

УДК 669.296:621.78.019

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА КОРРОЗИЮ ТВЭЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ Zr1Nb И Э110

И. А. ПЕТЕЛЬГУЗОВ, Н. И. ИЩЕНКО, Е. А. СЛАБОСПИЦКАЯ

*Научно-технический комплекс “Ядерный топливный цикл”  
Национального научного центра “Харьковский физико-технический институт”*

Исследована длительная коррозионная стойкость в воде образцов труб для защитных оболочек твэлов из циркониевых кальциетермического Zr1Nb (ранее КТЦ-110) и Э110, применяемого в современных реакторах ВВЭР-1000 и ВВЭР-440, сплавов. Испытания проведены в воде, аналогичной по добавкам к составу теплоносителя ВВЭР, при рабочей температуре поверхности оболочек твэлов (350°C). Выявлено, что в начале окисление образцов в течение некоторого времени описывает закономерность, близкая к кубической, но с какого-то момента наблюдается ускоренное окисление (“перелом”) по степенному закону, приближающемуся к линейному. Исследованы кинетика коррозии, структура оксидной пленки и сплава после 50000 h испытания. Обсуждено влияние концентрации примеси кислорода и способов обработки поверхности образцов труб на процессы коррозии и длительную коррозионную стойкость сплавов. Установлено, что сплавы циркония с ниобием (1 mass% Nb)–Э110 и экспериментальный Zr1Nb, разработанный в Украине, способны сохранять коррозионную стойкость и защитные свойства не менее семи топливных реакторных кампаний.

**Ключевые слова:** *коррозия, цирконий-ниобиевые сплавы, травление поверхности, структура, твэлы, теплоноситель, реакторы, долгосрочные испытания.*

В современных легководных атомных реакторах (PWR, BWR, ВВЭР) широко используют сплавы циркалой-2, циркалой-4, Zr+1%Nb–Э110, М5 и др.) [1, 2]. В 80–90-х годах прошлого столетия в Украине разработана технология получения чистого циркония, а затем – и циркониевого сплава с ниобием методом кальциетермического восстановления тетрафторида циркония до чистого металла и одновременного легирования его ниобием. В России из него изготовили твэльные трубы, прошедшие испытания в реакторе в Курчатовском институте (Москва) и на Ленинградской АЭС [3]. В 1998 г. в Днепропетровском трубном институте завершены технологические разработки и впервые в Украине выпущены партии твэльных труб [4, 5]. В процессе дореакторных исследований выявили высокие коррозионную стойкость и механические характеристики труб из кальциетермического сплава Zr1Nb. Однако он имел повышенное количество примеси кислорода, что вызвало у специалистов сомнения в его пригодности для оболочек твэлов. Потребовалось большое количество испытаний, чтобы изучить особенности окисления сплавов этого типа и обосновать их работоспособность [6]. В результате обнаружили их коррозионную стойкость и некоторые особенности в кинетике окисления, сходные с явлениями коррозионного “перелома”, наблюдавшегося на сплавах “циркалой”.

В настоящей статье приведены результаты изучения полученного кальциетермического сплава Zr1Nb с содержанием примеси кислорода от 0,12 до 0,16 mass%

в течение рекордного времени 50000 h (семь топливных кампаний в реакторе). Для сравнения параллельно изучали и штатный сплав Э110.

**Методика эксперимента.** Образцы труб из сплавов Zr1Nb и Э110 испытывали в автоклавах в воде под давлением при 350°C (табл. 1).

**Таблица 1. Состав сплавов**

Сплав, партия плавки	Nb, mass%	O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	F
Zr1Nb, пл. 797	1,06	100...120	5,0	5,0	4,8	3,0	1,5	1,3	1,6	19	4,0	2,0	1,0	3
-- пл. 904	0,96	120...130	6,0	11,0	1,8	20,0	1,0	0,7	1,5	40	7,0	1,5	2,0	3,0
-- пл. 803	0,97	140	3,5	2,0	4,8	6,0	1,3	0,6	8,0	26	6,0	3,0	1,0	3,0
-- пл. 906	1,06	130...160	6,0	10,0	4,0	18,0	1,4	2,1	1,5	25	4,0	1,3	2,0	3,0
Э110	0,96	70	6,0	–	–	–	–	3,0	4,0	21,0	11,0	3,0	–	0,90

Чтобы изучить влияние предварительной обработки поверхности на коррозионные процессы, образцы испытывали в трех состояниях: в исходном шлифованном (в состоянии поставки); после травления–полирования в азотно-фторидном травителе; в азотно-фторидном травителе с добавлением серной кислоты (табл. 2).

**Таблица 2. Предварительная обработка поверхности образцов**

Травители	Состав и концентрация компонентов			
	HF	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Вода
Азотно-фторидный (№ 1)	$\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$ , 5 vol.%	$\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$ , 45 vol.%	–	Остальное
Азотно-фторидный с добавлением серной кислоты (№ 2)	$\rho = 1,14 \text{ g/cm}^3$ , 15 vol.%	$\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$ , 40 vol.%	$\rho = 1,9 \text{ g/cm}^3$ , 25 vol.%	Остальное
Без травления	Поверхность шлифована, в состоянии поставки с завода или лаборатории			

Образцы выдерживали при 42...45°C в травителях, которые перемешивали 10...20 s, быстро перемещали в отмывочный от фторидов раствор Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> на 10 s и кипятили 10 min в дистиллированной воде (табл. 3).

**Таблица 3. Химический состав коррозионной среды для испытаний сплавов Zr1Nb**

Среда	Состав и концентрация компонентов			pH
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	KOH	NH <sub>3</sub>	
	g/l			
Вода, аналогичная по добавкам к составу теплоносителя ВВЭР	3,108	0,025	0,0056	7,2
Дистиллированная вода	–	–	–	6,5

Испытывали в автоклавах при 350°C и давлении паров воды, соответствующем равновесному при данной температуре. Коррозию материалов оценивали по изменению веса образцов, их внешнему виду, а также металлографически – по толщине оксидных пленок. С помощью металлографии изучали состояние сплавов и оксидных пленок.

**Обработка поверхности образцов.** Анализировали влияние на длительную коррозионную стойкость сплавов составов травителей и способов травления, которые применяют для очистки поверхности образцов перед коррозионными или реакторными испытаниями. Выявили, что для обоих типов сплавов зависимости привесов от вида обработки поверхности подобны (рис. 1). Во всех случаях образцы со шлифованной поверхностью имеют немного большие (сплав Zr1Nb) и меньшие (сплав Э110) привесы, хотя различие очень небольшое. Протравленные образцы окисляются практически с одинаковыми скоростями и по сходным закономерностям.

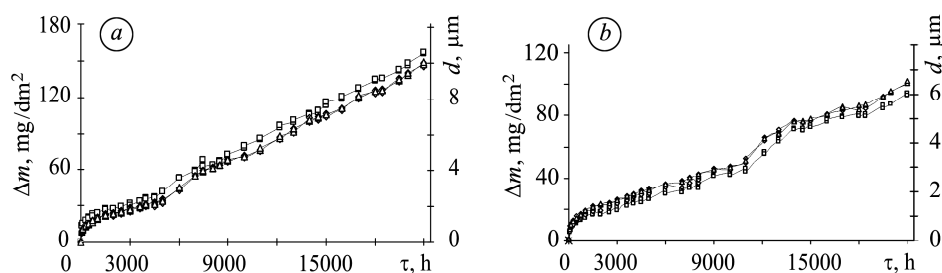


Рис. 1. Коррозия твэльных трубок из сплавов Zr1Nb (a) и Э110 (b):

□ – без травления; ◇, △ – обработанных в травителях № 1 и 2 (см. табл. 2).

Fig. 1. Corrosion of Zr1Nb alloy tubes (batch 803 with 0.14% wt.O) (a) and E110 (b):

□ – without etching; ◇, △ – etching in solutions № 1 and 2 (see Table 2).

Кинетику коррозии в начальный период не исследовали, поскольку она подробно описана ранее [5, 6]. Отметим, что несмотря на разные способы обработки поверхности, образцы из сплавов Zr1Nb и Э110 окисляются до 4500...5000 и 10000 h соответственно по кубическому закону, как при испытаниях в воде, аналогичной по добавкам к составу теплоносителя ВВЭР, так и в дистиллированной. Далее происходит скачок привесов, затем постепенно, после нескольких незаметных “скачков”, устанавливается линейная их зависимость от времени (см. рис. 1a). Такое изменение характера и скорости коррозии получило название коррозионного “перелома” [1, 5].

Для партии труб из кальциетермического циркония с более высоким содержанием кислорода зафиксированы и более высокие привесы. При этом окисные пленки на всех исследованных трубах такие же плотные и прочные, темно-синего или темно-серого оттенка, как на сплаве Э110. Их толщина на всех образцах после 21000 h испытаний при 350°C не превышала 7...10 μm. Различий в привесах образцов, окисленных после обработки в азотно-фторидном травителе без и с добавлением серной кислоты практически не выявили.

Исследовали влияние примеси кислорода на кинетику коррозии сплавов Э110 (от 0,07 mass% O<sub>2</sub>) и Zr1Nb (до 0,12...0,16 mass% O<sub>2</sub>) (рис. 2). Установили, что с повышением его концентрации привесы несколько увеличиваются. Причем наименее – образцов из сплава Э110. С добавлением 0,12 mass% кислорода (пл. 797) заметно повышаются. В сплавах (пл. 803; 904 и 906) с его содержанием до 0,14...0,16 mass% привесы изменяются незначительно. Следовательно, коррозионную стойкость образцов, судя по их состоянию, сплошности, прочности и

защитному характеру оксидных пленок, испытанных в течение рекордно длительного времени, можно считать высокой.

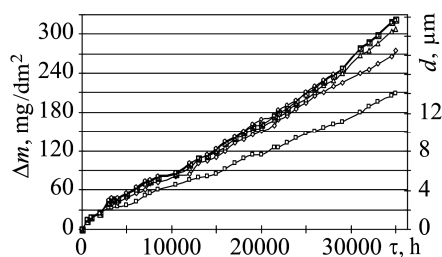


Рис. 2. Влияние содержания кислорода на кинетику коррозии сплавов Э110 (□) и Zr1Nb (◇ – пл. 797; △ – пл. 904; × – пл. 906; ○ – пл. 803).

Fig. 2. The influence of oxygen content on corrosion kinetics of E110 (□) and Zr1Nb alloys (◇ – batch 797; △ – batch 904; × – batch 906; ○ – batch 803).

**Механические свойства образцов.** Изучали механические свойства кольцевых образцов, вырезанных из труб после длительных испытаний (табл. 4).

**Таблица 4. Механические характеристики трубок из сплавов Zr1Nb и Э110 в исходном состоянии и после испытаний**

Сплав	В исходном состоянии						После испытаний 35000 h					
	20°C			350°C			20°C			350°C		
	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %	$\sigma_B$	$\sigma_{0,2}$	$\delta$ , %
	kg/mm <sup>2</sup>			kg/mm <sup>2</sup>			kg/mm <sup>2</sup>			kg/mm <sup>2</sup>		
Э110	38±3333	30±2	32±3	20±2	16±2	38±6	42±3	37±2	26±4	22±2	19±2	38±4
Zr1Nb (пл. 906)	54±1	45±1	26±4	23±1	18±1	34±3	65±3	53±2	20±4	30±2	26±2	37±4

Выявили, что после коррозионных испытаний в течение 35000 h прочность сплавов несколько повышается, а пластичность понижается. Но оба показателя достаточно высокие. Пластичность сплава Zr1Nb при 350°C не уступает пластичности сплава Э110.

Определяли привесы и рассчитывали толщины пленок после окисления в течение 50000 h при 350°C.

Давление и состав коррозионной среды выбрали такими, как для работы твэлов в реакторе ВВЭР. Поверхность образцов обрабатывали в травителе № 1. В целом для обоих сплавов кинетика коррозии подобна, хотя средние значения приростов массы (и толщины пленок) для сплава Zr1Nb на 20...30% выше, чем для Э110, что связано с повышенной концентрацией кислорода (рис. 3). Образцы покрыты сплошной прочной глянцевой оксидной пленкой темно-серого оттенка, на сплаве Э110 она более темная. Визуальных трещин не наблюдали.

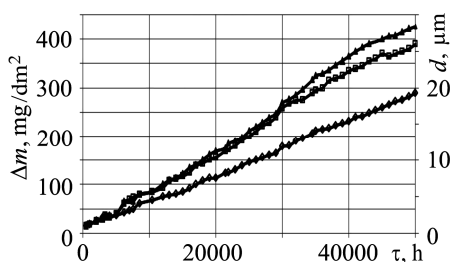


Рис. 3. Кинетика коррозии циркониевых сплавов в течение 50000 h при 350°C в воде, аналогичной по добавкам к составу теплоносителя первого контура ВВЭР-1000.

Fig. 3. Kinetics of corrosion of zirconium alloys for 50000 h at 350°C in water similar by additives to the composition of coolant water of the 1<sup>st</sup> circuit of WWER-1000.

С обеих сторон трубчатые образцы покрыты сплошной однородной оксидной пленкой (рис. 4*a, b*). При более сильном увеличении в ней обнаружены мелкие радиальные трещины, которые не достигают поверхности металла и под которыми не выявили усиленного окисления. В сплавах обнаружены гидриды, расположение которых близко к тангенциальному. Размер зерен сплавов, определенный в поляризованном свете, 5...12  $\mu\text{m}$ , т.е. близок к исходному.

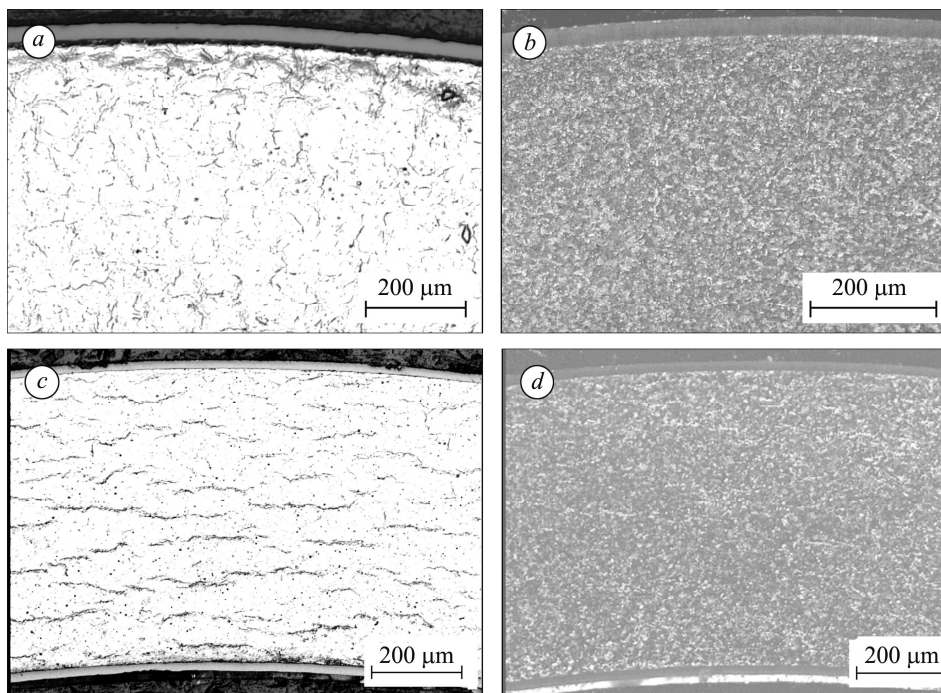


Рис. 4. Структура образцов сплавов Zr1Nb (*a, b*) и Э110 (*c, d*) после 50000 h испытаний при 350°C: *a, c* – гидриды; *b, d* – зерно (*a, c, d* –  $\times 100$ ; *b* –  $\times 200$ ).

Fig. 4. Structure of the samples of Zr1Nb (*a, b*) and E110 (*c, d*) alloys after 50000 h testing at 350°C: *a, c* – hydrides; *b, d* – grains (*a, c, d* –  $\times 100$ ; *b* –  $\times 200$ ).

В темном поле (рис. 5*a, b*) видна полосчатость строения оксидных пленок, предположительно связанная с периодическим ростом напряжений в пленке и их релаксацией [5, 6].

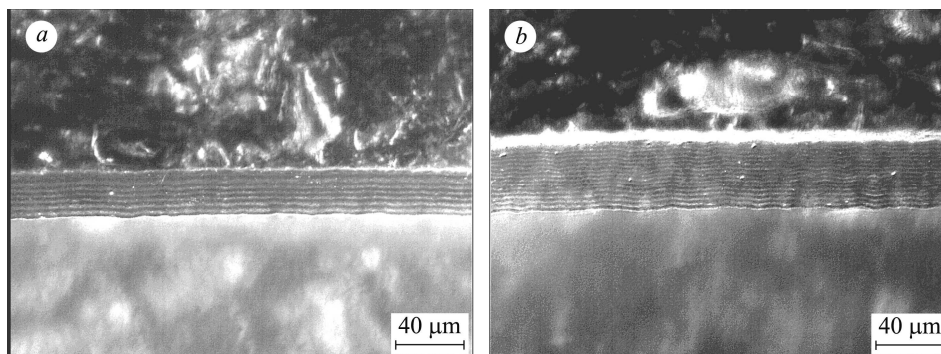


Рис. 5. Оксидные пленки на сплавах Э110 (*a*:  $H_{\text{exp}} = 20 \mu\text{m}$ ;  $H_{\text{calc}} = 19 \mu\text{m}$ ) и Zr1Nb (*b*:  $H_{\text{exp}} = 30 \mu\text{m}$ ;  $H_{\text{calc}} = 28 \mu\text{m}$ ) после 50000 h испытаний при 350°C ( $\times 500$ ).

Fig. 5. Oxide films on the samples of E110 (*a*:  $H_{\text{exp}} = 20 \mu\text{m}$ ;  $H_{\text{calc}} = 19 \mu\text{m}$ ) and Zr1Nb (*b*:  $H_{\text{exp}} = 30 \mu\text{m}$ ;  $H_{\text{calc}} = 28 \mu\text{m}$ ) alloys after 50000 h testing at 350°C ( $\times 500$ ).

Микротвердость пленок 1200...1400 kg/mm<sup>2</sup> (рис. 6). В сплаве сразу под оксидной пленкой уже на глубине 3...5 μm она близка к микротвердости в структуре сплавов. Такое ее распределение по сечению образцов характерно для обоих сплавов. Микротвердость сплава Zr1Nb в среднем на 20% выше, чем сплава Э110, что является следствием повышенного содержания кислорода. Микротвердость образцов после 50000 h испытаний 200...220 kg/mm<sup>2</sup> (сплав Zr1Nb) и 150...180 kg/mm<sup>2</sup> (сплав Э110).

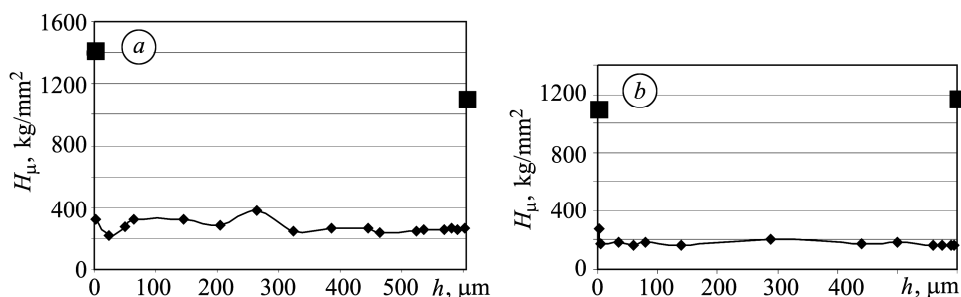


Рис. 6. Изменение микротвердости по сечению окисленного образца после коррозионных испытаний при 350°C, 35000 h: *a* – для сплава Zr1Nb; *b* – для сплава Э110;

◆ – микротвердость матрицы; ■ – оксидной пленки.

Fig. 6. Change of microhardness along the oxidized specimen section after corrosion tests at 350°C for 35000 h: *a* – for Zr1Nb alloy; *b* – E110;

◆ – microhardness of the matrix; ■ – oxide film.

## ВЫВОДЫ

Исследована зависимость скорости коррозии сплавов Zr1Nb и Э110 от способа подготовки поверхности образцов перед коррозионными кинетическими испытаниями. Как наиболее простая и воспроизводимая рекомендована обработка во фтористо-азотном травителе. Изучено влияние примеси кислорода на окисление сплавов. Выявлено, что при его содержании 0,12...0,16 mass% привесы образцов из сплава Zr1Nb за 50000 h испытаний возрастают на 35...50% по сравнению с таковыми из сплава Э110. При этом оксидные пленки на них, как и на образцах из сплава Э110, сохраняют защитные свойства. Размеры зерен после испытаний при 350°C, 50000 h изменяются мало. Зеренная структура близка к исходной. Вследствие коррозии в воде и диффузии водорода в металл образуются гидриды, ориентация которых сохраняется тангенциальной. Микротвердость сплавов после 35000 h испытаний незначительно изменилась по сравнению с исходной: для сплава Zr1Nb составляет 250...300 kg/mm<sup>2</sup> (исходная ~200 kg/mm<sup>2</sup>), а для Э110 – приблизительно 200 kg/mm<sup>2</sup> (исходная ~150 kg/mm<sup>2</sup>). За 50000 h испытаний она в пределах ошибки измерений также практически не изменилась. Следовательно, кислород не проникает и его концентрация под пленками не повышается. Оксидная пленка содержит “полосы” или слои, появление которых можно объяснить периодическими “переломами” в кинетике окисления. Проникновения трещин до поверхности сплавов не выявлено. Механические свойства сплавов после испытаний при 350°C в течение 35000 h изменились незначительно. Гидриды в структуре образцов не повлияли на их механические свойства. Привесы во время коррозии сплава Zr1Nb (с содержанием кислорода 0,12...0,16 mass%) хотя и выше, нежели для сплава Э110, но с учетом сохранения защитных свойств оксидных пленок в течение 50000 h можно говорить о высокой их коррозионной стойкости на продолжении периода, равносильного семи топливным кампаниям работы твэлов в реакторах, и о возможности применения для оболочек твэлов.

*РЕЗЮМЕ.* Досліджена корозійна тривкість у воді зразків труб для захисних оболонок твєлів з цирконієвих кальцієтермічного Zr1Nb (раніше КТЦ-110) і E110, який використовують у сучасних реакторах ВВЕР-1000 і ВВЕР-440, сплавів. Випробування виконані у воді, близькій за домішками до складу води теплоносія ВВЕР, за робочої температури поверхні оболонок твєлів (350°C). Виявлено, що на початку окиснення зразків упродовж деякого часу описує закономірність, близька до кубічної, але з певного моменту окиснення (“перелом”) пришвидшується за степеневим законом, що наближається до лінійного. Проаналізовано вплив концентрації домішки кисню, способів обробки поверхні зразків труб на корозію і корозійну тривкість сплавів. Встановлено, що сплави цирконію з ніобієм (1 mass% Nb)–E110 і експериментальний Zr1Nb, розроблений в Україні, здатні зберігати високу корозійну тривкість і захисні властивості упродовж не менше семи паливних реакторних кампаній.

*SUMMARY.* Long-term corrosion resistance in water of the pipes samples for protecting fuels shell from calciumthermal Zr1Nb alloy (previous КТЦ-110) and E110, applicable in fuels elements of acting reactor WWER-1000 were investigated. Tests were carried out in water close by composition to water coolant of the WWER at a working temperature of the fuel shell in the reactor 350°C. It is found that at the beginning the initial process of the sample oxidation is in the course of time described by regularity close to cubic or parabolic, but then there exists uneven increase to the velocities of oxidation, which is hereinafter described by the linear law of oxidation. In the given work corrosion tests under 350°C up to 50000 h were continued, corrosion kinetics and structure of oxide film and alloy after tests of such duration were investigated. The results of the long-term oxidation of the alloys were analyzed; the influence of oxygen admixture in alloy on the process of the oxidation was discussed. It is established that Zr alloys with niobium (1 mass% Nb)–E110 and experimental Zr1Nb, developed in Ukraine, are capable of preserving high corrosion-resistance and protective properties not less than for seven fuel reactor campaigns.

1. Гарзаролли Ф., Хольцер Р. Водная коррозия твєлов LWR. Ч. I // Атомная техника за рубежом. – 1993. – № 10. – С. 20–27.
2. Цирконий-ниобиевые сплавы для оболочек твєлов и ТВС энергетических реакторов и установок типа ВВЭР и РБМК / М. И. Солонин, Ю. К. Бибилашвили, А. В. Никулина, В. А. Цыканов, В. К. Шамардин, А. Е. Новоселов // Тез. докл. Шестой рос. конф. по реакторному материаловедению (11–15 сент. 2000 г., Россия, Ульяновск. обл.).
3. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины / Ю. Ф. Коровин, В. Г. Чуприенко, К. А. Линдт, М. В. Коцарь, А. П. Мухачев, В. Д. Федоров // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1994. – Вып. 2 (62)–3 (63). – С. 114–124.
4. Вахрушева В. С. Состояние разработки технологии и организации производства оболочек твєлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1999. – Вып 1 (73)–2 (74). – С. 100–108.
5. Петельгузов И. А. Исследование кинетики коррозии твєльных труб из кальциетермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb) в воде при температуре 350°C и в паре при температурах 400 и 500°C // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2002. – № 6 (82). – С. 88–94.
6. Петельгузов И. А., Ищенко Н. И. Исследование явления “перелома” на кинетических кривых коррозии Zr–1%Nb сплавов // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2012. – № 2 (77). – С. 27–32.

Получено 21.06.2016