

МАТЕРИАЛЫ РЕАКТОРОВ НА ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНАХ

УДК 621.357.7

ВПЛИВ НА КОРОЗІЮ НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ І ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ДОБАВКИ Zn ДО СКЛАДУ ТЕПЛОНОСІЯ ПЕРШОГО КОНТУРА РЕАКТОРІВ ВВЕР-1000

*В.С. Красноруцький, І.А. Петельгузов, В.М. Грицина, В.А. Зуйок, М.В. Трет'яков,
Р.О. Рудь, О.О. Слабоспицька, Н.І. Іщенко, Н.В. Свічкач*
Науково-технічний комплекс «Ядерний паливний цикл» ННЦ ХФТІ, Харків, Україна
E-mail: petelg@kipt.kharkov.ua; тел. +38(057)335-67-67

Досліджено кінетику корозії та стан оксидних плівок при тривалих випробуваннях нержавіючої сталі 08X18N10T і цирконієвих сплавів штатного E110 та українського експериментального кальцієтермічного Zr+1%Nb у корозійному середовищі складу теплоносія першого контуру ВВЕР з добавками 0,01 і 0,03 мг/дм³ цинку. Випробування зразків проводили при температурах 275, 300, 325, і 350 °С і тиску середовища, що відповідає рівноважному тиску парів води. Показано поліпшення захисних властивостей оксидних плівок на сталях марки 08X18N10T при додаванні цинку і не виявлено негативного впливу на корозію цирконієвих сплавів. Проаналізовано можливий механізм впливу цинку на корозію нержавіючих сталей. Запропоновано розглянути можливість застосування добавок Zn у реакторах ВВЕР України.

ВСТУП

Однією із проблем для продовження строків експлуатації АЕС є нагромадження в тракці першого контура радіоактивних продуктів корозії, що ускладнюють ремонтні роботи в обслуговуваних приміщеннях. У світовій практиці для рішення зазначених питань запропоноване й уже застосовується дозування малих добавок цинку до складу теплоносія. Однак для реакторів ВВЕР в Україні питання корозії матеріалів активної зони й першого контура при додаванні цинку ще не досліджені.

З часу введення в експлуатацію перших блоків АЕС і дотепер залишається актуальною проблема створення й підтримки таких фізико-хімічних властивостей теплоносія, які б знижували вплив небажаних корозійних явищ. Для рішення цієї проблеми в Росії, Україні та ряді закордонних країн проводиться велика кількість науково-дослідних робіт з хімії теплоносіїв і дослідження корозійних процесів на конструкційних матеріалах реакторів ВВЕР [1].

Застосовуваний на українських реакторах ВВЕР-1000 аміачно-калієвий слаболужний водно-хімічний режим першого контура (ВХР-1) [2] забезпечує стабільне виконання покладених на нього завдань. Недоліком ВХР-1 можна вважати високі об'єми використовуваних хімічних реагентів і, як наслідок, утворення більших кількостей РАВ. Проблемою також є збільшення потужності дози від устаткування першого контура при тривалій експлуатації старіючих АЕС [3, 4].

Виходячи з досвіду удосконалення ВХР на західних АЕС із реакторами PWR і BWR, можливість зменшення кількості РАВ й потужності

дози опромінення від устаткування може бути досягнута шляхом дозування до теплоносія цинку. Є й інші пропозиції з модернізації ВХР-1 ВВЕР [5].

У цій роботі досліджується вплив добавок цинку до складу теплоносія на процес корозії нержавіючих сталей і цирконієвих сплавів, як матеріалів активної зони ВВЕР.

1. АВТОКЛАВНІ УМОВИ ДЛЯ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ, ВИБІР МАТЕРІАЛІВ, ПІДГОТОВКА ЗРАЗКІВ

У наших дослідженнях проведені автоклавні випробування зразків реакторних матеріалів в умовах, які відповідають за температурою, складом корозійного середовища і тиском теплоносія першого контура реакторів типу ВВЕР. Різниця полягає в тому, що випробування проводяться без реакторного випромінювання та швидкісного потоку теплоносія. У багатьох випадках ці дані близько сходяться з реакторними випробуваннями, оскільки радіаційні пошкодження у випадку теплових реакторів не можуть впливати суттєво на корозійні та дифузійні процеси на оболонках твелів і на корозію інших конструкційних матеріалів.

Для досліджень підготовлені зразки зі сталі 08X18N10T (ГОСТ 5632-72), зразки труб-оболонки твел зі штатного сплаву E110 (Zr+1%Nb) та експериментального сплаву Zr1Nb на основі кальцієтермічного цирконію, розробленого в Україні. Зразки були прошліфовані і протравлені (цирконієві сплави) або електрополіровані (нержавіючі сталі). На кожну криву корозійних досліджень припадало не менше, ніж 3 зразки. Дані усереднювались, розбіг у межах 10% від середнього значення.

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ КОРОЗІЇ НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ ТА ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ У СЕРЕДОВИЩІ СКЛАДУ ТЕПЛОНОСІЯ ВВЕР З ДОДАВАННЯМ ЦИНКУ ПРИ 350, 325, 300, 275 °С

2.1. КОРОЗІЯ НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ ТА ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 350 °С

Проведено корозійні випробування в середовищі складу теплоносія першого контура реакторів

ВВЕР-1000 при температурі 350 °С і тиску 16,5 МПа зразків сталі 08X18N10T, цирконієвих сплавів E110 та Zr1Nb (0,1% O) українського виробництва.

Результати кінетичних оцінок процесу випробувань зразків представлені на рис. 1–9. Кінетика корозії сталі 08X18N10T при температурі 350 °С (див. рис. 1) характеризується збільшенням маси, хоча в середовищі з 0,01 мг/дм³ цинку збільшення маси протікає повільніше. Без домішки цинку прибуток ваги з початку збільшується, потім зменшується.

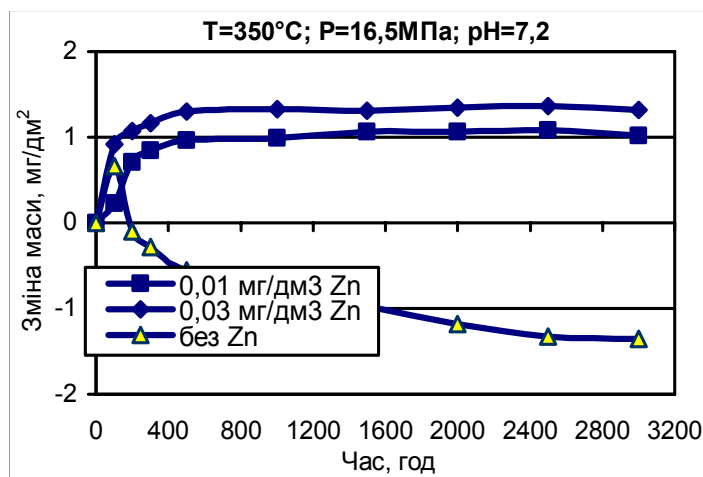


Рис. 1. Кінетика корозії сталі марки 08X18N10T у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 при температурі 350 °С і тиску 16,5 МПа з 0,01; 0,03 мг/дм³ Zn і без цинку

Причина цього лежить у тому, що, як показали наші попередні дослідження [6], у водному середовищі складу теплоносія першого контура реакторів ВВЕР при робочих умовах поверхневий шар оксидних плівок на нержавіючих сталях частково розчиняється. При візуальному огляді оксидні плівки відрізняються щільністю і однорідністю, через електронний мікроскоп видні дефекти на поверхні, що буде показано далі.

Характер кінетики корозії цирконієвих сплавів значно відрізняється від нержавіючих сталей. На нержавіючих сталях зовнішній шар оксидної плівки розчиняється, а на цирконієвих сплавах оксидна плівка міцна, щільна і не розчиняється в автоклавних умовах (в реакторних умовах можливе незначне розчинення оксидної плівки ZrO₂).

Кінетика корозії описується зростанням маси по закону типу кубічного: $\Delta m/S = kt^{0,3}$ (див. рис. 2 і таблицю).

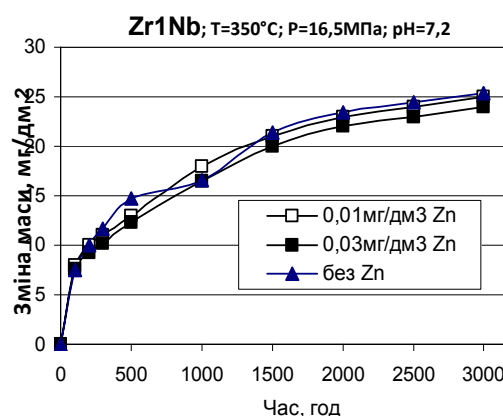
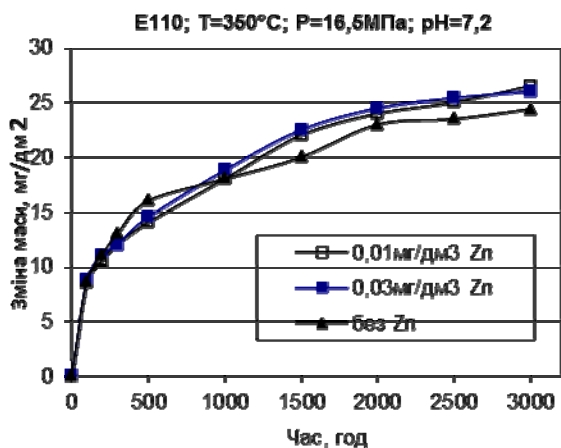


Рис. 2. Кінетика корозії цирконієвих сплавів E110 (а) і Zr1Nb (0,1%O) (б) у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 з додавкою 0,01 мг/дм³ Zn; 0,03 мг/дм³ Zn і без цинку

Для сплавів E110 і кальцієстермічного Zr1Nb (0,1%O) кінетики корозії схожі як при додаванні

цинку до корозійного середовища, так і без цинку, хоча спостерігається невелика різниця у зростанні

маси. Також невелика різниця в кінетиках корозії двох цирконієвих сплавів між собою в середовищах з додаванням інгібіторів і без них, що видно з рис. 2 (див. таблицю).

Прирости маси для всіх варіантів знаходяться в інтервалі 20...25 мг/дм². Невелику різницю в приростах маси передбачається дослідити більш ретельно в подальших дослідженнях з цієї теми.

Коефіцієнти в рівнянні корозії цирконієвих сплавів вигляду $\Delta m/S = kt^n$ і сумарний приріст маси за 1500 год для окислення при температурі 350 °С

t, °C	Сплав	Корозійне середовище	k	n	Приріст маси за 1500 год, мг/дм ²
350	Zr1Nb (0,1%O)	рН=7,2; 0,01 мг/дм ³ Zn	1,48	0,36	21
	E110		1,69	0,35	22
	Zr1Nb (0,1%O)	рН=7,2; 0,03 мг/дм ³ Zn	1,40	0,36	20
	E110		1,76	0,34	22,5
	Zr1Nb (0,1%O)	вода ВВЕР без домішок	2,16	0,31	22,5
	E110		2,55	0,29	25

2.2. КОРОЗИЯ НЕРЖАВЮЧИХ СТАЛЕЙ ТА ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 325 °С

Результати корозійних випробувань зразків нержавіючої сталі 08X18H10T та цирконієвих сплавів у середовищі складу теплоносія першого контура реакторів ВВЕР-1000 при температурі 325 °С і тиску 12,5 МПа показано на рис. 3.

Як бачимо (див. рис. 3), кінетика корозії зразків сталі 08X18H10T при 325 °С дуже схожа на кінетику корозії при 350 °С – також спостерігається приріст, а потім уповільнення зміни ваги. У середовищі складу теплоносія ВВЕР без домішки цинку корозійний процес супроводжується спочатку коротко часовим збільшенням маси, а потім іде поступово зменшення ваги, тобто втрата маси оксиду (див. рис. 2).

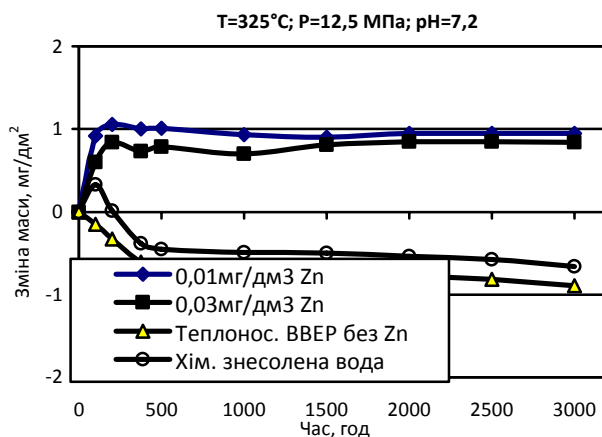


Рис. 3. Кінетика корозії сталей 08X18H10T (відрізки труб) у середовищах складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 з 0,01; 0,03 мг/дм³ цинку і в хімічно знесоленій воді при температурі 325 °С і тиску 12,5 МПа

Треба відмітити невеликі значення змін мас зразків, що говорить про дуже низьку швидкість корозії в обох середовищах, високу загальну корозійну стійкість сталі.

Так на рис. 3 показані графіки зміни маси зразків у процесі випробувань у воді ВВЕР та у хімічно знесоленій воді для сталі 08X18H10T, які характеризують зменшення маси зразків з часом випробувань.

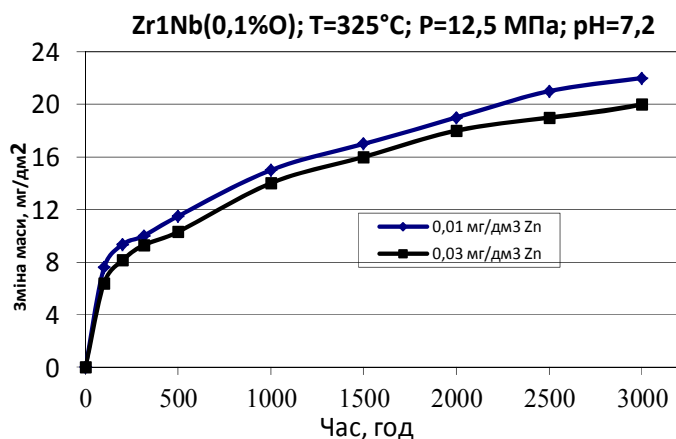


Рис. 4. Кінетика корозії цирконієвого сплаву Zr1Nb (0,01%O) (відрізки труб) у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 з 0,01 і 0,03 мг/дм³ цинку при температурі 325 °С і тиску 12,5 МПа

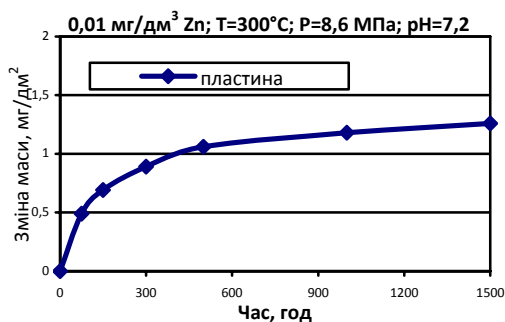
Кінетика корозії цирконієвих сплавів у середовищах з добавкою Zn у кількості 0,01 і 0,03 мг/дм³ (див. рис. 4) мало відрізняється. Це говорить про те, що добавки цинку не погіршують корозійну стійкість матеріалу оболонок твелів із сплавів цирконію.

2.3. КОРОЗИЯ НЕРЖАВІЮЧИХ СТАЛЕЙ ТА ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 300 °С

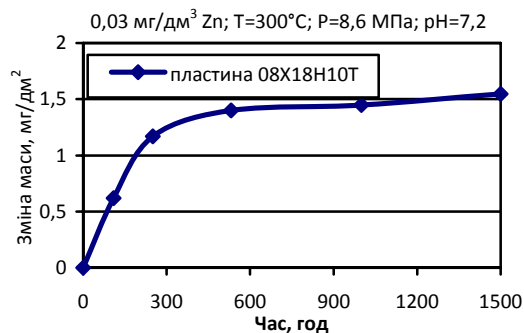
Результати корозійних випробувань у середовищі складу теплоносія першого контура

реакторів ВВЕР-1000 при температурі 300 °С і тиску 8,6 МПа зразків сталі 08X18H10T, цирконієвих сплавів E110 та сплаву Zr1Nb українського виробництва з 0,1% O представлені на рис. 5–7.

На рис. 7 показано графіки зміни маси зразків у процесі випробувань у воді ВВЕР та у хімічно знесоленій воді. Відмічено зменшення прибутку маси зразків після випробувань у цих середовищах. Для з'ясування особливостей кінетики корозії різних типів матеріалів бажано проведення більш тривалих випробувань.

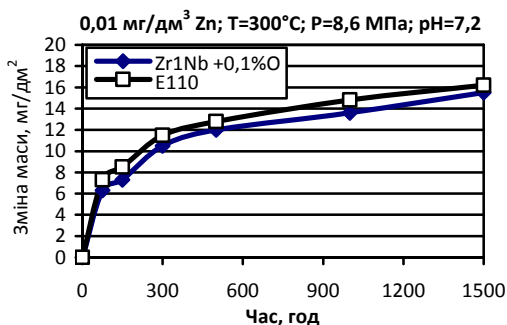


а

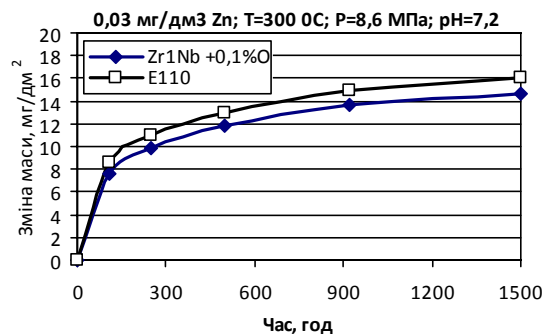


б

Рис. 5. Кінетика корозії сталі 08X18H10T (відрізки труб) у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 при температурі 300 °С з різною концентрацією цинку: а – 0,01 мг/дм³; б – 0,03 мг/дм³

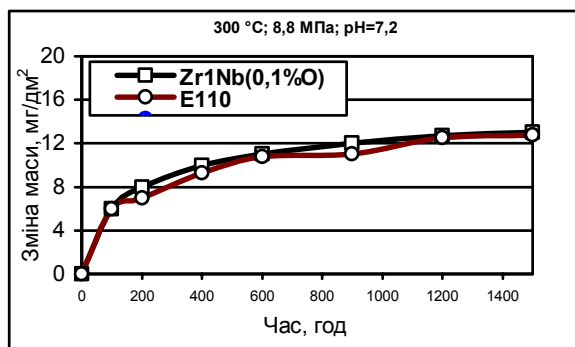


а

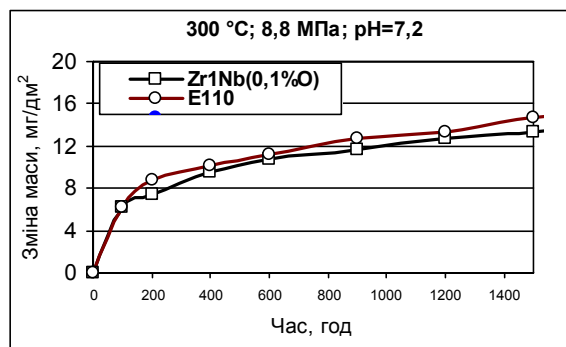


б

Рис. 6. Кінетика корозії труб із сплавів Zr1Nb (0,1%O) та E110 у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 при температурі 300 °С з різною концентрацією цинку: а – 0,01 мг/дм³; б – 0,03 мг/дм³



а



б

Рис. 7. Кінетика корозії труб із сплавів Zr1Nb (0,1%O) та E110 у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР-1000 при температурі 300 °С без домішок інгібіторів (а) і в хімічно знесоленій воді (б)

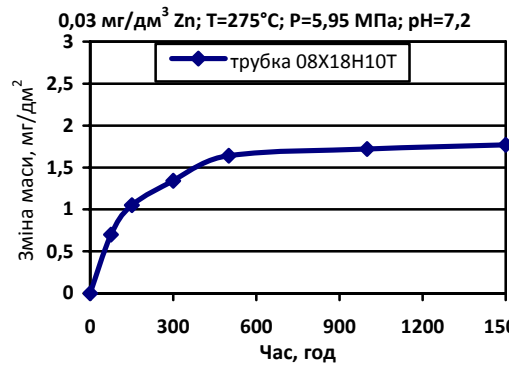
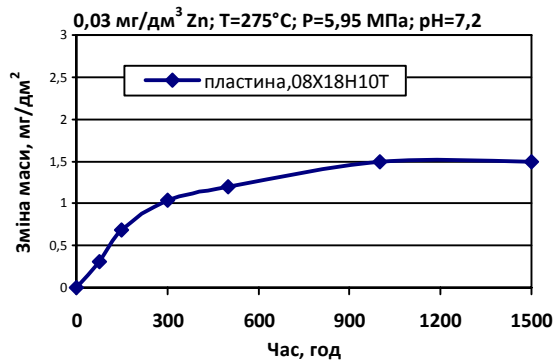


Рис. 8. Кінетика корозії пластин (а) та відрізків труб (б) із сталі 08X18H10T у середовищі складу теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 з 0,03 мг/дм³ цинку при температурі 275 °С

Цирконієві сплави і при 300 °С характеризуються стійкими захисними оксидними плівками, утворення яких описується законами окислення типу параболічного або кубічного.

Відмінності у величинах приростів маси (або у товщині оксидних плівок) залежно від складу сплавів або концентрації добавки цинку практично не відзначаються за період випробувань.

Як бачимо, прирости мас у середовищах з добавленням Zn показали деяке зменшення значень після випробувань при 300 °С.

2.4. КОРОЗИЯ НЕРЖАВЮЧИХ СТАЛЕЙ ТА ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 275 °С

Результати корозійних випробувань у середовищі складу теплоносія першого контуру

реакторів ВВЕР-1000 при температурі 275 °С і тиску 5,95 МПа зразків сталі 08X18H10T, цирконієвих сплавів E110 та кальцієтермічного сплаву Zr1Nb з 0,1% O представлені на рис. 8.

Попередній аналіз кінетики корозії досліджуваних типів сталей показав нерегулярний характер змін маси зразків, що говорить про складну динаміку утворення і росту оксидних плівок.

Корозія досліджуваних цирконієвих сплавів (рис. 9) при 275 °С протікає з невисокою швидкістю, властивою корозійно-стійким цирконієвим сплавам, відмінність між двома сплавами в швидкості корозії практично відсутня при різних концентраціях добавки цинку.

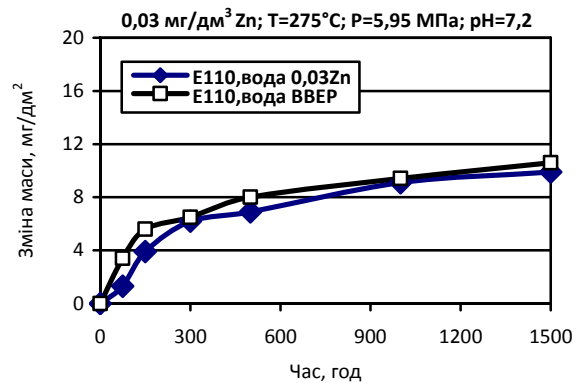
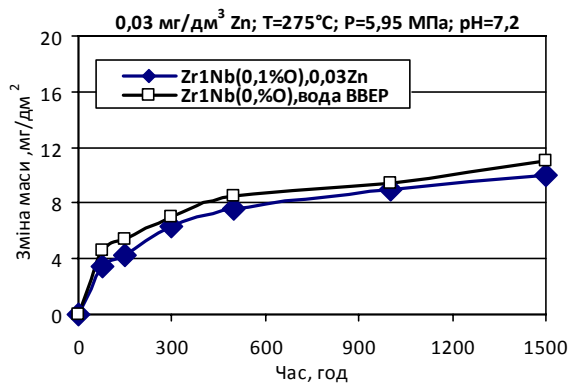


Рис. 9. Кінетика корозії сплавів Zr1Nb (0,1%O) та E110 в середовищі складу теплоносія першого контуру ВВЕР-1000 з 0,03 мг/дм³ цинку при температурі 275 °С

3. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ЗРАЗКІВ ПІСЛЯ ОКИСЛЕННЯ

3.1. ЗОВНІШНІЙ ВИГЛЯД

Типовий зовнішній вигляд зразків представлений на рис. 10-12.

Зразки сталей покриті світло-сірою однорідною плівкою, що досить легко дряпається. Під подряпинами відразу проглядається сплав, що побічно говорить про тонкість і слабкість оксидних плівок на сталях в умовах водного середовища.

Оксидні плівки на цирконієвих сплавах темно-синього кольору мають велику міцність та щільність, скловидний вигляд.

Як видно з рис. 10-12, поверхні зразків сталей 08X18H10T після випробувань у вищезазначеному корозійному середовищі мають подібний вигляд. Оксидні плівки характеризуються суцільністю та відсутністю помітних дефектів. Також практично не відрізняються між собою за виглядом і зразки експериментального українського сплаву Zr1Nb (0,1%O) та російського штатного для оболонки

твелів сплаву E110. В обох випадках зразки покриті щільною однорідною плівкою, яка властива

корозійно-стійким цирконієвим сплавам. Вплив добавки цинку не відмічено.

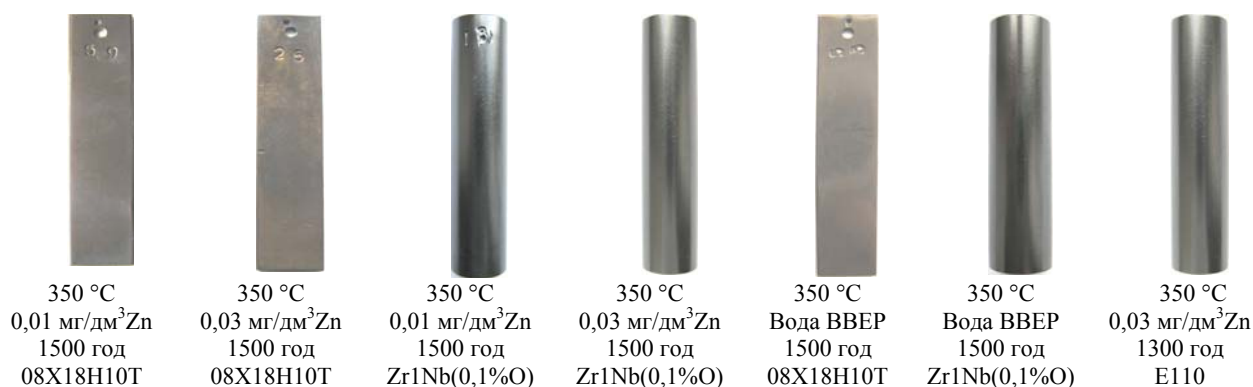


Рис. 10. Зовнішній вигляд зразків нержавіючих сталей і цирконієвих сплавів після окислення при температурі 350 °С протягом 1500 год у середовищі з добавкою і без добавки Zn



Рис. 11. Зовнішній вигляд зразків нержавіючих сталей і цирконієвих сплавів після окислення при температурі 325 °С протягом 1500 год у середовищі з добавкою Zn

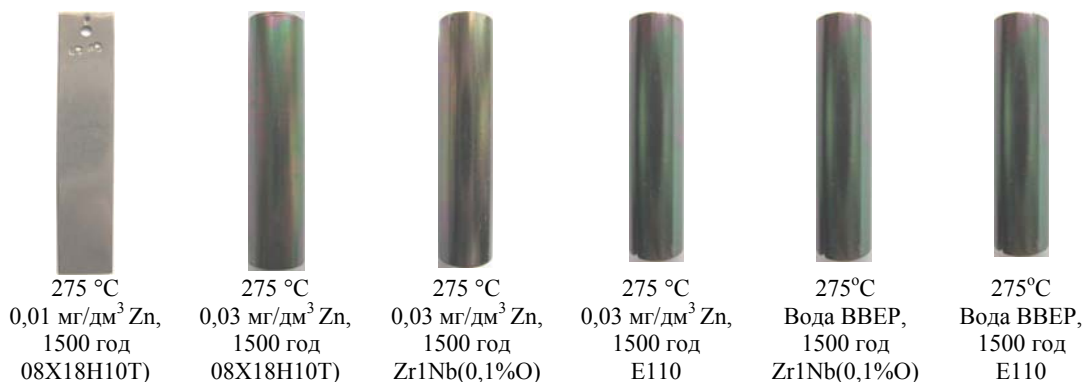


Рис. 12. Зовнішній вигляд зразків нержавіючих сталей і цирконієвих сплавів після окислення при температурі 275 °С протягом 1500 год у середовищі з добавкою Zn

3.2. ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПОВЕРХНІ ЗРАЗКІВ

Електронно-мікроскопічні дослідження вигляду й стану поверхні зразків, окислених у середовищі теплоносія першого контура ВВЕР при температурі 350 °С, тиску 16,5 МПа представлені на рис. 13. Видно, що на протязі випробувань вигляд поверхні зразків поступово змінюється в бік розпушення поверхні, що свідчить про часткове розчинення або трансформацію поверхневих шарів плівок.

Вигляд поверхні зразків після випробувань в аналогічному середовищі, але з додаванням цинку представляється більш однорідною і суцільною, хоча так само спостерігаються дрібні виразки й сліди розчинення в плівках (рис. 14).

Випробування протягом 1500 год показали більш виражені прояви розчинення або трансформування мікроскопічного вигляду оксидних плівок. Вигляд поверхні оксидних плівок на зразках сталі 08X18H10T після 1500 год витримки в середовищі ВВЕР з 0,01 та 0,03 мг/дм³ Zn при 350 °С показано на рис. 15.

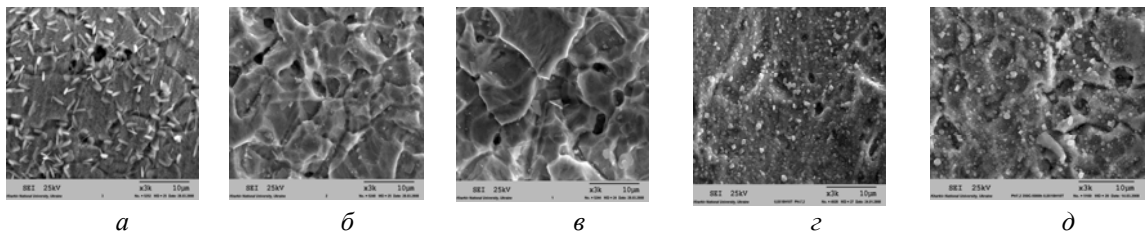


Рис. 13. Зміна поверхні нержавіючої сталі 08X18H10T при окисленні в середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР при температурі 350 °С, тиску 16,5 МПа протягом:
а – 75 год; б – 150 год; в – 250 год; з – 3500 год; д – 5000 год

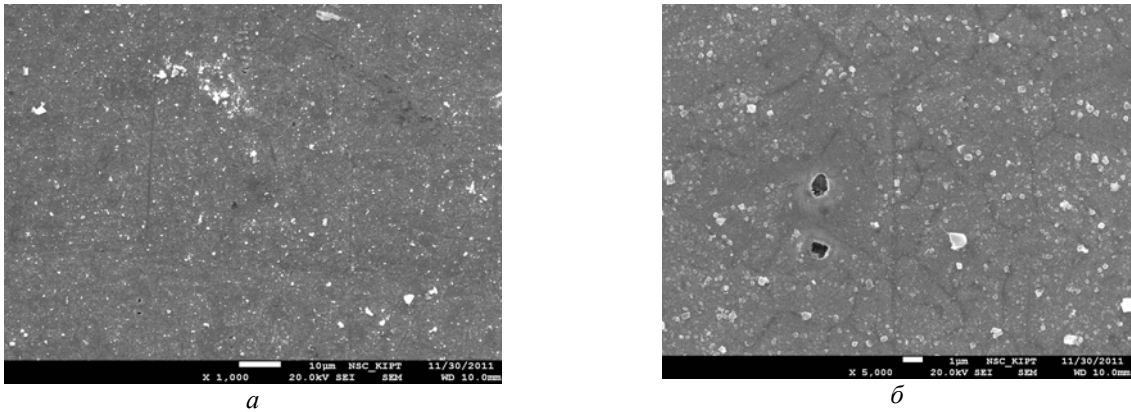


Рис. 14. Поверхня зразків сталі 08X18H10T, окислених при температурі 350 °С, тиску 16,5 МПа в середовищі з рН = 7,2 (0,01 мг/дм³ Zn) протягом 250 год, ×3000 (а) та після 750 год випробувань (б)

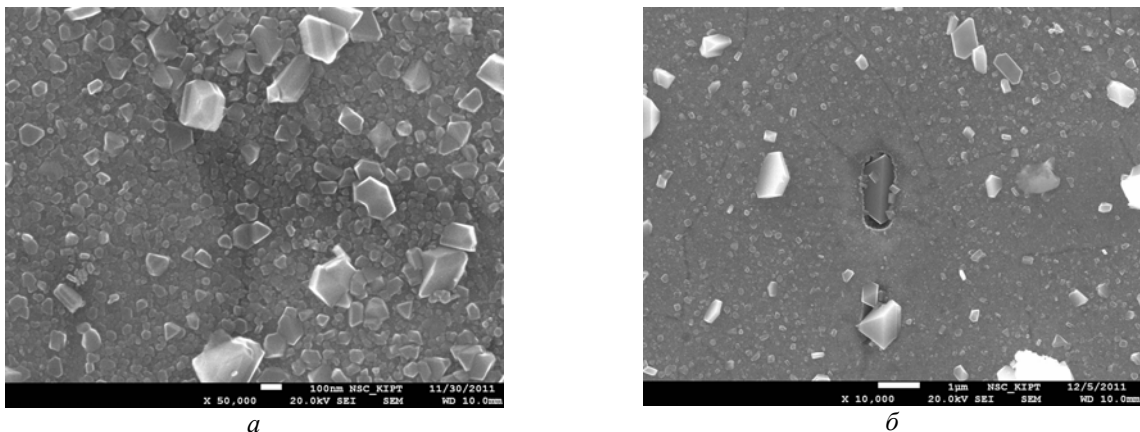


Рис. 15. Оксидна плівка на сталі 08X18H10T. Дослідження протягом 1500 год, при температурі 350 °С у середовищі ВВЕР з добавкою 0,01 мг/дм³ Zn, ×10 000 (а) і з добавкою 0,03 мг/дм³ Zn, ×50000 (б)

Як видно, плівка при такому збільшенні однорідна з невеликою кількістю виділень білого кольору. Спостерігаються виразки та пори в плівці розміром 5...10 мкм. При збільшенні спостерігається правильна форма білих виділень розміром 1...3 мкм, які мають кристалічну структуру. Помітні зовнішні пори і виразки. На підставі літературних даних та вищенаведених електронно-мікроскопічних досліджень маємо думати, що білі кристаліти на поверхні відносяться до магнетиту заліза Fe₃O₄.

4. ОБГОВОРЕННЯ

Автоклавні корозійні випробування сталей при різних температурах у середовищі складу теплоносія першого контура реакторів ВВЕР показали складний і нерегулярний характер проявлення корозійних процесів, які

характеризуються збільшенням хоча, як правило, зменшенням маси в залежності від часу випробувань, температури і рН середовища. Як показано у наших попередніх роботах [7], таке явище, як зменшення маси зразків нержавіючих сталей, проходить за рахунок часткового розчинення оксидних плівок на поверхні.

Проведені дослідження показали, що добавки цинку за час випробувань спонукали ущільненню плівок, що відображено на корозійних кривих, які характеризуються збільшенням маси, а не збитками, як це спостерігається при корозії сталей в середовищі складу теплоносія ВВЕР за термін автоклавних випробувань. Також збитками ваги зразків супроводжується і корозія сталей у хімічно знесоленій воді. Це доведено в цій роботі.

У цілому захисні властивості оксидних плівок на нержавіючих сталях високі, про що свідчить

уповільнення збитку маси з часом, хоча й з різним ступенем, але обов'язково відбувається, а сам збиток незначний. Електронні знімки показали ознаки часткового розчинення поверхневого шару оксидних плівок, прояви виразок корозійного походження та утворення кристалів на поверхні. Корозійні виразки спостерігались і на зразках, які випробовувались у середовищі з добавкою цинку. Це проливає світло на корозійні процеси, які відбуваються на конструкційних матеріалах у внутрішньокорпусному просторі водо-водяних реакторів.

Слід відмітити такий факт, що в інтервалі 275...350 °C різниця в значенні змін ваги у зразків сталі 08X18H10T дуже незначна, а характер корозійних плівок на сталях дуже подібний. Це говорить про те, що у цьому діапазоні температур і механізми корозії, і властивості оксидних плівок теж однакові. Останнє дає основу для зменшення діапазону досліджуваних температур з метою глибокого вивчення різних корозійних факторів впливу на корозію конструкційних сталей першого контура реакторів ВВЕР.

Таким чином, домішки іонів цинку підвищують щільність оксидних плівок, що може приводити до зниження швидкості корозії, але це питання ще досконально не розв'язане, тому що корозійні дослідження були не досить тривалі.

Вплив цинку на корозію нержавіючих сталей є унікальним. Як показали дослідження чеських, фінських спеціалістів, особливість цинку при його дозуванні до теплоносія першого контура реактора ВВЕР полягає в тому, що в шарі шпінелі Zn здатний заміщати Co, Fe, Cr, Mn. Це відбувається тому, що, наприклад, ферит цинку (франклініт $ZnFe_2O_4$) має в порівнянні з магнетитом і феритами нікелю та кобальту більш високу вільну енергію утворення – 303 ккал/моль, що вище, чим у магнетиту (290 ккал/моль), фериту (283 ккал/моль) і при температурі першого контура спричиняє витиснення цинком кобальту й деяких інших елементів. Ці явища можуть призводити до зниження швидкості корозії сталей [3], затримання дифузії кобальту через оксидну плівку, зменшення його виходу в середовище теплоносія, отже зменшити рівень радіації в тракті першого контура і приміщеннях, які обслуговуються при експлуатації АЕС.

Після випробувань тривалістю до 24 год оксидна плівка складається з $(CrFe)_2O_3$ або із суміші його з $\alpha-Fe_2O_3$. Більш тривалі випробування призводять до формування на поверхні аустенітних хромонікелевих сталей так званої хромистої шпінелі, яка складається головним чином з $NiO(CrFe)_2O_3$ [3, 6]. У наших тривалих випробуваннях склад шпінелей ще не був досліджений.

Корозійний прибуток цирконієвих сплавів обох складів (E110 та $(Zr1Nb(0,1\%O))$) у середовищі з додаванням цинку схожий з кінетикою корозії в воді складу ВВЕР і хімічно знесоленій воді за деякими відмінностями, пов'язаними з експериментальними умовами дослідження. Таким

чином не відмічено погіршення корозійної стійкості цирконієвих сплавів при дослідженнях у середовищі складу теплоносія ВВЕР з додаванням 0,01 або 0,03 мг/дм³ Zn або Al.

ВИСНОВКИ

1. Проведено лабораторні дослідження процесів корозії конструкційних матеріалів першого контура реакторів ВВЕР-1000 з додаванням до корозійного середовища Zn у вигляді сольових сполук. Досліджувалися зразки аустенітної нержавіючої сталі марки 08X18H10T, а також інших аустенітних нержавіючих сталей, цирконієвого сплаву E110 та експериментального цирконієвого сплаву $Zr1Nb$ на основі кальцієтермічного цирконію.

2. Показано, що корозійні процеси на нержавіючих сталях у середовищі складу теплоносія першого контура ВВЕР мають складний характер. Кінетика не має чітких закономірностей, вона супроводжується збільшенням, а часто зменшенням маси зразків без регулярних залежностей від часу. Таке становище пояснюється неміцністю оксидних плівок, їх розчинністю або деградацією і викришуванням.

3. Знайдено ознаки зміцнення оксидних плівок при застосуванні домішок цинку в кількості 0,01...0,03 мг/дм³ до корозійного середовища, близького за складом до теплоносія першого контура ВВЕР-1000, про що свідчить тенденція до підвищення прибутку, а не збитку маси.

4. Відмічено малу різницю в швидкості корозії сталі 08X18H10T при температурах в інтервалі 275...350 °C, що свідчить про слабку залежність процесу корозії від температури в цьому інтервалі. Припускається, що це пов'язане, можливо, з тим, що прибуток маси за рахунок окислення в деякій мірі компенсується долею розчинення верхніх шарів оксидної плівки.

5. Досліджено стан поверхні оксидних плівок за допомогою растрового електронного мікроскопа і показано утворення неоднорідних оксидних плівок на сталях після досліджень у середовищі складу теплоносія з дефектами типу виразок, розпушування та ознак розчинення зовнішніх шарів оксиду на сталях. Домішки цинку, зменшують кількість дефектів типу виразок, пухлість, оксидні плівки здаються більш міцними та однорідними, що можна зв'язати з впливом інгібітору.

6. Не відзначено погіршення корозійної стійкості цирконієвих сплавів у середовищі складу теплоносія ВВЕР з додаванням іонів цинку в досліджених концентраціях. Можна зробити висновок, що, з погляду процесів корозії цирконієвих сплавів, не знайдено протипоказань можливості застосування інгібіторних добавок цинку до теплоносія реакторів типу ВВЕР. Для обґрунтування підвищення загальної корозійної стійкості та стійкості проти міжкристалітної корозії бажано подовжити дослідження в цьому напрямку в більш довгострокові терміни.

7. Зроблено висновки відносно інгібіторної дії домішок цинку на деякі стадії загальної корозії нержавіючої сталі 08X18H10T. Отримані дані

дозволяють зробити висновки, що зазначені добавки можуть призводити до зниження швидкості корозії сталей, затримання дифузії кобальту через оксидну плівку, зменшення його виходу в середовище теплоносія, що дозволить знизити рівень радіації в тракці першого контура і в приміщеннях, які обслуговуються при експлуатації АЕС, що підвищить рівень безпеки та дозволить подовжити термін експлуатації АЕС.

БИБЛИОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. В.Ф. Тяпков, Р.Б. Шарафутдинов. Состояние, основные проблемы и направления совершенствования водно-химического режима АЭС // *Вестник Госатомнадзора России*. 2003, №4.

2. Отраслевой нормативный документ ГНД 95.1.06.02.001-07 «Теплоноситель первого контура ядерных энергетических реакторов типа ВВЭР-1000. Состояние и перспективы. Технические требования. Способы обеспечения качества».

3. И.М. Фольтов, А.В. Архипенко, А.Н. Масько. Влияние водно-химического режима на безопасность, надежность и экономику эксплуатации АЭС // *Сборник докладов 6 Международной научно-технической конфе-*

ренции МНТК-2008. Москва, 21–23 мая 2008 г., с. 77-87.

4. И.М. Фольтов, А.В. Архипенко, А.Н. Масько. Совершенствование ВХР первого и второго контуров АЭС с ВВЭР в Украине // *Сборник докладов Международной научно-технической конференции МНТК-2010*. Москва, 2010 г., с. 77-87.

5. J. Kysela. Activities of the Nuclear Research Institute in Water Coolant Interaction with Fuel and Primary Circuit Materials, Coolant Technology of Water Cooled Reactors, v. 1 // *Chemistry of Primary Coolant in Water Cooled Reactors, IAEA-TECDOC-667*, IAEA, Vienna, 65, September 1992.

6. I. Betova, M. Bojinov, A. Englund, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario & G. Sundholm // *Electrochim. Acta*. 2001, v. 46, p. 3627-3640.

7. В.С. Красноруцкий, И.А. Петельгузов, В.М. Грицина, В.А. Зуёк, М.В. Третьяков, Р.А. Рудь, Н.В. Свичкар, Е.А. Слабоспицкая, Н.И. Ищенко. Коррозия нержавеющей сталей в условиях имитирующих теплоноситель первого контура реакторов ВВЭР-1000. Коррозионное поведение смешанных загрузок топлива // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (97)*. 2011, №2, с. 80-87.

Статья поступила в редакцию 06.09.2013 г.

ВЛИЯНИЕ НА КОРРОЗИЮ НЕРЖАВЕЮЩИХ СТАЛЕЙ И ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ ДОБАВКИ Zn В СОСТАВ ТЕПЛОНОСИТЕЛЯ ПЕРВОГО КОНТУРА РЕАКТОРОВ ВВЭР-1000

В.С. Красноруцкий, И.А. Петельгузов, В.М. Грицина, В.А. Зуёк, М.В. Третьяков, Р.А. Рудь, Е.А. Слабоспицкая, Н.И. Ищенко, Н.В. Свичкар

Изучена кинетика коррозии и состояние оксидных пленок при длительных испытаниях нержавеющей стали 08X18H10T и циркониевых сплавов штатного Э-110 и украинского экспериментального кальциетермического Zr+1%Nb в коррозионной среде состава теплоносителя первого контура ВВЭР с добавками 0,01 и 0,03 мг/дм³ цинка. Испытания образцов проводили при температурах 275, 300, 325, и 350 °С и давлении среды, отвечающем равновесному давлению паров воды. Показано улучшение защитных свойств оксидных пленок на сталях марки 08X18H10T при добавлении цинка и не обнаружено негативного влияния на коррозию циркониевых сплавов. Проанализирован возможный механизм влияния цинка на коррозию нержавеющей сталей. Предложено рассмотреть возможность применения добавок цинка в реакторах ВВЭР Украины.

INFLUENCE ON CORROSION OF STAINLESS STEELS AND ZIRCONIUM ALLOYS OF ZINC INJECTION INTO PRIMARY COOLANT OF WWER-1000 REACTORS

V.S. Krasnorutskyy, I.A. Petelguzov, V.M. Grytsyna, V.A. Zuyok, M.V. Tretyakov, R.O. Rud, O.O. Slabospyska, N.I. Ishchenko, N.V. Svichkar

Long term corrosion tests of stainless steel 08H18N10T and zirconium alloys E-110 and Ukrainian pilot calciumthermic Zr+1%Nb were carried out in the primary coolant environment of WWER reactors with the additives 0.01 and 0.03 dm³ of zinc. The corrosion kinetics and the condition of the oxide films were studied. Tests were conducted at temperatures 275, 300, 325, and 350 °C and at pressures corresponding to an equilibrium pressure of water vapor. It was shown that the addition of zinc improves the protective properties of the oxide films on stainless steels grade 08X18H10T and does not affect negatively the corrosion of zirconium alloys. The possible mechanism of the influence of zinc on corrosion of stainless steels was suggested. Also it was suggested to consider the possibility of utilization of zinc injection technology on Ukrainian WWER reactors.