

# КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОРРОЗИИ СПЛАВА Zr1Nb ПРИ НАГРЕВЕ В ПАРАХ ВОДЫ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 660...1200°C

*И.А. Петельгузов*

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

Приведены результаты исследования в парах воды при температурах 660...1200 °С кинетики коррозии твэльных труб из циркониевого сплава Zr1Nb (Zr+1%Nb мас.), изготовленного на основе кальциетермического циркония. Работа является продолжением исследований коррозионного поведения экспериментального сплава Zr1Nb в области температур возможных аварийных перегревов в атомных реакторах. Показано, что в исследуемом температурном диапазоне кинетика коррозии в начальные периоды, начиная с некоторого момента, описывается параболической зависимостью от времени. Наблюдается изменение размеров образцов в процессе окисления. Проанализированы механизмы коррозионных процессов, проведено сравнение коррозионного поведения труб из экспериментального сплава Zr1Nb и из штатного сплава Э110.

## ВВЕДЕНИЕ

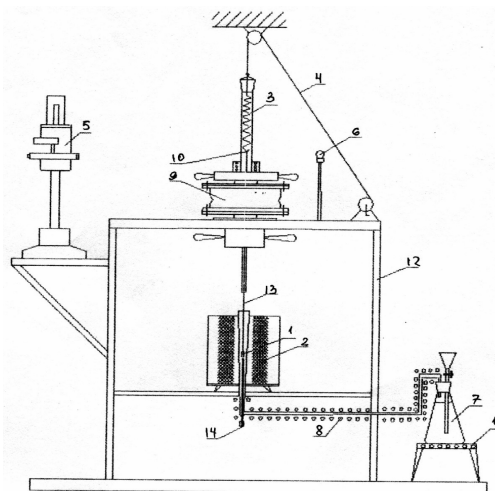
В настоящее время во многих странах, использующих ядерную энергетику, широко исследуется поведение материалов оболочек твэлов в области температур проектных аварий (от 500...600 до 1100...1200 °С) и при более высоких температурах [1,2]. Цель таких работ – получить дополнительные знания и повысить безопасность атомных реакторов. В ННЦ ХФТИ также проводятся исследования свойств циркониевых сплавов при коррозионных испытаниях в воде и паре в широком диапазоне температур [3-6].

В данной работе дополнительно к [4] исследуются характеристики труб из экспериментального сплава Zr1Nb при окислении в диапазоне температур проектных аварий, которые могут возникать в связи с разгерметизацией первого контура реакторных установок типа ВВЭР. Предполагается, что в этих случаях может происходить обезвоживание корпуса реактора и заполнение его парами воды. Вследствие уменьшения теплосъёма, температура твэлов до момента аварийного залива корпуса водой может повыситься до 1100...1200 °С. Задача наших исследований – определение прежде всего коррозионных характеристик материала труб из разрабатываемого в Украине сплава для оболочек твэлов при высоких температурах. Описаны особенности механизма коррозии сплавов циркония с ниобием в исследуемой области температур.

## 1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Скорость окисления сплавов циркония в паре определялась методом непрерывного взвешивания. Схема применявшейся установки для непрерывного окисления приведена на рис. 1.

Установка состоит из станины, узла крепления кварцевых труб с помощью специальных уплотнений (9), кварцевой весовой пружины.



*Рис. 1. Схема установки для высокотемпературных исследований в парах воды процесса коррозии труб из циркониевых сплавов:*

*1 – образцы; 2 – печь нагрева образца; 3 – кварцевая пружина весов; 4 – трос блока открытия пробки и подъема пружины с образцом; 5 – микрокатетометр КМ-6; 6 – лампочка подсветки; 7 – кварцевая колба с дистиллированной водой; 8 – печь подогрева паропроводящей трубки; 9 – узел крепления стеклянных труб; 10 – подвес нити и точка визирования катетометра; 11 – печь нагрева колбы; 12 – станина установки; 13 – нить подвеса образца; 14 – ввод термопары в печь*

Кварцевая пружина помещалась в верхнюю стеклянную трубку и подвешивалась к пробке. Изменение массы образца при окислении определялось по удлинению пружины с помощью катетометра КМ-6. Точность взвешивания весов составляла  $\pm 0,167$  мг/дел.

Для проведения измерений в среде пара создавали его поток путём кипения дистиллированной воды в отдельной колбе. Поток пропускали через внутренний объём кварцевой трубки. Величина по-

тока пара составляла 0,2 г(см<sup>2</sup>·мин). Для определения кинетики коррозии во времени образец, подвешенный на тонкой кварцевой нити к пружине, опускали в центр печи с помощью блочного устройства (см. рис. 1) и фиксировали показание катетометра на реперной точке внизу кварцевой пружины.

В дальнейшем по изменению показаний катетометра в зависимости от времени определялась кинетика коррозии с учётом цены делений и площади поверхности образцов.

Образцы для коррозионных испытаний и исследований представляли собой патрубки, вырезанные из экспериментальных твэльных труб кальциетер-

мического сплава Zr1Nb, изготовленных в Государственном трубном институте (г. Днепропетровск). Размеры патрубков: диаметры наружный/внутренний 9,13/7,72 мм, длина в пределах 12,0...22,0 мм. Аналогичные размеры имели образцы из сплава Э110; они проходили такую же подготовку поверхности. Образцы перед испытаниями травили в растворе бидистиллированной воды, содержащем 5 % HF, 45% HNO<sub>3</sub> (об. %).

В образцах просверливались отверстия для подвески к весам. Химический состав, определённый методами ядерно-физического анализа, показан в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав исследуемых труб

Состав сплава, плавка	По лег. доб., мас. %	Примеси, мас. % x 10 <sup>-3</sup>													
		O	N	C	Ca	Si	Al	Cu	Ti	Fe	Ni	Cr	Mo	H	F
Zr1Nb (плавка 906)	1,06	130...160	6,0	10	4,0	18,0	1,4	2,1	-	25	4,0	1,3	2,0	1,0	-
Согл. ТУ на Э110	0,90...1,10	<100	6	20	30	20	8	5	5	50	20	20	5	1,5	-

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИСПЫТАНИЙ ТРУБ ИЗ СПЛАВА Zr1Nb

Работы по изучению кинетики коррозии труб из сплавов Zr1Nb и Э110 были разделены на два этапа. Первый этап – исследование кинетики в течение времени до 240 с нагрева (рис. 2-4), хотя максимальное время протекания аварии согласно [1,2] может быть меньше этого времени.

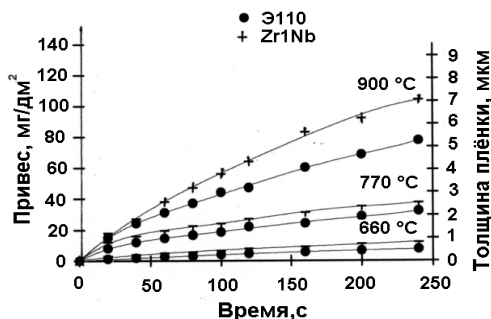


Рис. 2. Зависимости привесов и толщины оксидных плёнок от времени при коррозии в течение 240 с образцов труб из сплавов Zr1Nb и Э110 при температурах 660, 770 и 900 °C

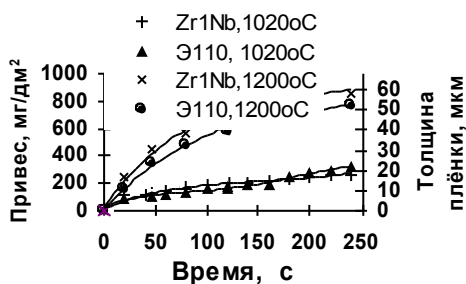


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но при температурах 1020 и 1200 °C



Рис. 4. Вид образцов труб их сплавов Zr1Nb и Э110 после выдержки в среде водяного пара при указанных температурах в течение 120 с

Эта часть исследований подробно описана в [4]. Второй этап – испытания при более длительном времени выдержки, которое позволяет более полно оценить коррозионную стойкость оболочек твэлов и оценить время до снижения защитных характеристик оболочек твэлов. На данном этапе мы исследовали кинетику коррозии до 10 ч (рис. 5).

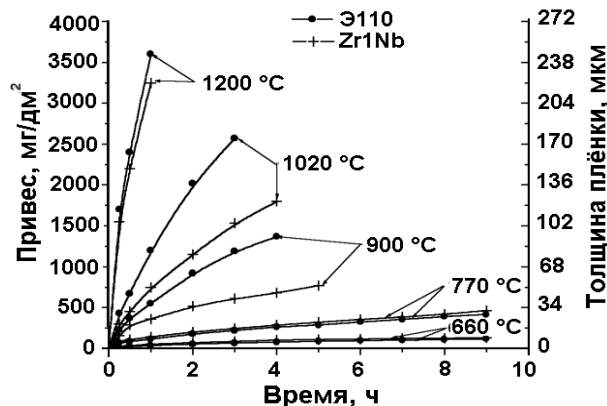


Рис. 5. Кинетика коррозии материала труб из сплавов Zr1Nb и Э110 при выдержке в интервале повышенных температур от 660...1200 °С в течение 1...10 ч

### КИНЕТИКА КОРРОЗИИ МАТЕРИАЛА ТРУБ В ТЕЧЕНИЕ 240 С

Кинетические кривые коррозионных привесов в течение 120...240 с при температурах 660, 770, 900, 1020 и 1200 °С приведены на рис. 2 и 3. Этот температурный диапазон практически полностью охватывает поле температур проектных аварий.

Из рассмотрения фотоснимков внешнего вида образцов сплавов Zr1Nb и Э110 (см. рис. 4) следует, что после указанных периодов выдержки при температурах 660 и 770 °С на их поверхности образовались плотные сплошные оксидные плёнки тёмно-серого цвета с металлическим отливом. При 900 °С на поверхности труб из сплава Э110 начали появляться участки побеления с локальным отслаиванием плёнок. В то же время на образцах из сплава Zr1Nb плёнки оставались сплошными.

После испытаний при 1020 °С образцы труб из сплава Э110 были покрыты плёнками белого цвета с участками осыпавшегося оксида. А на образцах из сплава Zr1Nb наблюдалось слабое побеление плёнок, и оно отмечено лишь в отдельных местах. При испытаниях при 1200 °С оксидные плёнки вновь становились сплошными; они стали сходными для обоих типов сплавов как по внешнему виду, так и по коррозионным привесам (см. рис. 3).

Проведенный графический анализ кривых (кроме кривых при температуре 1020 °С) показал, что в этот период процесс коррозии описывается параболической закономерностью:

$$(\Delta m/S)^n = A \cdot t + B,$$

где  $n = 2$ , а  $A$  и  $B$  – константы.

В численном виде для разных температур испытаний в течение 240 с для обоих сплавов формулы зависимости квадрата привесов от времени представляются в виде соотношений, показанных в табл. 2.

Таблица 2

#### Вид кинетических уравнений процесса коррозии труб из сплавов Zr1Nb Э110

Сплав	Температура испытаний, °С	формула
Zr1Nb	660	$(\Delta m/S)^2 = 0,73 \cdot t - 35$
Э110	660	$(\Delta m/S)^2 = 0,30 \cdot t - 12$
Zr1Nb	770	$(\Delta m/S)^2 = 5,8 \cdot t + 20$
Э110	770	$(\Delta m/S)^2 = 3,94 \cdot t - 10$
Zr1Nb	900	$(\Delta m/S)^2 = 54,8 \cdot t - 2350$
Э110	900	$(\Delta m/S)^2 = 29,42 \cdot t - 1100$
Zr1Nb	1200	$(\Delta m/S)^2 = 2,91 \cdot 10^3 \cdot t + 1,0 \cdot 10^5$

Э110	1200	$(\Delta m/S)^2 = 2,58 \cdot 10^3 \cdot t + 3,0 \cdot 10^4$
------	------	---

Коррозионные привесы в начале испытаний (при 900 и 1020 °С) образцов сплава Zr1Nb были немного выше, чем у сплава Э110 или близкими по значению. Но при более продолжительном окислении в интервале температур 900...1020 °С привесы у сплава Э110 начинают увеличиваться и превосходить привесы у сплава Zr1Nb (см. рис. 3 и 5).

На графиках (см. рис. 2 и 3) также приведены расчётные значения толщин плёнок, образовавшихся на образцах сплавов. Из определения угла наклона зависимости логарифма константы коррозии (LnK) от обратной абсолютной температуры испытаний (Т) вычислена энергия активации процесса окисления, которая для указанных диапазонов температур и интервала времени испытаний (свыше 20 с от начала испытаний) составила величины 41,7 ккал/моль (для сплава Zr1Nb) и 45,6 ккал/моль (для сплава Э110). Зависимость величин привесов в процессе коррозии от времени при разных температурах в диапазоне 660...1200 °С при длительности испытаний от 1 до 10 ч показана на рис. 5.

Анализ кривых показал, что за указанное время процесс окисления описывается законом, близким к параболическому, как и при испытаниях в течение 240 с. Найдены константы в кинетических уравнениях зависимости привеса от времени и температуры. Они несколько отличаются от констант коррозионного процесса для диапазона времени 0...240 с. Уравнения, записанные в форме по аналогии с приведённым выражением для скорости коррозии в [1-3], имеют вид:

$$(\Delta m/S) = 4,6 \cdot 10^{-6} e^{-21500/RT} t^{0,52} \text{ для сплава Zr1Nb и}$$

$$(\Delta m/S) = 12,1 \cdot 10^{-6} e^{-23800/RT} t^{0,56} \text{ для сплава Э110}$$

В качестве особенности наблюдаемого процесса коррозии следует ещё раз отметить некоторую «аномалию» – меньшие привесы образцов труб из сплава Zr1Nb по сравнению с образцами из сплава Э110 при температурах 900 и 1020 °С. Об этом уже говорилось при описании коротких экспериментов (до 240 с). Испытания при 1200 °С проводились только в течение 50 мин из-за начала разрушения образцов сплава Э110, при 1020 °С – в течение 3...4 ч, а при 900 °С – 5 ч.

В табл. 3 и 4 показаны результаты измерений размеров образцов после коррозионных испытаний в сравнении с исходными значениями.

Таблица 3

#### Изменение размеров образцов труб после выдержки в течение 120 с в парах воды при высоких температурах

Сплавы	770 °С			900 °С			1020 °С			1200 °С		
	120 с			120 с			120 с			120 с		
	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ , %	$\Delta D/D$ , %	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ , %	$\Delta D/D$ , %	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ , %	$\Delta D/D$ , %	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ , %	$\Delta D/D$ , %

Zr1Nb	0,3	0,0	0,0	1,07	0,8	0,6	2,54	0,8	0,6	8,6	1,24	0,6
Э110	0,3	0,0	0,1	0,83	0,8	0,9	1,75	1,2	0,3	7,1	1,4	0,7

Таблица 4

**Изменение привесов и размеров образцов труб после выдержки в течение времени от 35 мин до 10 ч в парах воды при высоких температурах**

Сплавы	770 °С			900 °С			1020 °С			1200 °С		
	10 ч			5 ч			3 ч			35 мин		
	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ , %	$\Delta D/D$ ,%	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ ,%	$\Delta D/D$ ,%	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ ,%	$\Delta D/D$ ,%	$\Delta m/S$ , мг/дм <sup>2</sup>	$\Delta L/L$ , %	$\Delta D/D$ ,%
Zr1Nb	5,7	3,1	10,8	5,08	0,8	1,1	12,5	2,5	3,3	25,4	1,3	1,9
Э110	7,5	3,1	10,9	6,47	2,3	3,4	25,0	1,2	3,8	25,3	1,6	2,7

Данные таблиц свидетельствуют об изменении размеров образцов в процессе коррозии. Этого следовало ожидать, поскольку объемное отношение «оксид-металл», т. е. отношение грамм-молекулярного объема оксида к атомному объему циркония равно 1,56. Таким образом, образовавшийся оксид имеет больший объем в ~ 1,5 раза, чем объем того металла, из которого он образовался. Получающиеся объемные напряжения увлекают металл подложки, растягивая образцы по длине и диаметру.

Приведенные цифры показывают наибольшее увеличение в диаметре и длине при 770 °С, достигающее соответственно ~ 3 и 11 %. При других температурах испытаний эти величины имеют меньшие значения. Ввиду малой статистики мы пока не можем прокомментировать аналитическую зависимость линейных изменений от времени и температуры. Ясно, что эти изменения связаны с процессами окисления, которые необходимо учитывать при анализе кинетики и механизмов роста плёнок на циркониевых сплавах.

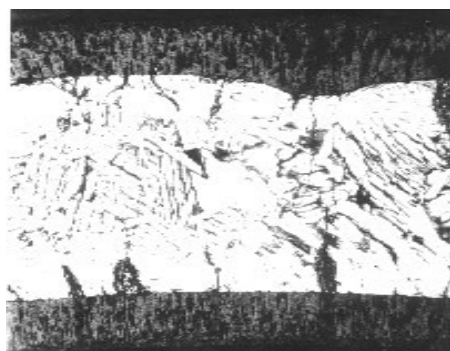
Следует отметить значительное сходство в общей картине изменений линейных размеров образцов труб из сплавов Zr1Nb и Э110. Имеющиеся незначительные различия при 900 и 1200 °С вписываются в тенденции изменения привесов и роста толщины оксидных плёнок на обоих типах сплавов, которые уже отмечались выше.

Учитывая существенные изменения в размерах (в длине и диаметре труб – именно в их увеличении), когда эти значения у сплава Э110 несколько выше, чем у сплава Zr1Nb, различие в свойствах плёнок можно связать с повышенным содержанием кислорода в сплаве Zr1Nb и его более высокой прочностью.

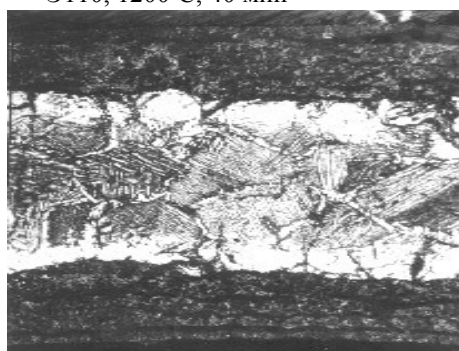
На рис. 6 показана структура труб обоих сплавов в поперечном сечении после испытаний при 1200 и 1020 °С, когда исходя из данных по привесам на образцах происходит окисление слоя сплавов, приближающегося к максимально допустимой локальной глубине его окисления (ЛГО до 18%) [8].



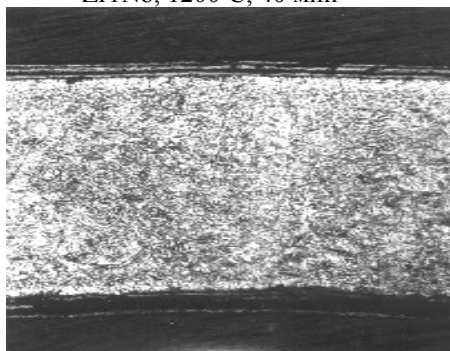
Э110, 1200°С, 40 мин



Zr1Nb, 1200°С, 40 мин



Э110, 1020°С, 4 ч



Zr1Nb, 1020 °С, 4 ч

Рис. 6. Вид структуры оксидных плёнок и подокисных слоёв после окисления при указанных на рисунке температурах и временах выдержки

Видно образование столбчатой структуры оксидных плёнок, крупнозернистое строение оставшейся непрокорродировавшей части оболочки. Если при 1200 °С слои оксидов и оставшегося металла труб у обоих сплавов практически одинаковы, то после выдержки при 1020 °С толщина оксидного слоя у сплава Zr1Nb в ~ 2 раза меньше, что находится в соответствии с меньшими привесами на кинетических кривых при окислении труб из сплава Zr1Nb (см. рис. 5). Из приведенных снимков мы видим состояние оболочки и оксида при двустороннем окислении на предельном уровне начала деградации. Наблюдается крупнозернистое строение сплавов с вкраплениями выделений с повышенным содержанием ниобия [13], с радиально расположенными у поверхности оставшегося сплава границами зёрен, что может приводить к снижению прочностных и пластических свойств при такой степени окисления.

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

В задачу экспериментов в данной работе дополнительно к [4] ставилась задача исследовать кинетику окисления оболочки для твэлов из сплава Zr1Nb при нагревах до температур 660, 770, 900, 1020,

1200 °С при выдержке в течение длительного времени – от нескольких минут до нескольких часов с целью изучения состояния материала твэльных труб из сплава Zr1Nb после длительного окисления и допущения условий деградации.

Одновременно исследовали и материал труб из штатного сплава Э110 как эталона для сравнения. Такие одновременные испытания позволяют подтвердить наши данные по изучению характеристик сплава Zr1Nb.

Определены ход кинетических кривых коррозии и величины энергии активации в интервале времени 0...240 с и от 0 до 1...9 ч, и показано, что процесс коррозии подчиняется в этих условиях параболическому закону окисления. Значения энергии активации составляют для первого интервала времени величины 41,7 ккал/моль (для сплава Zr1Nb) и 45,6 ккал/моль (для сплава Э110), для второго интервала (свыше 240 с) – (43,0±2,5) ккал/моль для сплава Zr1Nb и (47,6±2,5) ккал/моль для сплава Э110, т. е. получаются близкие значения величин энергии активации. Найденные закономерности коррозии и величины энергии активации для обоих сплавов сходны между собой и с данными по кинетике и величинам энергии активации для сплава Э110, приведенными в работах [1] (табл. 5) и [2,9].

Таблица 5

Сравнение скоростей коррозии в паре сплавов Zr1Nb и Э110, полученных в наших экспериментах, с данными по изучению коррозии сплава Э110 в работе [1]

Температура испытаний, °С	Длительность испытаний, с	Сплав Zr1Nb (наш эксперимент), мг/дм <sup>2</sup>	Сплав Э110 (наш эксперимент), мг/дм <sup>2</sup>	Сплав (Э110) [1], мг/дм <sup>2</sup>
660	3600	130	130	140...150
770	120	28	23	25
900	120	65	50	85
1020	120	200	200	130
1200	120	640	550	580

Отличие всё же имеется, и оно заключается в большей скорости коррозии в ослаблении адгезионных свойств оксидных плёнок на Э110, по сравнению с плёнками на сплаве Zr1Nb при коррозии в паре в интервале температур фазового перестроения сплава 900...1020 °С.

Чтобы понять причину такого различия, необходимо рассмотреть подробнее механизм коррозии сплавов.

С этой целью необходимо выделить главные факторы, определяющие конечные характеристики процесса коррозии циркониевых сплавов:

- закономерность кинетики коррозии;
- способ массопереноса;
- характер образующихся оксидных плёнок;
- сцепление плёнок с поверхностью сплава;
- структура исследуемого сплава.

В данной работе показано, что в первые моменты выдержек при всех температурах на поверхности образцов нарастают сплошные оксидные плёнки. Кинетика их нарастания начиная от 20...30 с описывается параболическим законом, что характеризует

диффузионный характер их роста. Механизм роста согласно большинству литературных данных в области температур 660...1200 °С обусловлен диффузией ионов кислорода, хотя имеется другое утверждение [10].

Металлографические исследования, выполненные в работе [6], показали то, что зёрнистая структура сплавов при нагреве образцов претерпевает изменения – от мелкодисперсного состояния (в исходном состоянии и при 660...770 °С), до постепенного перехода в состояние с крупным зерном после ( $\alpha+\beta$ )  $\rightarrow\beta$ -превращения (860...900 °С). После нагрева при температурах 1020...1200 °С и охлаждения сплав уже имеет крупнозернистую структуру, содержащую мартенситоподобную форму выделений в виде полос и игл, что свойственно именно структуре сплавов, находившихся в  $\beta$ -фазе и потом охлажденных до комнатной температуры с переходом в  $\alpha'$ -фазу. Причиной образования такой структуры является быстрое охлаждение образцов (10...20 °С/с и более), что приводит именно к такому виду структуры. Изменение механических, в частности снижение

пластических свойств, связано с образованием мало-пластичной  $\alpha'$ -циркониевой фазы.

В результате окисления и диффузии ионов кислорода через оксидную плёнку происходит образование в сплаве под плёнками слоёв, обогащённых кислородом, что зафиксировано с помощью методов измерения микротвёрдости [5,11].

С учётом сказанного необходимо рассмотреть связь процесса коррозии, характера адгезии оксидных плёнок со структурными превращениями в сплавах. Известно, что при температуре 862 °С в чистом цирконии происходит фазовое превращение из  $\alpha$ -фазы с гексагональной решёткой (плотность 6,45 г/см<sup>3</sup>) в  $\beta$ -фазу с кубической решёткой, с плотностью 6,36 г/см<sup>3</sup>. Т. е. в процессе перегрева и подъёма температуры сплав изменяет структуру и плотность, и это может приводить к нарушению условий согласования решётки подложки и решетки уже образовавшихся при более низких температурах оксидных плёнок, ухудшению сцепления плёнки со сплавом. При повышении температуры нагрева до 1000 °С и выше в нарастающих оксидных плёнках также происходит фазовое превращение: моноклинная двуокись циркония (плотность 5,68 г/см<sup>3</sup>) с некоей долей тетрагональной фазы [11], согласно диаграмме состояния, переходит полностью в тетрагональную фазу (плотность 6,10 г/см<sup>3</sup>). Таким образом, в системе «сплав-оксид» происходят при повышении температуры объёмные изменения контактирующих материалов.

Легирование сплава ниобием ( $\beta$ -фазный стабилизатор) несколько снижает температуру фазового  $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращения, а добавление кислорода ( $\alpha$ -стабилизатор), наоборот, существенно повышает эту температуру. Точных данных о температурах фазовых смещений под влиянием добавки Nb и примеси O<sub>2</sub> пока не известно. В работах [11, 13] указывается, что легирование сплава Zr+1%Nb кислородом до 0,14%...0,15% может повысить температуру фазового перехода до 950...1000 °С и выше.

Исходя из сказанного можно предположить, что ухудшение защитного характера оксидных плёнок на образцах сплава Э110, у которого содержание примеси кислорода невысокое (~0,08%), связано с тем, что фазовое перестроение структуры подложки происходит в интервале температур 860...950 °С, а в сплаве Zr1Nb начало структурно-фазового перестроения смещено в область более высоких температур (до 1020...1050 °С), где фазовый переход протекает более быстро (высокие температуры!) и из-за короткого времени протекания процесса не оказывает столь разрушительного влияния на оксидную плёнку. Кроме того, упрочнение примесью кислорода сплава Zr1Nb, возможно, приводит к положительному эффекту в сцеплении плёнки с подложкой в случае размерных изменений образцов и фаз при окислении (см. табл. 3).

Таким образом, механизм коррозионного процесса сплавов циркония с ниобием определяется параболическим законом окисления, диффузией ионов кислорода через оксидную плёнку, образованием и

ростом оксида на границе «оксид-металл», растворением кислорода в сплаве под плёнкой и явлениями фазовых переходов в сплавах ( $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ ) и в оксидных плёнках (моноклинная + тетрагональная фазы  $\rightarrow$  тетрагональная). Детальное изучение указанных явлений заслуживает продолжения.

В целом коррозионные характеристики, закономерности окисления и изменений механических свойств образцов труб из сплава Zr1Nb близки к свойствам труб из сплава Э110 во всём исследованном диапазоне температур, кроме интервала 900...1020 °С, где оксидные плёнки у сплава Zr1Nb имеют повышенную стойкость.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненный комплекс работ позволил получить следующие результаты.

1. Разработаны установки и методики высокотемпературных исследований кинетики коррозии труб из циркониевых сплавов при температурах аварийных перегревов вплоть до предельных температур 1100...1200 °С.

2. Определена кинетика коррозии труб из сплава Zr1Nb в диапазоне температур 660...1200 °С в течение времени от нескольких секунд до 9...10 ч, и данные сравнены с кинетикой коррозии труб из сплава Э110. Показано, что закономерность коррозии описывается параболической зависимостью «привес-время», определены константы окисления.

3. Сравнение коррозионных свойств труб из сплавов Zr1Nb и Э110, описанных в данной работе и в [4,6], показало:

– близкие по величине скорости коррозии сплавов во всём исследованном диапазоне температур для обоих сплавов;

– более низкие привесы и возросшая устойчивость оксидных плёнок на образцах из сплава Zr1Nb, чем на образцах сплава Э110 при коррозии в области температур 900...1020 °С связывается с более высокой температурой фазового перехода и повышенным содержанием кислорода в сплаве Zr1Nb.

4. Проанализированы кинетика и механизм коррозии исследуемых материалов и показана существенная роль в процессах коррозии при высоких температурах изменений структурно-фазового состояния в сплавах и оксидных плёнках в связи с фазовыми превращениями в их структуре.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н.Б. Соколов. Расчётное моделирование термомеханического и коррозионного состояния твэлов при авариях с разгерметизацией контура // *Доклад на региональных курсах МАГАТЭ «Конструкция, контроль качества при промышленном производстве и перспективы дальнейшего развития топлива ВВЭР»*. 5-23 июня 1995 г., г. Обнинск, Россия.

2. В.П. Смирнов, А.В. Смирнов, В.А. Цыканов, В.Г. Асмолов, Л.А. Егорова, Л.Н. Андреева-Андреи-

евская, Ю.К. Бибилашвили, Н.Б. Соколов, Е.Г. Бек, А.К. Панюшкин, В.В. Рябов. Результаты экспериментальных исследований по обоснованию поведения высоковыгоревшего топлива реакторов с водой под давлением в авариях с потерей теплоносителя // Доклад на Международной конференции «Атомная энергетика на пороге 21-го тысячелетия», 7-9 июня 2000 г., г. Электросталь, Россия.

3. И.А. Петельгузов, А.Г. Родак, Н.М. Роечко, В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач. Изучение кинетики коррозии и структуры твэльных труб из сплавов КТЦ-110 и Э110 // Научные ведомости. г. Белгород: Изд-во Белгородского государственного университета. 2001, №1 (14). Серия: «Физика», с. 145–149.

4. И.А. Петельгузов, А.Г. Родак, Е.А. Слабоспицкая, Н.И. Ищенко. Кинетика процесса коррозии и изменение структуры кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb при нагреве в парах воды в области температур 660...1200°C // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. в. №4. Матеріали конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів». Львів, 2004.

5. И.С. Красноруцкий, И.А. Петельгузов, В.К. Яковлев, Н.Н. Белаш, А.Г. Родак, Ф.А. Пасенов, В.И. Савченко, Е.А. Слабоспицкая, Н.И. Ищенко. Исследование моделей твэлов для реактора ВВЭР-1000, изготовленных из кальциетермического циркониевого сплава Zr1Nb после длительных коррозионных испытаний // Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение» (83). 2003, №3 с. 101–107.

6. В.С. Красноруцкий, И.А. Петельгузов, В.М. Грицина, А.Г. Родак, Н.И. Белаш. Исследование харак-

теристик оболочек макетов твэлов из сплава Zr1Nb после высокотемпературных испытаний в водяном паре // Фізико-хімічна механіка матеріалів. Спец. в. №4. Матеріали конференції «Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів». Львів, 2004.

7. Техническое обеспечение безопасности атомных реакторов.

8. Правила ядерной безопасности реакторных установок атомных электростанций. ПБЯ РУ АС-89.

9. М.А. Фомишкин, В.Ю. Тонков, Ю.И. Долгов, К.В. Куликова, Н.Г. Куликов, З.А. Опарина. Исследование диффузии кислорода в сплав Zr-1%Nb при высокотемпературном окислении в водяном паре // Атомная энергия. 1988, т. 65, в. 5, с. 321–326.

10. Р.Ф. Войтович. Окисление циркония и его сплавов. Киев: «Наукова думка», 1989.

11. С.Е. Hunt, P. Niessen. The effect of oxygen on the equilibrium  $\beta/\alpha+\beta$  transformation temperature of zirconium-niobium alloys // Journal of Nuclear Materials, 1970, v. 35, p. 134–136.

12. В.С. Красноруцкий, И.А. Петельгузов, В.М. Грицина, А.Г. Родак, Н.И. Белаш, В.К. Яковлев. Испытание макетов твэлов с оболочкой из сплава Zr1Nb в парах воды при температурах возможных аварийных перегревов в реакторе ВВЭР-1000 // Матеріали 16-ї Конференції по ФРП и РМ, г. Алушта, 6-11 сентября, 2004.

13. T. Forgeron et al. Experiment and modeling of Advanced Fuel Rod Cladding Behavior Under LOCA Conditions: Alpha-Beta Phase Transformation and EDGAR Methodology // Zirconium in the Nuclear Industry: Twelfth International Symposium, ASTM STP 1354, 2000.

## КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ КОРОЗІЇ СПЛАВУ Zr1Nb ПРИ НАГРІВАННІ У ПАРАХ ВОДИ В ОБЛАСТІ ТЕМПЕРАТУР 660...1200 °C

І.А. Петельгузов

Приведено результати вивчення кінетики окислення в парі води зразків оболонок для твэлів експериментальних партій труб зі сплаву Zr1Nb (Zr+1% мас.Nb) при нагрівах до температур 660...1200 °C. Отримані результати порівнюються з літературними даними і результатами рівнобіжних досліджень зразків труб зі штатного сплаву E110. Дана робота є подальшим продовженням раніше виконаних авторами досліджень корозійних і температурних впливів на цирконієвий сплав Zr1Nb. Корозійна стійкість сплаву Zr1Nb в області високих температур не нижче, а при деяких температурах вище стійкості сплаву E110. Розглянуті механізми корозії сплавів системи Zr+1%Nb з підвищеним складом кисню.

## THE KINETICS AND CORROSION MECHANISM OF ALLOY Zr1Nb AT HEATING IN WATER VAPOUR AT TEMPERATURE 660...1200 °C

I.A. Petelguzov

In the paper brought results of studies in vapours of water at temperatures from 660 before 1200 °C kinetics of corrosion of fuel rod tubes from Zr1Nb alloy (Zr+1%Nb mas), made on the base calcium-thermal zirconium, as well as results of studying the mechanical characteristics and structures after such tests. Work is a continuing the studies corrosion announcing an experimental alloy Zr1Nb in the field of temperatures of possible emergency overheats in atomic reactors up to maximum temperatures of de-

sign damages. Analysed mechanisms observed corrosion processes, conducted comparison corrosion announcing the pipes from Zr1Nb experimental alloy and from the staff alloy E110.