

## РАЗДЕЛ ТРЕТИЙ

УДК 621.774.35.016.3

# РЕЗУЛЬТАТЫ ВНЕРЕАКТОРНЫХ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ БИНАРНЫХ СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ В ПОТОКЕ ПАРОВОДЯНОЙ СМЕСИ ВЫСОКИХ ПАРАМЕТРОВ

*В.А. Гашенко, О.Н. Абакумова*  
*ЭНИЦ ВНИИАЭС, г. Электрогорск, Россия*

Представлены результаты длительных коррозионных испытаний бинарных сплавов циркония с железом, хромом, медью, оловом в потоках пароводяной смеси, содержащей 20...30 мг/кг кислорода при температуре 350°C, давлении 16,7 МПа и скоростях потока 0,3 и 6 м/с.

Известно что, легирование циркония, осуществляемое с целью повышения его механических характеристик одновременно приводит к заметному ухудшению его коррозионных свойств. При выборе элементов для легирования циркония исходят, прежде всего, из следующих принципов: обеспечение приемлемой величины сечения поглощения тепловых нейтронов, высокой коррозионной стойкости и регламентируемых механических свойств; кроме того, природа легирующих добавок должна быть таковой, чтобы в процессе эксплуатации в структуре сплава не возникали долгоживущие радионуклиды с сильным  $\gamma$ -излучением. Выбор легирующих элемен-

тов целесообразно осуществлять с учётом имеющихся определенных теоретических представлений о механизме коррозии циркония и сплавов на его основе. В то же время важным методом исследований и оценки при разработке сплавов циркония продолжает оставаться метод коррозионных петлевых вне реакторных испытаний.

Перспективными, имеющими явное преимущество по коррозионной стойкости перед цирколлоями и бинарными сплавами с ниобием, являются сплавы в бинарных, тройных и четверных композициях на основе легирования циркония железом, хромом и медью [1].

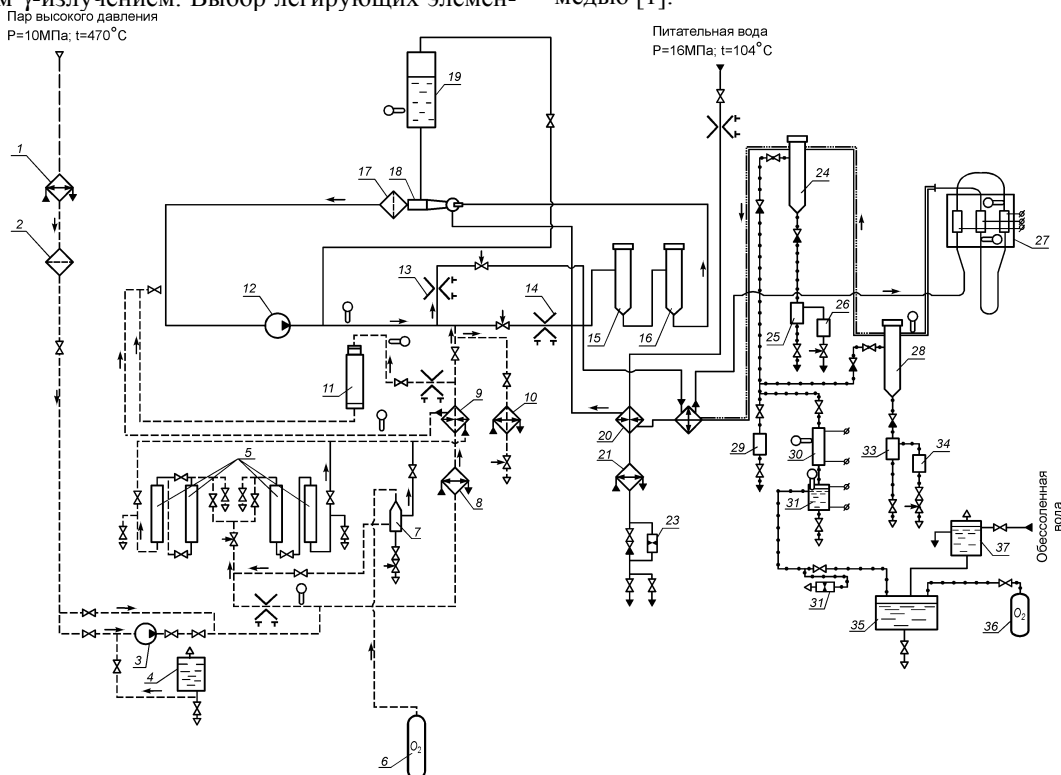


Рис. 1. Принципиальная схема циркуляционного стенда для проведения коррозионных испытаний

1, 8, 10, 20, 21 – холодильник-конденсатор; 2, 17 – фильтр; 3 – подпиточный насос НД-32; 4 – дозировочный бачок; 5 – система очистки воды (и.о. фильтры); 6 – баллон подпитки кислородом; 7 – узел подпитки кислородом; 9, 22 – регенеративный теплообменник; 11 – участок электрохимических измерений; 12 – циркуляционный насос; 13, 14 – измерительные участки; 15, 16, 24, 28 – экспериментальные участки;

18 – струйный насос; 19 – стабилизатор давления; 23, 32 – предохранительная мембрана; 25, 33 – конденсатосборник; 26, 29, 34 – осушитель; 27 – генератор пароводяной смеси; 30 – реакционная камера;

В циркуляционной экспериментальной высокотемпературной установке (стенде) Электрогорского научно-исследовательского центра по безопасности АЭС (ЭНИЦ) были проведены длительные (свыше 20 тыс. ч) коррозионные испытания бинарных циркониевых сплавов с железом (0,3...1,0 мас.% Fe), хромом (0,5...1,0 мас.% Cr), медью (0,5...1,0 мас.% Cu) и оловом (0,5...2,0 мас.% Sn) в потоках пароводяной смеси, содержащей 20...30 мг/кг кислорода, при температуре 350° С, давлении 16,7 МПа и скоростях потока  $W \approx 0,3$  и 6 м/с.<sup>1\*</sup> Схема экспериментального стенда приведена на рис. 1.

Бинарные сплавы были выплавлены на основе йодидного циркония, образцы из которого испытывали одновременно с образцами этих сплавов (для сравнения). Образцы сплавов были термообработаны для обеспечения стабильности структуры металла.

### КОРРОЗИОННЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ

Результаты стендовых коррозионных испытаний бинарных сплавов в кислородсодержащей пароводяной смеси при температуре 350 °С представлены на рис. 2-5.

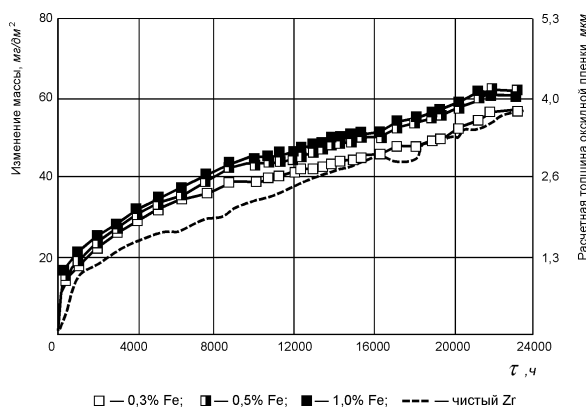


Рис. 2. Кинетические кривые коррозии бинарных сплавов циркония с железом и нелегированного (йодидного) циркония в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси при  $t = 350^\circ\text{C}$

Показано, что при указанном уровне легирования:

- содержание в сплавах циркония с железом от 0,3 до 1,0 мас. % Fe практически не ухудшает их коррозионной стойкости, что находится в соответствии с [1];
- содержание в сплавах циркония с хромом от 0,5 до 1,0 мас. % Cr несколько повышает их коррозионную стойкость;
- увеличение содержания меди в составе сплавов циркония с медью повышает их коррозионную стой-

<sup>1\*</sup> В проведении исследований участвовал с.н.с. Горячкин И.Н.

кость лишь в пределах до 0,5 мас. % Cu, дальнейшее увеличение содержания меди (в пределах исследованного диапазона – до 1,0 мас.% Cu) резко снижает коррозионную стойкость сплавов;

- коррозионная стойкость сплавов циркония с оловом в потоке кислородсодержащей пароводяной смеси снижается с ростом количества последнего в их составе – уменьшается время до наступления "перелома" на соответствующих кинетических кривых коррозии.

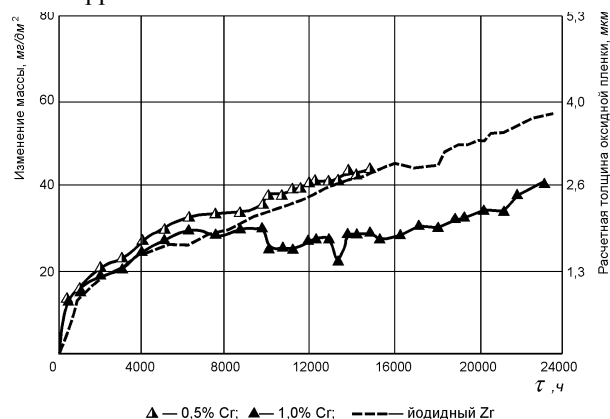


Рис. 3. Кинетика коррозии бинарных сплавов циркония с хромом и нелегированного (йодидного) циркония в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси при  $t = 350^\circ\text{C}$ ,  $X = 32\%$

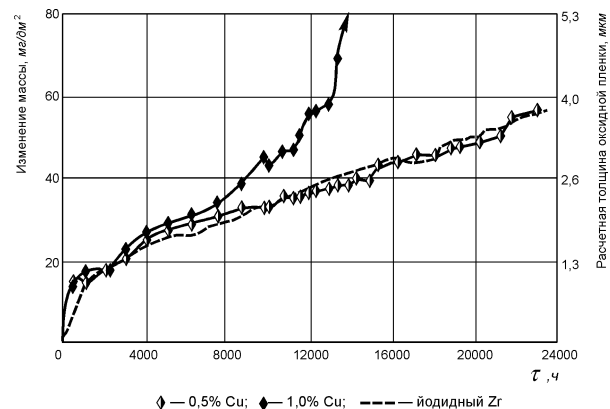


Рис. 4. Кинетика коррозии бинарных сплавов циркония с медью и нелегированного (йодидного) циркония в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) при  $t = 350^\circ\text{C}$ ,  $X = 32\%$

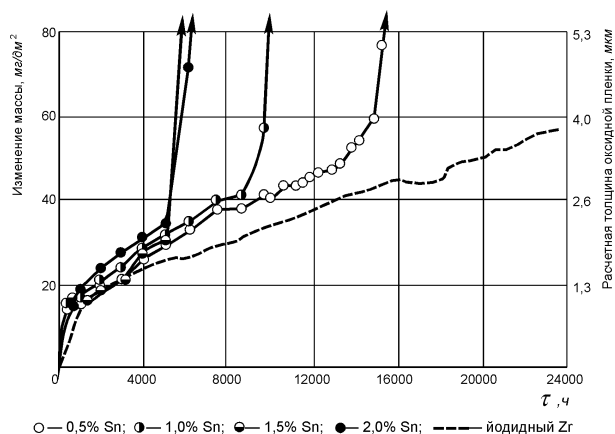


Рис. 5. Кинетика коррозии бинарных циркониевых сплавов с оловом в сравнении с нелегированным цирконием в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20 \dots 30 \text{ мг/кг}$ ) пароводяной смеси при  $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $X = 35 \%$

Полученные экспериментальные данные о влиянии на коррозионное поведение циркония тех или иных легирующих добавок дают возможность интерпретировать имеющиеся данные о коррозионном поведении многокомпонентных циркониевых сплавов.

Результаты оценки влияния легирующих добавок в бинарных сплавах циркония на интенсивность поглощения ими выделившегося в процессе коррозионных испытаний в пароводяной смеси  $H_2$  представлены в табл. 1.

Таблица 1  
Интенсивность наводороживания бинарных циркониевых сплавов в процессе коррозионных испытаний в кислородсодержащих потоках пароводяной смеси при  $t = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $X = 32 \%$

Сплав	Время выдержки образца, ч	Содержание водорода, масс. %	Средняя скорость наводороживания, %/ч
Zr + 0,3 мас.% Fe	14700	$9,0 \dots 10^{-3}$	$1,36 \dots 10^{-7}$
Zr + 0,5 мас.% Fe	14700	$1,3 \dots 10^{-3}$	$0,88 \dots 10^{-7}$
Zr + 1,0 мас.% Fe	14700	$1,0 \dots 10^{-3}$	$0,68 \dots 10^{-7}$
Zr + 0,5 мас.% Cu	14700	$2,0 \dots 10^{-3}$	$1,36 \dots 10^{-7}$
Zr + 1,0 мас.% Cu	13500	$25 \dots 10^{-3}$	$18,5 \dots 10^{-7}$
Zr + 0,5 мас.% Cr	14700	$2,5 \dots 10^{-3}$	$1,7 \dots 10^{-7}$
Zr + 1,0 мас.% Cr	14700	$1,5 \dots 10^{-3}$	$1 \dots 10^{-7}$
Zr + 0,5 мас.% Sn	14700	$5 \dots 10^{-3}$	$3,4 \dots 10^{-7}$
Zr + 1,0 мас.% Sn	9500	$25 \dots 10^{-3}$	$26,3 \dots 10^{-7}$
Zr + 1,5 мас.% Sn	5500	$50 \dots 10^{-3}$	$91 \dots 10^{-7}$
Zr + 2,0 мас.% Sn	6000	$55 \dots 10^{-3}$	$92 \dots 10^{-7}$

Из анализа данных табл. 1 следует:

- при увеличении в бинарных сплавах содержания железа и хрома интенсивность наводороживания этих сплавов уменьшается;

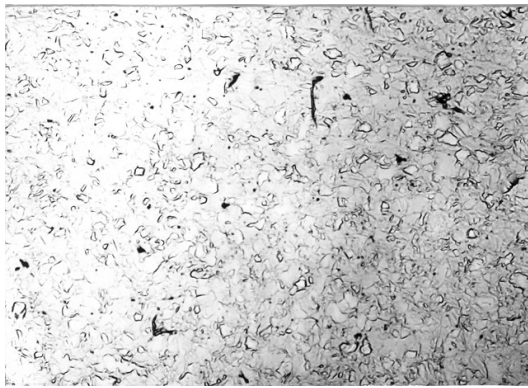
- с точки зрения минимизации степени наводороживания сплавов циркония с медью, содержание в них этого компонента благоприятно до уровня  $\sim 0,5$  мас.% Cu; при дальнейшем увеличении содержания в сплавах меди происходит резкое увеличение степени их наводороживания;

- с увеличением в сплавах циркония с оловом содержания последнего до уровня более 0,5 мас. % интенсивность наводороживания сплавов резко возрастает.

#### ДАННЫЕ ПО ГИДРИРОВАНИЮ

Для определения характера гидрирования испытанных образцов йодидного циркония и бинарных сплавов на его основе были выполнены металлографические исследования этих образцов, в результате которых показано:

- В йодидном цирконии (без отжига) после 23 тыс. ч испытаний гидриды выделялись в незначительном количестве, были расположены беспорядочно и их размер не превышал 2 мкм (рис. 6,а). Применение отжига, не изменив беспорядочной ориентации гидридов, способствовало незначительному увеличению их количества при существенном увеличении размеров до  $10 \dots 12$  мкм (рис.6,б).



а



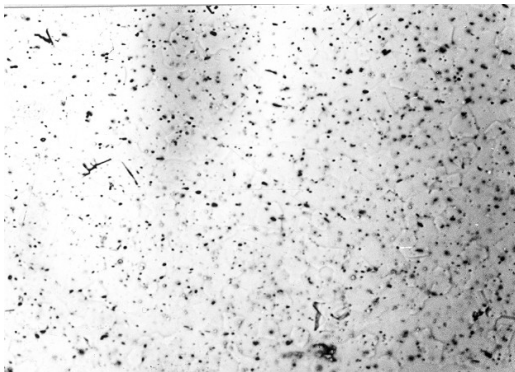
б

Рис. 6. Распределение гидридов в структуре йодидного циркония с различной термообработкой после испытаний в потоках кислородсодержащих ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси при 350 °C в течение 23 тыс. ч x 400; а) без отжига; б) отжиг 560 °C, 3 ч

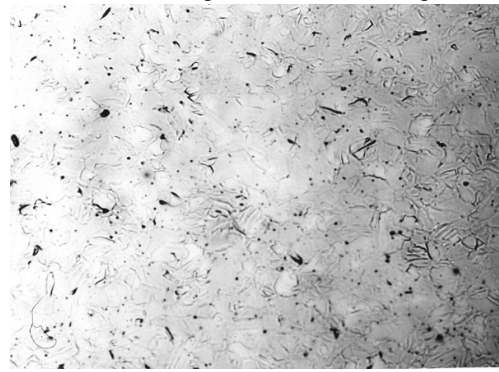
- Для сплавов циркония с железом характерен крайне незначительный уровень их гидрирования – с образованием гидридов размером 2...15 мкм (при 0,3...0,5 мас.% Fe) и 5...20 мкм (при 1,0 мас.% Fe), расположенных беспорядочно (рис.7,а, в). При этом с ростом содержания железа в сплавах интенсивность образования гидридов снижается.
- У бинарных сплавов циркония с оловом уже при наличии 0,5 мас.% Sn гидриды достаточно заметны, хотя и очень мелкие (2...10 мкм) и расположены беспорядочно (рис.7,б). С увеличением содержания олова в сплаве до 1,0 мас.% количество гидридов заметно увеличивается, а характер их расположения в целом не меняется (рис.7,г). Легирование до 1,5...2,0 мас.% приводит к значительному увеличению количества гидридов (без изменения их размеров), причем они соединяются в конгломераты с достаточно ясно выра-

женной направленностью расположения в структуре сплава (рис.7,д).

- Характерной особенностью обладают сплавы циркония с хромом: гидрирование сплава с 0,5 мас.% Cr более интенсивное (рис.8,а), чем с 1,0 мас.% Cr (рис. 8,б), причем размер гидридов в первом случае существенно больше – до 12 мкм (по сравнению с 5...6 мкм для сплава с 1,0 мас.% Cr).
- У сплава циркония с 0,5 мас.% Cu гидрирование незначительно. Хотя размеры гидридов и достигают 15...18 мкм, но их сравнительно немного (рис. 8,в). Увеличение содержания меди в сплаве до 1,0 мас.% существенно увеличивает степень гидрирования, хотя размер гидридов при этом практически не изменяется (рис. 8,г). Гидриды в сплавах циркония с медью располагаются беспорядочно, без предпочтительной ориентации.



а



б

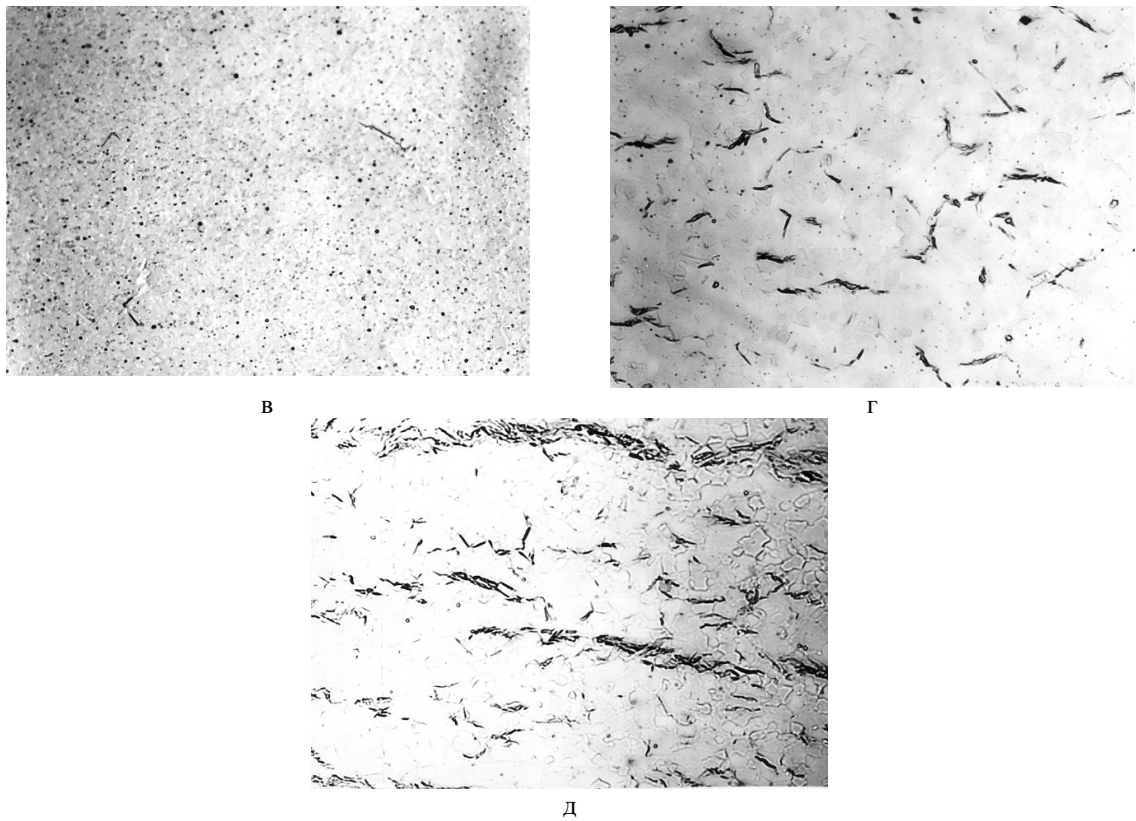


Рис. 7. Распределение гидридов в структуре бинарных сплавов циркония с железом (а, в) и оловом (б, г, д) после отжига при 500 °С 4 ч после испытаний в течение 12...15 тыс. ч в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси ( $X=20\%$ ) высоких параметров при 350 °С и 400 °С  
 а) сплав Zr + 0,3...0,5 мас. % Fe, 15 тыс. ч; б) сплав Zr + 0,5 мас.% Sn, 15 тыс. ч; в) сплав Zr + 1,0 мас.% Fe, 15 тыс. ч; г) сплав Zr + 1,0 мас.% Sn, 12 тыс. ч; д) сплав Zr + 1,5...2,0 мас.% Sn, 12 тыс. ч

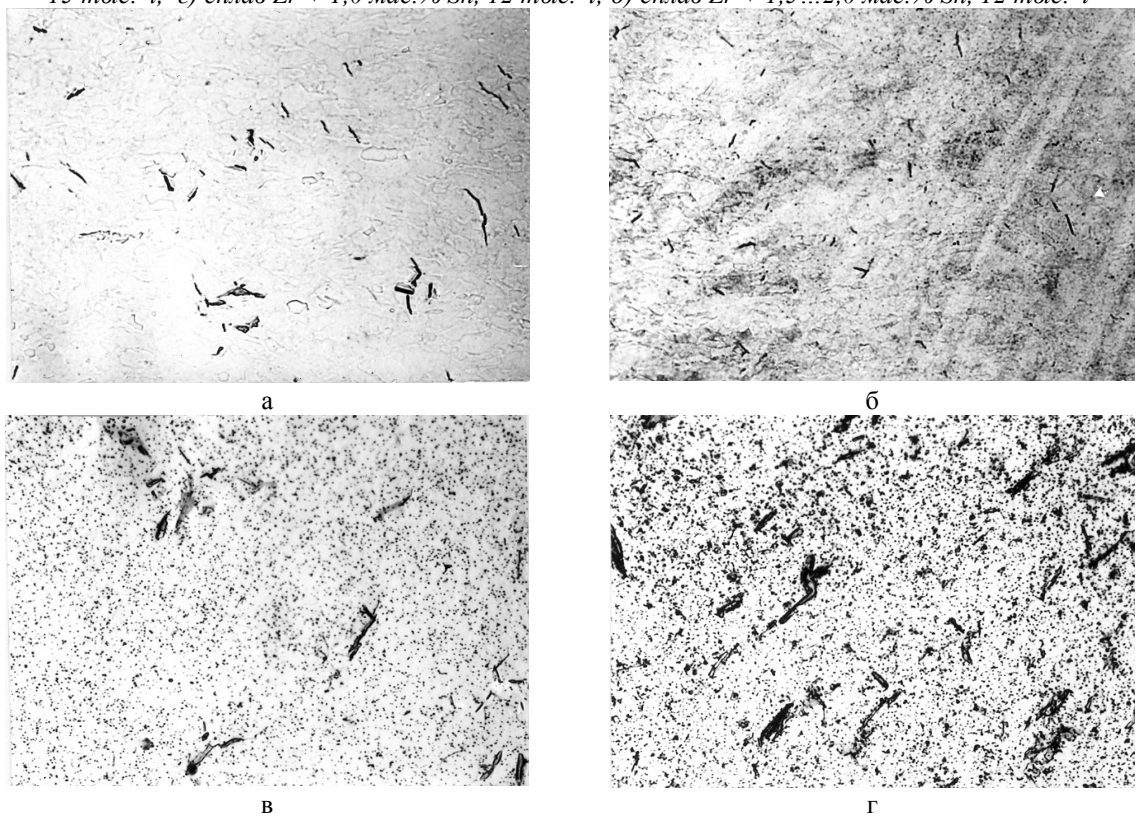


Рис. 8. Распределение гидридов в структуре бинарных сплавов циркония с хромом (а, б) и медью (в, г) после отжига при 500 °С 4 ч после испытаний в течение 15 тыс.ч в потоке кислородсодержащей

( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси ( $X=20\%$ ) высоких параметров при  $350\text{ }^\circ\text{C}$  x 400

а) сплав  $Zr + 0,5$  мас.%Cr; б) сплав  $Zr + 1,0$  мас.%Cr; в) сплав  $Zr + 0,5$  мас.%Cu; г) сплав  $Zr + 1,0$  мас.%Cu

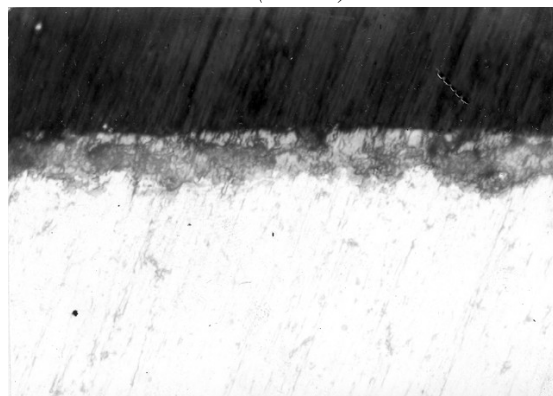
### СТРУКТУРА ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК

Металлографические исследования структуры оксидных пленок, сформировавшихся на поверхности образцов исследованных бинарных сплавов циркония после длительных коррозионных испытаний в указанных выше условиях, позволили выявить некоторые присущие им характерные особенности, зависящие, прежде всего, от содержания в них легирующих добавок и примесей, режима термообработки, подверженности их автоклавированию.

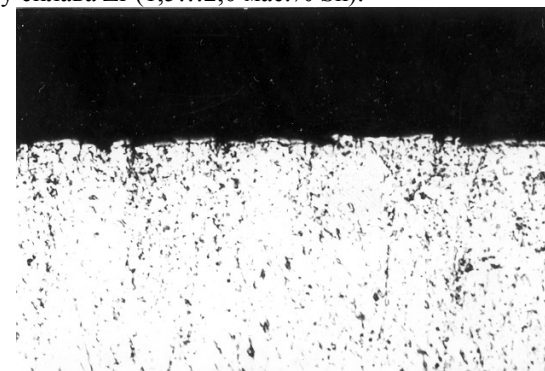
На йодидном цирконии сформировалась плотная, равномерная черная оксидная пленка толщиной около 2 мкм, мало отличающаяся у образцов, подвергнутых отжигу и без отжига (рис. 9).



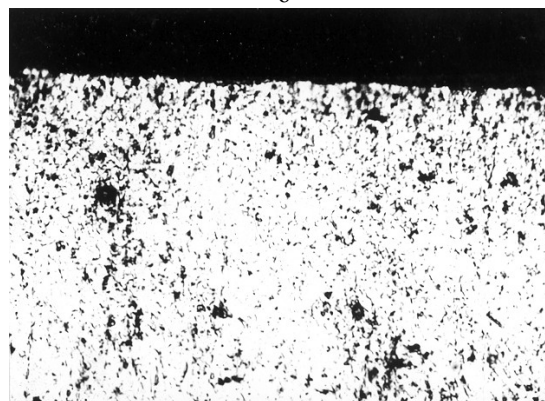
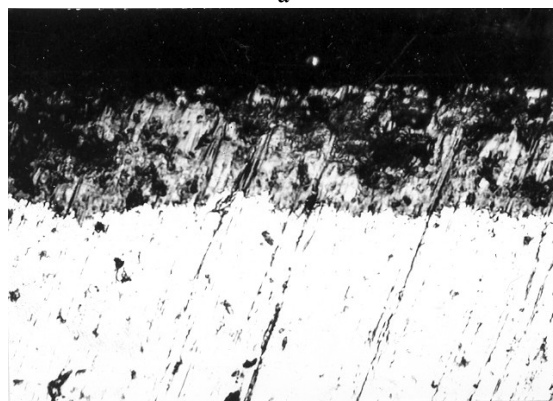
Рис.9. Структура оксидной пленки, сформировавшейся на йодидном цирконии (отжиг при  $560\text{ }^\circ\text{C}$  3 ч) после испытаний в течение 23 тыс. ч в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси ( $350\text{ }^\circ\text{C}$ ) x 500



а



б



Дальнейшее повышение степени легирования циркония оловом (до 1,5...2,0 мас.%) привело к формированию оксидной пленки, имеющей существенно большую толщину (до 140 мкм), изобилующей порами и осыпающейся с поверхности образцов (рис.10,д). Под этим слоем имела тонкая, плотно прилегающая к металлу оксидная пленка толщиной около 4 мкм.

Для бинарных сплавов циркония с железом и хромом характерно формирование на их поверхности плотных, равномерных, тонких (около 1 мкм) оксидных пленок (рис.10,б, г); причем, не было отмечено заметного различия их в зависимости от природы легирующего элемента (Fe и Cr) или их количества (от 0,3 до 1,0 мас.%).

У бинарного сплава циркония с медью (1 мас.%) сформировалась белая оксидная пленка толщиной 50...65 мкм, покрывающая значительную часть поверхности образцов (рис. 10,е). Оксидная пленка имела ярко выраженную слоистую структуру, с неравномерным фронтом окисления.

Таким образом, металлографические исследования структуры образующихся на йодидном цирконии и на бинарных сплавах циркония оксидных пленок позволили определённым образом подтвердить выявленные кинетические закономерности их коррозионного поведения. В частности, как показано выше, установлен избирательный характер окисления структурных составляющих для сплавов  $Zr + Sn$ ,  $Zr + Cu$ , а также наличие под слоем толстой, не защитной оксидной пленки тонкого защитного подслоя незначительной (несколько мкм) толщины у сплава  $Zr$  (1,5...2,0 мас.% Sn).

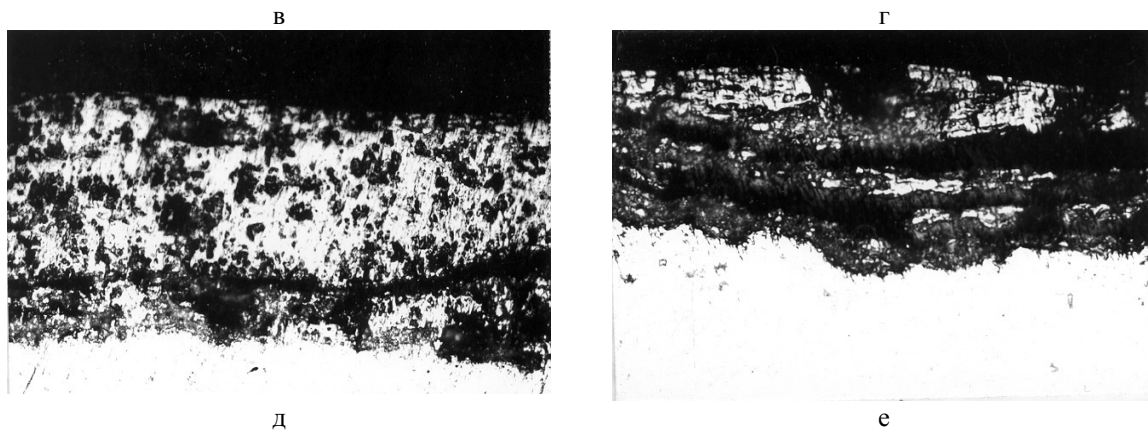


Рис.10. Структура оксидных пленок, сформировавшихся на бинарных сплавах циркония с оловом (а, в, д), железом (б), хромом (г) и медью (е) после отжига при 500 °С 4 ч и 15 тыс. ч испытаний в потоке кислородсодержащей ( $C_{O_2} = 20...30$  мг/кг) пароводяной смеси (350 °С)

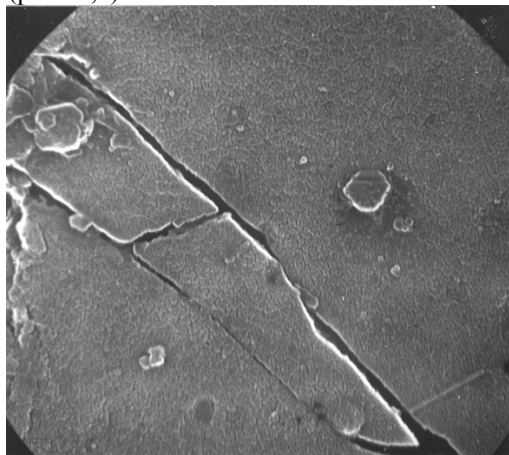
а) сплав  $Zr + 0,5$  мас.% Sn, 10 мкм; б) сплав  $Zr + 0,3...0,5$  мас.% Fe, 1 мкм; в) сплав  $Zr + 1,0$  мас.% Sn, 35...40 мкм; г) сплав  $Zr + 1,0$  мас.% Cr, 1 мкм; д) сплав  $Zr + 1,5...2,0$  мас.% Sn, 140 мкм; е) сплав  $Zr + 1,0$  мас.% Si, 50...65 мкм x 500

Определенный интерес представляют результаты исследования морфологии поверхности оксидных пленок, сформировавшихся на бинарных сплавах циркония с железом, хромом и медью (исследования проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа «Самебах»). Фотографии поверхности пленок представлены на рис. 11.

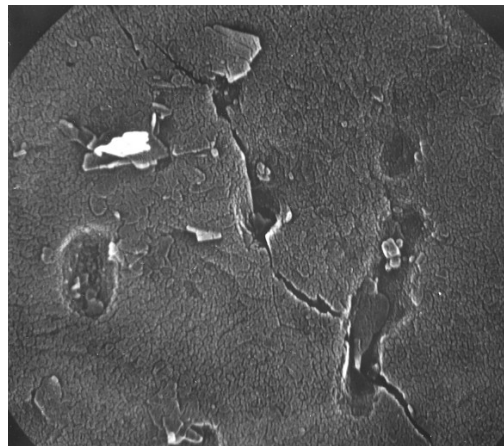
На поверхности сплава  $Zr + 0,5$  мас.% Fe имелись трещины достаточно большой протяженности (более 10 мкм), достигающие до поверхности металла (рис.11,а). На отдельных участках оксидной пленки сплава  $Zr + 1$  мас.% Fe имела место питтинговая коррозия (рис.11,б).

На поверхности оксидной пленки сплавов циркония с хромом также имелись трещины, но в количествах меньших, чем на бинарных сплавах циркония с железом (рис. 11,в и 11,г).

Как следует из сопоставления рис. 11,д и 11,е, в оксидной пленке на сплаве циркония с 1 мас.% Si имелись протяженные трещины, в отличие от сплава циркония с меньшим (0,5 мас.%) содержанием меди, дефекты оксидных пленок на которой имели существенно меньшие размеры. Полученные данные находятся в соответствии с результатами коррозионных показателей для указанных сплавов (см. рис. 4).

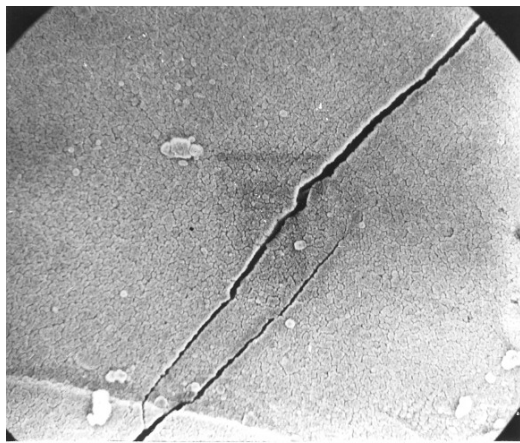


а) x 10000

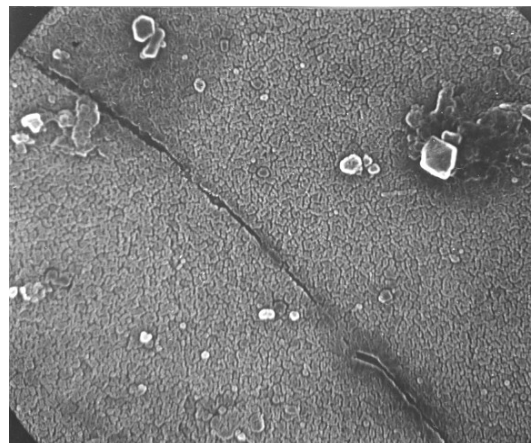


б) x 10000

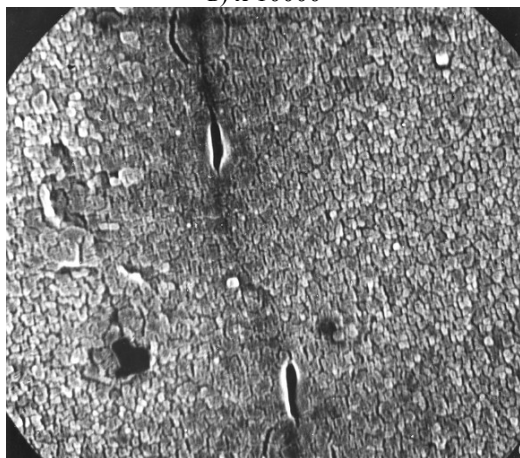




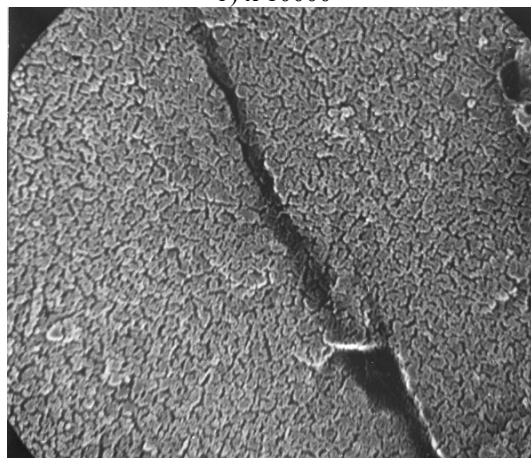
в) x 10000



г) x 10000



д) x 20000



е) x 20000

Рис.11. Морфология поверхности бинарных сплавов циркония Zr + 0,5 мас.%Fe (а); Zr + 1,0 мас.%Fe (б); Zr + 0,5 мас.%Cr (в); Zr + 1,0 мас. % Cr, (г); Zr + 0,5 мас.%Cu (д); Zr + 1,0 мас.% Cu (е) после испытаний в пароводяной смеси при температуре 350 °С, давлении 16,7 МПа,  $C_{O_2} = 25$  мг/кг в течение 10 тыс. ч

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные коррозионные испытания бинарных сплавов циркония в условиях длительного воздействия на них потока пароводяной кислородсодержащей среды высоких (350 °С,  $p = 16,7$  МПа) параметров позволили:

- получить экспериментальные данные, дающие возможность более обоснованно прогнозировать влияние исследованных легирующих добавок на коррозионное поведение как соответствующих бинарных сплавов, так и создаваемых на их основе многокомпонентных циркониевых сплавов (в предположении, что характер влияния легирующей до-

бавки на коррозионное поведение сплавов и того и другого вида в общих чертах одинаков);

- расширить представления о характере влияния легирующих добавок на закономерности коррозионного поведения циркониевых бинарных сплавов с учетом исследованного диапазона содержания этих добавок в составе соответствующих сплавов.

### ЛИТЕРАТУРА

1.А.С. Займовский, А.В. Никулина, Ф.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. 2-е издание переработ. и доп. М.: «Энергоатомиздат». 1994, 256 с.

## РЕЗУЛЬТАТИ ВНПРЕАКТОРНИХ КОРОЗИЙНИХ ВИПРОБУВАНЬ БІНАРНИХ СПЛАВІВ ЦИРКОНИЮ В ПОТОЦІ ПАРОВОДЯНІЙ СУМІШІ ВИСОКИХ ПАРАМЕТРІВ

*В.А. Гашенко, О.Н. Абакумова*



Представлені результати тривалих корозійних випробувань бінарних сплавів цирконію с залізом, хромом, міддю, оловом в потоках пароводяній суміші, отримуючій 20...30 мг/кг кисню при температурі 350°C, давлінні 16,7 МПа та швидкостях потоку 0,3 и 6 м/с.

## **RESULTS OF OUTREACTOR CORROSION TESTS OF BINARY ZIRCONIUM ALLOYS IN THE HIGH PARAMETERS VAPOUR-WATER MIXTURE FLOW**

*V.A. Gashenko, O.N. Abakumova*

Results of long-terms corrosion tests of binary zirconium alloys with iron, copper, chromium, tin in the flows of water-vapour mixture, containing 20...30 mg/kg of oxygen at temperature 350°C and pressure 16,7 MPa and flow rate of 0,3 and 6 m/sec are presented.