

## ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ТРУБ ИЗ СПЛАВА Zr1Nb В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ГЛУБИНЫ СЛОЁВ ПОСЛЕ ТРАВЛЕНИЯ

*И.А. Петельгузов, О.В. Данилова, Ф.А. Пасенов, Р.А. Рудь*  
*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл»*  
*Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт»,*  
*г. Харьков, Украина; E-mail: petelg@kipt.kharkov.ua; тел: (057)335-67-67*

Приведены результаты исследования качества труб для твэлов из сплава Zr1Nb, полученного на основе кальциетермического циркония, путём определения скорости травления и по показателям коррозионной стойкости сплава в зависимости от глубины травления. Для сравнения в аналогичных условиях испытывался и штатный сплав для твэлов марки Э110. Скорость травления определялась в фторсодержащих травителях, а коррозионные испытания были выполнены в автоклавах при температуре и давлении работы твэлов 350 °С, 16,5 Мпа; в коррозионной среде, сходной с составом теплоносителя реактора ВВЭР-1000. Показана однородность характеристик по глубине слоёв, сходство в закономерностях растворения в реактиве и коррозии в водной среде сплава Zr1Nb и сплава Э110.

### ВВЕДЕНИЕ

В Украине ещё в 80-х годах разработан кальциетермический метод получения сплава Zr+1%Nb (мас.), который по некоторым показателям имеет преимущество перед электролитическим способом получения штатного сплава Э110 для твэлов ВВЭР-1000. В составе смешанной шихты со сплавом Э110 был получен сплав КТЦ-110, удовлетворяющий Техническим условиям на изготовление твэльных труб, а из него на заводах России были изготовлены тепловыделяющие сборки, которые успешно прошли реакторные испытания [1].

С целью разработки топливного цикла в Украине в 1996 г. Днепропетровским трубным институтом была выпущена первая опытная партия твэльных труб, полностью изготовленная из кальциетермического сплава Zr1Nb, удовлетворяющая многим требованиям Технических условий на изготовление таких труб [2,3]. Отличием украинского сплава Zr1Nb от штатного российского сплава Э110 является, прежде всего, повышенное содержание кислорода в сплаве (до 0,16 мас.%) по сравнению с Э110, где содержание кислорода не превышает 0,1 %. По легирующей добавке (1 мас.% Nb) и по другим примесям составы сходны.

Отличие по содержанию кислорода приводит к разным прочностным и пластическим характеристикам у обоих сплавов. Были также вопросы относительно коррозионной стойкости сплава Zr1Nb. Эти обстоятельства потребовали проведения комплекса исследований сплава, которые выполняются в НИЦ ХФТИ и в Государственном трубном институте в Днепропетровске, относительно качества сплава Zr1Nb, возможности его применения в изготовлении твэлов и разработки предложений по его совершенствованию [3-5].

### 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И МАТЕРИАЛЫ

Для решения поставленной задачи - оценки качества сплава Zr1Nb в сравнении с известным и апробированным сплавом Э110, необходимо выполнить комплекс испытаний обоих материалов в аналогичных условиях и сравнить характеристики их поведения. Сходные показатели при исследованиях могут говорить о сходстве сплавов по изучаемым параметрам.

Для этого по определённому режиму, разработанному и применяемому при изучении кинетики коррозии сплава Zr1Nb, была подготовлена партия образцов, которая протравливалась разное время по длительности с непрерывным удалением травильного шлама. Толщина стравленных слоёв сплава составляла приблизительно 10, 50, 100, 150 и 200 мкм с наружной и внутренней сторон поверхности образцов-труб. Определялась скорость травления (растворения) образцов из сплава Zr1Nb, а параллельно и образцов труб из сплава Э110. Периодическое взвешивание производили на аналитических весах типа ВЛР-200, точность взвешивания 0,1 мг.

Химический состав травителя следующий: фтористоводородная кислота с плотностью 1,13 г/см<sup>3</sup> – 5 об. % (азотная кислота с плотностью 1,41 г/см<sup>3</sup> – 45 об. % (дистиллированная вода - остальное).

Температура раствора в ванне поддерживалась в пределах 40...42 °С.

Глубина травления определяли с помощью измерения убыли массы ( $\Delta P$ ) образцов по формуле

$$h = \Delta P / \rho S,$$

где  $h$  – глубина стравленного слоя, мкм;  $\rho$  – плотность материала для циркониевого сплава ( $\rho = 6,5$  г/см<sup>3</sup>);  $S$  – площадь поверхности образца, см<sup>2</sup>;  $\Delta P$  – масса стравленного слоя, мг.

После операции травления перед постановкой на коррозионные испытания образцы проходили операцию отмывки остатков травителя и шламов на поверхности образцов, что будет подробно описано в экспериментальной части.

В дальнейшем для исследований использован метод автоклавирования, т. е. нагрев и коррозионные испытания протравленных на разную глубину образцов труб в автоклаве при температуре 350 °С, давлении 16,5 МПа в течение 4000 ч. Предполагалось, что если сплав неоднороден по химическому составу и структурным характеристикам, то в процессе коррозионных испытаний будут выявлены различия в цвете плёнок, степени их однородности на разных участках, а измерения привесов зафиксируют количественно разные скорости коррозии сплава, если различия будут при разной толщине оболочек.

То есть по существу выполняется послойный анализ коррозионной стойкости труб из сплава Zr1Nb.

Образцы представляли собой трубки длиной 22...30 мм, с диаметрами 9,15 мм наружным и ~ 7,72 мм внутренним. Травление осуществлялось с обеих сторон труб – с наружной и внутренней.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Исследование процесса травления образцов

Травление поверхности образцов труб для твэлов традиционно применяется в технологиях разных стран при производстве оболочек для тепловыделяющих элементов. При этом с поверхности удаляется слой металла толщиной от 10 до 20 мкм.

Результатом травления поверхности является оценка качества поверхности изделий, в частности, труб для тепловыделяющих элементов. Благодаря такой операции относительно легко просматривается вид, состояние поверхности, наличие или отсутствие включений, равномерность распределения примесей и легирующих добавок.

В наших экспериментах травление осуществлялось в ваннах, изготовленных из фторпласта, поддерживаемых температуру травителя в заданных пределах. Так как процесс травления сопровождается экзотермической реакцией, то необходимость поддержания заданной температуры требовала охлаждения ванны после каждого сеанса травления образцов.

Важным моментом в осуществлении операции травления является своевременное удаление нерастворимого в травителе шлама, который представляет собой смесь фторидов циркония и ниобия. Такое удаление шлама в работе выполнялось путём механического снятия осадка щёткой или бязевым жгутом, причём эта процедура выполнялась непосредственно в среде травителя. Извлечение и выдержка на воздухе образцов с остатками шлама приводит к прочному прилипанию фторидов, к поверхностному загрязнению поверхности ионами фтора.

Указанный метод механического удаления шлама в среде травителя и последующая отмывка, которая будет описана ниже, обеспечили чистоту поверхности по остаткам фтора не ниже 0,2 мкг/см<sup>2</sup>. Содержания фтора на поверхности определялось ядерно-физическим методом, который подробно описан в работе [5].

Окончательная промывка и удаление остатков фторидов производились в ванне с 15-процентным раствором нитрата алюминия с добавлением в него азотной кислоты до обеспечения в растворе величины рН = 1...2, с выдержкой образцов в течение 10 мин с промывкой в проточной воде и последующем кипячением в бидистиллированной воде в течение 15 мин. После тщательной протирки безворсовой тканью образцы взвешивали и передавали на коррозионные испытания.

Зависимость изменения массы образцов от времени травления показана на рис.1, а соответствующие расчётные значения толщины стравленных слоёв циркониевого сплава - на рис.2.

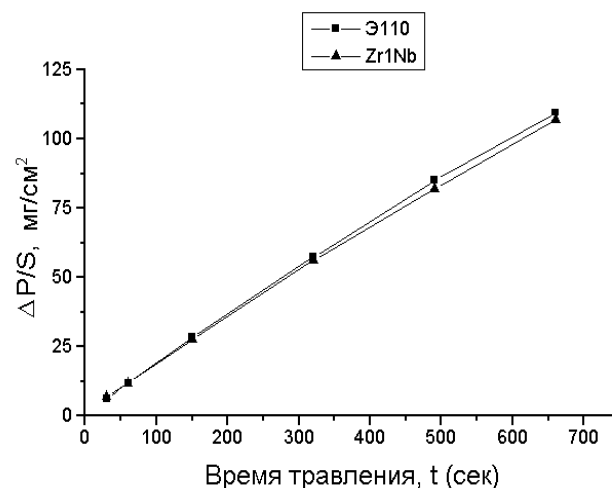


Рис. 1. Зависимость от времени убыли массы образцов труб из сплавов Zr1Nb и Э110 при двустороннем травлении в травителе 5 об. % HF + 45% HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O при температуре 40...42 °С

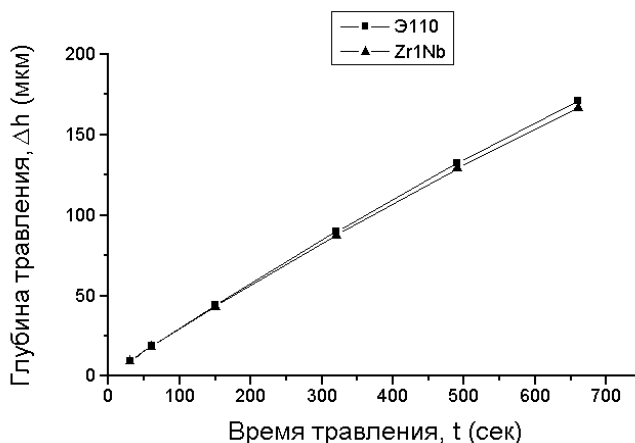


Рис. 2. Изменение толщины стравленных слоёв при травлении труб из сплавов циркония в тех же условиях, что на рис. 1

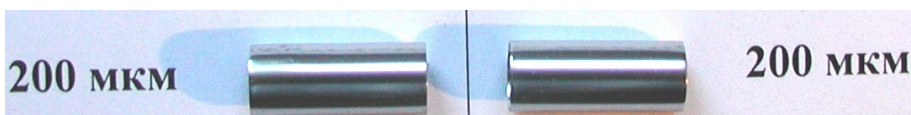


Рис.3 Внешний вид образцов труб из сплавов Zr1Nb и Э110 после глубокого травления (200 мкм)

Обращает на себя внимание, прежде всего, линейный характер такой зависимости, который соблюдается с большой точностью в течение всего времени травления. Следующий важный момент, который необходимо отметить – это близкое значение скоростей травления обоих сплавов в течение всего исследованного периода до удаления слоя сплава 175...200 мкм. Усреднённая скорость травления для обоих сплавов составляет 0,164 мг/(см<sup>2</sup>·с) (0,25 мкм/с). Характерный внешний вид образцов труб после травления в течение времени травления 600 °С показан на рис.3. Видно, что образцы обоих сплавов имеют чистую однородную глянцевую поверхность без углублений или питтингов, несмотря на столь значительную толщину стравленных слоёв. Необходимо отметить несколько более тусклый вид поверхности образцов труб из сплава Zr1Nb после травления, что, как будет показано дальше, не сказывается на коррозионных свойствах образцов.

## 2.2. Кинетика коррозии

Приготовленные по выбранному режиму образцы, протравленные на глубину 10, 50, 100, 150 и 200 мкм, были поставлены на коррозионные испытания в автоклавы, наполненные водой, близкой по составу к теплоносителю ВВЭР-1000. Состав коррозионной среды был следующий: борная кислота Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> - 7...8 г/л; КОН - 0,025 г/л; NH<sub>3</sub> - 14 мг/л Н<sub>2</sub>O. Остальное – бидистиллированная вода. pH раствора 7,0...7,2.

Коррозионные испытания проводились по стандартной методике, которая применяется в Украине и России при коррозионных исследованиях циркониевых сплавов.

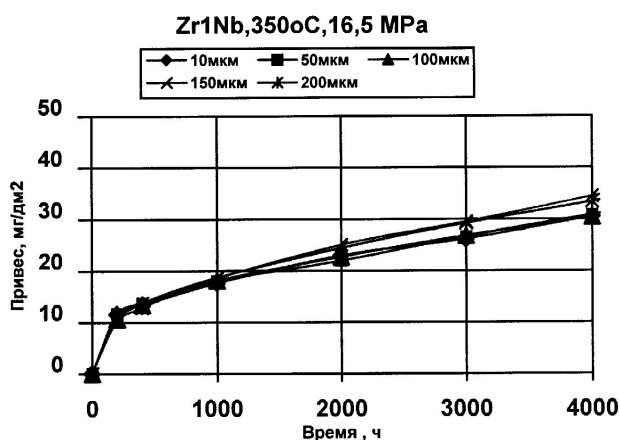


Рис. 4. Кинетика коррозии образцов труб из сплава Zr1Nb при выдержке в высокотемпературной воде состава теплоносителя реактора ВВЭР в зависимости от толщины стравленных слоёв сплава при ука-

Результаты коррозионных испытаний показаны на рис.4 и 5. Из общего вида графиков (см. рис.4) следует, что все образцы труб сплава Zr1Nb с разной глубиной травления (окисляющаяся поверхность находилась на разных расстояниях от поверхности) окисляются со сходными закономерностями. Графический анализ показал, что зависимость привеса от времени до 1000 ч окисления подчиняется кубической закономерности ( $n=3$ ), а затем показатель степени в уравнении  $(\Delta m/S)^n = Kt$  уменьшается от 3 до 2,2...2,3. Привесы для образцов сплавов с глубиной травления 150 и 200 мкм располагаются несколько выше, чем для образцов с меньшими толщинами удалённых слоёв, но эти различия практически находятся в области, близкой к полосе разброса данных и точности определения привесов ( $\pm 3\%$ ).

Кривые коррозии труб из сплава Э110 (см. рис. 5) имеют аналогичный вид и сходные закономерности зависимости привеса от времени коррозии. Так же наблюдается сначала кубический закон коррозии в зависимости от времени (в интервале до 1000 ч), который переходит в более слабую зависимость привеса от времени ( $n = 2,3$ ).

Образцы обоих типов сплавов имеют сходный внешний вид после коррозионных испытаний. Учитывая то, что при коррозионных исследованиях состояние оксидных плёнок отражает качество структуры сплава, наличия неоднородностей, включений и примесей в сплаве, то можно сказать, что структуры сплавов сходны. Оксидные плёнки на обоих материалах имели идентичный вид после коррозии образцов с разными глубинами травления: по цвету – тёмно-синий в обоих случаях, по отсутствию раз-

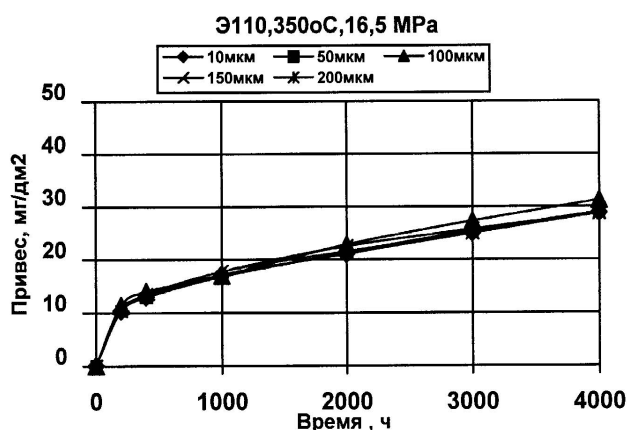


Рис. 5. Кинетика коррозии образцов труб из сплава Э110 при выдержке в высокотемпературной воде состава теплоносителя реактора ВВЭР в зависимости от толщины стравленных слоёв

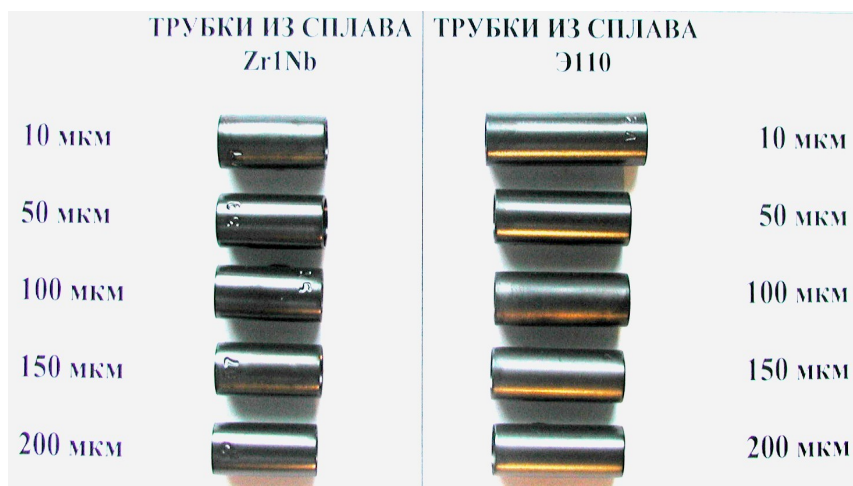


Рис. 6. Внешний вид поверхности образцов труб и сплавов Zr1Nb и Э110, стравленных на разную глубину с поверхности после коррозионных испытаний в воде состава теплоносителя реактора ВВЭР-1000 при температуре 350 °С в течение 4000 ч

водов и побелений, которые обычно являются браковочным признаком при промышленном изготовлении твэльных труб, по отсутствию включений. Внешний вид образцов после испытаний, подтверждающий вышесказанное, показан на рис. 6. Видно, что все образцы покрыты однородной сплошной оксидной плёнкой тёмного цвета. Различий в характере плёнок на образцах с разной глубиной стравленных слоёв не наблюдается. Также нет существенных различий и в виде плёнок на сплавах Zr1Nb и Э110.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозионная стойкость циркониевых сплавов обуславливается образованием на поверхности плотной оксидной плёнки, замедляющей дальнейшее окисление. Спротивление коррозии является важнейшим фактором обеспечения работоспособности циркониевых оболочек твэлов.

На коррозионную стойкость оболочки твэлов в исходном состоянии оказывает влияние множество факторов. К ним можно отнести следующие:

- химический состав циркониевых сплавов;
- структурное состояние сплава, определяемое всей технологической предысторией, всем набором механических и термических обработок;
- обработка поверхности образцов и изделий (токарная обработка, шлифование, электрополировка, химическое травление).

При изготовлении твэлов заключительной операцией долгое время являлась операция травления, которая осуществляется в травителях на основе фтористо-водородной кислоты и содержащих, как правило, 5...10%HF, 40...45%HNO<sub>3</sub>, остальное – дистиллированная вода (H<sub>2</sub>O). В последнее время благодаря совершенствованию материалов и технологии производства твэлов ставится вопрос об отмене операции травления твэлов [6], однако на стадии изго-

товления и контроля труб такой операции придается важное значение.

В данной работе используются возможности метода травления и последующих коррозионных испытаний для определения качества состава опытной партии труб из сплава Zr1Nb, изготавливающегося в Украине на основе кальциетермического циркония.

Химическое травление показало сходство величин скорости травления труб сплавов Zr1Nb и Э110. Это может говорить о сходстве химического состава сплавов по примесям. Повышенное содержание кислорода в сплаве Zr1Nb по сравнению с составом Э110 не оказало влияния, поскольку, как мы предполагаем, весь примесный кислород находится в состоянии твёрдого раствора и равномерно распределён в структуре сплава. Линейный характер зависимости скорости травления от времени может говорить об однородности структуры и распределении примесей и легирующей добавки по толщине труб из сплавов Zr1Nb и Э110.

Данные наблюдения должны быть подтверждены и другими методами исследования. Таким методом был выбран метод коррозионных испытаний.

Коррозионные исследования показали однородность по цвету, сходство внешнего вида плёнок на образцах, протравленных на разную глубину. Не обнаружены какие-либо дефекты или включения в сплаве. Величины привесов, характеризующих кинетику коррозии, были близкими, находились в полосе разброса ±10% в зависимости от толщины стравленных слоёв.

Таким образом, и с этой точки зрения можно сделать вывод об однородности состава сплавов по толщине оболочки и о высокой коррозионной стойкости сплава в целом. Необходимо подчеркнуть, что испытывавшиеся образцы штатных труб для твэлов реактора ВВЭР-1000 из сплава Э110 показали практически одинаковые характеристики, как по виду поверхности образцов, так и по величинам корро-

зионных привесов в зависимости от времени испытаний и от глубины травли слоев сплавов.

## ВЫВОДЫ

В результате выполненных работ, получены следующие результаты:

1. Выбраны режимы травления труб из экспериментального сплава Zr1Nb, обеспечивающие чистоту поверхности и стабильные характеристики коррозионной стойкости сплавов.
2. Определены величины изменений привесов в процессе коррозии в воде состава ВВЭР-1000 при максимальной рабочей температуре теплоделяющих элементов реактора ВВЭР-1000 (350 °С) для труб из кальциетермического сплава Zr1Nb в течение 4000 ч и труб из штатного для твэлов ВВЭР-1000 сплава Э110. Показана высокая коррозионная стойкость сплава Zr1Nb, сходство вида оксидных пленок, близкие значения скорости коррозии твэльных труб на разной глубине травли, что свидетельствует об однородной и стабильной структуре сплава Zr1Nb.
3. Характеристики кинетики коррозии труб из кальциетермического сплава Zr1Nb, вид оксидных пленок на них и их структура в зависимости от разной глубины травли наружных слоев сходны с таковыми и для образцов труб из штатного для твэлов ВВЭР-1000 сплава Э110, которые испытывались одновременно после аналогичного травли слоев сплава.
4. Последнее характеризует сплав Zr1Nb и трубы из него как высококачественный материал для оболочек твэлов, поскольку комплекс его коррозионных характеристик сходен со свойствами всемерно апробированного всемирно известного промышленного сплава Э110.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чуприенко, К.А. Линдт и др. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украи-

ны // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1994, в.2(62), 3(63), с.114-124.

2. В.С. Вахрушева. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек твэлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 1998, в. 1(73), 2(74), с.100.
3. В.С. Вахрушева, Г.Д. Сухомлин, Т.А. Дергач. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб оболочек твэлов из сплава Zr1Nb // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (77). 1999, №2 с.27-32.
4. И.А. Петельгузов. Кинетика коррозии твэльных труб из кальциетермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb) в воде и паре при температурах 400 и 500 °С // Проблемы корозії та протикорозійного захисту матеріалів. Спеціальний випуск журналу «Фізико-хімічна механіка матеріалів». 2002, №3, т.12, с. 215.
5. В.С. Красноруцкий, И.А. Петельгузов, В.Р. Татаринов и др. Исследование некоторых характеристик работоспособности сплава Zr1Nb (КТЦ-110) как материала для твэлов реактора ВВЭР-1000 // Научные ведомости. Серия «Физика». Белгород, 2001, №1(14), с.140-145.
6. В.В. Левенец, И.А. Петельгузов, Н.Н. Белаш, А.А. Щур. Исследование поглощения материалами из кальциетермического сплава Zr+1%Nb (КТЦ-110) кислорода, азота и фтора при изготовлении моделей твэлов // ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение». 2001, №2, с.53-56.
7. Е.В. Юдина В.В. Рожков, А.А. Енин, И.И. Локтев. Исследование влияния технологических операций травления и анодирования на коррозионную стойкость и эксплуатационные характеристики твэлов // Седьмая Российская конференция по реакторному материаловедению (г. Димитровград, 8-12 сентября 2003 г.). Тезисы докладов, Димитровград, Россия, 2003.

## ВИВЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ ТРУБ ІЗ СПЛАВУ Zr1Nb В ЗАЛЕЖНОСТІ ВІД ГЛИБИНИ ШАРІВ ПІСЛЯ ТРАВЛЕННЯ

*І.А. Петельгузов, О.В. Данилова, Ф.А. Пасенов, Р.А. Рудь*

Приведені результати оцінки якості труб для твелів із сплаву Zr1Nb, отриманого на основі кальциетермического цирконію шляхом визначення швидкості травлення і по показникам корозійної стійкості сплаву в залежності від глибини травлення. Для порівняння в аналогічних умовах випробувався і штатний сплав для твелів марки E110. Швидкість травлення визначалася у фторсодержащих травителях, а корозійні іспити були виконані в автоклавах при температурі і тиску роботи твэлов 350 °С; тиску 16,5 МПа - у корозійному середовищі типу теплоносія реактора ВВЭР-1000. Показано однорідність характеристик по глибині шарів, подібність у закономірностях травлення і корозії сплаву Zr1Nb зі сплавом E110.

## THE INVESTIGATION OF CORROSION RESISTENCE CLADDIND TUBES FROM Zr1Nb ALLOY IN DEPENDENCE OF DIPH PICKLING LAYERS

*I.A. Petelguzov, O.V. Danilova, F.A. Pasenov, R.A. Rudi*

In the report brought results of evaluations of quality cladding material for fuel rods from the Zr1Nb alloy, tinned on the base calcium-thermal zirconium by the way a determination of velocity of pickling and on factors ccorrosion stability of alloy depend-

ing on depths of pickling. For the comparison in similar conditions was felt and staff alloy for fuel rods marks E110. Velocity of pickling was defined in the fluor picklers, but corrosion tests were executed in autoclaves at the temperature and pressure of work an fuel rods in reactors - 350oC, pressure 16,5 МПа - in corrosion ambience of type reactor coolant for WWER-1000. Shown homogeneity of features on the layers слоёв, resemblance in regularities of pickling and corrosions of alloy Zr1Nb with the alloy E110.