

стик механических свойств кольцевых образцов от штатных труб из сплава Э110 по ТУ 95.405-91» от 17.09.91.

6. Вахрушева В.С., Сухомлин Г.Д., Дергач Т.А. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб – оболочек твэл из сплава Zr1Nb //ВАНТ.–Сер.: ФРП и РМ. – Вып. 2 (77). – 1999. – С. 27-32.

7. Ковалёв В.В., Киселевский В.Н., Борисенко В.А., Бухановский В.В. Оценка работоспособности сплава КТЦ-110 для активных зон ядерных реакторов

АЭС: Труды конференции «Оценка и обоснование продления ресурса работоспособности элементов конструкций ядерных реакторов» 6-9.06. 2000 г., г. Киев.

8. Солонин М.И., Бибилашвили Ю.К., Никулина А.В., Цыканов В.А., Шамардин В.К., Новосёлов А.Е. Цирконий-ниобиевые сплавы для оболочек твэл и С энергетических реакторов и установок типа ВВЭР и РБМК. Шестая российская конференция по реакторному материаловедению, 11-15 сент. 2000 г. (Россия, Ульяновская область).

УДК 669.296:621.78.019.84

## ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ И СТРУКТУРЫ ТВЭЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ СПЛАВОВ КТЦ-110 И Э110

*И.А.Петельгузов, А.Г.Родак, Н.М.Роевко*

г. Харьков, ННЦ «Харьковский физико-технический институт»

*В.С.Вахрушева, Т.А.Дергач*

г. Днепропетровск, Государственный трубный институт

*В статье описываются результаты коррозионных автоклавных испытаний в воде и паре трубок из экспериментального сплава КТЦ-110 (Zr+1 % Nb) и, для сравнения, трубки штатного сплава Э110, применяемого для оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 при рабочей температуре поверхности твэлов в реакторе (350 °С) и при повышенных температурах (400 и 500 °С). Исследования кинетики коррозии показали высокую коррозионную стойкость экспериментального сплава КТЦ-110, не уступающую стойкости сплава Э110. Приведены данные по ориентации гидридов в трубах из сплава КТЦ-110 и по фазовому составу сплава. Ключевые слова: циркониевые сплавы, ниобий, коррозия, вода, наводороживание, примеси, коррозионная стойкость, твэлы, реакторы.*

В промышленных условиях при производстве изделий из циркониевых сплавов для оценки их качества применяется метод автоклавирования при температурах, более высоких, чем рабочие. Так, в США, согласно ASTM, автоклавирование образцов штатных циркониевых сплавов типа циркалой-2 и циркалой-4 производится при 400 °С, давлении 10,3 МПа в среде водяного пара, в течение 72...336 часов [1]. В производстве твэлов на заводах России применяются аналогичные условия автоклавирования, за исключением режима по давлению, а именно, автоклавирование производится при давлении 20,0 МПа [2]. В последнее время в США для выявления склонности циркониевых сплавов к нодульной коррозии стал практиковаться дополнительный контрольный режим испытаний: пары воды, 500 °С, давление 10,0 МПа, время - до 336 ч.

Нами, с целью наиболее полного определения антикоррозионных свойств сплава КТЦ-110, проведены исследования кинетики коррозии при трех режимах автоклавирования: по ASTM (США), по ТУ России и по режиму автоклавирования при 500 °С. Способом оценки коррозионных свойств сплавов при автоклавировании являлись характеристика внешнего вида (прочность и сплошность, темно-синий цвет плёнок) и скорость коррозии, характеризуемая величиной увеличения массы образцов на единице поверхности (толщина оксидных плёнок) за время испытаний.

**1. Проведение автоклавирования.** Испытания проводились в автоклавах по методике, описанной в [3]. Образцы сплавов КТЦ-110 экспериментального состава и штатного сплава Э110 представляли собой трубы с диаметрами 9,15×7,72 мм, изготов-

ленные по технологии, включающую холодную прокатку на готовый размер на ролликовых станах ХПТР 8-15 и отжиг в вакууме при 580 °С в течение 3 ч [4]. Исследуемые материалы отличались по химическому составу (табл.). После испытаний образцы извлекали из автоклавов, осматривали визуально и с увеличением до 10х и взвешивали на микровесах с точностью до 0,05мг.

**2. Описание результатов автоклавирования.** 2.1. *Кинетика коррозии.* Определены кинетические привесы за счет роста оксидных пленок на обоих типах сплавов в различных условиях коррозионных исследований (рис.1-3).

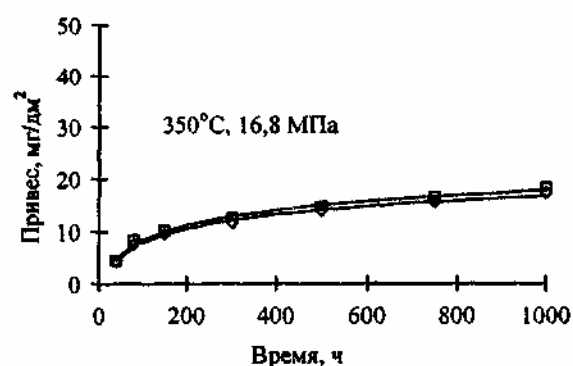


Рис.1. Кинетика коррозии трубок из КТЦ-110 и Э110 в высокотемпературной воде (350°C, 16,8 МПа): □ – трубки из сплава КТЦ-110; ◊ – трубки из Э110.

Как следует из полученных графиков, скорости коррозии, а следовательно, и толщина нарастающих пленок, на образцах сплавов КТЦ-110 и Э110 при температуре 350 °С, давлении 16,8 МПа близки, что говорит о высокой коррозионной стойкости сплава КТЦ-110 (рис.1). Зависимость привеса от времени описывается кубическим законом.

В условиях автоклавирования при 400 °С и давлении 10,0 МПа и 20 МПа значения привесов сплава КТЦ-110 и Э110 за 72 ч были практически одинаковы и составили, соответственно, значения 16 и 14 мг/дм<sup>2</sup>, что не превышает предельно допустимого значения ( $\leq 22$  мг/дм<sup>2</sup>) на готовую продукцию согласно требованиям ТУ 95.405-89 ЛУ России к сплаву Э110 и ASTM G 2-74 США по отношению к сплавам циркалой -2 и циркалой -4.

При осмотре было отмечено, что образцы обоих типов сплавов покрыты темно-синей глянцевой пленкой без побеления. Существенных различий по внешнему виду между обоими типами образцов не обнаружено.

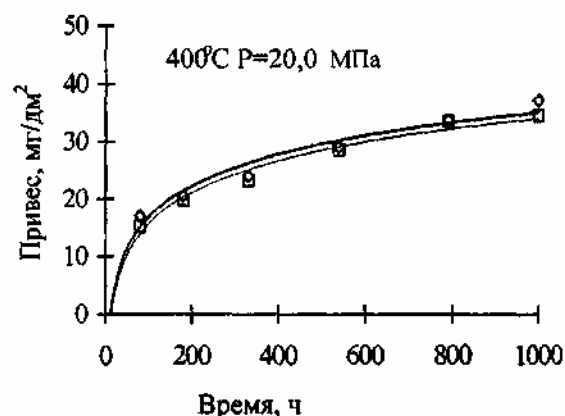


Рис.2. Кинетика коррозии трубок из КТЦ-110 (◊) и Э110 (□) при автоклавировании в водяном паре по ТУ России 95.405-81, 1990г.

Продолжение испытаний до 1000 ч не изменило хода кинетических кривых коррозии сплавов (рис.2), не ухудшило защитных свойств оксидных пленок на них. Это указывает на формирование в период основного автоклавирования (72 ч) защитных пленок, характеризующих их качество и качество сплава.

Испытания сплавов КТЦ-110 и Э110 при 500 °С и давлении 10,0 МПа (второй контрольный режим по методикам ASTM США) в течение сперва 72 ч, а затем в течение 500 ч показали также высокую коррозионную стойкость сплава КТЦ-110 за это время (рис. 3).

Оксидные плёнки на сплавах, несмотря на жёсткие условия испытаний, имели тёмно-синий цвет, были прочными, сплошными, однородными. Не наблюдалось очагов язвенной (нодульной) коррозии или следов побеления плёнок как на сплаве Э110, так и на КТЦ-110.

Закономерности кинетики коррозии КТЦ-110 при 400 °С и 500 °С в данных условиях испытаний приближаются к параболическим.

2.2. *Исследование структуры сплавов КТЦ-110 до и после автоклавирования.* Металлографические исследования были проведены с целью сравнения состояния струк-

### Химический состав трубок из КТЦ-110, Э110

Материал трубок	Примеси, (% вес $10^{-3}$ )										
	Nb	O	N	C	Fe	Cu	Ni	Al	Cr	Si	Ca
Сплав Э110	1000	70	7	20*	20	7	10	8	2,0	20*	20*
Сплав КТЦ-110	1000	120-140	8	10	20-40	2	4	4	1,8	18	4,8

**Примечание:** Данные, обозначенные «\*», показывают предельно допустимые количества по ТУ на изготовление твэльных труб [2]; остальные результаты получены методами ядерно-физического анализа [5].

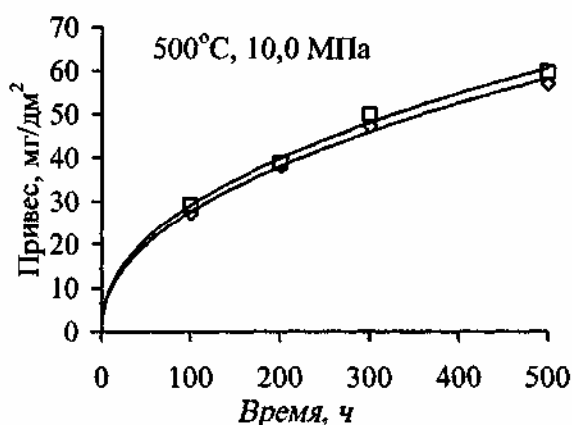


Рис. 3. Кинетика коррозии КТЦ-110 (□) и Э110 (◇) при автоклавировании по режиму ASTM (США) в водяном паре (500 °С, давление пара 10,0 МПа).

туры сплавов КТЦ-110 до и после длительного окисления. Изучение структуры показало в исходных составах сплавов наличие мелких включений (выделений) разных размеров от (0,05 до 1,5 мкм), состав которых пока не идентифицирован, но они не относятся к оксидным или интерметаллическим соединениям, так как при мягком шлифовании на мелких алмазных абразивах включения не проявляются или проявляются очень слабо. Включения становятся видимыми после травления во фторсодержащих травителях. При этом чем больше время травления, тем количество видимых включений больше, их размеры кажутся более крупными (вследствие растравливания).

Было сделано предположение, что указанные включения являются не примесными образованиями, а структурными составляющими сплавов, а именно выделениями фазы  $\beta_{\text{Nb}}$ , присутствующей в составе сплава в соответствии с диаграммой состояния системы Zr-Nb. В сплаве Э110 также наблюдались мелкие включения, хотя их количество на единице площади меньше и

расположены они не везде равномерно. При длительных коррозионных испытаниях сплава КТЦ-110 (350 °С, до 1000 ч) структура сплава не изменилась.

Обнаруживаются инородные (судя по их цвету) примесные включения (интерметаллические или оксикарибидные) выделения небольших размеров (до 2...5 мкм) в структуре сплавов КТЦ-110, но они редки. Характерно, что наличие указанных выше выделений и включений в структуре сплавов не вызывало локальной коррозии в местах их расположения.

Рентгенографический фазовый анализ выполнялся на установке УРС-50 ИМ со счётно-регистрирующим устройством ССД в медном излучении с никелевым фильтром. Исследовались образцы сплавов Э110 и КТЦ-110 в виде набора пластин, вырезанных из выпрямленных трубок, в плоскости поперечного сечения пластин, которые разрезались по образующей, распрямлялись и исследовались рентгеновским пучком.

Образцы, для снятия наклёпа, отжигались при 580 °С в течение 1 ч.

Получены следующие результаты:

- ни в одном виде образцов КТЦ-110 и Э110  $\beta$ -Zr- и  $\omega$ -Zr-фазы не обнаружены;
- в образцах из набора пластин при анализе сплава в поперечном сечении трубок из Э110 и КТЦ-110 выявлена  $\beta$ -Nb фаза в виде следов с составом 80-83 % Nb.

**2.3. Изучение характера выделений гидридов в сплаве КТЦ-110.** Вопросу ориентации гидридов, образующихся в циркониевых сплавах вследствие взаимодействия с водой и проникновения водорода в металл, в литературе уделяется большое внимание [6, 7].

От ориентации гидридов может зависеть работоспособность напряженных деталей, таких, как твэльные и каналные трубы. В

любом случае ориентация выделяющихся гидридов, зависящая от технологии получения изделий, считается идеально благоприятной для живучести, если гидриды располагаются по касательной к окружности в поперечном сечении трубчатых изделий.

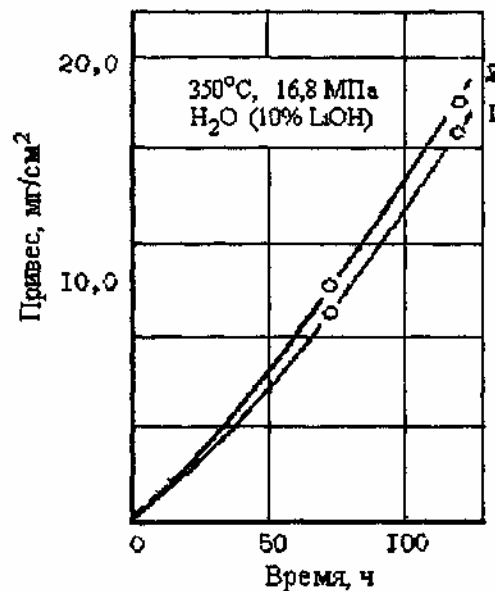


Рис. 4. Скорость коррозии сплавов КТЦ-110(2) и Э110 (1) в растворе  $H_2O + 10\% LiOH$ .

Для количественной оценки фактора ориентации выделяющихся гидридов в употребление коэффициент ориентации гидридов, определяемый как отношение суммы количества радиальных гидридов плюс ориентированных к радиусу под углом менее  $45^\circ$  к общему числу образовавшихся гидридов на площади наблюдения ( $F_n$ ). Этот коэффициент, согласно требованиям ТУ России и ASTM (США), не должен в трубах-оболочках из циркониевых сплавов превышать значение 0,45.

Ускоренное наводораживание (гидрирование) проводилось в автоклавах высокого давления при температуре  $350^\circ C$ , давлении до 16,8 МПа в 10 %-ном водном растворе LiOH в течение 72 ч.

Изучались трубы КТЦ-110, которые имели несколько различные составы по кислороду, полученные по разным технологиям прокатки и с различными технологическими отжигами.

Усиленное наводораживание (гидрирование) в водном растворе LiOH концентрации 10 % (мас) объясняется значительными



Рис. 5. Распределение гидридов в трубках КТЦ-110 после испытаний в  $H_2O + 10\% LiOH$  при  $350^\circ C$ , 16,8 МПа в течение: а) 72 ч, б) 120 ч.  $\times 400$ .

коростями коррозии циркониевых сплавов такой среде (рис. 4) и, соответственно, начительной диффузией через плёнки в плаве «коррозионного» водорода.

Металлографический анализ образцов (а выявление гидридов проводился путем шлифования на абразивных бумагах разной зернистости и травления в растворе  $\%HF+45\%HNO_3+50\%H_2O$  (% об.). Выявленная структура представляет собой зёрна  $\alpha$ -циркония с выделениями гидридов. Толщина поверхностного оксидного слоя после 72 ч испытаний при 350 °С достигала 40 мкм. Ориентация гидридов в сплаве в трубках имела преимущественно хаотичный характер (рис. 5), коэффициент ориентации гидридов составляет  $< 0,3-0,40$ . Проведенные исследования на выявление ориентации гидридов путём выдержки в атмосфере водорода при 400 °С в течение 3-5 ч показали аналогичные результаты по структуре и по значениям коэффициента ориентации гидридов  $F_n$ .

**3. Заключение.** Данная работа имела основную цель – исследовать коррозионную стойкость труб-оболочек для твэлов из сплава КТЦ-110, полученных из слитка, изготовленного на Приднепровском химическом заводе (г. Днепропетровск) и прокатанного на трубки в Днепропетровском трубном институте в размеры для твэльных трубок. В качестве основы для сравнения были взяты штатные твэльные трубки Чепецкого механического завода (Россия) из комплектации твэлов ВВЭР-1000. Сравнение видов поверхности в исходном состоянии и в процессе коррозии обоих типов трубок показало их сходный характер. Как показывают вышеописанные результаты, кинетики их коррозии близки.

Следует отметить, что испытания сплавов вначале были проведены по температурным режимам (400 и 500 °С) и длительности до 1000 ч.

Это достаточно жёсткие и длительные испытания, учитывая высокие температуры

и давления коррозионной среды. Успешное их завершение подтверждает вывод о высокой коррозионной стойкости сплава КТЦ-110. Отмечены также удовлетворительное состояние структуры по чистоте в отношении инородных примесей, по ориентации гидридов и фазовому составу сплава в трубках из КТЦ-110.

Полученные результаты исследований говорят о том, что твэльные трубки экспериментальных партий, несмотря на повышенное содержание примеси по кислороду, по сравнению со сплавом Э110, проявляют высокую коррозионную стойкость при автоклавных внереакторных испытаниях. Последнее можно объяснить, по-видимому, достаточно высокой чистотой сплава по другим важным для его характеристик примесям (см. табл.). В настоящее время подготавливаются материалы для длительных коррозионных испытаний.

#### Библиографический список

1. Стандарт на коррозионные испытания циркониевых сплавов в воде, США. Aqueous corrosion testing of samples of zirconium alloys, ASTM № G 2-74, USA. Пер. ЦНИИАтоминформ.–М., 1976.
2. Технические условия на изготовление трубок из Э110, ТУ 95.405-81Е, 1990 (Россия).
3. Петельгузов И.А. Влияние термических обработок сплавов Э110 и Э125 на их коррозионную стойкость в высокотемпературной воде: Доклад на III Межгосударственной конференции по реакторному материаловедению, 3-7.09.98. г. Алушта // ВАНТ.–Сер.: ФРП и РМ.– №4(76).– 1999.
4. Вахрушева В.С. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек твэлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине// ВАНТ.–Сер.: ФРП и РМ.– Вып.1(73), 2(74).– 1999.– С. 95-100.
5. Левенец В.В., Щур А.А., Омельник А.П., Запороженко В.А., Петельгузов И.А. Одновременный анализ O, N, F и металлических примесей в цирконии ядерно-физическими методами. 14-я Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 12-17 июня 2000 г. Алушта, Крым, Украина.
6. Domizzi G. et al. Supercharging of zircaloy-4. J. Nucl. Mater. 246 (1997), 247-251.
7. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. Vienna: IAEA (IAEA – TECDOC – 998), p.27-90, 1998.