

Отложение продуктов коррозии на поверхности сплавов циркония

В. В. ГЕРАСИМОВ, А. И. ГРОМОВА, И. К. МОРОЗОВА, В. Н. БЕЛОУС, А. С. ИЛЮХИН,
Г. А. ШАПОВ, Л. Г. ВАРНАЧЕВА, Г. П. САЕНКО

УДК 620.197.1

Целью настоящей работы являлось получение экспериментальных результатов и обобщение литературных данных по величине отложений на поверхности сплавов циркония в зависимости от состава среды, времени выдержки, температуры облучения.

Для исследований были использованы пластичатые образцы сплавов циркония (1 — с 1% ниобия, 2 — с 2,5% ниобия, 3 — системы Zr — Sn — Fe, 4 — системы Zr — Ni — Fe, 5 — системы Zr — Nb — Cu) размером $50 \times 20 \times 1$ мм. Для каждой временной выдержки испытывалось по три — пять параллельных образцов. Испытания проводились в статических и динамических условиях. После экспериментов железо с образцов смывалось горячим раствором соляной кислоты (1:1) и анализировалось химико-аналитическим методом. Подробная методика проведения испытаний описана ранее [1].

В литературе экспериментальные данные об отложении продуктов коррозии на поверхности конструкционных материалов весьма скудны. Имеющиеся указания сводятся к общим рассуждениям о возможных путях накопления продуктов коррозии в системе и их последующем отложении на поверхности материалов. В работах [2, 3], в частности, говорится о преимущественном отложении продуктов коррозии на нержавеющей стали по сравнению со сплавами циркония. Авторы работы [4] отмечают, что продукты коррозии контура более прочно удерживаются на нержавеющей стали, чем на сплавах циркония, связывая это явление с различиями моделей роста окисной пленки — внутрь и наружу.

В работе [1] показано, что абсолютная величина отложений продуктов коррозии на циркониевом сплаве (в статических условиях в воде при температуре 300°C в отсутствие теплового потока) меньше, чем на сплавах титана и никеля. В этой же работе сообщалось, что величина отложений на поверхности материалов составляла $0,01-0,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ в зависимости от концентрации продуктов коррозии в системе. Скорость отложения продуктов коррозии железа на циркониевом сплаве с 2,5% ниобия имеет сложную зависимость от концентрации продуктов коррозии в воде ($\text{pH} = 7$) в статических условиях (рис. 1). В воде с концентрацией

железа $0,1-0,3 \text{ мг/кг}$ скорость отложения на циркониевом сплаве не превышает $5 \cdot 10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3} \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ (см. рис. 1). Увеличение концентрации железа в воде от 0,3 до $0,7 \text{ мг/л}$ приводит к значительному увеличению скорости отложения на всех трех материалах.

Изменение состава воды может явиться причиной, которая вызовет изменение скорости отложений. Известно [5, 6], что концентрация кислорода в воде и величина pH могут влиять не только на концентрацию продуктов коррозии в системе, но и на их дисперсный состав [1], а следовательно, и на величину отложений продуктов коррозии на поверхности материалов. С увеличением значения pH от 6,6 до 10 (при сравнительно близких величинах концентрации продуктов коррозии в статических условиях) скорость отложений на сплаве циркония с 2,5% ниобия уменьшается, а с уменьшением величины pH до 3 возрастает (табл. 1). Повышение концентрации кислорода в среде от 0,02 до 3 мг/кг практически не влияет на величину скорости отложений продуктов коррозии на циркониевом сплаве при одинаковой концентрации продуктов коррозии в воде (см. табл. 1). Существенно зависит скорость отложений на циркониевом сплаве от времени: с увеличением времени выдержки скорость

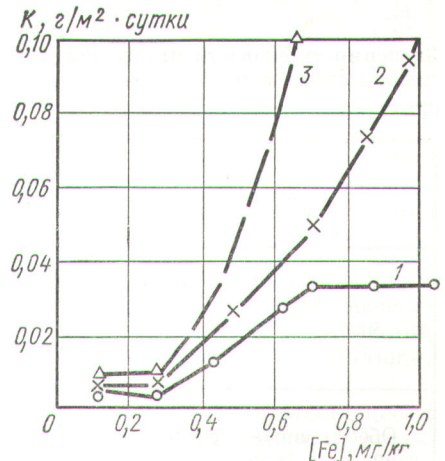


Рис. 1. Скорость отложения продуктов коррозии K сталей на конструкционных материалах в статических условиях в воде при температуре 300°C (за 100 ч испытаний):

1 — на сплаве циркония с 2,5% ниобия; 2 — на сплаве никеля (Н-1); 3 — на сплаве титана (BT-1-2).

Скорость отложенных продуктов коррозии сталей на сплавах циркония, титана и никеля (статические условия, $t = 300^\circ \text{C}$, время испытаний 100 ч)

Таблица 1

Среда	Содержание железа в растворе, мг/л	Скорость отложений $\times 10^{-3}$, г/м ² ·сутки		
		на сплаве циркония с 2,5% ниобия	на сплаве никеля	на сплаве титана
Дистиллированная вода, рН $\approx 6,6$, $[\text{O}_2] \leq 0,025$ мг/л	0,12	6	8,4	6,0
	0,27	3,6	8,48	6,0
	0,72	32,4	116	42,2
	1,0	32,0	—	102
Дистиллированная вода, рН = 10 (NH_4OH), $[\text{O}_2] \leq 0,025$ мг/л	0,5	7,8	16	14
Дистиллированная вода, рН = 3 (HNO_3), $[\text{O}_2] \leq 0,025$ мг/л	0,12	8	25	29
	0,24	23,5	11,3	12,8
Дистиллированная вода, рН $\approx 6,6$, $[\text{O}_2] \approx 2 \div 3$ мг/л	0,12	6,32	9,74	6,57

отложения падает как в статических условиях, так и в динамических (табл. 2). Возрастание скорости отложений продуктов коррозии на циркониевом сплаве за 9300 ч испытаний

(по сравнению со скоростью отложений за 2600 ч) объясняется возросшей концентрацией железа в системе в период испытаний (до ~ 2 мг/кг).

Облучение в реакторном спектре интенсивностью $10^{12} - 10^{13}$ нейтр/см²·сек в отсутствие теплового потока практически не интенсифицирует скорость отложений продуктов коррозии на циркониевом сплаве, имеющем черную плотную окисную пленку (табл. 3, сплав 1). Облучение увеличивает скорость отложений продуктов коррозии на циркониевом сплаве только в том случае, когда изменяется цвет образовавшейся на сплаве пленки с черного на более светлый и, следовательно, ее плотность (см. табл. 3, сплавы 3 и 4). Как свидетельствуют литературные данные, скорость отложений продуктов коррозии на оболочках твэлов, выполненных из циркалоя, в условиях облучения несколько выше (табл. 4), чем результаты, полученные на образцах в отсутствии теплового потока (см. табл. 3). Вне зависимости от длительности испытаний, несмотря на то что концентрация продуктов коррозии в теплоносителе в экспериментах с твэлами была значительно ниже (0,006—0,04 мг/кг, см. табл. 4) по сравнению с концентрацией железа в системе (0,05—0,1 мг/кг, см. табл. 3), скорость отложения на твэлах оказалась выше, чем на образцах без теплового потока. Как свидетельствуют результаты табл. 4, а также работы [7], скорость отложения продуктов коррозии на циркониевом сплаве зависит от величин теплового потока (авторы не характеризуют

Зависимость скорости отложенных продуктов коррозии на циркониевом сплаве с 2,5% ниобия от времени

Таблица 2

Статические условия			Динамические условия		
Среда	Время испытаний, ч	Скорость отложений $\times 10^{-3}$, г/м ² ·сутки	Среда	Время испытаний, ч	Скорость отложений $\times 10^{-3}$, г/м ² ·сутки
Обессоленная деаэрированная вода, рН $\approx 6,6$, $t = 300^\circ \text{C}$	100	25,1	Паро-водяная смесь, рН $\approx 8,5 \div 9$, $[\text{O}_2] = 0,02$ мг/л (в воде), $[\text{Fe}] = 0,02$ мг/л*, $t = 285^\circ \text{C}$, скорость потока $v \approx 4$ м/сек	2600	1,3
	300	1,58		9300	1,8
Обессоленная деаэрированная вода, рН = 10 (NH_4OH), $t = 300^\circ \text{C}$	100	7,8	Влажный пар, рН $\approx 8,8 \div 9,8$, скорость потока $v = 20$ м/сек	1500	1,7
	300	1,6		3000	0,46
	500	0,6		6700	0,13

* Концентрация железа в воде контура в процессе испытаний возрастала до ~ 2 мг/кг.

Влияние облучения на скорость отложений продуктов коррозии железа на циркониевых сплавах

Таблица 3

Номер сплава	Среда				Скорость движения теплоносителя, м/сек	Время испытаний, ч	Интенсивность нейтронного потока, нейтр/см ² × сек	Скорость отложений × 10 ⁻³ , г/м ² · сутки	Цвет пленки
	t, °C	pH	[O ₂], мг/кг	[Fe], мг/кг					
2	220—240	~ 6,5	0,1—0,5	~ 0,1	До 1	3500	~ 10 ¹³	0,33	Черная
3	280	~ 6,5	~ 0,5	До 0,1	—	3450	— 3 · 10 ¹³	0,139 0,765	» Темно-серая
4	280	~ 6,5	~ 0,5	До 0,1	—	3450	— 3 · 10 ¹³	0,486 1,25	Черная Светло-серая
1	330	9—10	0,02	0,05	4	5500	— 10 ¹³	0,56 0,52	Черная »

окисную пленку, образовавшуюся на оболочках). В работе [8] указано, что хотя ионизирующее облучение несколько увеличивает скорость отложений, но последние являются функцией количества растворенного и коллоидного железа в системе. По мнению авторов настоящей работы, влияние облучения на скорость отложения продуктов коррозии железа на сплавах циркония необходимо связывать с окисными пленками, образующимися на самом сплаве. Так, по-видимому, тонкие плотные окисные пленки могут значительно меньше адсорбировать окислы железа и другие продукты коррозии, чем толстые рыхлые и более пористые окисные пленки. Если это допущение справедливо, то количество отложившегося железа должно зависеть от цвета окисной пленки и ее толщины, т. е. в конечном счете от привеса. Данные о зависимости скорости отложений от цвета пленки на сплаве 1 в условиях облучения потоком тепловых нейтронов интенсивностью $3,0 \cdot 10^{13}$ нейтр/см² · сек ($t = 280^\circ \text{C}$, время испытаний 3450 ч) представлены ниже:

Цвет пленки	Скорость отложений × 10 ⁻³ , г/м ² · сутки
Черная	1,04
Темно-серая	2,16
Светло-серая	3,48

Как свидетельствуют приведенные данные, скорость отложений зависит от цвета пленки (чем пленка светлее, а следовательно, и рыхлее, тем выше скорость отложений продуктов коррозии). В условиях облучения на образцах сплава циркония, имеющих черную, темно-

Отложения продуктов коррозии на циркаловых оболочках твэлов в петле реактора NRX, охлаждаемой пароводяной смесью [6] ($t = 285^\circ \text{C}$)

Таблица 4

Концентрация продуктов коррозии в теплоносителе, мг/кг	Тепловой поток на поверхности, вт/см ²	Температура оболочки, °C	Время испытаний, сутки	Отложения, мг/см ²	Скорость отложений × 10 ⁻³ , г/м ² × сутки
0,035	100	295	16	200	125
0,006	70	295	65	150	23
0,005	68	550	5	4	8
0,005	66	295	5	5	10
0,003	62	290	32	5	1,56
0,003	58	400	32	4	1,25

серую, серую пленку, количество отложений возрастает соответственно. Таким образом, количество отложений на поверхности — функция свойств образовавшихся окисных пленок на сплавах циркония. В условиях облучения без теплового потока, когда на образцах, как правило, образуется более светлая окисная пленка, отложения в два—шесть раз больше, чем без облучения.

Изменение привеса, не сопровождающееся изменением цвета пленки, не приводит к существенному изменению величины отложений (табл. 5). Можно предположить, что процесс отложения продуктов коррозии на поверхности конструкционных материалов имеет электрохимическую природу. Если это так, то скорость отложений должна зависеть от величины

Зависимость скорости отложений от привеса образцов с окисными пленками одинакового цвета ($t = 280^\circ \text{C}$, время испытаний 3450 ч)

Таблица 5

Цвет пленки	Но-мер сплава	Скорость отложений $\times 10^{-4}$, $\text{г/м}^2 \cdot \text{сутки}$	Привес, мг/дм^2
Черная (полученная в условиях без облучения)	3	1,39	8
		1,39	30
		2,78	20
	4	1,39	17
		2,08	25
		2,78	12
		2,78	17
2,78		24	
4,86	11		
	4,86	13	
	Темно-серая (полученная при облучении)	3	7,65
1		27,8	176
2		21,6	53
Светло-серая (полученная при облучении)	4	27,8	610
		12,5	550

щадью 50 см^2 , которому сообщался определенный потенциал, поддерживаемый потенциостатически в течение 100 ч.

В интервале потенциалов от -4 до $+4 \text{ в}$ (НВЭ) скорость отложений продуктов коррозии стали колебалась в пределах $0,005-0,02 \text{ г/м}^2 \cdot \text{сутки}$ (рис. 2). Наблюдаемые колебания, как видно из рис. 2, не являются функцией сообщаемого электроду потенциала, а объясняются разницей концентраций продуктов коррозии в среде ($0,02-0,15 \text{ мг/кг}$).

Так, на титановом сплаве в интервале потенциалов от -4 до $+4 \text{ в}$ (НВЭ) * в воде при температуре 300°C образуется равномерная темная фазовая пленка. На сплаве циркония наблюдается аналогичная зависимость в интервале потенциалов от -1 до $+1,9 \text{ в}$ (т. е. в случае образования на поверхности темной окисной пленки, отвечающей пассивной области анодной поляризационной кривой), а далее с ростом потенциала до $+2 \div 2,5 \text{ в}$ образуется белая окисная пленка (отвечающая области перепассивации анодной поляризационной кривой) и скорость отложения продуктов коррозии при потенциалах в этой области существенно возрастает (кривая 1, рис. 2).

Вероятно, возросшую скорость отложений продуктов коррозии на циркониевом сплаве в этом случае следует объяснить изменением сорбционных свойств образовавшейся на поверхности сплава пленки, а не величиной заданного потенциала. Процесс отложений продуктов коррозии на поверхности конструктивных материалов не имеет электрохимической природы.

Таким образом, по-видимому, скорость отложения продуктов коррозии (окислы железа) на циркониевых сплавах является функцией в основном трех составляющих: концентрации железа в теплоносителе, теплового потока и свойств образовавшихся на сплаве пленок. Так, найденная в настоящей работе зависимость скорости отложений продуктов коррозии железа на сплаве циркония с 2,5% ниобия от концентрации продуктов коррозии в среде убедительно показывает, что концентрация железа в воде действующих ядерных установок с точки зрения образования возможных отложений на поверхности конструктивных материалов должна быть меньше $0,5 \text{ мг/кг}$.

Полученные результаты дают возможность полагать, что отложения продуктов коррозии

* Одному из образцов, находящихся в автоклаве, сообщался потенциал -4 , другому $+4 \text{ в}$.

потенциала циркониевого сплава и наличия контакта сплава с другими материалами.

Однако опыты, проведенные в электрохимическом автоклаве на сплаве циркония с 2,5% ниобия и на сплаве титана при температуре 300°C , не подтвердили этого предположения.

В электрохимический автоклав помещался образец из сплава циркония или титана пло-

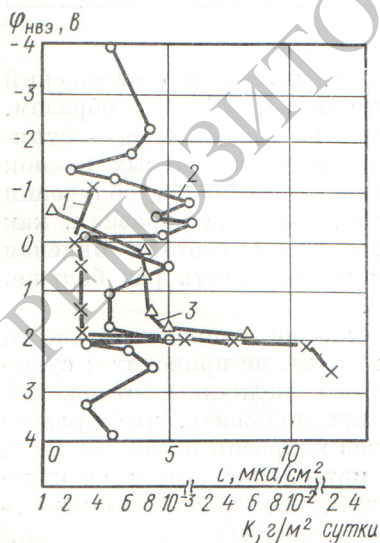


Рис. 2. Скорость отложения продуктов коррозии сталей на конструктивных материалах в воде при температуре 300°C :

1 — на сплаве циркония; 2 — на сплаве титана; 3 — анодная поляризация на сплаве циркония с 2,5% ниобия.

при соблюдении водного режима должны быть незначительными. К аналогичному заключению пришли авторы работы [9], исследовавшие величину отложений на твэлах.

* *
*

Таким образом, оценена скорость отложения продуктов коррозии железа на циркониевых сплавах в статических и динамических условиях в воде при температуре 300° С, в том числе и при облучении.

На основании изложенного выше можно сделать следующие выводы:

1. Если сплав циркония коррозионностоек и на его поверхности образуется равномерная черная окисная пленка, то:

1) с увеличением концентрации железа в системе (более 0,5 мг/кг) скорость отложений продуктов коррозии железа на сплаве существенно возрастает;

2) скорость отложения продуктов коррозии железа на циркониевых сплавах уменьшается со временем и по мере повышения pH от 7 до 10;

3) увеличение концентрации кислорода в среде и облучение в реакторном спектре интенсивностью до 10^{13} нейтр/см²·сек практически не увеличивает скорость отложений продуктов коррозии железа на циркониевом сплаве в отсутствие теплового потока;

4) скорость отложения продуктов коррозии железа на циркониевом сплаве не зависит от потенциала в пассивной области.

2. Скорость отложения продуктов коррозии железа существенно зависит от качества образовавшейся окисной пленки на сплаве циркония. Так, скорость отложения продуктов коррозии на образцах с плотной черной окисной пленкой меньше, чем на образцах, имеющих светлую рыхлую окисную пленку.

Поступила в Редакцию 14/XII 1970 г.
В окончательной редакции 14/II 1971 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Громова и др. «Теплоэнергетика», № 6, 54 (1970).
2. H. Hami et al. NSI-Tr-61 (1966).
3. W. Pearl, M. Fitzsimmons, M. Siegler. Trans. Amer. Nucl. Soc., 4, No. 2, 349 (1961).
4. J. Wanklyn, P. Fones. J. Nucl. Mater., 6, No. 3, 291 (1962).
5. И. К. Морозова и др. «Теплоэнергетика», № 10, 72 (1970).
6. Garigliano nuclear power plant operation report for 2nd quarter of 1967 (TID-24131).
7. А. Б. Андреева и др. В сб. «Труды симпозиума СЭВ «Состояние и перспективы развития АЭС с водо-водяными реакторами» (Москва, 1968). Т. II, М., ИАЭ, 1968, стр. 357.
8. J. Simon et al. WAPD-CDA (AD)-446 (1959).
9. L. Joseph. Nucleonics, 24, No. 3, 51 (1966).

Abstracts of articles, published at the present issue

UDC 621.039.54

On Stability of Cylindrical Fuel-Element Cladding Taking into Account Initial Ellipticity. By Yu. I. Likhachev, V. V. Popov. Atomnaya energiya 32, 8 (1972).

The solution is given of the cylindrical fuel element cladding stability problem under creep conditions taking into account the original ellipticity for pressures and temperatures varying during the period of operation.

Accounted for in the solution is the effect on the loss of cladding stability of non-uniform swelling of steel, which may occur for large integral fluxes in fast reactors. There are presented the results of calculations for austenitic-steel cladding for a gas-cooled reactor. (4 figures, 16 references.)

UDC 539.219.3:669:822

Diffusive and Thermodynamic Properties of γ -phase of Uranium-Niobium System Alloys. By G. B. Fedorov, E. A. Smirnov, V. N. Gusev. Atomnaya energiya 32, 11 (1972).

The ²³⁵U and ⁹³Nb diffusion in alloys of the uranium niobium system was studied by the sectioning method. The measurements were carried out within the temperature range of 930–1900° C. It has been shown that niobium alloying of uranium considerably reduces the coefficients of the components diffusion. On the basis of the data obtained in this work and earlier data the coefficients isotherms and the isotherms of the activation energies of the components diffusion in the uranium-niobium-zirconium system under the temperature of 1100° C have been drawn.

Thermodynamic properties of the uranium-niobium system alloys have been examined by measuring the electro-motive

The article also carries discussion of the possibility of differences within the 750–900° C temperature range. It has been shown that the thermodynamic activities of the components have negative deviations from Raoult's law.

Using the results received in this work and with the help of Darken's equation the interdiffusion coefficients have been calculated. It has been shown that growth of the activation energy and interdiffusion coefficients diminution indicate augmentation of the high-temperature strength of the uranium-niobium system alloys.

Diffusive data utilization for the estimation of the influence of refractory BCC-metals alloying of uranium on its resistivity to swelling. (4 figures, 1 table, 15 references.)

UDC 620.197.1

Deposition of Corrosion Products on Zirconium Alloy Surface. By V. V. Gerasimova, A. I. Gromova, I. K. Morozova, V. N. Belous, A. S. Ilyukhin, G. A. Shchepov, L. G. Varnacheva, G. P. Saenko. Atomnaya energiya 32, 15 (1972).

The experimental rate of deposition of corrosion products on zirconium alloy surface as a function of coolant composition, exposure time, temperature and irradiation are presented in comparison with the published data. It has been shown that the deposition rate of iron corrosion products is essentially influenced by the property of oxide film formed on zirconium alloy and corrosion product content in the coolant. The deposition rate does not depend upon oxygen concentration in the coolant, irradiation, and the potential in the passive region when the heat flux is absent. (2 figures, 5 tables, 9 references.)