

УДК 669.24.055:620.193.4

EDN GSKTCZ

Коррозия жаропрочных никелевых сплавов марок Хастеллой С-276 и Монель во фторбериллатных растворах

Н.С.Пителин, А.А. Семенов, М.С. Шевердяев, О.Я. Виткина, В.В. Горлевский
АО «Высокотехнологический научно-исследовательский институт неорганических материалов имени академика А.А. Бочвара», Москва
nspitelin@bochvar.ru

Проведены коррозионные испытания жаропрочных никелевых сплавов марок Хастеллой и Монель в среде насыщенного раствора тетрафторобериллата аммония. Определены удельные потери массы и скорость выщелачивания легирующих элементов сплавов в раствор, а также исследована поверхность образцов после испытаний. Установлен уровень загрязнений кристаллов соли ФБА, на основании чего выданы рекомендации по конструкционному материалу выпарной установки, предназначенной для перекристаллизационной очистки.

Ключевые слова: коррозия, обеднение, монель, хастеллой, жаропрочный сплав, бериллий, тетрафторобериллат аммония, фториды, выпарная установка, конструкционный материал.

Corrosion of heat-resistant nickel alloys of the Hastelloy C-276 and Monel grades in fluoroberyllate solutions

N.S. Pitelin, A.A. Semenov, M.S. Sheverdyayev, O.Y. Vitkina, V.V. Gorlevsky
JSC «A. A. Bochvar High-tech Research Institute of Inorganic Materials», Moscow
nspitelin@bochvar.ru

Corrosion tests of Hastelloy and Monel heat-resistant nickel alloys were conducted in the environment of a saturated ammonium tetrafluoroberyllate solution. The specific mass loss and leaching rate of the alloying elements into the solution were determined, and the surface of the specimens after testing was examined. The contamination level of the FBA salt crystals was determined, and recommendations were made based on this data regarding the structural material of the evaporation unit used for recrystallization purification.

Keywords: corrosion, depletion, monel, hastelloy, heat-resistant alloy, beryllium, ammonium tetrafluoroberyllate, fluorides, evaporator, structural material.

Введение

Существует проблема подбора коррозионно-стойкого конструкционного материала для создания установки получения тетрафторобериллата аммония (ФБА) с ультранизким содержанием примесей. Эта соль является исходным веществом для синтеза [1] фторидных сред (FLiBe), используемых в топливном цикле исследовательского жидкосолевого реактора (ИЖСР) [2], где наличие примесных элементов строго регламентировано.

При конструировании укрупненной и опытно-промышленной установок по кристаллизационной очистке ФБА могут возникнуть сложности с коррозией материалов реакторов смешения и выпарного аппарата [3] при взаимодействии с

высокоагрессивными растворами, что приведет к загрязнению очищаемой соли. Основными вариантами конструкционных материалов являются фторопласт, который не обладает достаточной прочностью и износостойкостью, однако абсолютно инертен к кислым фторидным растворам, и коррозионностойкие никелевые сплавы [4-7], характеризующиеся высокими механическими свойствами [8-10].

Целью исследовательской работы являлось сопоставление коррозионной стойкости сплавов в кислых фторидных растворах и выбор кандидатных конструкционных материалов выпарных установок на основании данных испытаний в имитирующей среде для сокращения загрязнений соли ФБА легирующими компонентами.

Объект исследования и методика эксперимента

Химическое взаимодействие сплавов Хастеллой С-276 [11] и Монель с фторидными жидкими средами не были ранее изучены в достаточном объеме, поэтому в настоящей работе были проведены их имитирующие испытания в соответствии с общими принципами,

изложенными в ГОСТ Р 9.905, с целью определения их потенциальной пригодности для использования в качестве конструкционного материала выпарной установки (таблицы 1-3 и рис. 1). Нормативная документация на испытываемые образцы приведены в виде технических условий для российских сплавов-аналогов, имеющих точно такие же параметры, что и у зарубежных сплавов (таблица 1-2).

Таблица 1

Химический состав сплава Хастеллой С276.

Сплав Хастеллой С276	Содержание элементов, % масс.							
	Ni	Mo*	Cr	W*	Co*	Mn	Fe	V*
Норма ТУ [11]	Осн.	15,0-17,0	14,5-16,5	3,0-4,5	< 2,5	< 1,0	4,7-7,0	< 0,35

* анализ элементов не проводился.

Таблица 2

Химический состав сплава Монель.

Сплав Монель	Содержание элементов, % масс.			
	Ni+Co*	Cu	Fe	Mn
Норма ТУ [7]	Осн.	27,0-29,0	2,0-3,0	1,2-1,8

* анализ элементов не проводился.

Таблица 3

Образцы сплавов для коррозионного испытания.

№ п/п	Маркировка образца	Исх. м, г	Исх. S, мм ²
1	25Хастеллой-01-бн	11,2894	30x15
2	25Хастеллой-02-сн	11,2946	30x15
3	25Монель-03-бн	18,6478	31x14
4	25Монель-04-сн	17,0686	31x15



Рис. 1. Образцы в имитирующей среде.

Режимы коррозионных экспериментов:

1) В первом эксперименте образцы 25Хастеллой-01-бн и 25Монель-03-бн помещаются в 200 мл насыщенного раствора ФБА (С = 850 г/л) и ставятся на выдержку в течение 28 дней. Каждые семь дней отбирается проба раствора на анализ с целью определения скорости выщелачивания легирующих компонентов и замеряется масса образцов для определения коррозии сплавов, а также ведется контроль внешнего вида пластинок.

2) Во втором эксперименте имитируется процесс выпаривания раствора на установке кристаллизационной очистки, в котором образцы 25Хастеллой-02-сн и 25Монель-04-сн помещаются в 200 мл насыщенного раствора ФБА (С= 850 г/л) и выдерживаются в течение 28 дней или 672 ч. Каждые семь дней емкости с растворами нагреваются до температуры 85° С и выдерживаются при этой температуре в течение 1 ч, остывание проводится вместе с лабораторной плитой, а затем отбирается проба раствора на анализ с целью определения скорости выщелачивания легирующих компонентов и замеряется масса образцов для определения коррозии сплавов. Также ведется постоянный контроль внешнего вида пластинок.

3) Непосредственно перед коррозионными испытаниями насыщенный раствор ФБА анали-

зируется на содержание элементов, регламентируемых в соли. После проведения коррозионных испытаний растворы упариваются до получения кристаллов ФБА и анализируются для определения количественной миграции легирующих компонентов из конструкционных сплавов во фторидную бериллиевую соль.

Результаты и обсуждение

Образцы сплавов поместили во фторопластовые стаканы объемом 250 мл, добавили 200 мл насыщенного раствора ФБА и провели замер рН. Результат составил рН= 7,47, но, поскольку работа с реальными технологическими растворами протекает в кислотной среде, было принято решение скорректировать испытываемую среду добавлением 10 мл плавиковой кислоты в каждый стакан. После повторного замера в каждом стакане была установлена величина рН= 4.

Периодическое измерение массы образцов проводилось на аналитических весах каждые 168 ч путем извлечения их из имитирующей среды, промывки дистиллированной водой и сушкой в муфельной печи при температуре 120 °С в течение 1 ч. Результаты замеров убыли массы образцов представлены в таблице 4.

Таблица 4

Изменение массы образцов сплавов в процессе коррозионного испытания.

Шифр образца	Исходная масса $m_{исх}$, Г	Характеристик и образца после 168 ч испытаний		Характеристик и образца после 336 ч испытаний		Характеристики образца после 504 ч испытаний		Характеристики образца после 672 ч испытаний		Суммарное обеднение образцов сплавов после испытаний		
		Масса, Г	Изм. массы Δm_1 , мг	Масса, Г	Изм. массы Δm_2 , мг	Масса, Г	Изм. массы Δm_3 , мг	Масса, Г	Изм. массы Δm_4 , мг	$\sum \Delta m$, мг	% м асс.	мг/м ²
25Хастеллой-01-бн	11,2894	11,2863	-3,1	11,2835	-2,8	11,2810	-2,5	11,2788	-2,2	-10,6	0,09	-0,024
25Хастеллой-02-сн	11,2946	11,2905	-4,1	11,2870	-3,5	11,2842	-2,8	11,2819	-2,3	-12,7	0,11	-0,028
25Монель-03-бн	18,6478	18,6431	-4,7	18,6421	-1	18,6398	-2,3	18,6394	-0,4	-8,4	0,05	-0,019
25Монель-04-сн	17,0686	17,0639	-4,7	17,0617	-2,2	17,0603	-1,4	17,0582	-2,1	-10,4	0,06	-0,022

Из таблицы 4 видно, что наибольшее изменение массы произошло в первый цикл испытаний и составило от 3,1 до 4,7 мг, вероятно, по причине наличия более активной поверхности образцов, однако затем скорость обеднения уменьшилась и составляла от 0,4 до 3,5 мг за цикл. Закономерности, связанные с уменьшением скорости обеднения и характеризующиеся лимитированием коррозионных процессов за счет пассивации поверхности, частично прослеживаются только у образцов марки Хастеллой без выхода на плато. А наименьшая потеря массы в относительных величинах 0,05 % масс. и 0,06% масс. установлена для образцов 25Монель-03-бн и 25Монель-04-сн соответственно.

Также можно сказать о влиянии процесса термоциклирования на скорость удельной потери массы, которая была больше (-0,028 и -0,022 мг/мм²), чем у образцов сплавов без нагрева.

Для определения скорости выщелачивания легирующих компонентов сплавов в раствор были проанализированы исходные содержания элементов в испытываемой среде, а также концентрации регламентируемых элементов после каждого цикла испытания - объем пробы на анализ составлял 10-20 мл. Графики зависимости миграции легирующих компонентов в раствор от времени представлены на рис. 2-5.

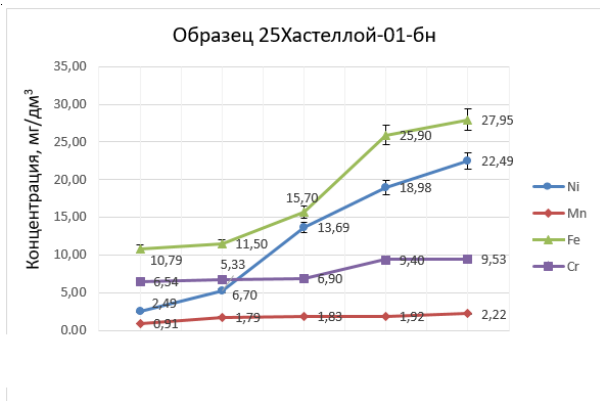


Рис. 2. Процесс выщелачивания макрокомпонентов сплава (образец 25Хастеллой-01-бн) в пересыщенный раствор.

На графике 2 видно, что в процессе испытания наибольшая скорость выщелачивания компонентов из образца в раствор характерна для Fe и Ni. Прирост их содержания в растворе увеличился, по сравнению с исходными значениями, в 2,6 и 9,0 раз соответственно.

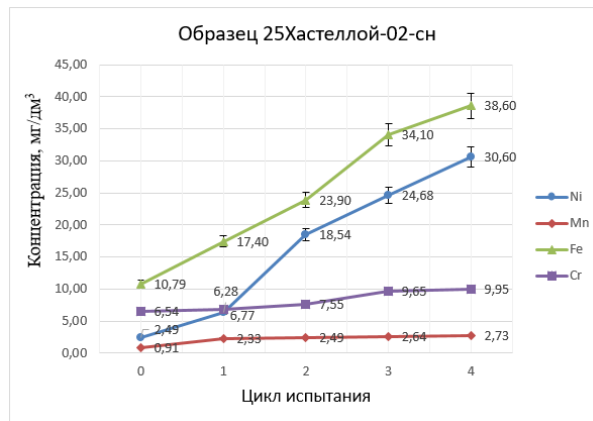


Рис. 3. Процесс выщелачивания макрокомпонентов сплава (образец 25Хастеллой-02-сн) в пересыщенный раствор.

При сравнении графиков 2 и 3 видно, что периодический нагрев имитирующей среды, в соответствии с общими законами химической кинетики, оказывает влияние на скорость выщелачивания, увеличивая количество Ni (38,60 мг/дм³) и Fe (30,60 мг/дм³) в растворе, в то же время для Mn и Cr такой зависимости не выявлено.

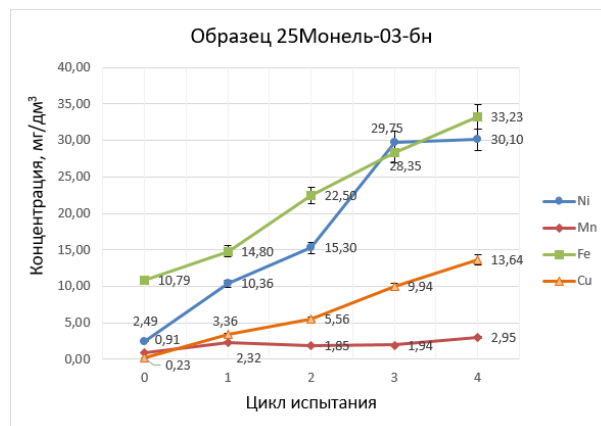


Рис. 4. Процесс выщелачивания макрокомпонентов сплава (образец 25Монель-03-бн) в пересыщенный раствор.

При исследовании скорости выщелачивания макрокомпонентов сплава Монель (рис. 4) в раствор прослеживается аналогичная зависимость – установлено увеличение концентрации Ni и Fe в 12 и 3 раза соответственно, в дополнение к этому прослеживается критическое накопление меди в растворе (увеличение ее содержания в 59 раз по сравнению с исходным значением).

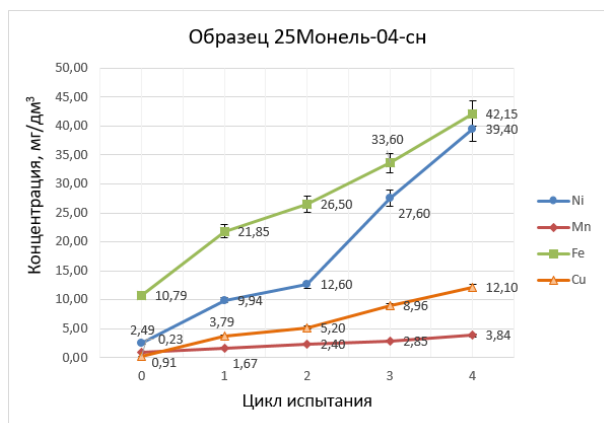


Рис. 5. Процесс выщелачивания макрокомпонентов сплава (образец 25Монель-04-сн) в пересыщенный раствор.

Из анализа предыдущих графиков и данных о концентрациях макрокомпонентов сплава Монель, представленных на графике 5, можно сделать вывод, что соответствующие тенденции, связанные с увеличением количества выщелачиваемых элементов при нагреве имитирующей среды, приводят к критическому накоплению элементов, в том числе Ni, Fe, Cu, в растворе и могут привести к загрязнению конечного бериллийсодержащего полупродукта – соли ФБА.

При визуальном осмотре образцов сплавов после испытаний, представленных на рис. 6-7, значительных следов коррозии и увеличения пористости поверхности не обнаружено, однако прослеживается эффект травления пластинок.

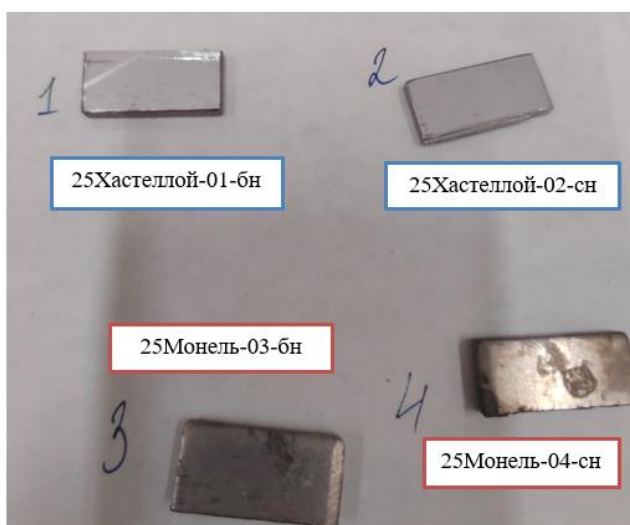
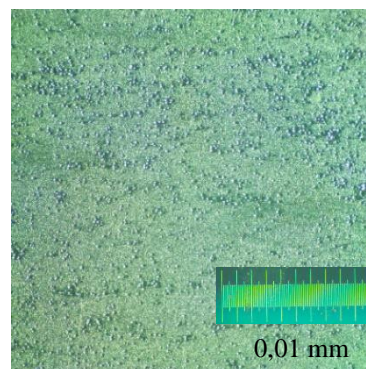
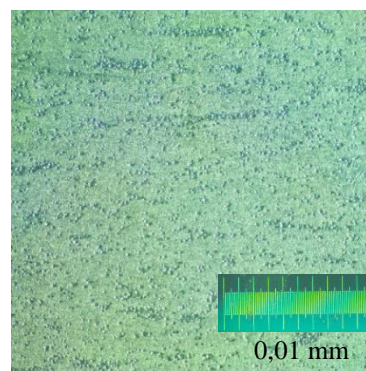


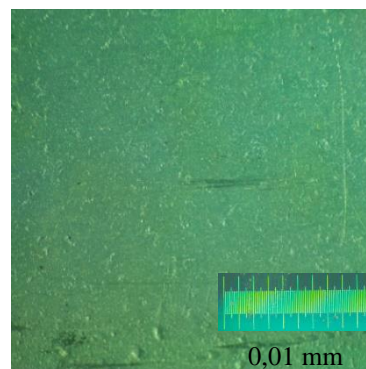
Рис. 6. Внешний вид образцов после проведения коррозионных испытаний.



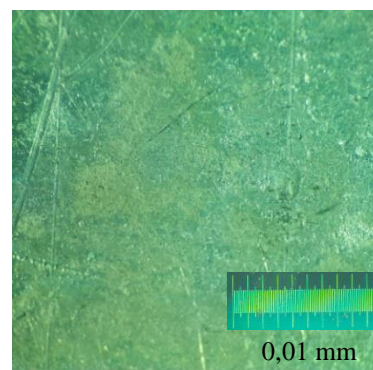
а) 25Хастеллой-01-бн



б) 25Хастеллой-02-сн



в) 25Монель-03-бн



г) 25Монель-04-сн

Рис. 7. Исследование поверхности при 25-кратном увеличении на микроскопе ИМЦЛ.

На поверхности образцов сплава Хастеллой (рис. 7) присутствуют дисперсные частицы типа корольков размером не более 0,005 мм, а на поверхности сплава Монель видны исключительно следы механических воздействий.

В дополнение к этому необходимо подчеркнуть, что данные по обеднению сплавов, представленные в таблице 4, характеризующие большую суммарную потерю массы у образцов сплава Хастеллой (25Хастеллой-01-бн – 0,09% масс. и 25Хастеллой-02-сн – 0,11% масс.), указывают на возможное выщелачивание в раствор элементов, содержание которых не было проанализировано в рамках этих коррозионных испытаний – Mo, W, Co, V.

Следует отметить, что потенциальное наличие цветных и тугоплавких элементов с большим сечением захвата нейтронов в имитирующем растворе и, как следствие, в ФБА недопустимо, поскольку будет снижать полезную концентрацию нейтронов в расплаве FLiBe при эксплуатации топливного контура ИЖСР.

Для проверки этой гипотезы имитирующие растворы после проведения коррозионных испытаний сплавов были упарены досуха с получением кристаллов соли ФБА и последующим определением соответствия химического состава требованиям на данный материал. Результаты химического анализа солей представлены в таблице 5.

Таблица 5

Анализ химического состава соли тетрафторобериллата аммония после коррозионных испытаний.

Образец	Массовая доля элементов, масс. %						
	Be, не менее	Примеси по отношению к Be, не более, %					
		Fe	Al	Cr	Mn	Cu	Ni
(NH ₄) ₂ BeF ₄ - 25Хастеллой-01-бн	7,0	0,3	-	0,1	0,02	-	0,2
(NH ₄) ₂ BeF ₄ - 25Хастеллой-02-сн	7,0	0,4	-	0,1	0,02	-	0,2
(NH ₄) ₂ BeF ₄ - 25Монель-03-бн	7,0	0,5	-	-	0,02	0,1	0,2
(NH ₄) ₂ BeF ₄ - 25Монель-04-сн	7,0	0,7	-	-	0,02	0,1	0,2
Требования [12]	7,0	0,1	0,03	0,06	0,02	0,01	0,02

Из таблицы 5 видно, что превышения фиксируются для всех регламентируемых металлов, а наибольшие у Fe – от 3 до 7 раз. По этой причине возможность использования испытанных коррозионностойких сплавов в качестве конструкционного материала выпарной установки не представляется целесообразной из-за возможности загрязнения целевого продукта легирующими компонентами. Наиболее приемлемым вариантом конструкционного материала для выпарных установок, работающих с кислотными растворами фторидов, несмотря на свои механические свойства, является инертный к агрессивным средам фторопласт.

Заключение

1. Проведены 672-х часовые коррозионные испытания сплавов марок Хастеллой и Монель,

имитирующие процесс упаривания и кристаллизации соли тетрафторобериллата аммония, по разработанным режимам. После каждого испытательного цикла контролировалась масса образцов и отбиралась проба раствора на анализ. Установлено, что наибольшая потеря массы характерна для сплава Хастеллой.

2. При анализе проб имитирующей среды наибольшая скорость выщелачивания макрокомпонентов сплавов характерна для Ni (так как является основным), Fe и Cu (не являются коррозионностойкими материалами). Появление пористости на поверхности образцов сплавов под воздействием раствора ФБА после проведения испытаний не обнаружено.

3. Химический анализ соли тетрафторобериллата аммония показал превышения по всем регламентированным элементам при сравнении с требованиями нормативной документации.

4. Установлено, что, несмотря на свои механические свойства, наиболее предпочтительным материалом для изготовления выпарной

установки, работающей с кислыми растворами фторидов, является химически стойкий фторопласт.

Список литературы

1. Пителин Н.С., Коробейников Д.А., Шевердяев М.С., Семенов А.А. Синтез солевых композиций состава LiF-BeF_2 для исследовательского жидкосолевого реактора // 3-я Международная научно-практическая конференция «Редкие металлы и материалы на их основе: технологии, свойства и применение» посвященная памяти академика Н.П. Сажина (РЕДМЕТ-2024): Сборник тезисов. Москва. 2024. – 191-192 с.

2. Пителин Н.С., Шевердяев М.С., Коробейников Д.А., Семенов А.А., Виткина О.Я. Получение композиций LiF-BeF_2 для исследовательского жидкосолевого реактора из различных исходных материалов. // (АО "ВНИИНМ", Москва) – Вопросы атомной науки и техники. Сер.: материаловедение и новые материалы. 2023. – Вып. 2 (118). – С. 18-28.

3. Пителин Н.С., Коробейников Д.А., Шевердяев М.С., Семенов А.А., Виткина О.Я., Забирова Н.Е. Получение особо чистого тетрафторобериллата аммония методом дробной кристаллизации (АО "ВНИИНМ", Москва) – Вопросы атомной науки и техники. Сер.: материаловедение и новые материалы. 2024. Вып. 3 (124). С. 114-123.

4. R.W. Swindeman, W. Ren, et al. Hastelloy N for Molten Salt Reactors Used for Power Generation // Conference: ASME Symposium on Elevated Temperature Application of Materials for Fossil, Nuclear, and Petrochemical Industries At: Seattle, WA DOI:10.1115/ETAM2014-1036

5. Ren, W., Muralidharan, G., Wilson, D. F., and Holcomb, D. E., "Considerations of Alloy N for Fluoride Salt-Cooled High-Temperature Reactor Applications," paper PVP2011-57029 presented at the ASME 2011 Pressure Vessels & Piping Conference, Baltimore, MD, July 17-21, 2011.

6. Евгенов А.Г., Рогалев А.М. Технологическая пластичность кремнистого монеля марки ВКМ1 в зависимости от условий кристаллизации и предварительной термической обработки слитков / «Авиационные материалы и технологии», 2014, № 1. С. 12-19.

7. Фоканов А.Н., Подуражная В. Ф., Каськов В.С. Пайка бериллия со сплавом монель при изготовлении рентгеновских окон // «Труды ВИАМ». — 2014. — №8. — Ст. 02. — DOI: 10.18577/2307-6046-2014-0-8-2-2.

8. Gilliland, R. G., and Venard, J. T., "Elevated-Temperature Mechanical Properties of Welds in a Ni-Mo-Cr-Fe Alloy," *Welding Journal*, Vo. 45, No. 3, Research Supplement, pp. 103s to 110s, 1966.

9. McCoy, H. E., and Canonico, D. A., "Preirradiation and Postirradiation Mechanical Properties on Hastelloy N Welds," *Welding Journal*, Vo. 48, No. 5, Research Supplement, pp. 203s to 211s, 1969.

10. McCoy, H. E., and Bourgette, D. T., *Influence of Aging on Impact Properties of Hastelloy N, Haynes Alloy NO. 25, and Haynes Alloy NO. 188*, ORNL-TM-4380, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN, 1973.

11. Pandit S., Joshi V., Adrawal M., Mano M. Investigations on mechanical and metallurgical properties of dissimilar continuous gta welds of monel 400 and C-276 // *Procedia Engng*. 2014. Vol. 75. P. 61–65.

12. ГОСТ 24982-81 «Прокат листовой из коррозионностойких, жаростойких и жаропрочных сплавов. Технические условия».

13. ГОСТ 492-2006 «Никель, сплавы никелевые и медно-никелевые, обрабатываемые давлением. Марки».

14. Матясова В.Е. Бериллий: Технология и производство // ООО «Винпресс». 2020. С. 163–166.

Поступила в редакцию / Received 12.12.2025

Поступила после рецензирования / Revised 15.12.2025

Принята к публикации / Accepted 15.12.2025