

# КИНЕТИКА КОРРОЗИИ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ГАФНИЯ

*В.А. Зуёк, В.Н. Гулько, И.А. Петельгузов, М.В. Третьяков, Р.А. Рудь,  
И.В. Дикий, Н.В. Свичкарь*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,  
Харьков, Украина*

Приведены результаты исследований коррозионной стойкости кальциетермического гафния марки ГФЭ-1 в паре и в среде, моделирующей состав и параметры теплоносителя первого контура реакторов ВВЭР-1000. На основании экспериментальных и литературных данных проведено сравнение коррозионной стойкости образцов гафния, изготовленных по кальциетермической и йодидной технологиям. При проведении всех экспериментов гафний марки ГФЭ-1 показал высокую коррозионную стойкость, что делает возможным проведение дальнейших технологических исследований с целью обоснования его использования в качестве конструкционного материала, способного надежно и безотказно работать без защитной оболочки на протяжении длительного периода времени в активной зоне реактора ВВЭР-1000.

## ВВЕДЕНИЕ

Гафний, как и цирконий, обладает способностью активного поглощения кислорода, азота, водорода, поэтому они всегда присутствуют в этих металлах в виде примесей. Указанные примеси являются не только сопутствующими в технологических процессах получения металла, но и постоянным сопровождающим окружением в технологии получения изделий из сплавов, а также при эксплуатации изделий в реакторах. Образование интерметаллических соединений элементов или твердых растворов при получении сплавов может приводить к равномерному или локальному понижению коррозионной стойкости. Эти вопросы являются предметом постоянных исследований с первых дней использования циркония и гафния в качестве реакторных материалов.

В настоящее время исследователи многих стран ведут работы по усовершенствованию существующих циркониевых сплавов и созданию новых, способных длительно и надежно работать в реакторных условиях. В направлении исследований коррозии гафния иная ситуация. Литературный поиск показал, что работ, посвященных исследованию коррозионной стойкости гафния на протяжении длительного времени и созданию новых сплавов на его основе, значительно меньше.

В работе [1] приведены данные по влиянию легирующих элементов на коррозионную стойкость образцов йодидного гафния в пароводяной смеси при температурах 350...450 °С. В работе показано, что, в общем, по мере увеличения содержания легирующих элементов коррозионная стойкость сплавов снижается. Наименьшее влияние на скорость роста пленок при 350...450 °С оказывают медь, железо, хром, более высокое молибден, олово, ниобий и тантал.

Целью настоящей работы является исследование влияния примесей на коррозионную стойкость образцов гафния или создания новых, более коррозионно-стойких сплавов, а определение коррозионной стойкости образцов кальциетермического гафния марки ГФЭ-1, химический состав которых отличается от образцов гафния, полученных по йодидной схеме, и сопоставление полученных результатов.

## 1. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходного материала для исследований использовался слиток гафния марки ГФЭ-1, химический состав которого (в соответствии с приложенным сертификатом) соответствует ТУ У 14312708.183-95 (табл. 1).

Образцы изготавливались из прутков методомковки. Ковка слитка в пруток производилась в несколько этапов при температурах горячей и теплой деформаций с промежуточными рекристаллизационными отжигами. Финишный отжиг полученных прутков при температуре 850 °С позволил получить изделия с мелкозернистой рекристаллизованной структурой. Более подробно технологическая схема изготовления образцов описана в работе [2].

Обработка поверхности исследуемых образцов проводилась по следующей схеме: механическое шлифование наждачной бумагой с последовательным уменьшением размера абразивного зерна (75, 40, 28, 20 мкм), химическая обработка в травителе состава 5% HF+45% HNO<sub>3</sub>+50% H<sub>2</sub>O в течение 2 мин при температуре 40...42 °С, промывка в 15 % растворе Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, промывка и кипячение в химически обессоленной воде.

Исследования коррозионного поведения прутков гафния в среде, моделирующей состав и параметры теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000, проводились при температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа в автоклавах, представляющих из себя сосуды высокого давления. После каждой стадии испытаний, которая длилась 500 ч, образцы извлекались из автоклавов, осматривались с увеличением до 10 раз и взвешивались на микровесах ВЛР-20 с точностью до 0,05 мг.

Автоклавные коррозионные испытания проводили в среде состава H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> – 7,0 г/дм<sup>3</sup>, КОН – 0,025 г/дм<sup>3</sup>, NH<sub>4</sub>OH – 2,8 мг/дм<sup>3</sup>, рН<sub>25</sub>=7,2. Для приготовления коррозионной среды использовалась химически обессоленная вода с проводимостью 0,25 мкСм.

Массовое содержание примесей в гафнии разных марок

Наименование показателя	ГФЭ-1		ASTM B 776
	ТУ У 14312708. 183-95	Установлено анализом	
Цирконий	1,0	0,2	–
Азот	0,005	0,005	0,010
Углерод	0,01	0,004	0,015
Кислород	0,05	0,02	0,040
Железо	0,04	0,04	0,050
Титан	0,005	<0,0012	0,010
Алюминий	0,005	<0,001	0,010
Хром	0,003	0,0004	0,010
Медь	0,005	0,00013	0,010
Ниобий	0,01	0,003	0,010
Молибден	0,01	<0,001	0,0020
Вольфрам	0,01	<0,001	0,0150

Высокотемпературные испытания в среде пара проводились в трубчатой печи при атмосферном давлении. Для приготовления пара использовалась химически обессоленная вода.

Исследование поверхности окисленных образцов гафния и циркониевого сплава Э110 (Zr+1%Nb) проводилось методом сканирующей электронной микроскопии (SEM) с увеличением до 10000 раз.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

### 2.1. Длительные коррозионные испытания образцов гафния

Длительные коррозионные испытания образцов гафния марки ГФЭ-1 проводились при температуре 350 °С в водной среде. Состав среды по основным добавкам соответствовал теплоносителю реактора ВВЭР-1000 при работе на мощности. Испытания образцов проведены в течение 14 000 ч.

Зависимость изменения массы образцов гафния ГФЭ-1 и циркониевого сплава Э110 от времени при испытании в среде, моделирующей состав и параметры теплоносителя ВВЭР-1000, показана на рис. 1.

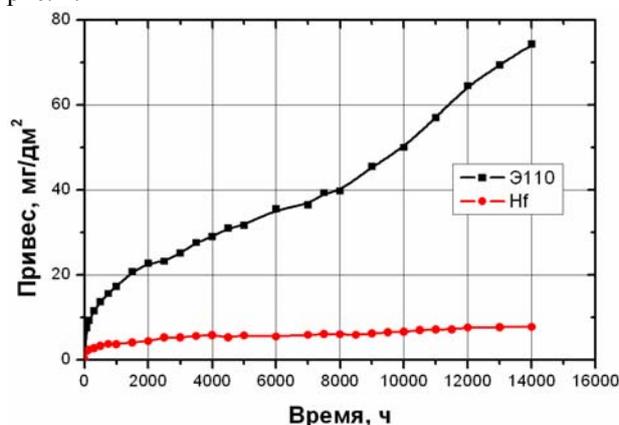


Рис. 1. Зависимость изменения массы образцов циркониевого сплава Э110 (Zr+1%Nb) и гафния марки ГФЭ-1 от времени при их испытании в водной среде, моделирующей состав теплоносителя ВВЭР, при температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа

Приведенные в данной работе кинетические кривые окисления как гафния, так и циркония, удовлетворительно можно охарактеризовать двумя участками, которые описываются степенной и линейной зависимостями. На начальном этапе окисления изменение массы образцов характеризуется не постоянной скоростью, а с увеличением толщины оксидной пленки до определенного предела наблюдается резкое изменение коррозионной стойкости. Время изменения коррозионной стойкости (перелома) для гафния ~6000 ч, а для циркониевого сплава ~7000 ч. После перелома скорость окисления остается постоянной.

Исследование поверхности образцов гафния заключалось в визуальном осмотре и применении сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Внешний вид образцов гафния после испытаний приведен на рис. 2. Образцы покрыты темно-серой однородной пленкой, какие-либо видимые дефекты оксидной пленки отсутствуют.



Рис. 2. Типичный внешний вид образцов гафния ГФЭ-1 после испытаний на протяжении 14000 ч при температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа

Исследования поверхности испытуемых образцов с помощью сканирующего электронного микроскопа проводили после 2000, 5000 и 10000 ч. На рис. 3 приведен вид поверхности оксидных пленок на гафнии, полученных методом SEM.

Исследования показали, что в начальный период окисления на гафнии наряду с тонкой, прочно сцепленной с поверхностью металла оксидной

пленкой черного цвета, образуется оксидная пленка серого цвета, которая слабо сцеплена с поверхностью металла. Спустя некоторое время окисления (время будет уточнено в следующих работах), серая пленка отслаивается и переходит в коррозионную среду, а на её месте формируется оксидная пленка темно-серого цвета.

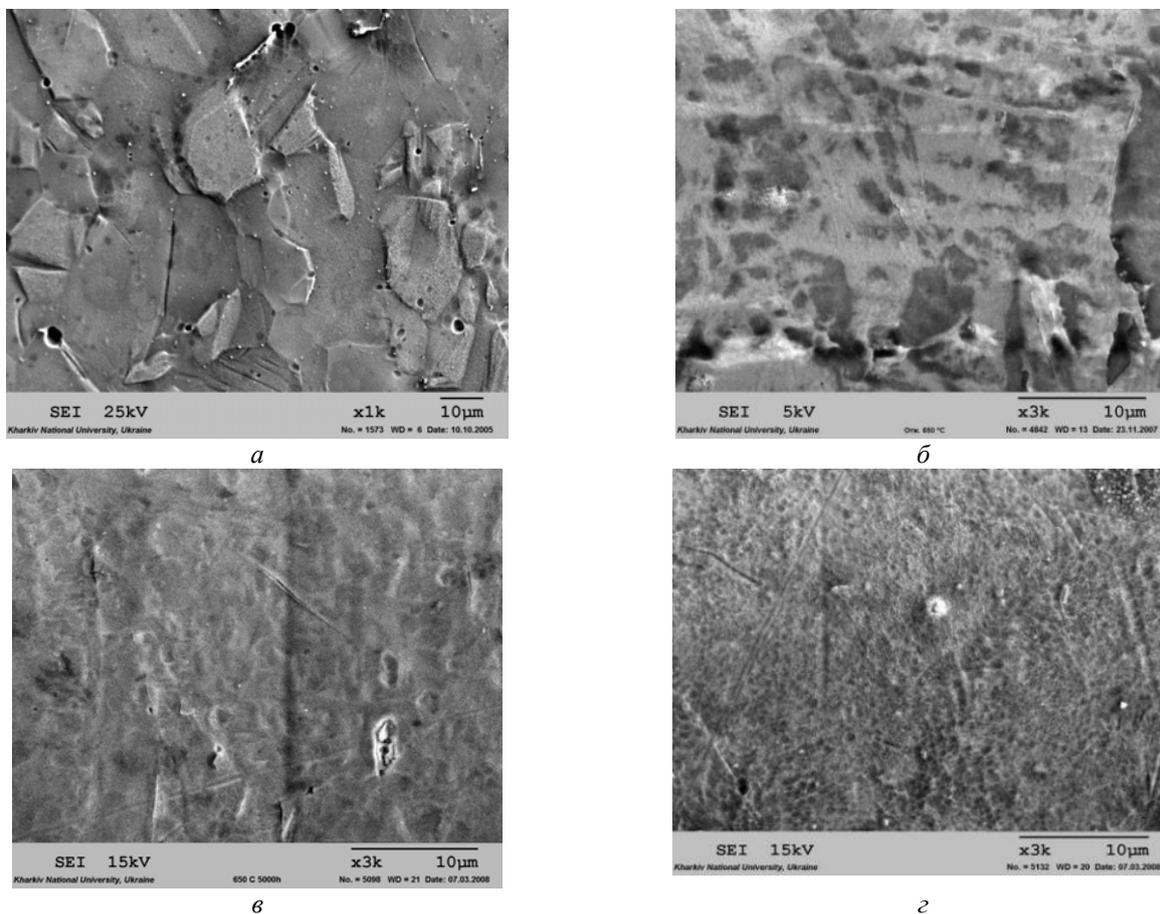


Рис. 3. Вид поверхности образцов гафния, окисленных при температуре 350 °С, давлении 16,5 МПа на протяжении: а – неокисленная поверхность (увеличение 10000); б – 2000 ч; в – 5000 ч; г – 10000 ч

## 2.2. Кинетика окисления в паре

На рис. 4 приведены кинетические кривые окисления образцов гафния марки ГФЭ-1 в паре в интервале температур испытаний 350...1100 °С. Анализ полученных кривых показал, что в паре при высокой температуре у гафния также наблюдается две стадии окисления. Первая стадия характеризуется параболической зависимостью, а вторая – линейной.

На основании кинетических кривых окисления, полученных гравиметрическим методом, проведено сравнение коррозионной стойкости циркониевого сплава Э110 и гафния марки ГФЭ-1 в паре. На рис. 5 показана зависимость средней (за 5 ч) скорости окисления гафния и циркониевого сплава в паре от температуры испытания. Полученные результаты показывают, что гафний марки ГФЭ-1 значительно более стоек при окислении в паре, чем циркониевый сплав Э110 (см. рис. 5). Заметное увеличение скорости окисления у гафния наблюдается при

температуре 850 °С, а у циркониевого сплава - уже при 600 °С. Процесс окисления гафния в паре на протяжении 5 ч протекает в несколько стадий. При температурах до 650 °С гафний медленно окисляется и покрывается черной, плотно сцепленной с поверхностью металла оксидной пленкой. Даже после 5 ч испытаний наличие белой стехиометрической оксидной пленки на поверхности исследуемых образцов можно обнаружить только с применением увеличительной техники. При температурах выше 650 °С скорость процесса незначительно увеличивается, а после температур 750...850 °С начинается ее интенсивное возрастание. Поверхность образцов гафния после испытаний в паре при температурах более 750 °С на протяжении 5 ч покрыта белой оксидной пленкой. На рис. 6 приведены фотографии оксидных пленок на образцах гафния марки ГФЭ-1 после окисления в паре при температурах 650, 850 и 1100 °С на протяжении 5 ч.

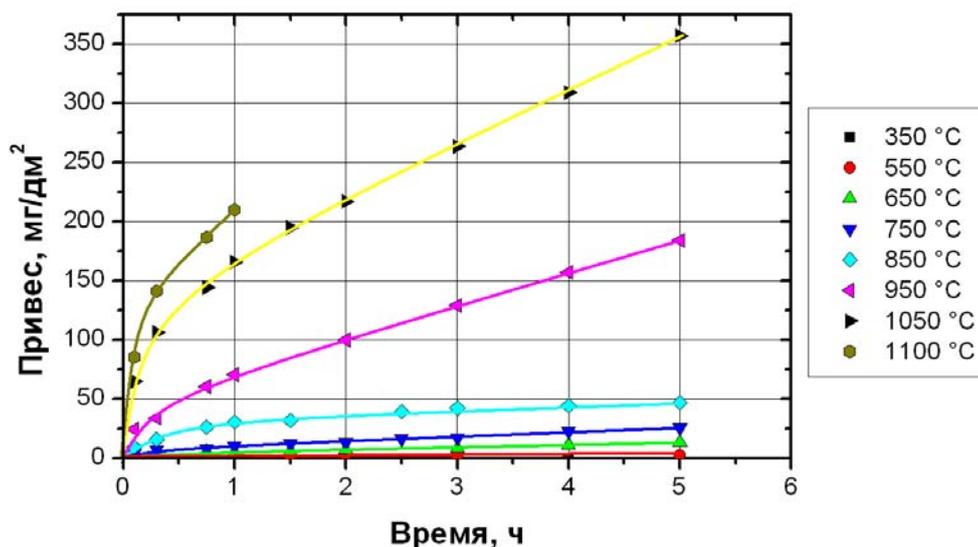


Рис. 4. Кинетические кривые окисления гафния на протяжении 5 ч в паре при температурах: 350, 550, 650, 750, 850, 950, 1050 и 1100 °С

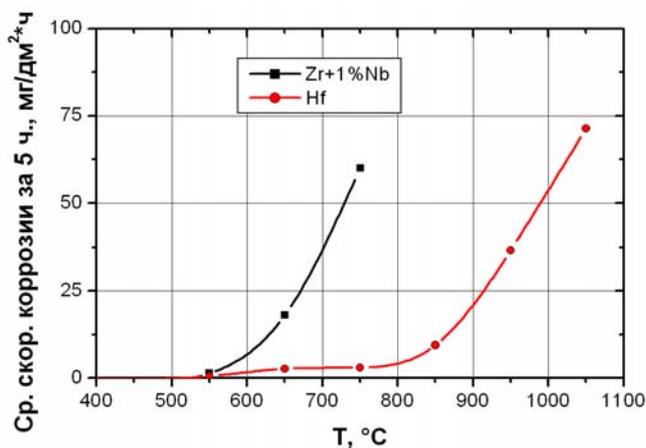


Рис. 5. Зависимость средней скорости коррозии гафния и циркониевого сплава Э110 в паре от температуры

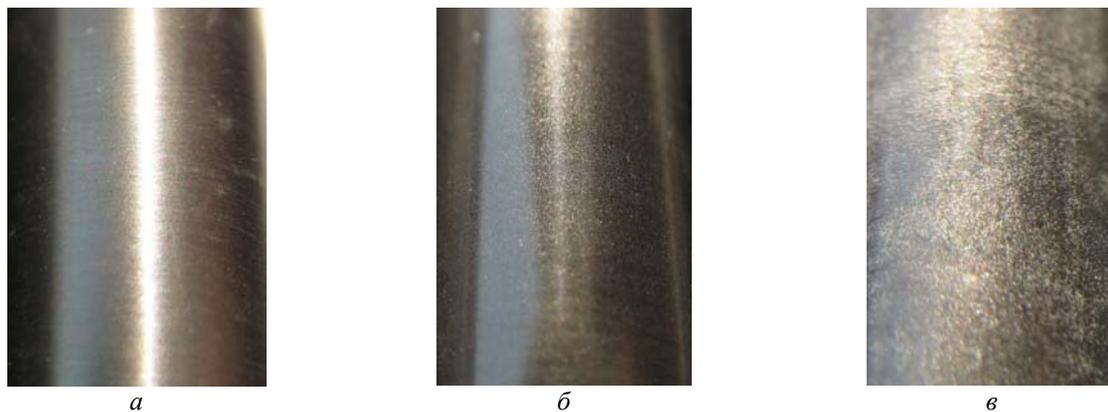


Рис. 6. Вид оксидных пленок на образцах гафния марки ГФЭ-1 после окисления в паре на протяжении 5 ч при температурах: а - 650; б - 850; в - 1100 °С

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исходя из полученных экспериментальных данных (см. рис. 1), зависимости не отображают истинную величину коррозионного привеса на гафнии, а лишь показывают изменение массы образцов в процессе коррозии. В то же время изменение массы зависит как от скорости окисления гафния, так и от скорости перехода продуктов коррозии в коррозионную среду.

Нерегулярность изменения массы не является особенностью гафния, она характерна и для циркония. В работе [3] приведена скорость перехода продуктов коррозии циркония в теплоноситель на основании экспериментально полученных значений, которая, по расчетам авторов, составляет  $3 \cdot 10^{-3} \dots 3 \cdot 10^{-2} \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$ .

Скорость коррозии металлов и сплавов зависит от множества внутренних и внешних факторов. В литературе не найдено данных по результатам

коррозионных испытаний йодидного гафния в условиях, аналогичных тем, в которых проводятся испытания гафния марки ГФЭ-1, описанные в данной работе. Наиболее подобные условия описаны в работе [4], где испытывались рекристаллизованные образцы гафния состава,

соответствующего стандарту ASTM B 776. Партии 5 и 6 испытывались в дегазированной воде с рН=7. На рис. 7 приведен внешний вид образцов после испытаний на протяжении 3000, 12960 и 17544 ч.

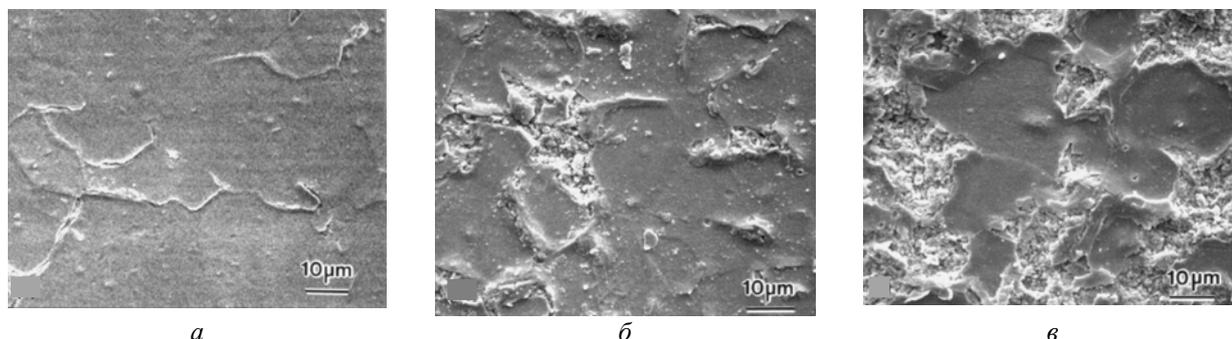


Рис. 7. Вид поверхности оксидных плёнок на образцах гафния (стандарт ASTM B 776) после коррозионных испытаний при температуре 360 °С на протяжении: а - 3000; б - 12960; в - 17544 ч [4]

Таблица 2

Основные показатели коррозии образцов гафния марки ГФЭ-1, циркониевого сплава Э110 и образцов гафния состава, соответствующего стандарту ASTM B 776 [4]

Материал	Время перелома, ч	Скорость коррозии после перелома, мг/(дм <sup>2</sup> ·ч)
Гафний состава ГФЭ-1	6000	0,00035
Цирконий Zr1Nb	7000	0,00520
Гафний ASTM B 776, партия 5/6	4 632/4 320	0,00161

В табл. 2 приведены основные показатели коррозии, такие как время перелома от степенной к линейной зависимости изменения привеса образцов и скорость коррозии на линейном участке окисления, полученные на основании экспериментальных результатов данной работы и работы [4]. Исходя из этого, образцы, изготовленные из гафния марки ГФЭ-1, при коррозии в условиях, имитирующих состав и параметры работы реактора ВВЭР-1000 на мощности, имеют наименьшую скорость коррозии.

Кинетика высокотемпературного окисления йодидного гафния детально изучена на воздухе и в кислороде [5-6]. При анализе доступных литературных данных и сопоставлении их с экспериментальными результатами, полученными в данной работе, удалось отметить различие в скоростях окисления. Авторы работы [5] предполагают, что кинетика окисления зависит от степени загрязненности гафния примесями. В общем, исходя из результатов, приведенных в данной работе, скорость высокотемпературной коррозии образцов гафния марки ГФЭ-1 ниже скорости коррозии образцов йодидного гафния.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследований коррозионной стойкости кальциетермического гафния марки ГФЭ-1 в паре и в среде, моделирующей состав и параметры теплоносителя первого контура реакторов ВВЭР-1000. Величина

коррозионного привеса, определенная по изменению массы образцов гафния за 14000 ч, не превышает 8 мг/дм<sup>2</sup>.

Скорость коррозии гафния марки ГФЭ-1 значительно ниже скорости коррозии циркониевого сплава Zr1%Nb как в паре, так и в среде, моделирующей состав и параметры теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000.

Сравнение полученных экспериментальных результатов коррозионной стойкости ГФЭ-1 и литературных данных коррозионной стойкости йодидного гафния не может проведено в полной мере, так как в литературе приведены результаты испытаний в условиях, отличных от тех, которые приведены в данной работе. Однако при сравнении имеющихся результатов можно сделать заключение, что коррозионная стойкость рекристаллизованных образцов гафния марки ГФЭ-1 значительно выше коррозионной стойкости рекристаллизованных образцов йодидного гафния как в паре, так и в модельной среде ВВЭР-1000.

При выполнении работы во всех экспериментах гафний марки ГФЭ-1 показал высокую коррозионную стойкость и его можно считать перспективным материалом для дальнейших технологических исследований с целью обоснования его применения в качестве конструкционного материала, способного работать на протяжении длительного времени в активной зоне реактора ВВЭР-1000 без защитной оболочки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р.В. Гребенчиков, Ф.П. Шаманов. Коррозионные свойства некоторых двойных сплавов гафния // *Атомная энергия*. 1967, т. 22, в. 6, с. 469-473.
2. В.А. Зуёк, Ю.А. Муфель, Р.А. Рудь. Влияние процесса деформации на структуру гафния // *Ядерні та радіаційні технології*. Т.5. 2005, № 3-4, с. 40-48.
3. В.В. Герасимов. Коррозия реакторных материалов. М.: «Атомиздат», 1980, 255 с.
4. D.M. Rishel, J.D. Smee, B.F. Kammenzind. The corrosion behavior of hafnium in high-temperature water environments // *Journal of Nuclear Materials*. 2002, v. 303, p. 210-225.
5. И.А. Шека, К.Ф. Карлышев. *Химия гафния*. Киев: «Наукова думка», 1972, с. 454.
6. В.И. Дьячков. Окисление гафния в атмосфере воздуха при высоких температурах // *ЖТХ*. 1990, №4, с. 758-762.

Статья поступила в редакцию 03.09.2010 г.

## КІНЕТИКА КОРОЗІЇ КАЛЬЦІЄТЕРМІЧНОГО ГАФНІЮ

*В.А. Зуйок, В.М. Гулько, І.А. Петельгузов, М.В. Трет'яков, Р.О. Рудь, І.В. Дикий, Н.В. Свічкарь*

Наведено результати досліджень корозійної стійкості кальцієтермічного гафнію марки ГФЕ-1 у парі і в середовищі, що моделює склад і параметри теплоносія першого контуру реакторів ВВЕР-1000. На підставі експериментальних і літературних даних проведено порівняння корозійної стійкості зразків гафнію, виготовлених за кальцієтермічною і йодидною технологіями. При проведенні всіх експериментів гафній марки ГФЕ-1 показав високу корозійну стійкість, що дає можливість проведення подальших технологічних досліджень з метою обґрунтування його використання як конструкційного матеріалу, здатного надійно й безвідмовно працювати без захисної оболонки протягом тривалого часу в активній зоні реактора ВВЕР-1000.

## CORROSION KINETICS OF CALCIUMTHERMIC HAFNIUM

*V.A. Zuyok, V.N. Gulko, I.A. Petelguzov, M.V. Tretyakov, R.A. Rud, I.V. Dikiy, N.V. Svichkar*

Research results of corrosion resistance of GFE-1 grade calciumthermic hafnium in steam and in medium with composition and parameters of WWER-1000 primary coolant are presented. On the basis of experimental and literature data the comparison of corrosion resistance of hafnium produced by calciumthermic and iodide technologies was carried out. During all experiments GFE-1 grade calciumthermic hafnium exhibited high corrosion resistance. That gives an opportunity to carry out further technological researches for justification of its application as construction material, which can operate reliably and effectively during long term in WWER-1000 reactor core.