

V. V. Karpov, A. V. Bazhenov, A. V. Abramov,
I. B. Polovov, O. I. Rebrin

*Institute of Physics and Technology,
21 Mira street, 620002 Ekaterinburg
Fax: +7(343)374-54-91,
Phone: +7(343)375-41-51;
E-mail: polovov@dpt.ustu.ru*

Corrosion resistance of alloys of *Hastelloy* in chloroaluminate melts

The corrosion of Hastelloy S, Hastelloy X, Haynes 230, Hastelloy N, Hastelloy G35 and Hastelloy C2000 alloys was studied in KCl-AlCl₃ melts at 550°C. The rates and the mechanisms of corrosion of the studied materials were determined. The processes taking place during the interaction between alloys and chloroaluminate melts were investigated.

© Karpov V. V., Bazhenov A. V., Abramov A. V., Polovov I. B., Rebrin O. I., 2015

Introduction

Fast neutron energy reactors with molten salt coolant are related to a whole new generation of safe nuclear reactors where both uranium and thorium nuclear fuel can be used. However, the introduction of nuclear power plants

based on molten salts is constrained by a number of problems; the most important of which is the need to develop new or improve existing structural materials, preserving stability in very aggressive conditions of high molten media.

The experimental part

This work is aimed at a comprehensive study of the interaction of high-temperature alloys Hastelloy S, Hastelloy X, Haynes 230, and corrosion-resistant alloys Hastelloy N, Hastelloy G35 and Hastelloy C2000 with chloroaluminate melts. Application of the latter is considered to be promising for the organization of the second coolant circuit of molten nuclear power plants. The corrosion behavior of the materials was studied at a temperature of 550°C in electrolytes KCl-AlCl₃, molar ratio Al: K equals 1:1. In this paper we

used a set of independent research methods: gravimetric, metallographic analysis (Olympus GX-71F), electron microscopy and X-ray microanalysis (JSM 6490, ZEISS CrossBeam AURIGA). In addition to studying the structure of the test materials, chemical analysis of quenched samples after corrosion tests of electrolytes by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma (Optima 2100DV) was carried out.

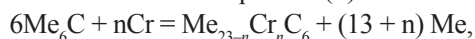
Results and discussion

The corrosion rates of the materials in molten $KCl-AlCl_3$ at a ratio of $Al/K = 1.1$ after 100 hours at $550\text{ }^\circ\text{C}$ are given in Table 1.

We found that heat-resistant alloys Hastelloy X, Hastelloy S and Haynes 230 after exposure to chloroaluminates melts are subject to intergranular corrosion (ICC). Under metallographic corrosion (1) of corroded samples, on their surface continuous chains of secondary excess phases at the grain boundaries are clearly observed (Figure 1).

The results of X-ray microanalysis demonstrated that along the chromium

grain boundary, chromium concentration decreases by 20%, but directly at the grain boundaries increases dramatically. In heat-resistant melts the process of carbides formation on grain boundaries occurs primarily as a result of ‘rebirth’ of carbides due to heat power (2):



This leads to the formation and subsequent dissolution of microgalvanopairs and their anodic areas. These processes cause the development of these alloys, such as “Hastelloy” processes ICC.

Thus, despite the relatively low integral corrosion rate superalloy Hastelloy X,

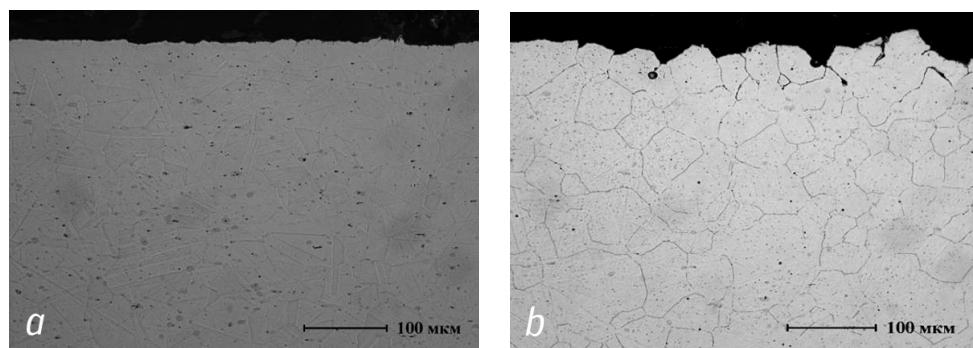


Fig. 1. The formation of excessive phase in the alloy Hastelloy X after contact with a melt $KCl-AlCl_3$ for 100 hours at $550\text{ }^\circ\text{C}$. (*a* – delivery status, *b* – after exposure to molten electrolyte)

Table 1

The rate of corrosion of alloys such as “Hastelloy” in $KCl-AlCl_3$ melt at $550\text{ }^\circ\text{C}$.

Brand	Corrosion speed		Depth of corrosion penetration, μm
	$\text{g} / (\text{m}^2 \times \text{h})$	mm / year	
X	0.8 ± 0.2	0.9 ± 0.2	55–65
S	0.8 ± 0.1	0.8 ± 0.1	18–24
230	0.8 ± 0.2	0.8 ± 0.2	27–32
N	0.6 ± 0.1	0.6 ± 0.1	–
G35	1.4 ± 0.3	1.4 ± 0.3	–
C2000	1.6 ± 0.3	1.7 ± 0.3	–

Hastelloy S and Haynes 230 chloroaluminated electrolytes at 550°C, their use as structural materials in these conditions is not recommended due to the propensity to the ICC.

Character of surfaces fracture of corrosion-resistant nickel-chromium-molybdenum alloys (Hastelloy N, Hastelloy G35, Hastelloy C2000) after exposure to KCl-AlCl₃ at 550°C is solid, uneven (Fig. 2).

The existing local areas of increased corrosion are associated with structural unevenness of materials and presence of defective zones. Metallographic analysis and etching to detect intergranular segregation show that after 100 hours exposure of the samples, secondary phases at grain boundaries are small and fragmented (Figure 3). Increasing the concentration of existing inclusions in the bulk samples is also not revealed. Corrosion rate of alloys Hastelloy N, G35 and C2000 is

defined by redox processes, as a result of which the ions of sal medium oxidize the most electronegative alloy components such as chromium, manganese and iron.

Conclusions on the preferential dissolution during exposure in the melt KCl-AlCl₃ of the most electronegative component of alloys Hastelloy N, Hastelloy G35 and Hastelloy C2000 (chromium, manganese and iron) are confirmed by the data of chemical analysis of frozen electrolyte melts obtained after corrosion tests. Longer contacts with the chloroaluminated electrolytes to 500–1000 hours result in a significant reduction of the corrosion rate of studied corrosion resistant alloys “Hastelloy”. On the one hand this is due to slow diffusion of electronegative alloy components of the grains of the boundary electrolyte – melt, and low rate of removal of the corrosion products from a melt saturated by these elements. Furthermore, we recorded the alloy surface

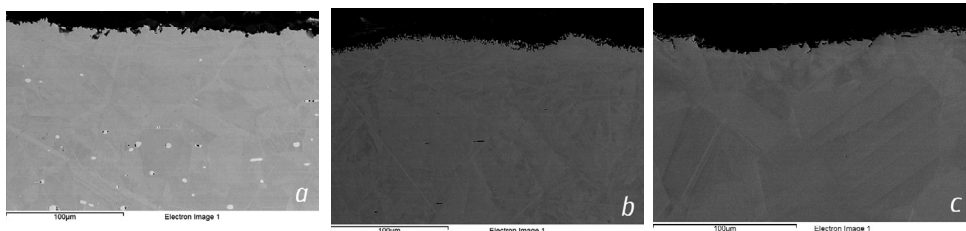


Fig. 2. The microstructure of the alloy specimens after 100 hours exposure in the KCl-AlCl₃ at 550°C (*a* – Hastelloy N, *b* – Hastelloy G35, *c* – Hastelloy C2000)

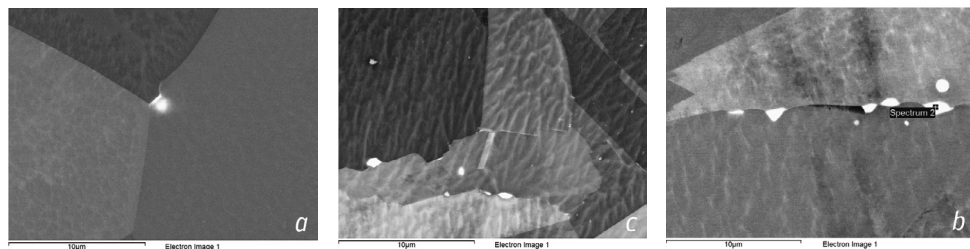


Fig. 3. Formation of excess phases in corrosion-resistant nickel alloys after 100 hours exposure in KCl-AlCl₃ at 550°C (*a* – Hastelloy N, *b* – Hastelloy G35, *c* – Hastelloy C2000)

layer formation of non-corrosive components - molybdenum and nickel. It can be reasonably assumed that the image in the corrosion coating may have a protective effect and protect the structural material from further destruction.

Thus, using of corrosion-resistant nickel-chromium-molybdenum alloys

(Hastelloy N, Hastelloy G35, Hastelloy C2000), it is possible to predict quantitatively the corrosion processes. It is without doubt that the interest to study the possibility of organizing the protection of materials due to the “self-passivation” electropositive surface of the alloy components will exist.

1. Bekkert M., Klemm H. Reference book on metallographic etching. Moscow: Metallurgy: 1979, 336 p.
2. Sims Ch. T., Stoloff N. S., Hagel' U. K. Superalloy II. Refractory materials for aerospace and industrial installations. Moscow: Metallurgy: 1985, 384 p.

**В. В. Карпов, А. В. Баженов, А. В. Абрамов,
И. Б. Половов, О. И. Ребрин**

*Физико-технологический институт,
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 21.*

Факс: (343) 374-54-91, тел.: (343) 375-41-51;

E-mail: polovov@dpt.ustu.ru

Коррозионная стойкость сплавов семейства «Hastelloy хастеллой» в хлоралюминатных расплавах

Изучена коррозия сплавов Hastelloy S, Hastelloy X, Haynes 230, Hastelloy N, Hastelloy G35 и Hastelloy C2000 в расплавах $KCl-AlCl_3$ при 550 °С. Определены скорости и механизмы коррозии исследуемых материалов в данных условиях. Исследованы процессы, протекающие в ходе контакта сплавов с хлоралюминатными электролитами.

© Карпов В. В., Баженов А. В., Абрамов А. В., Половов И. Б., Ребрин О. И., 2015

Введение

Энергетические реакторы на быстрых нейтронах с жидкосолевым теплоносителем относятся к совершенно новому поколению безопасных ядерных реакторов, в которых может быть использовано как урановое, так и ториевое ядерное топливо. Однако внедрение ядерно-энергетических установок на основе расплавленных

солей сдерживается рядом проблем, наиболее важной из которых является необходимость разработки новых, либо совершенствование существующих конструкционных материалов, сохраняющих стойкость в крайне агрессивных условиях высокотемпературных расплавленных сред.

Экспериментальная часть

Данная работа нацелена на комплексное исследование процессов взаимодействия жаропрочных сплавов Hastelloy S, Hastelloy X, Haynes 230 и коррозионностойких сплавов Hastelloy N, Hastelloy G35 и Hastelloy C2000 с хлоралюминатными расплавами. Применение последних счита-

ется перспективным для организации второго контура теплоносителя жидкосолевых ядерно-энергетических установок. Коррозионное поведение материалов изучено при температуре 550 °С в электролитах $KCl-AlCl_3$ с мольным отношением $Al : K$, равным 1:1. В работе использован комплекс

независимых способов исследования: гравиметрический метод, металлографический анализ (Olympus GX-71F), электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ (JSM 6490, ZEISS CrossBeam AURIGA). В дополнение к изучению структуры тестируемых ма-

териалов осуществляли химический анализ закаленных после коррозионных испытаний проб электролитов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (Optima 2100DV).

Результаты и их обсуждение

Скорости коррозии исследуемых материалов в расплаве $KCl-AlCl_3$ при соотношении $Al/K = 1,1$ после 100 ч. выдержки при $550\text{ }^\circ C$ приведены в таблице 1.

Нами установлено, что жаропрочные сплавы Hastelloy X, Hastelloy S и

Haynes 230 после выдержки в хлоралюминатных расплавах подвержены межкристаллитной коррозии (МКК). При металлографическом травлении [1] прокорродировавших образцов на их поверхности отчетливо наблюдаются сплошные цепочки вторичных избы-

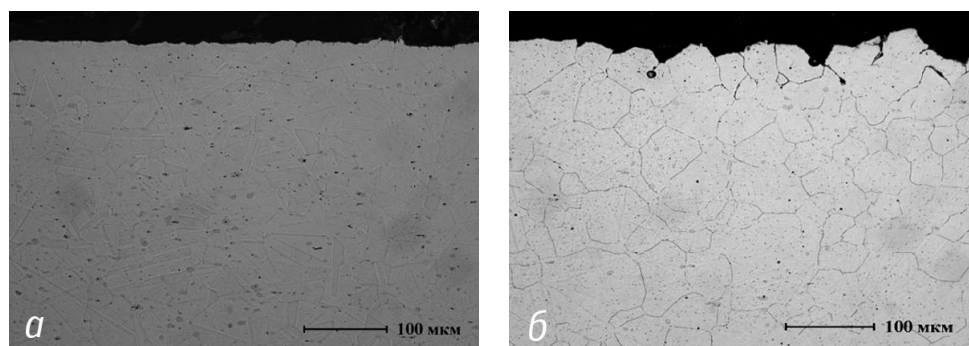


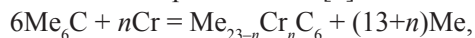
Рис. 1. Образование избыточных фаз в сплаве Hastelloy X после контакта с расплавом $KCl-AlCl_3$ в течение 100 ч при $550\text{ }^\circ C$: *a* – состояние поставки; *б* – после выдержки в расплавленном электролите

Таблица 1

Марка сплава	Скорость коррозии		Глубина проникновения коррозии, мкм
	$\Gamma/(m^2 \cdot ч)$	мм/год	
X	$0,8 \pm 0,2$	$0,9 \pm 0,2$	55–65
S	$0,8 \pm 0,1$	$0,8 \pm 0,1$	18–24
230	$0,8 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,2$	27–32
N	$0,6 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$	–
G35	$1,4 \pm 0,3$	$1,4 \pm 0,3$	–
C2000	$1,6 \pm 0,3$	$1,7 \pm 0,3$	–

точных фаз по границам зерен (рис. 1).

Результаты рентгеновского микроанализа показали, что вдоль границ зерен концентрация хрома падает на 20 %, а непосредственно на границах зерен резко возрастает. Это указывает на образование по границам зерен цепочек избыточных карбидов хрома. В жаропрочных сплавах образование карбидных фаз по границам зерен протекает преимущественно в результате «перерождения» первичных карбидов вследствие термовлияния [2]:



Это приводит к образованию микрогальванопар и последующему растворению их анодных зон. Протекание данных процессов обуславливает развитие в жаропрочных сплавах типа «хастеллой» процессов МКК.

Таким образом, несмотря на относительно низкие интегральные скорости коррозии жаропрочных сплавов Hastelloy X, Hastelloy S и Haynes 230

в хлоралюминатных электролитах при 550 °С, их использование в качестве конструкционных материалов в данных условиях не рекомендуется в силу склонности к МКК.

Характер разрушения поверхности коррозионностойких никель-хром-молибденовых сплавов (Hastelloy N, Hastelloy G35, Hastelloy C2000) после выдержки в $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ при 550 °С – сплошной, неравномерный (рис. 2).

Имеющие место локальные зоны повышенной коррозии связаны со структурной неравномерностью материалов и наличием в них дефектных зон. Металлографический анализ и травление с целью выявления межкристаллитных сегрегаций показали, что после 100 ч выдержки образцов вторичные фазы на границах зерен имеют малые размеры и разобщены (рис. 3). Увеличение концентрации существующих включений в объеме образцов также не выявлено. Скорость корро-

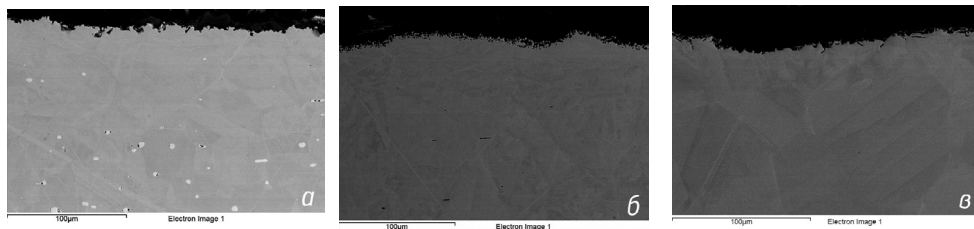


Рис. 2. Микроструктура образцов сплавов после 100 ч выдержки в $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ при 550 °С: *a* – Hastelloy N, *б* – Hastelloy G35, *в* – Hastelloy C2000

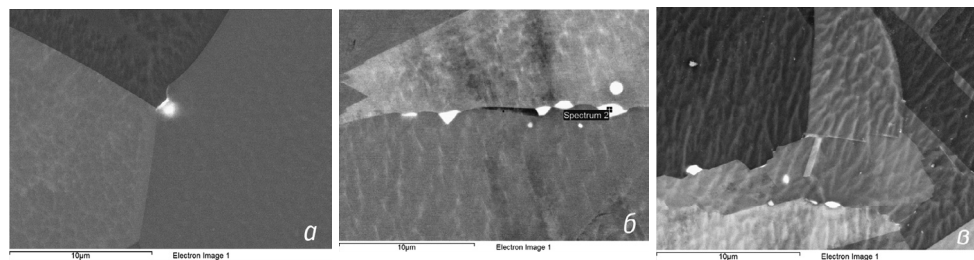


Рис. 3. Образование избыточных фаз в коррозионно-стойких никелевых сплавах после 100 ч выдержки в $\text{KCl}-\text{AlCl}_3$ при 550 °С: *a* – Hastelloy N; *б* – Hastelloy G35; *в* – Hastelloy C2000

зии сплавов Hastelloy N, G35 и C2000 определяется окислительно-восстановительными процессами, в результате которых ионы солевой среды окисляют наиболее электроотрицательные компоненты сплава, такие как хром, марганец и железо.

Вывод о преимущественном растворении в ходе выдержке в расплаве $KCl-AlCl_3$ наиболее электроотрицательных компонентов сплавов Hastelloy N, Hastelloy G35 и Hastelloy C2000 (хрома, марганца и железа) подтвержден данными химического анализа замороженных сплавов электролитов, полученных после коррозионных испытаний.

Увеличение продолжительности контакта с хлоралюминатными электролитами до 500–1000 ч приводит к значительному уменьшению скорости коррозии исследуемых коррозионностойких сплавов семейства «хастеллой». С одной стороны, это вызвано замедленной диффузией электроотри-

цательных компонентов сплавов из объема зерен к границе электролит – сплав и низкой скоростью отвода продуктов коррозии через расплав, насыщенный по этим элементам. Кроме того, на поверхности сплавов нами зафиксировано образование слоя из некорродирующих компонентов – молибдена и никеля. Можно обоснованно предположить, что образующееся в ходе коррозии покрытие может оказывать защитное действие и предохранять конструкционный материал от дальнейшего разрушения.

Таким образом, при использовании коррозионностойких никель-хром-молибденовых сплавов (Hastelloy N, Hastelloy G35, Hastelloy C2000) возможно количественное прогнозирование процессов коррозии. Представляет несомненный интерес изучение возможности организации защиты материалов за счет «самопассивации» их поверхности электроположительными компонентами сплавов.

1. Беккерт М., Клемм Х. Справочник по металлографическому травлению. М.: Metallurgia, 1979. 336 с.
2. Симс Ч. Т., Столофф Н. С., Хагель У. К. Суперсплавы II. Жаропрочные материалы для аэрокосмических и промышленных энергоустановок. М.: Metallurgia, 1985. Кн. 1. 384 с.

Рекомендуем при цитировании данной статьи следующую ссылку: Карпов В. В., Bazhenov A. V., Abramov A. V., Polovov I. B., Rebrin O. I. Corrosion resistance of alloys of Hastelloy in chloroaluminate melts // Chimica Techno Acta. 2015. Vol. 2. № 2. P. 131–138.