

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОРРОЗИИ ТВЭЛЬНЫХ ТРУБ ИЗ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr+1%Nb (Zr1Nb) В ВОДЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 350°C И В ПАРЕ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 400 И 500°C

*И.А.Петельгузов*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»  
г. Харьков, Украина, e-mail: [petelg@kipt.kharkov.ua](mailto:petelg@kipt.kharkov.ua), тел. (0572) 35-67-67*

У статті приведені результати досліджень процесу корозії у воді зразків труб для оболонок твєлів, вироблених із експериментального кальцієтермічного сплаву Zr1Nb (раніша назва КТЦ-110) експериментальних плавок і, для порівняння, зразків труб із штатного сплаву E110, якій застосовується у сучасних реакторах ВВЕР-1000. Испити були проведені при робочій температурі оболонок твєлів реактора (350°C) і при більш високих температурах (400 та 500°C). Досліджені зразки твєлів сплаву Zr1Nb мали більш високий склад (до 0,14...0,16% мас.) кисню, ніж штатний сплав E110 (0,08% O). Вивчення кінетики корозії показало достатньо високу корозійну стійкість експериментального сплаву Zr1Nb, яка майже співпадає з стійкістю штатного сплаву E110. Розглядається вплив кисню на процес корозії цирконієвих сплавів з добавкою ніобія.

В статье приведены результаты исследований процесса коррозии в воде образцов труб для оболочек твэлов из кальциетермического сплава Zr1Nb (ранее КТЦ-110) экспериментальных плавок и, для сравнения, образцов трубок из штатного сплава E110, применяемого в твэлах действующих реакторов ВВЭР-1000. Испытания были проведены при рабочей температуре оболочки твэлов в реакторе (350°C) и при повышенных температурах (400 и 500°C). Исследуемые образцы сплава Zr1Nb имели более высокое содержание кислорода (до 0,12...0,16%), чем штатный сплав E110 (0,08% O). Изучение кинетики коррозии показало достаточно высокую коррозионную стойкость экспериментального сплава Zr1Nb, близкую к стойкости сплава E110. Рассматривается влияние кислорода на процесс коррозии циркониевых сплавов с добавкой ниобия.

In the report brought results of corrosion process studies in water medium of pipe samples for fuel element shells from Zr1Nb alloy (earlier KTZ-110), made from the calcium-thermal zirconium alloys developed in the Ukraine of technology and, for the comparison, samples of pipes from the staff alloy E110, applicable in fuel elements acting reactors of type WW-ER. Tests were conducted under the working temperature of fuel shells in the reactor (350°C) in during of 14000 hours and under increased temperatures (400°C) within a time acordinly 4000 hours. Samples from the alloy Zr1Nb had more high contents of oxygen (before 0,12%...0,16%), than staff alloy E110 (0,08%O). Studies have shown sufficiently high corrosion stability of experimental alloy Zr1Nb, close to stability of alloy E110. Discovered signs of corrosion "breakway" or "transition" on kinetic corrosions curves of Zr1Nb alloys and E110 alloy, characterisating zircaloy type of alloy. Considered mechanism of influence of oxygen on the corrosion process of zirconium alloys with the additive a niobium.

В работе исследуются твэльные трубы, изготовленные на украинских предприятиях из кальциетермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (%мас.) (Zr1Nb), предназначенные для изучения их применимости в качестве оболочек ТВЭЛов [1,2].

Кальциетермический сплав Zr1Nb по составу легирующей добавки (1%Nb) сходен с составом сплава E110, применяющимся в действующих реакторах типа ВВЭР. Однако вследствие технологических отличий (кальциетермический метод получения) примесный состав сплава Zr1Nb не полностью соответствует составу российского сплава, в частности, по количеству остаточного кислорода. Однако комплексная оценка качества первых опытных партий труб из сплава Zr1Nb [3,4] показала, что трубы во многом удовлетворяют требованиям технических условий на их изготовление, в том числе по таким показателям как: геометрические размеры, качество поверхности, структура, сплошность, кратковременные коррозионные свойства, коэффициент ориентации гидридов, коэффициент анизотропии. Однако

поскольку для изготовления труб использовались экспериментальные заготовки с повышенным содержанием кислорода (до 0,12...0,14, а в некоторых случаях до 0,16%), то механические характеристики отличались от требуемых по техническим условиям на трубы из сплава E110.

Тем не менее, исследования этого сплава в составе трубных образцов, а также моделей ТВЭЛов, изготовленных из них [4-6], показали достаточно высокие характеристики работоспособности материала, несмотря на повышенное содержание кислорода в сплаве и некоторые возможные отличия по другим примесям. Было ясно, что такой сплав заслуживает дальнейшего изучения как с целью отработки технологии, её совершенствования для получения высококачественных изделий из циркония в Украине для атомной техники, так и для исследований материала такого состава.

Настоящая работа является продолжением ранее проведенных исследований и посвящена изучению,

прежде всего, длительной коррозионной стойкости труб из кальциетермического сплава Zr1Nb (КТЦ-110) при различных температурах, характеризующих свойства и качество этого материала.

## 1. МЕТОДИКА ИСПЫТАНИЙ

В промышленных условиях при производстве изделий из циркониевых сплавов и при разработке новых сплавов для оценки их качества широко применяется метод автоклавирования при температурах, более высоких, чем рабочие. Так, в США согласно ASTM, автоклавирование как метод контроля образцов штатных циркониевых труб из сплавов типа циркалой-2 и циркалой-4 производится при 400°C, давлении 10,3 МПа в среде водяного пара в течение 72...336 ч [7]. В производстве труб на заводах России применяются аналогичные условия автоклавирования, за исключением режима по давлению, а именно: автоклавирование производится при давлении 20,0 МПа [8,9]. В последнее время в США для выявления склонности циркониевых сплавов (циркалой-2, циркалой-4) к нодульной коррозии стал практиковаться дополнительный контрольный режим испытаний в парах воды при температуре 500°C и давлении 10,0 МПа.

Нами, с целью наиболее полного определения коррозионных свойств сплава Zr1Nb как нового материала проведены исследования кинетики коррозии при двух режимах автоклавирования: по ТУ России (400°C, давление 20,0 МПа) и по ASTM (США) при температуре 500°C и давлении пара 10,0 МПа.

Параметрами оценки коррозионных свойств сплавов при автоклавировании являлись: характеристика внешнего вида (сплошность, однородность цвета плёнок) и скорость коррозии, определяемая увеличением массы образца на единице поверхности (привесом) за период автоклавных испытаний.

Автоклавы представляют собой сосуды высокого давления. В наших экспериментах применялись автоклавы объемом 1,0...2,5 л, предназначенные для испытаний образцов материалов и моделей ТВЭЛов укороченных размеров.

При автоклавных испытаниях применялась очищенная путем 2-х кратной дистилляции вода с рН=6,0...6,5 и удельным сопротивлением 1...2·10<sup>6</sup> Ом·см. Дистиллированная вода, ввиду отсутствия в ней ингибиторов, имеет достаточно сильное коррозионное воздействие на материалы, поэтому эта среда применяется в лабораторных и промышленных испытаниях при производстве ТВЭЛов.

Образцы сплавов Zr1Nb экспериментального состава представляли собой патрубки длиной 30...40 мм с диаметрами 9,15×7,72 мм, изготовленные по технологии, включающей на последней стадии холодную прокатку на готовый размер на роликовых станах ХПТР 8-15 и отжиг в вакууме при 580°C в течение 3 ч [4]. Исследуемые материалы незначительно отличались по химическому составу, но имели некоторые отличия по количеству примеси кислорода (табл.1). После испытаний образцы извлекали из автоклавов, осматривали с увеличением до 10

× и взвешивали на микровесах ВЛР-20 с точностью до 0,05 мг.

## 2. ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 2.1. КИНЕТИКА КОРРОЗИИ ПРИ 400 и 500°C.

Кинетические кривые изменения привесов за счет роста оксидных пленок на обоих типах сплавов в условиях коррозионных испытаний в парах воды при 400°C представлены на рис.1.

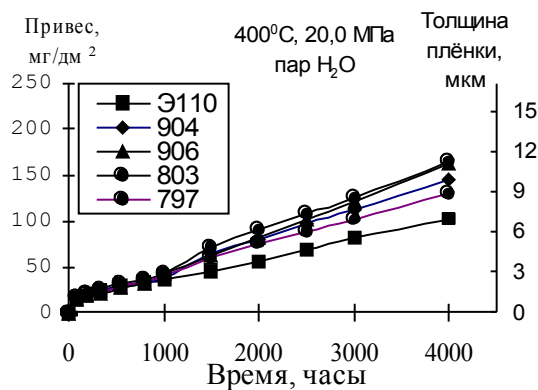


Рис.1. Кинетика коррозии труб из сплава Zr1Nb (плавки 904, 906, 803, 797) и Э110 в водяном паре при температуре 400°C (обозначения точек см. на графике)

Как следует из графиков, в условиях автоклавирования при 400°C и давлении 20 МПа значения привесов сплава Zr1Nb и Э110 за 72 ч были практически одинаковы и составили соответственно 16 и 14 мг/дм<sup>2</sup>, что не превышает предельно допустимые значения привесов по техническим условиям ( $\leq 22$  мг/дм<sup>2</sup>) на готовые твэльные трубы из сплава Э110 согласно требованиям ТУ 95.2594-96 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 Zr1Nb и Э110 не обнаружено.

Продолжение испытаний до 1000 ч не изменило хода кинетических кривых коррозии сплавов (рис.1), 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.

Анализ кинетических кривых процесса коррозии на протяжении времени испытаний до 1000 ч показал, что закономерность процесса во времени описывается законом, близким к параболическому.

Однако после указанного времени закономерность коррозии довольно резко изменяется и начинает определяться линейной зависимостью, хотя существенного изменения внешнего вида образцов не было отмечено.

По мере продолжения испытаний, вплоть до 4000 ч, оксидные плёнки постепенно изменяли свой цвет от тёмного до светло-серого.

Разрушений или осыпания оксидных плёнок не наблюдалось.

Необходимо отметить, что до «перелома» различие в привесах сплавов типа Zr1Nb и Э110 было незначительным. Привесы у сплавов Zr1Nb разных плавков были близки между собой, но немного превышали привесы образцов сплава Э110.

После установления линейной зависимости различие в привесах образцов Zr1Nb с разным содержанием кислорода и со сплавом Э110 заметно усилилось. При этом отмечается такая закономерность: чем в составе больше кислорода, тем привесы выше. Максимальная толщина оксидных плёнок на сплавах Zr1Nb составила за 4000 ч испытаний 11,5 мкм, а на образцах сплава Э110 – 7,5 мкм.

Таблица 1

Химический состав исследуемых материалов

№ п. п	Состав сплава, партия, плавка	Состав по лег. доб. Nb (%мас)	Примеси (x 10 <sup>-3</sup> % мас)													
			O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
1	Zr1Nb (плавка 797)	1,06	100 - 120	5,0	5,0	4,8	3,0	1,5	1,3	1,6	19	4,0	2,0	1,0	1,4	3
2	Zr1Nb (плавка 904)	0,96	120 - 130	6,0	11,0	1,8	20,0	1,0	0,7	1,5	40	7,0	1,5	2,0	1,5	3,0
3	Zr1Nb (плавка 906)	1,06	130 - 140	6,0	10,0	4,0	18,0	1,4	2,1	1,5	25	4,0	1,3	2,0	1,5	3,0
4	Zr1Nb (плавка 803)	0,97	140	3,5	2,0	4,8	6,0	1,3	0,6	8,0	26	6,0	3,0	1,0	1,5	3,0
5	Э110	0,96	70	6,0	-	-	-	-	3,0	4,0	21,0	11,0	3,0	-	-	0,90
6	Э110 (ТУ 95.405-89)	0,9-1,1	60-100 (*)	6,0	20,0 (*)	20,0 (*)	20,0 (*)	8,	5,0.	5,0	20,0 (*)	20,0 (*)	20,0 (*)	5,0	1,5	3,0

Примечание: Данные в таблице, обозначенные (\*), показывают предельно допустимые количества по ТУ на изготовление твэльных труб [8]; остальные результаты получены методами ядерно-физического анализа [10].

Испытания сплавов Zr1Nb с различным содержанием кислорода при 500°C и давлении 10,0 МПа в течение 72 ч, а затем в течение 336 ч не выявили склонности к язвенной (нодульной) коррозии, а по характеру оксидных плёнок и по привесу за одинаковое время они были близки к сплаву Э110 (рис.2).

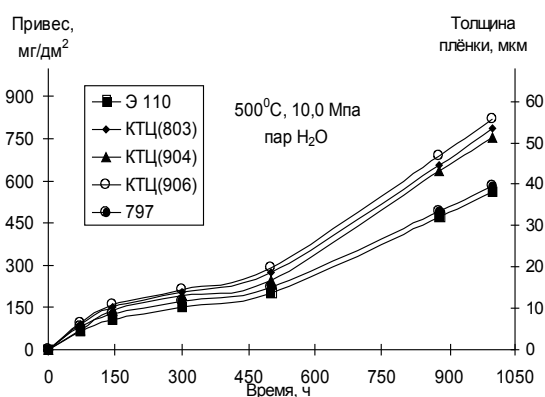


Рис.2. Кинетика коррозии труб из Zr1Nb и Э110 в водяном паре при температуре 500°C (обозначения точек см. на графике)

После 400 ч выдержки при 500°C, как и при 400°C, наблюдается переход от слабо затухающего характера зависимости к линейной. За время 1000 ч испытаний на сплавах Zr1Nb и Э110 нарастают ок-

сидные плёнки толщиной до соответственно 56 (Zr1Nb) и 38 (Э110) мкм. В зависимости от содержания примеси кислорода привесы образцов трубок из сплавов Zr1Nb увеличиваются. Наименьшие привесы наблюдаются у сплавов Э110 и сплава Zr1Nb плавки 797, у образцов которой содержание кислорода близко к содержанию его в сплаве Э110. У образцов остальных исследуемых сплавов плавки 803, 904 и 906 привесы более высокие.

## 2.2 КИНЕТИКА КОРРОЗИИ ПРИ 350°C

Внимание к температуре 350°C особое в связи с тем, что эта температура является рабочей для оболочки ТВЭЛов в реакторах типа ВВЭР-1000. Испытания образцов трубок сначала были проведены при этой температуре и давлении 16,5 МПа до 5000 ч. Результаты определения привесов в процессе испытаний представлены в виде графиков на рис.3 и 4. Привесы трубок определяли на образцах из сплава Zr1Nb каждой плавки и на трубки из сплава Э110, которые испытывались в аналогичных условиях. Каждая точка на графике определялась на основании измерений на 4...6 образцах. Среднеарифметическое отклонение в период испытаний до 5000 ч не превышает 1,5 мг/дм².

Как следует из графиков на рис.3, кинетические кривые процесса коррозии являются сходными по характеру для всех исследуемых сплавов, хотя средние значения привесов для сплавов Zr1Nb на

графике располагаются выше на 5...10%, чем среднее значение привесов для сплава Э110.

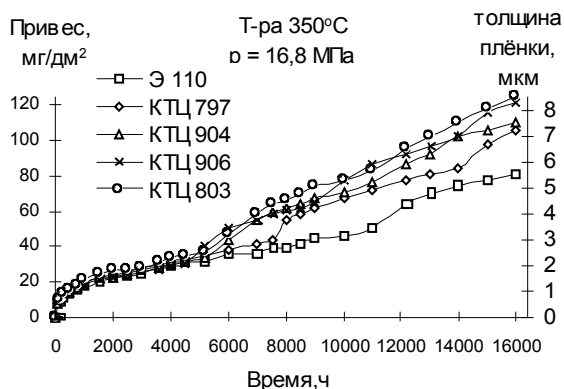


Рис.3. Кинетика коррозии образцов труб из сплавов Zr1Nb и Э110 в высокотемпературной воде при указанных на графике параметрах в течение 14000 ч

Зависимость логарифма привесов исследуемых образцов сплавов Zr1Nb разных плавки и Э110 от логарифма времени (за период до 5000 ч) показала достаточно строгую линейную закономерность из которой определены константы уравнения коррозии (см.рис.4).

Для сплава Zr1Nb процесс коррозии всех образцов в зависимости от времени описывается законом, близким к кубическому:

$$(\Delta M/S)^{3,03}=6,75 \cdot t,$$

где  $\Delta M/S$  – увеличение массы образца на единице площади,  $t$  – время испытаний.

Характерно, что процесс коррозии сплава Э110 описывается кинетическим уравнением, сходного с аналогичным уравнением для сплава Zr1Nb вида:

$$\Delta M/S)^{2,94}=7,08 \cdot t.$$

Как следует из приведенных графиков, скорости коррозии, а, следовательно, и толщины нарастающих пленок на образцах сплавов, испытывавшихся в воде при 350°C и давлении 16,5 МПа, близки, что говорит о высокой коррозионной стойкости сплава Zr1Nb. При этом состояние и цвет оксидных пленок на поверхности всех испытывавшихся образцов сплавов Zr1Nb и Э110 были практически одинаковыми.

При дальнейших испытаниях кинетика коррозии сплавов Zr1Nb и Э110 при температуре 350°C изменяется. Так, на сплавах Zr1Nb привесы начинают ускоряться, хотя для исследуемых плавки с разным содержанием кислорода такие увеличения привесов начинаются в разное время, (рис.3).

Как видно из графиков, привесы у сплавов плавки №№ 803, 906 начали повышаться раньше других, затем, через 500...1000 ч привес начал увеличиваться у образцов сплава плавки № 904, а спустя 1500...2000 ч последующих испытаний – у сплава

плавки №797. После относительно резкого повышения привеса, скорость коррозии начинает замедляться, подчиняясь не линейному закону, а закону типа параболического.

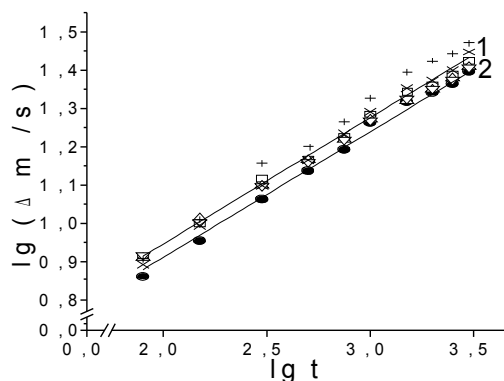


Рис.4. Зависимость логарифма скорости коррозии (величины привесов) от логарифма времени испытаний: 1 – для образцов труб сплава Zr1Nb плавки 797, 803, 904, 906 (усреднённая линия); 2 – для образцов сплава Э110

По характеру кинетических кривых такие изменения скорости коррозии напоминают известные из литературы явления коррозионного «перелома», впервые обнаруженного на сплавах типа циркалой.

На сплаве Э110 такие явления ранее не отмечались. Однако наши длительные испытания и частые весовые измерения позволили и на сплаве Э110 обнаружить явление внезапного увеличения привесов, которое можно трактовать как явление коррозионного перелома. Такое увеличение привеса отмечено после 10000 ч испытаний при температуре 350°C, хотя некоторые признаки перелома замечены и после 7000 ч испытаний. Необходимо отметить, что погрешности измерений в наших экспериментах значительно меньше отмеченных скачков привесов.

На некоторых образцах сплавов Zr1Nb (плавки №№ 904, 906) после первого усиления привесов наблюдалось и второе повышение скорости коррозии, которое напоминало первое повышение и происходило уже после 9...10 тыс. ч испытаний. В дальнейшем на этих образцах снова наблюдается снижение привесов. Можно предполагать, что продолжение испытаний и исследование кинетики коррозии сплавов Zr1Nb и Э110 позволят наблюдать отмеченные выше закономерности процессов коррозии исследуемых материалов.

Металлографическое изучение структуры показало в исходных составах сплавов наличие мелких включений (выделений) разных размеров: от 0,05 до 2...5 мкм. После длительных испытаний локальной коррозии на выделениях не наблюдалось.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования кинетики коррозии при длительных испытаниях трубок из кальциетермического сплава Zr1Nb проводятся впервые, поэтому ряд вопросов требует своего разрешения. Основной во-

прос – о влиянии на скорость коррозии и коррозионную стойкость сплава примесных элементов и, в частности, кислорода. Данные химического состава сплава Zr1Nb разных плавок, приведенные в табл.1, свидетельствуют о достаточно высокой чистоте сплава по вредным примесям (С, N, Al, Ti, Cu и др.) и о сходстве этого состава с составом сплава Э110. Такое представление подтверждается результатами металлографического анализа, который, хотя и выявил наличие выделений, но их размеры и количество не представляются слишком большими, а качественная картина распределения выделений у сплавов Zr1Nb и Э110 достаточно сходная.

Таким образом, различие между химическими составами двух типов сплавов сводится по существу к разнице в количестве примеси кислорода. В литературе существует устойчивое представление о том, что кислород не является вредной примесью в цирконии, снижающей его коррозионную стойкость, по крайней мере до концентраций 0,20...0,25% мас.[11]. Однако приведенных в литературе данных недостаточно, чтобы однозначно определить влияние примеси кислорода на коррозионную стойкость кальциетермического сплава Zr1Nb при различных температурах и длительных временах коррозионной выдержки. В работе [12] сообщается, что добавка кислорода до 0,16% в сплаве Zr+1%Nb (Э110К), не ухудшает коррозионную стойкость сплава, а упрочнение, вызываемое добавкой кислорода, может представляться полезным для работоспособности ТВЭЛов в аварийных ситуациях. Во Франции предложен сплав (M5), аналогичный Zr+1%Nb, но с добавкой 0,14...0,16% кислорода и небольшого количества (порядка тысячных процента) серы, показавший высокие защитные свойства при реакторных испытаниях тепловыделяющих элементов [13,14]. В составе штатного сплава циркалоя-4 допускается легирование кислородом в количестве до 0,14% без ущерба для работоспособности оболочек ТВЭЛов. Однако в статье [15] приводятся данные о повышении скорости коррозии модифицированного циркалоя-4 при увеличении в нём содержания кислорода до 0,2%.

Основная цель данной работы – исследование коррозионной стойкости, некоторых структурных характеристик труб-оболочек ТВЭЛов из сплава Zr1Nb, полученных из экспериментальных слитков, изготовленных на украинских предприятиях и состоящих полностью из кальциетермического сплава. Полезным качеством методики, применённой в данной работе, является использование в качестве «эталона» для оценки характеристик коррозии сплава Zr1Nb сплава Э110 штатных твэльных труб Чепецкого механического завода (Россия) из комплектации ТВЭЛов ВВЭР-1000 выпуска 1989 г, которые во всех случаях у нас испытывались параллельно с трубами из исследуемого кальциетермического сплава. Это позволяет нам получать точные сравнительные данные по коррозионной стойкости кальциетермического сплава Zr1Nb с данными коррозионного поведения штатного, апробированного в эксплуатации уже в течение более 30 лет промышленного сплава Э110.

Вышеописанные результаты измерений скорости коррозии свидетельствуют о том, что до определённого времени кинетики коррозии сплавы Zr1Nb и Э110 близки. Сравнение видов поверхности в процессе коррозии обоих типов труб показало их сходный характер.

Однако после длительных испытаний наблюдается различие в величинах привесов сплавов типа Zr1Nb и Э110. При температуре 350°C процесс коррозии в течение 5000 ч испытаний сплавов Zr1Nb с разным содержанием примеси кислорода подчиняется кубическому закону, так же как и процесс коррозии сплава Э110 с близкими значениями привесов. Но после этого времени наблюдалось некоторое увеличение привесов у сплавов Zr1Nb по сравнению с привесами Э110.

При температуре испытаний 400°C после 1000 ч выдержки происходит не только изменение характера кинетики коррозии (от парболического к линейному – «перелом»), но и становится заметно выражено различие между кривыми привеса образцов сплавов с разными концентрациями кислорода. Сходная картина изменения кинетики («перелом») и проявление зависимости привесов образцов от содержания кислорода отмечена также при коррозионных исследованиях при 500°C после 400 ч выдержки. При этом во всех случаях наименьший привес имеют трубы штатного сплава Э110; почти одинаковый с ними привес имеют трубы сплава 797 (содержание кислорода 0,10...0,12%). Далее привесы увеличиваются соответственно повышению содержания кислорода в них, так что наиболее высокий привес отмечен у труб из сплава плавки 906 и 803 (до 0,14...0,16% O), хотя различие в привесах всех отмеченных сплавов не является значительным. Ни на одном образце не наблюдалось оксидных образований белого цвета (признака перехода кинетики к незащитному характеру коррозии). Следует отметить, что последние испытания сплавов были проведены по достаточно жёстким для циркониевых сплавов температурным режимам (400 и 500°C) и длительности до 4000 и 1000 ч соответственно. Сохранение целостности оксидных плёнок подтверждает вывод об относительно высокой коррозионной стойкости кальциетермического сплава.

Механизм влияния кислорода на процесс коррозии циркониевых сплавов исследован недостаточно. Из общих соображений можно было бы полагать, что кислород, не являясь инородной примесью для оксидной плёнки на цирконии, состоящей из диоксида ZrO<sub>2</sub>, не должен оказывать влияния на процесс коррозии циркония или его сплавов. Но кислород существенным образом влияет на свойства самого металла подложки, в частности, на механические, структурные свойства и, возможно, на энергию активации химического взаимодействия ионов кислорода и атомов циркония.

Как известно, процесс коррозии циркониевых сплавов в воде происходит на границе «оксид-сплав» за счёт диффузии ионов кислорода через оксидную плёнку. Вследствие объёмных изменений при образовании оксида (увеличение объёма на

40...45%) в оксиде развиваются мощные напряжения сжатия, а в сплаве – напряжения растяжения [16]. Процесс релаксации этих напряжений протекает как в структуре оксида, так и в самом металле. Таким образом, в процессе роста оксидного слоя в оксидной плёнке возникают и накапливаются сжимающие напряжения, а в металле (сплаве), соответственно, – растягивающие напряжения. Поскольку сплав Zr1Nb упрочнён кислородом, то в нём релаксация напряжений происходит медленнее, чем в сплаве, не легированном кислородом, а накопление напряжений до некоторого критического уровня в оксиде будет достигнута быстрее. Когда в слое оксида будет достигнут некоторый критический уровень напряжений, могут произойти сдвиговые деформации, и это вызовет образование сетки микротрещин в слое оксида и повышение проницаемости слоя оксида кислородом. Такие микротрещины пока, экспериментально не обнаружены по-видимому из-за их очень малых размеров, хотя более крупные трещины наблюдались [17].

В дальнейшем, вследствие нарастания новой волны напряжений, в процессе коррозии происходит частичное залечивание микротрещин путём их «схлопывания» и спекания. Нарастания «молодых», относительно бездефектных, слоёв оксида на границе «оксид-сплав», совместно с процессом залечивания микротрещин, замедлит процесс диффузии реагентов через оксид, и мы будем наблюдать снижение скорости макропроцесса коррозии в виде уменьшения привесов на отдельных участках кривых. Можно предположить, что такой процесс будет продолжаться до того времени, пока в оксиде не накопятся напряжения до некоторого критического уровня и не произойдёт очередной их «сброс» в оксиде и не наступит временное ускорение процесса коррозии сплава. Такая волнообразная картина увеличений привесов с течением времени коррозионных испытаний наблюдалась на сплавах циркалой-2 и циркалой-4 [18]. В данной статье мы наблюдаем подобную картину на сплаве Zr1Nb, благодаря наличию повышенного количества примеси кислорода, который позволил оттенить и ускорить проявление этого интересного процесса. Можно предположить, что подобные «волны» привесов могут наблюдаться и при длительных испытаниях сплава Э110, но из-за меньшего количества примеси кислорода (большей пластичности сплава) «волны» будут наступать позже и проходить реже. По аналогии с процессом коррозии сплавов типа циркалой такой механизм хотя и повышает общий привес при длительной коррозионной выдержке, но увеличение общего привеса незначительно, а защитные свойства оксидных плёнок существенным образом не ухудшаются.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработана методика коррозионных испытаний циркониевых сплавов в водной среде при температурах и давлении, которые применяются при эксплуатации тепловыделяющих элементов в атомных реакторах типа ВВЭР-1000; проведены долгосрочные вне реакторные испытания твэльных труб,

изготовленных из кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb

2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что твэльные трубы из кальциетермического сплава Zr1Nb (1% мас.Nb) экспериментальных партий, несмотря на повышенное, по сравнению с техническими требованиями на сплав содержание примеси кислорода, проявляют высокую коррозионную стойкость при рабочей температуре ТВЭЛов (350°C) в течение не менее 16000 ч и при 500°C и 400°C в течение 1000 и 4000 ч соответственно.

3. Характеристики процесса коррозии кальциетермического сплава Zr1Nb в целом сходны с характеристиками процесса коррозии штатного сплава для оболочек ТВЭЛов Э110, за исключением того, что после длительных сроков испытаний отмечено увеличение привесов у сплава Zr1Nb, по сравнению с привесами сплава Э110. Последнее связывается с повышенным содержанием примеси кислорода в кальциетермическом сплав Zr1Nb. Однако оксидные плёнки на кальциетермическом сплаве по своему характеру являются высокозащитными, а их толщина не превысила за время испытаний при 350°C 7 мкм. На образцах сплава Э110 за то же время испытаний образовались оксидные плёнки толщиной до 5 мкм.

4. Отмечено явление временного ускорения процесса коррозии на сплавах Zr1Nb и Э110, которое сходно с известным процессом, протекающим на сплавах типа циркалой и получившим в литературе название коррозионного «перелома».

5. Проанализировано влияние примеси кислорода на процессы коррозии циркониевых сплавов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.П.Чернов, Г.Р.Семёнов, В.И.Лапшин, И.М.Неклюдов, В.М.Ажажа, В.С.Красноручкий, В.С.Вахрушева, В.Л.Найдек, С.В.Ладохин., А.П.Мухачёв, К.А.Линдт. Исследования и разработки по развитию производства циркониевых сплавов и изделий из них в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. XIV Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению, 12-17 июня 2000 г.* г. Алушта. Крым.
2. Ю.Ф.Коровин, В.Г.Чуприенко, К.А.Линдт., А.П.Мухачев, В.Д.Федоров, М.Л.Коцарь. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* 1994, вып.2(62),-3(63), с.114–124.
3. В.С.Вахрушева. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек ТВЭЛов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение».* 1999, вып 1 (73)-2 (74), с.100–105.
4. В.С.Вахрушева, Г.Д.Сухомлин, Т.А.Дергач. Комплексная оценка качества изготовленных в Украине первых опытных партий труб оболочек

- ТВЭЛов из сплава Zr1Nb // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»* 1999, вып. №2 (77), с.27-32.
5. И.А.Петельгузов, А.Г.Родак, Н.М.Роенко В.С.Вахрушева, Т.А.Дергач. Изучение кинетики коррозии и структуры твэльных труб из сплавов КТЦ-110 и Э110 // *Научные ведомости. Серия: «Физика»*. Изд-во Белгородского госуниверситета, г.Белгород, Россия. 2001, №1(14), с.145–149.
6. В.С.Красноруцкий, И.А.Петельгузов, В.Р.Татаринов, В.К.Яковлев, Л.С.Ожигов, Н.Н.Белаш, А.Г.Родак, В.И.Савченко. Исследование некоторых характеристик работоспособности экспериментального сплава Zr1Nb (КТЦ-110) как материала для ТВЭЛов реактора ВВЭР-1000 // *Научные ведомости. Серия: «Физика»*, Изд-во Белгородского госуниверситета, г.Белгород, Россия. 2001, №1(14) с.140–145.
7. Стандарт на коррозионные испытания циркониевых сплавов в воде // *Aqueous corrosion testing of samples of zirconium alloys*, ASTM № G 2-74, USA. Перевод ЦНИИАТОМИНФОРМ, М., 1976.
8. Технические условия на изготовление трубок из Э110, ТУ 95.405-89Е, 1990 (Россия).
9. А.С.Займовский, А.В.Никулина, Ф.Г.Решетников. // *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994, 256 с.
10. В.В.Левенец, А.А.Щур, А.П.Омельник, В.А.Запорожченко, И.А.Петельгузов. Одновременный анализ О, N, F и металлических примесей в цирконии ядерно-физическими методами». // *XIV Международная конференция по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, 12-17 июня 2000 г, г.Алушта, Украина.
11. Т.П.Черняева, А.И.Стукалов, В.М.Грицина. // *Кислород в цирконии*. Обзор. Харьков, НТК «ЯТЦ» ННЦ ХФТИ 1999, 112 с.
12. С.В.Иванова, А.В.Никулина. Циркониевые сплавы для компонентов ТВС реакторов типа ВВЭР и РБМК // *Физика и химия обработки материалов*. 2001, №6, с.15–25.
13. А.В.Махова, А.С.Пиляев. Разработка новых циркониевых сплавов для оболочек ТВЭЛов водо-водяных реакторов. // *Атомная техника за рубежом*. 1994, №12, с.3–11.
14. J.P.Mardon, D.Charquet, J.Aubin, G.L.Garner, J.Senevat. // *13 th International Symposium on "Zirconium in the Nuclear Industry"*, June 12-14, 2001, Annecy, France.
15. H.S.Hong., S.J.,Kim, K.S.Lee. Long-term oxidation characteristics of oxygen-added modified Zircaloy04 in 360°C water. // *Journal Nuclear Materials*, 1999, v.273, pp.177–181.
16. В.С.Еремеев, В.К.Иванов, Ю.М.Иванов, Ю.А.Ковригин. Влияние напряженного состояния оксидной плёнки на характер окисления циркония // *В сб. Металлургия и металловедение чистых металлов*. Под редакцией Емельянова В.С. и А.С.Евстюхина. М.: «Атомиздат», 1971, вып.9, с.47–52.
17. *Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants Vienna: IAEA (IAEA – TECDOC – 998)*, 1998, p.27–90.
18. Ф.Гарзаролли, Р.Хольцер. Водная коррозия ТВЭЛов LWR. Часть I. // *Атомная техника за рубежом*. 1993, №10, с.20–25.