошной неравномерный, отчетливо наблюдается локализация коррозии на границах зерен стали, что связано с образованием вторичных фаз вдоль границ зерен. При температурах пирохимических переделов происходит значительная сенсибилизация стали, по границам зерен наблюдается цепочечное выделение вторичных фаз, что приводит к развитию межкристаллитной коррозии. Тот факт, что наиболее электроотрицательные компоненты стали хром и марганец взаимодействуют с газовой средой, указывает на электрохимическую природу процесса коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Озеряная И.Н., Залазинский Г.Г., Смирнов М.В., Финкельштейн С.Д., Шаманова Н.Д. Коррозия молибдена в расплавленном хлориде натрия в присутствии углерода // Защита металлов. 1975. № 1. С. 66-68.
- 2. Кузнецов В.А., Ялунина Г.В. Основы метрологии. М.: ИМК Издательство стандартов, 2001.
- ГОСТ Р 8.736-2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения, 2011.
- 4. Borisov V.M., Trofimov V.N., Kuz'menko V.A., Sapozhkov A.Yu., Mikhailov V.B., Yakushkin A.A., Cherkovets V.E. Laser plasma methods for improving the corrosion resistance of EP-823 steel fuel-element cladding at 650−720°C // Atomic Energy. 2017. 121. № 5. P.
- 5. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.
- 6. Улиг Г. Г., Реви У. У., Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. М.: Химия, 1988.
- 7. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1970.
- 8. Жук Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. М.: Металлургия, 1976.
- 9. Сухотин А.М. Физическая химия пассивирующих пленок на железе. Ленинград: Химия, 1989.
- 10. Колотыркин Я. М. Металл и коррозия. М.: Металлургия, 1985.
- 11. Реми Г. Курс неорганической химии, Т. 2. М.: Мир, 1963.
- 12. Devine T.M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel // J. Electrochem. Soc. 1979. 126. № 3. P. 374-385.
- 13. Королев М.Л. Азот как легирующий элемент стали. М.: ГНТИ, 1961.
- 14. Самсонов Г.В. и др. Анализ тугоплавких соединений. М, 1962.

CORROSION OF EP-823 STEEL (16KH12MVSFBR) UNDER CONDITIONS OF HIGH-TEMPERATURE PROCESSING OF SPENT NUCLEAR FUEL

E. A. Karfidov, E. V. Nikitina, M. V. Mazannikov, A. M. Potapov, A. E. Dedyukhin

Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia *E-mail: neekeetina@mail.ru

The corrosion behavior of EP-823 steel was studied during high-temperature treatment (HTT) with nitrogen. It was found that in nitrogen at temperatures of 650–800°C, the steel is subject to only slight surface corrosion. It is shown that there is a slight change in the surface composition and structure of steel, which does not have a significant effect on the reprocessing of model SNF. It is shown that on the surface of the material, processes of interaction of some electronegative components of ferritic-martensitic steel with components of the gas phase — nitrogen and impurity oxygen — occur with the formation of inclusions of nitride and oxide compounds of chromium and manganese of different stoichiometric compositions. The process is limited by the diffusion of these components from the volume of the alloy to the surface. The corrosion rates of EP-823 steel at temperatures of 650 and 800 ° C were 0.104 and 0.241 mm / year for 12 hours of exposure, and 0.013 and 0.02 mm/year for 84 hours of exposure, respectively. The nature of the destruction of the surface of the samples is continuous and uneven, localization of corrosion at the boundaries of steel grains is clearly observed, which is associated with the formation of secondary phases along the grain boundaries.

At the temperature of the treatment, significant sensitization of steel occurs, chain-like precipitation of secondary phases is observed along the grain boundaries, which leads to the development of intercrystalline corrosion. Conclusions are made about the change in the structure of the material during high-temperature exposure and the nature of the corrosion damage of the material is determined; based on the results of X-ray fluorescence analysis, conclusions are made about the composition of the corrosion products of EP-823 steel.

Keywords: EP-823 steel, high-temperature nitrogen treatment, corrosion, manganese and chromium nitrides

REFERENCES

- 1. Ozeryanaya I.N., Zalazinsky G.G., Smirnov M.V., Finkelstein S.D., Shamanova N.D. Korroziya molibdena v rasplavlennom khloride natriya v prisutstvii ugleroda [Corrosion of molybdenum in molten sodium chloride in the presence of carbon] // Zashchita metallov. 1975. № 1. P. 66-68. [In Russian].
- 2. Kuznetsov V.A., Yalunina G.V. Osnovy metrologii [Fundamentals of metrology]. M.: IMK Izdatel'stvo standartov, 2001. [In Russian].
- 3. GOST R 8.736-2011. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya yedinstva izmereniy. Izmereniya pryamyye mnogokratnyye. Metody obrabotki rezul'tatov izmereniy. Osnovnyye polozheniya [State system for ensuring the uniformity of measurements. Direct multiple measurements. Methods of processing measurement results. Basic Provisions], 2011. [In Russian].
- 4. Borisov V.M., Trofimov V.N., Kuz'menko V.A., Sapozhkov A.Yu., Mikhailov V.B., Yakushkin A.A., Cherkovets V.E. Laser plasma methods for improving the corrosion resistance of EP-823 steel fuel-element cladding at 650−720°C // Atomic Energy. 2017. 121. № 5. P. 344−349.
- 5. Semenova I.V. Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow: FIZMATLIT, 2002. [In Russian].
- 6. Ulig G.G., Revi U.U. Korroziya i bor'ba s ney. Vvedeniye v korrozionnuyu nauku i tekhniku [Corrosion and its control. Introduction to corrosion science and technology]. M.: Khimiya, 1988. [In Russian].
- 7. Rosenfeld I. L. Korroziya i zashchita metallov [Corrosion and protection of metals] M.: Metallurgiya, 1970. [In Russian].
- 8. Zhuk N. P. Kurs teorii korrozii i zashchity metallov [Course in the theory of corrosion and protection of metals: Textbook. Manual] M.: Metallurgiya, 1976. [In Russian].
- 9. Sukhotin A. M. Fizicheskaya khimiya passiviruyushchikh plenok na zheleze [Physical chemistry of passivating films on iron]. Leningrad: Khimiya, 1989. [In Russian].
- 10. Kolotyrkin Ya. M. Metall i korroziya [Metal and corrosion]. M.: Metallurgiya, 1985. [In Russian].
- 11. Remy G. Kurs neorganicheskoy khimii [Course in inorganic chemistry], Vol. 2. M.: Mir, 1963. [In Russian].
- 12. Devine T. M. Mechanism of intergranular corrosion and pitting corrosion of austenitic and duplex 308 stainless steel // J. Electrochem. Soc. 1979. **126**. № 3. P. 374-385.
- 13. Korolev M.L. Azot kak legiruyushchiy element stali [Nitrogen as an alloying element of steel]. M.: GNTI, 1961. [In Russian].
- 14. Samsonov G.V. et al. Analiz tugoplavkikh soyedineniy [Analysis of refractory compounds]. M, 1962. [In Russian].