

Коррозионное и электрохимическое поведение некоторых сплавов урана с цирконием, ниобием и молибденом в водных растворах

ГОМОЗОВ Л. И., КИШИНЕВСКИЙ В. Б., ИВАНОВ О. С.,
БЯЛОБЖЕСКИЙ А. В., ЛУКИНСКАЯ В. Н.

УДК 669.017:620.193.23

Коррозионная стойкость урана и его сплавов в воде изучалась в ряде работ (обзор этих работ см. в [1, 2]). Электрохимическое поведение урана исследовано в работе [3].

Ранее [4] было показано благоприятное влияние на коррозионную стойкость урана в воде при 100°С таких легирующих добавок, как молибден, цирконий и ниобий. Ряд сплавов, показавших в указанной работе наилучшие результаты, был выбран для дальнейшего исследования. Их поведение сравнивалось с поведением урана технической чистоты (основная примесь 1,5 ат.% углерода). Состав исследованных сплавов приведен в табл. 1. Сплавы приготавливали аргоно-дуговой плавкой из урана технической чистоты, диоксида циркония, ниобия и молибдена чистотой 99,5%. Затем их гомогенизировали при 1000°С, закаляли из γ -области в масле и отпускали по режиму: при 650°С 10 мин и при 500°С 100 ч. Сплав с 20 ат.% молибдена исследовался также в закаленном состоянии.

Сплавы испытывались при температурах 90 и 100°С. Ввиду ряда методических трудностей, неизбежных при электрохимических измерениях в дистиллированной воде, использовались децинормальные растворы сернокислого натрия или серной кислоты. Как показали контрольные опыты, это не оказывало существенного влияния на характер получаемых кривых по сравнению с испытаниями в воде, что отмечается и в работах [1, 2].

На рис. 1 приведены результаты потенциостатического исследования сплавов, полученные при 90°С на потенциостате ЦЛА с выдержкой на каждой точке от 1 до 3,5 ч (в зависимости от интенсивности коррозии). Все данные приведены по отношению к насыщенному каломельному электроду. Во всей области потенциалов исследованные двойные сплавы U—Mo и U—Zr, а также тройной сплав U—Zr—Nb обладают повышенной коррозионной стойкостью по сравнению с ураном, тройной же сплав U—Mo—Nb корродирует даже быстрее урана.

Параллельно были проведены коррозионные испытания при 100°С в средах с различным pH (рис. 2). Уран технической чистоты обнаружил несколько меньшие потери (особенно в кислой среде) по сравнению

с электролитическим. Стойкость сплавов, исследованных в закаленном и отпущенном состояниях, увеличивается в ряду U—Zr, U—Mo, U—Zr—Nb. Наибольшая потеря наблюдается в кислой среде, наименьшая — в щелочной. Предварительно часть образцов анодировалась при 20°С в насыщенном растворе хромовой кислоты при напряжении до 50 в. Анодная окисная пленка в пределах погрешности не оказывала влияния на коррозионную стойкость или несколько ухудшала ее. По-видимому, эти пленки были пористыми.

Таким образом, прямые коррозионные опыты подтвердили результаты потенциостатических исследований: сплавы Ц-20, М-20 и Ц8Н12 обладают более высокой коррозионной стойкостью, чем нелегированный уран.

Интересные результаты были получены в опытах по применению при потенциостатических исследованиях предварительной катодной поляризации (см. рис. 1) с целью удаления естественной окисной пленки с поверхности образцов. Из данных табл. 2 видно, что предварительная катодная поляризация (во всяком случае за короткий период проводившихся испытаний) увеличивает скорость коррозии сплавов и практически не влияет на поведение урана. По-видимому, это связано с различной прочностью окисной пленки, образующейся на уране и его сплавах в атмосферных условиях.

На рис. 3 показана кривая установления стационарного потенциала на уране в 0,1 N H₂SO₄ при комнатной температуре (для образца, находившегося длительное время на воздухе после предварительной шлифовки). Характерно, что вначале потенциал образца сдвигается в отрицательную сторону, и только после этого начинается его сдвиг в положительную сторону. По-видимому, такой вид кривой обусловлен тем, что защитная пленка, образовавшаяся на поверхности образца за вре-

Химический состав сплавов урана, Таблица 1
подвергнутых испытаниям

Номер сплава	Маркировка	Содержание, ат.%		
		Zr	Nb	Mo
0	Уран	Нелегированный		
1	Ц-20	20	—	—
2	Ц8Н12	8	12	—
3	М-20	—	—	20
4	М5Н15	—	15	5
5	М10Н10	—	10	10

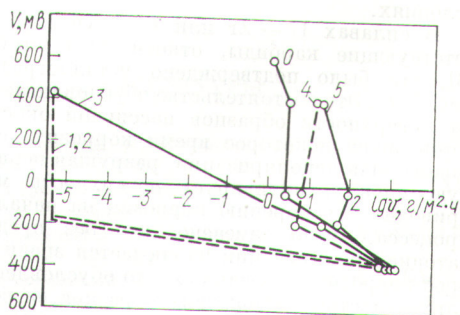
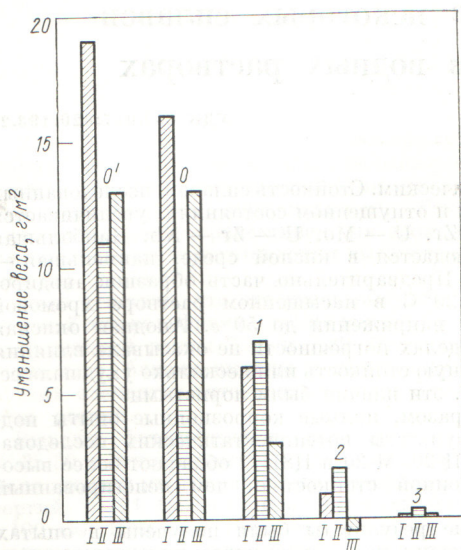


Рис. 1. Потенциометрические анодные кривые, снятые в 0,1 N растворе NaSO₄ в атмосфере воздуха при 90°С.

Цифры у кривых соответствуют номерам сплавов, приведенных в табл. 1; кривые снимались после предварительной катодной поляризации (10 мин при плотности тока 160—180 мА/см²); v — скорость коррозии.



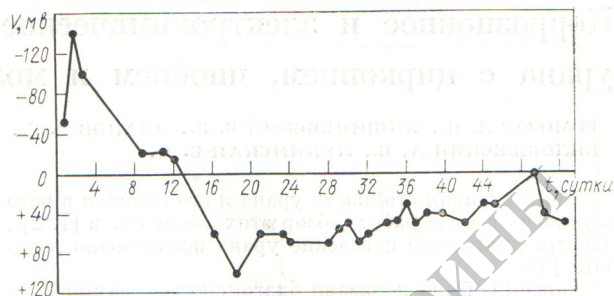
Р и с. 2. Сопоставление весовых потерь некоторых сплавов за 100 ч при 100° С.

Номера сплавов соответствуют табл. 1; 0, 0' — технический и электролитический уран соответственно. Среда: I — дистиллированная вода; II — 0,1 N раствор H₂SO₄; III — 0,1 N раствор КОН.

При пребывании его на воздухе, постепенно разрушается в электролите. Разрушение окисной пленки вызвано растворением нестойких в воде включений карбидов урана. При температуре кипения происходит очень сильное разрушение UC [5]. Металлографическое исследование, проведенное на предварительно изготовленных шлифах, подтвердило преимущественное разрушение включений карбидов (рис. 4, а) *, которое нарушает целостность первичной окисной пленки, т. е. действует аналогично катодной поляризации. После разрушения карбидов на поверхности металла начинает образовываться вторичная окисная пленка, которая и определяет коррозионное поведение урана в данных условиях.

В сплавах U — Zr или U — Nb образуются соответствующие карбиды, относительно стойкие в воде [6], что было подтверждено металлографически (см. рис. 4, б). Это обстоятельство обуславливает сохранение на поверхности образцов пассивной окисной пленки, тормозящей некоторое время коррозию (см. табл. 2). Водородная деполяризация, разрушая первичную окисную пленку, активирует поверхность металла, что приводит к ускорению коррозии на начальной стадии процесса. Было замечено, что без предварительной катодной поляризации наблюдается значительный разброс коррозионных данных; это обусловлено различной длительностью нахождения образцов на воздухе после механической обработки до начала опыта, качеством обработки и, следовательно, различным состоянием (прочностью) «атмосферной» пленки. Применение предварительной катодной поляризации уменьшает разброс данных.

* Снимки, представленные на рис. 4, сделаны с помощью растрового электронного микроскопа.



Р и с. 3. Изменение потенциала урана в 0,1 N растворе H₂SO₄ при комнатной температуре (t — продолжительность испытания).

Скорость коррозии (г/м²·ч) урана и его сплавов при различном напряжении H₂SO₄ при 90° С в атмосфере воздуха *

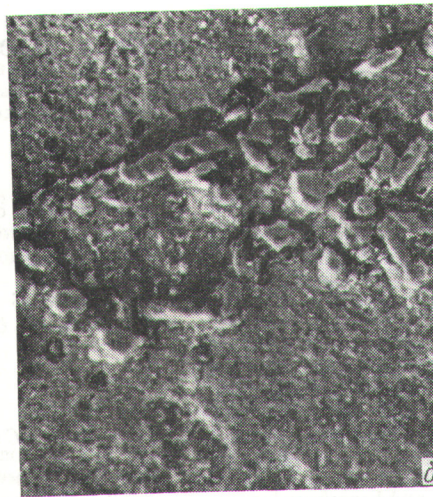
Таблица 2

Напряжени- е, вольт	Наличие предварительной катодной поляризации	Уран	Сплавы					
			Ц-20	М-20	Ц8Н12	М5Н15	М10Н10	
50	Есть Нет	2,74 —	0,083 —	1,59 —	0,112 0	5,9 0	92,5 0,81	
200	Есть Нет	2,43 2,93	— 0,41	— 1,77	2,25 0,084	0,084 0	4,22 0,13	53,1 0,31
400	Есть Нет	1420 1000	395 117	670 —	775 —	576 —	770 —	

* Продолжительность опыта 1–3,5 ч.

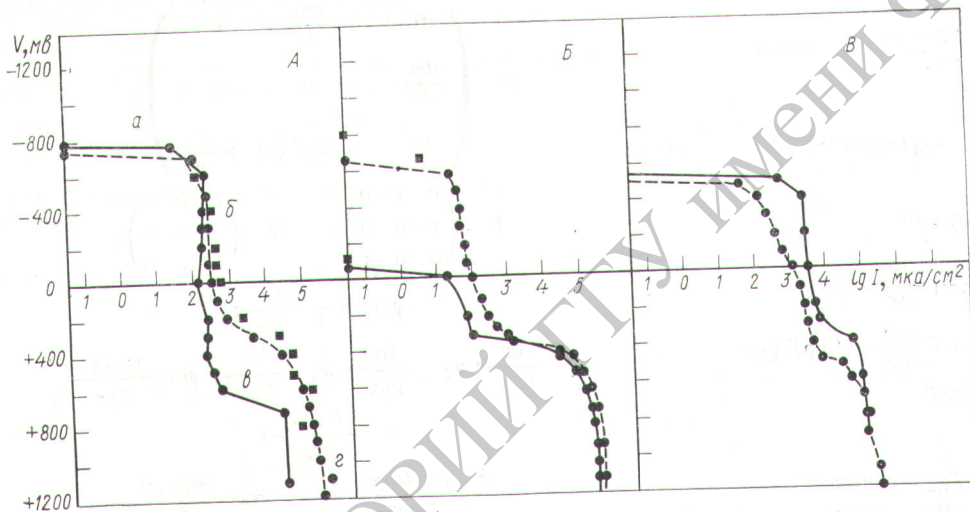
При потенциодинамическом * исследовании анодного поведения урана и рассматриваемых сплавов были получены следующие результаты. В исследованных условиях (децинормальная серная кислота при 90° С) деаэрация раствора (продувка аргоном) не влияет на характер потенциодинамической кривой для урана (рис. 5, А) и сплава М10Н10 (см. рис. 5, В). Такое поведение обусловлено большим объемным содержанием α-урана в сплаве М10Н10 по сравнению с другими исследованными сплавами [7]. В случае остальных сплавов деаэрация облегчает процесс растворения из активного состояния (см. рис. 5, Б, участок а), причем потенциал изменяется почти на 0,5 в. В условиях деаэрации (атмосфера аргона) потенциодинамические кривые урана и его сплавов практически совпадают (см. рис. 5, А–В). Наличие двух пассивных участков на потенциодинамических кривых обусловлено образованием различных окислов [3]. Этими окислами могут быть UO₂ (на участке б) и UO₃ (на участке г).

* Потенциодинамические кривые снимались на потенциостате ЦЛА с применением механической раз-
вертки. Скорость сдвига потенциала составила 100 мВ за 6 мин.



Р и с. 4. Поверхность шлифа после испытания в воде при 100 °С в течение 1 ч ($\times 2000$):

а — нелегированный уран [следы прокорродированных выделений U(C, N) дендритной формы]; б — сплав Ц-20 (скопление коррозионно-стойких выделений карбида циркония).



Р и с. 5. Потенциодинамические анодные кривые для урана и его сплавов в 0,1 N растворе H_2SO_4 при 90° С (I — плотность тока, V — потенциал):

А — нелегированный уран; Б — сплав Ц-20 (сплавы М-20, Ц8Н12, М8Н12, М5Н15 дают аналогичный ход кривых); В — сплав М10Н10; — в атмосфере воздуха; - - - в атмосфере аргона; ■ — данные, полученные в 0,1 N растворе Na_2SO_4 в атмосфере воздуха.

Таким образом, потенциостатические и коррозионные исследования показали целесообразность легирования урана цирконием, ниобием и молибденом для повышения его коррозионной стойкости в воде при 100°С. Обнаружено повреждение первоначальной (сформированной на воздухе) окисной пленки на уране в результате разрушения в воде карбидов урана. Показано, что в случае урана и сплава М10Н10 деаэрация раствора 0,1N H_2SO_4 путем замены атмосферы воздуха на аргон не влияет на ход потенциодинамических кривых. Для остальных сплавов атмосфера воздуха сдвигает поляризационные кривые на участке активного растворения в более положительную область потенциалов, что свидетельствует о пассивирующей роли кислорода для этих сплавов.

Поступило в Редакцию 20/XI 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Герасимов В. В. Коррозия урана и его сплавов. М., Атомиздат, 1965.
2. Wilkinson W. Uranium Metallurgy. V. II — Uranium corrosion and alloys. N. Y. — London, 1962.
3. Шаповалов Э. Г., Герасимов В. В. «Атомная энергия», 1969, т. 27, вып. 4, с. 289.
4. Кишиневский В. Б., Гомозов Л. И., Иванов О. С. В сб.: Физико-химия сплавов и тугоплавких соединений с торием и ураном. М., «Наука», 1968, с. 81.
5. Reactor Materials, 1963, v. 6, N 3, p. 1.
6. Гомозов Л. И. и др. «Атомная энергия», 1971, т. 31, вып. 3, с. 279.
7. Иванов О. С. и др. Диаграммы состояния и фазовые превращения сплавов урана. М., «Наука», 1972.