

Валерий ЗУЁК¹, Виктория ШТЕФАН², Роман РУДЬ¹, Михаил ТРЕТЬЯКОВ¹

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ГАФНИЯ НА
ЕГО КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ**

¹ Научно-технический комплекс “Ядерный топливный цикл”
Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
ул. Академическая, 1, г. Харьков, 61108. E-mail: rudoman@rambler.ru

²Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”
ул. Кирпичева, 21, г. Харьков, 61002

Valeriy ZUYOK¹, Victoria SHTEFAN², Roman RUD¹, Mikhail TRETYAKOV¹

**INFLUENCE OF STRUCTURAL CONDITION OF HAFNIUM ON
ITS CORROSION RESISTANCE**

¹ Scientific and Technological Department “Nuclear Fuel Cycle”
National Science Center “Kharkiv Institute of Physics and Technology”
1, Academicheskaya Str., Kharkiv, 61108, Ukraine. E-mail: rudoman@rambler.ru

²National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”
21, Kirpichova Str., Kharkiv, 61002, Ukraine

ABSTRACT

The results of autoclave corrosion tests of hafnium samples obtained by cold rolling to achieve the deformation degree of 13, 23 and 33%, and the samples subjected to isothermal recrystallization annealing for 1 h at temperatures in the range 600...1100 °C in aqueous medium with composition of WWER-1000 primary coolant at temperature 350 °C and pressure 16,5 MPa are presented.

The corrosion process on hafnium was found to include two processes occurring simultaneously, one of which leads to an increase in the thickness of the oxide film, and the second – to a partial shattering of outer oxide layer.

Linear voltammetry method was used to study the kinetics of electrode processes on hafnium samples in different structural conditions with oxidized and non-oxidized surface. It was shown that hafnium exhibits low corrosion activity due to a higher affinity of Hf for oxygen, high binding energy metal-oxygen and special features of diffusion processes. The oxide film formed on the hafnium surface due to autoclave oxidation had a significant effect on the kinetics of anodic behavior, increasing the area of the passive state and reducing of the current density total passivation. The anodic process is characterized by a slower growth rate of the oxide due to unilateral conductivity of the considerably thick oxide layer.

The measurement of stationary potentials of hafnium with non-oxidized surface has shown that these potentials take values in the range -495-532 mV. Increasing the thickness of the passivating oxide film by autoclave oxidation, resulting in the increase in average to values -20 mV.

On samples with coldworked and polygonized structure the anode process shifted to more negative potentials. Recrystallization annealing and rapid cooling (quenching) have not led to the expansion of the passive state region. The anodic polarization of the sample with recrystallized structure revealed an increase in the passive state region to 3,14 V and the reduction of the anode process rate in the passive region up to 2,33 mA/cm². Analysis of polarization dependencies showed that hafnium in fully recrystallized condition exhibits the lowest rate of the anode process that appears to be determined by the diffusion characteristics of the oxide layer that formed on the surface of the sample with that structural condition.

The results of the carried out studies have shown that hafnium with recrystallized structure exhibits the highest corrosion resistance due to minor surface activity at the metal-corrosion media interface and the best protective properties of the oxide film.

KEY WORDS: hafnium, deformation, isothermal recrystallization, structural condition, corrosion resistance, electrochemical properties.

ВВЕДЕНИЕ

Гафний является перспективным материалом для применения в атомной энергетике в связи с большим сечением захвата нейтронов, исключительно высокой коррозионной стойкостью и механической прочностью при высоких температурах.

Как и в случае других металлов группы IV-B (Ti и Zr), структурное состояние гафния – один из основных факторов, определяющих его коррозионную стойкость. При исследовании коррозионной стойкости гафния и его сплавов в условиях эксплуатации атомных реакторов применяется специально разработанная методика испытаний ASTM [1].

Деформация является одной из основных и наиболее часто используемых технологических операций, которые обеспечивают необходимую форму изделий при их изготовлении. Оптимальное сочетание температуры, степени и скорости деформации и последующего отжига позволяет получить развитую, устойчивую и равномерную субструктуру. Сочетание деформации с процессами, происходящими при отжиге (отдых, полигонизация, первичная рекристаллизация, собирательная и вторичная рекристаллизация), позволяет получить изделия из гафния с различным сочетанием структурных и текстурных характеристик, а, соответственно, и структурно-чувствительных свойств гафния.

Исследования изменения структуры и текстуры прутков гафния марки ГФЭ-1 в зависимости от режимов механико-термической обработки опубликованы авторами в работах [2-4]. Коррозия прутков гафния в полностью рекристаллизованном состоянии в автоклавных условиях при температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа в модельной среде теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000 изучена в работах [5-7]. Вместе с тем, ограниченный объем экспериментальных и литературных данных не позволяет выявить структурное состояние изделий из гафния (прутков), обладающих наиболее высокой коррозионной стойкостью. В связи с этим исследование влияния структурных характеристик гафния на его коррозионную стойкость является актуальным.

Цель работы – установить корреляцию между коррозионной стойкостью гафния и его структурным состоянием и определить структурное состояние гафния, обеспечивающее наиболее высокую коррозионную стойкость.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Подготовка образцов к исследованиям. В качестве исходного материала для исследований использовался гафний марки ГФЭ-1 в полностью рекристаллизованном состоянии, химический состав которого соответствует ТУ У 14312708. 183-95. Средний размер зерен составлял ~45 мкм.

Для исследования влияния степени холодной деформации на структурное состояние гафния прутки подвергали холодной прокатке при 20 °С до достижения степени деформации 13, 23 и 33%. Средний размер зерна образцов деформированных на 13%, составлял 15...20 мкм, для 23% – 10...15 мкм и для 33% – 7...10 мкм.

Часть прутков, деформированных на 33%, подвергали рекристаллизационному отжигу при давлении $5 \cdot 10^{-3}$ Па в течение 1 часа и при температурах 600, 650, 700, 750, 800, 1100 °С. Образец гафния, отожженный при температуре 800 °С подвергался быстрому охлаждению (закалке) в воде. Средний размер зерна такого образца составил 20 мкм.

Методы исследований. Коррозионные испытания прутков гафния проводились в лабораторных автоклавах при температуре 350 °С и давлении 16,5 МПа в водной среде теплоносителя первого контура реактора ВВЭР-1000 следующего состава: H_3BO_3 – 7,0 г/дм³, КОН – 0,025 г/дм³, NH_4OH – 2,8 мг/дм³. Использовались реактивы марки “хч”. Для приготовления коррозионной среды использовалась химически обессоленная вода (проводимость 0,25 мкСм). Изменение веса на единицу поверхности определялось для различной длительности испытаний 75...37000 ч с точностью до 0,01 мг.

Обработка поверхности неокисленных образцов проводилась по следующей схеме: механическое шлифование с последовательным уменьшением размера абразивного зерна до 20 мкм; полировка абразивными пастами; травление в смеси плавиковой и азотной кислот с последующей промывкой в химически обессоленной воде.

Поляризационные измерения проводили в растворе 3% натрия хлорида квалификации “хч” в воде при температуре 25 °С на потенциостате ИРС-Pro с применением метода линейной

поляризации в стандартной электрохимической трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М1. Скорость развертки потенциала 1 мВ/с. Значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Рабочим электродом являлись образцы гафния площадью 2 см².

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Автоклавные коррозионные испытания. Морфология поверхности оксидных пленок на образцах гафния, окисленных в автоклаве, представлена на рис. 1. Исследования поверхности образцов после автоклавных коррозионных испытаний показали, что в начальный период окисления на поверхности металла наряду с тонкой плотно прилегающей оксидной пленкой черного цвета местами образуется тонкая пленка серого цвета. Исходя из литературных данных, такая пленка не препятствует дальнейшему проникновению кислорода в металл и со временем частично отслаивается и впоследствии переходит в коррозионную среду [8]. На зависимости изменения веса образцов от времени испытания это выражается незначительным снижением скорости коррозии.

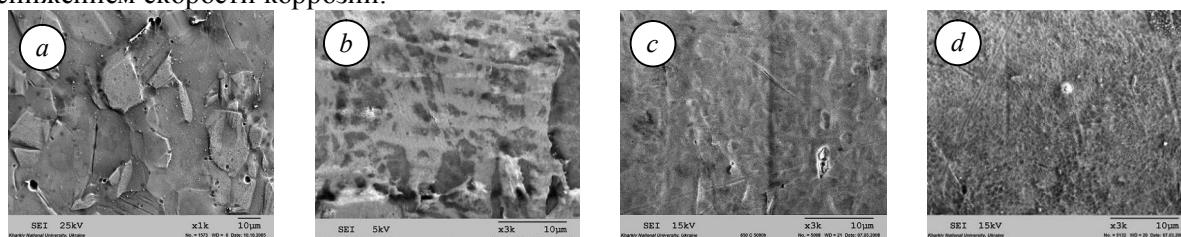


Рис. 1. Морфология поверхности образцов гафния до (a) и после автоклавных испытаний при 350 °С в течение: b – 2000 ч, c – 5000 ч, d – 10000 ч.

Fig. 1. Surface morphology of hafnium samples before (a) and after autoclave tests at 350 °С during: b – 2000 h, c – 5000 h, d – 10000 h.

Автоклавные испытания показали, что коррозия гафния в воде при высокой температуре представляет собой совокупность двух процессов: окисление гафния, сопровождающееся увеличением его веса, и параллельно протекающий процесс отслаивания наружных слоев оксидной пленки, что сопровождается незначительным уменьшением его веса (рис. 2).

В начальный период окисления (до ~6000 ч) кинетические кривые окисления гафния хорошо описываются эмпирическим степенным уравнением с показателем степени $0,242 \pm 0,015$ (рис. 2). После ~6000 ч кинетика коррозии описывается линейной зависимостью со скоростью $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/дм²·ч.

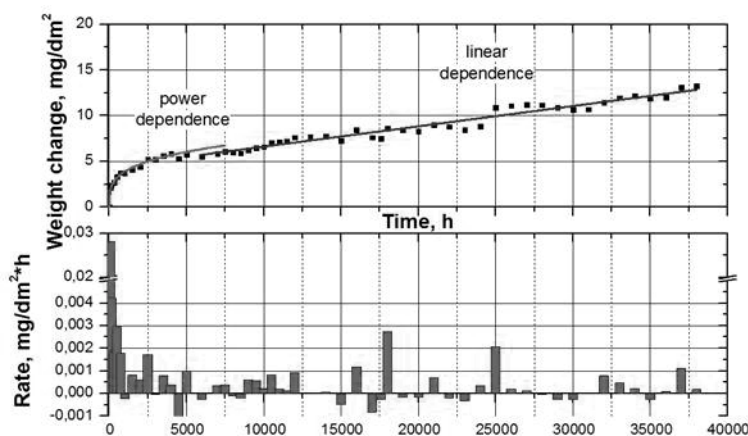


Рис. 2. Изменение веса образцов гафния и скорости его коррозии в зависимости от времени автоклавных испытаний при 350 °С.

Fig. 2. The dependence of weight change of hafnium samples and its corrosion rate on duration of autoclave tests at 350 °С.

Зависимость изменения веса образцов гафния в разном структурном состоянии от времени испытаний приведена на рис. 3. Образцы, холоднодеформированные на 13, 23 и 33%, характеризуются мелким размером зерна, большой протяжённостью границ зерен и значительным количеством дефектов кристаллической решетки. Результаты измерения микротвердости показали, что наибольшее количество дефектов характерно образцам, обжатым на 33%. Образцы, подвергнутые отжигу при температурах 600 и 650 °С, имели структуру полигонизации,

а отожжённые при температурах 700, 750, 800, 1100 °С, – рекристаллизованную, и отличались только размером зерен. Это связано с тем, что увеличение температуры отжига, при одинаковом времени изотермической выдержки, приводит к укрупнению зеренной структуры.

Экспериментальные данные, полученные гравиметрическим методом, не позволяют выявить закономерности влияния структуры гафния на его коррозионную стойкость. Так, напри-

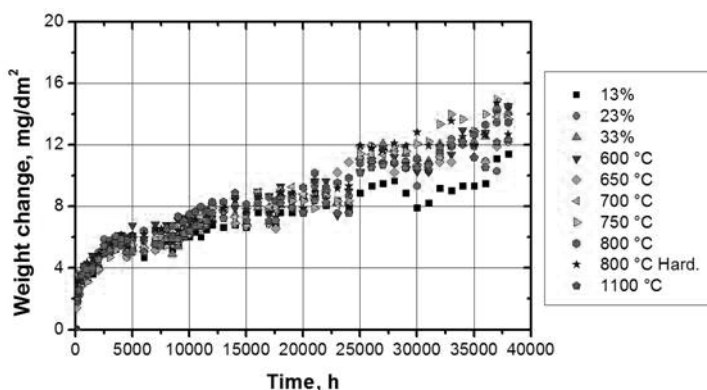


Рис. 3. Зависимость изменения веса образцов гафния от продолжительности автоклавных испытаний.

Fig. 3. The dependence of weight change of hafnium samples on duration of autoclave tests.

мер, снижение коррозионной активности гафния, деформированного холодной прокаткой на 13%, может быть обусловлено как за счет понижения диффузионной проницаемости кислорода в металл в данном структурном состоянии, так и большим количеством оксида гафния, перешедшего (отслоившегося) в коррозионную среду.

Электрохимические исследования. Учитывая, что высокая коррозионная стойкость образцов гафния обусловлена образованием на его поверхности тонкой защитной оксидной пленки, препятствующей проникновению кислорода в металл,

то в дополнение к гравиметрическому методу был использован электрохимический метод определения защитных свойств оксидных пленок. Это, соответственно, позволило охарактеризовать и коррозионную стойкость образцов гафния в разном структурном состоянии.

Стационарный потенциал образцов гафния в 3% растворе NaCl представлен в табл. 1. Результаты измерений показали, что E_{st} существенно не зависит от технологии изготовления прутков (состояния структуры).

Таблица 1. Стационарный потенциал неокисленных образцов гафния

Table 1. The stationary potential of non-oxidized hafnium samples

Вид обработки	Степень деформации 33%	Закалка	Температура отжига образцов, °С					
		от 800 °С	600	650	700	750	950	1100
E_{st} , mV	-495	-508	-478	-485	-455	-468	-470	-532

Окисление образцов гафния в автоклаве на протяжении 2000 ч приводит к смещению стационарного потенциала в электроположительную область (табл. 2).

Таблица 2. Стационарный потенциал гафния, окисленного в автоклаве при температуре 350 °С на протяжении 2000 ч

Table 2. The stationary potential of oxidized hafnium in autoclave at temperature 350 °С during 2000 h

Вид обработки	Степень деформации			Закалка от 800 °С	Температура отжига образцов, деформированных на 33%, °С		
	13%	23%	33%		750	800	1100
E_{st} , mV	-41	-18	40	56	1	70	5

Изменение стационарного потенциала образцов гафния в зависимости от вида обработки поверхности можно представить схемой, приведенной на рис. 4. Окисление образцов гафния в автоклаве при температуре 350 °С на протяжении 2000 ч приводит к образованию пассивирующего оксидного слоя с низкими диффузионными характеристиками; при этом их стационарные потенциалы смещаются в положительную область.

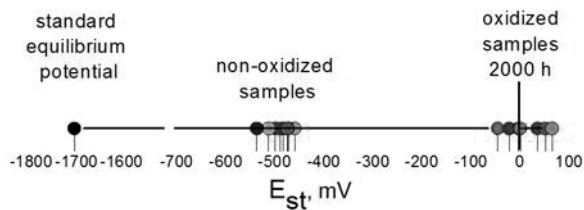


Рис. 4. Схематическое изображение изменения потенциалов образцов гафния до и после окисления в автоклаве.

Fig. 4. Schematic image of potential shift of hafnium samples before and after oxidation in autoclave.

Анодные поляризационные зависимости образцов гафния с разной обработкой поверхности приведены на рис. 5. Механически обработанные образцы имеют более отрицательный потенциал начала растворения.

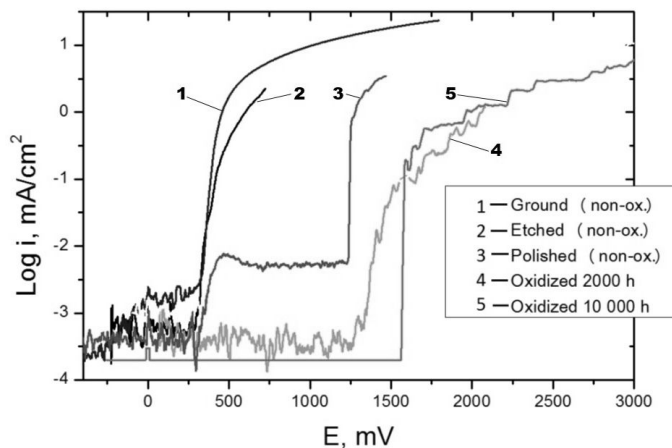


Рис. 5. Анодные поляризационные кривые образцов гафния с различной обработкой поверхности.

Fig. 5. The anodic polarization curves of hafnium samples with different surface treatment.

Окисление поверхности металла приводит к смещению потенциала начала растворения и расширяет область пассивного состояния до ~ 1500 мВ, что может быть обусловлено затруднением анодного процесса при наличии оксидного слоя значительной толщины. Характер поляризационной кривой для полированного образца указывает на протекание анодного процесса по питтинговому механизму. При этом работа питтингов лимитируется стадией отвода продуктов в виде кислород- и хлорсодержащих соединений гафния, на что указывает предельный ток на зависимости. Дальнейшее смещение потенциала в анодную область приводит к репассивации питтингов. Ток резко возрастает, что вызвано объединением питтингов в большие участки растворения гафния. Наклон поляризационных кривых обусловлен величиной концентрации хлорид-ионов, которая при всех состояниях поверхности образцов одинаковая, и вследствие этого наклон не меняется.

Из характера анодных поляризационных кривых неокисленных образцов гафния в разном структурном состоянии (рис. 6) следует, что наименьший потенциал начала растворения (наиболее высокую электрохимическую активность) имеют образцы в холоднодеформированном (х.д. (с.д.) 33%) и полигонизованном (стадия отпуска) состояниях. Образцы, прошедшие закалку (от 800° hard.), показали высокую анодную активность, что может быть обусловлено значительным количеством дефектов кристаллической решетки.

Наиболее положительное значение потенциала начала растворения наблюдается у гафния в полностью рекристаллизованном состоянии (более 3000 мВ). Это состояние достигается с отжигом образцов, деформированных на 33% при температурах 700, 750, 950 и 1100 °С. В этом структурном состоянии гафний имеет низкую плотность дефектов кристаллической решетки, размер зерен от 10 до 20 мкм и характерное распределение зерен по размерам в образцах, прошедших первичную (700 и 750 °С), собирательную (950 °С) и частично вторичную рекристаллизации (1100 °С).

Окисление образцов гафния в автоклаве при температуре 350 °С на протяжении 2000 ч приводит к смещению потенциала начала окисления в анодную область (рис. 4 и рис. 7). Образцы гафния с повышенной дефектностью структуры (х.д. 13%, 23, 33% и 800 °С hard.) обладают менее положительным потенциалом начала растворения по сравнению с образцами в рекристаллизованном состоянии.

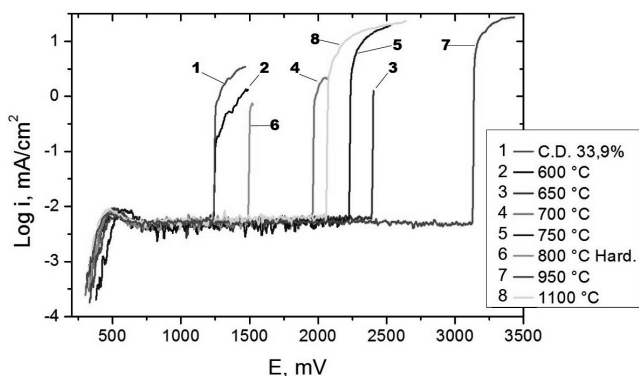


Рис. 6. Анодные поляризационные кривые неокисленных образцов гафния в разном структурном состоянии.

Fig. 6. The anodic polarization curves of oxidized hafnium samples in different structural states.

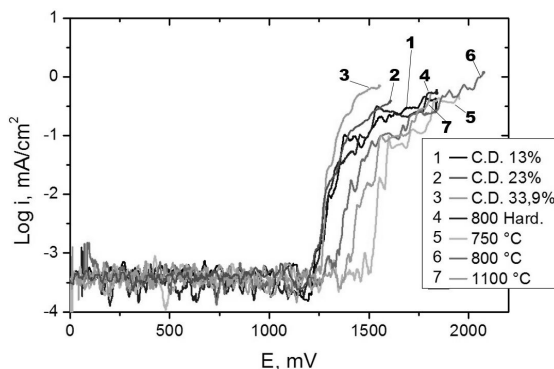


Рис. 7. Анодные поляризационные кривые окисленных в автоклаве при температуре 350 °C на протяжении 2000 ч образцов гафния в разном структурном состоянии.

Fig. 7. The anodic polarization curves of hafnium samples in different structural states oxidized in autoclave at temperature 350 °C during 2000 h.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что гафний в рекристаллизованном состоянии обладает наиболее высокой коррозионной стойкостью, что связано с его меньшей поверхностной активностью на границе раздела среда – металл и высокими защитными характеристиками оксидной пленки.

2. Стационарные потенциалы образцов гафния в водном растворе NaCl с неокисленной поверхностью имеют близкие значения в интервале -495...-532 мВ. Оксидная пленка на поверхности гафния оказывает существенное влияние на кинетику анодного поведения, расширяя область пассивного состояния и уменьшая плотность тока полной пассивации. Увеличение длительности окисления в автоклаве приводит к увеличению толщины пассивирующей оксидной пленки и к смещению стационарных потенциалов в анодную область до величин -40...5 мВ.

3. Гравиметрические данные показали, что изменение веса образцов гафния в начальный период окисления (до ~6000 ч) хорошо описывается эмпирическим степенным уравнением с показателем степени $0,242 \pm 0,015$. После ~6000 ч кинетика коррозии описывается линейной зависимостью со скоростью $3,12 \cdot 10^{-4} \pm 2,07 \cdot 10^{-5}$ мг/дм²·ч.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corrosion Testing of Products of Zirconium and Hafnium, and Their Alloys in Water at 680 (633 K) °F or in Steam at 750 °F (673 K), G2 (G2M) // Annual Book of ASTM Standards 03.02, ASTM International, 1999.
2. Краснорудский В.С., Зуёк В.А., Роечко Н.М. Влияние деформации и отжига на структуру и текстуру прутков из кальциетермического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (86). – 2005. – №3. – С. 108-114.
3. Зуёк В.А., Муфель Ю.А., Рудь Р.А. Влияние процесса деформации на структуру гафния // Ядерні та радіаційні технології. – 2005. – Т.5, № 3-4. – С. 40-48.
4. Зуёк В.А., Гулько В.Н., Корнеева В.В. Влияние термомеханической обработки на текстуру прутков гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (94). – 2009. – №4-2. – С. 218-225.
5. Зуёк В.А., Гулько В.Н., Петельгузов И.А., Третьяков М.В., Рудь Р.А., Дикий И.В., Свичкарь Н.В. Кинетика коррозии кальциетермического гафния // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (97). – 2011. – № 2. – С. 66-71.
6. Зуёк В.А., Гулько В.Н., Третьяков М.В., Рудь Р.А. Закономерности коррозии гафния при использовании его в качестве материала ПЭЛ в активной зоне реактора ВВЭР // Труды XX Междунар. конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, Украина, 10-15 сентября 2012). – Харьков, Украина, 2012. – С. 146-147.
7. Зуёк В.А., Штефан В.В., Рудь Р.А., Третьяков М.В. Коррозионная стойкость гафния // Тезисы докладов VII Научно-техническая конференция «Актуальные вопросы ядерно-топливного цикла» ЯТЦ-2013 (Севастополь, Украина, 17 мая 2013). – Севастополь, Украина, 2013. – С. 42.
8. Rishel D.M., Smeed J.D., Kammenzind B.F. The corrosion behavior of hafnium in high-temperature water environments // Journal of Nuclear Materials – 2002. – Vol. 303. – P. 210-225.