

На правах рукописи

**НЕКРАСОВА НАТАЛИЯ ЕВГЕНЬЕВНА**

**КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ В ВОДЕ ВЫСОКИХ  
ПАРАМЕТРОВ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ,  
ОБРАБОТАННОГО МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫМ  
МЕТОДОМ**

**05.17.03 Технология электрохимических  
процессов и защита от коррозии**

**АВТОРЕФЕРАТ**

**диссертации на соискание ученой степени**

**кандидата технических наук**

**МОСКВА 2012**

Работа выполнена в Российском химико-технологическом университете им. Д.И. Менделеева  
на кафедре технологии электрохимических процессов

**Научный руководитель:**

доктор химических наук, профессор  
**Кругликов Сергей Сергеевич,**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева,  
кафедра технологии электрохимических  
процессов

**Официальные оппоненты:**

**Реформатская Ирина Игоревна,**  
доктор химических наук,  
старший научный сотрудник,  
НИФХИ им. Л.Я. Карпова,  
руководитель НТЦ Коррозии и  
электрохимии

**Лукьяненко Наталья Андреевна,**  
кандидат технических наук,  
ЗАО «ГИАП-ДИСТцентр»,  
главный специалист  
по коррозии и материаловедению

**Ведущая организация:**

Автономная некоммерческая организация  
«Центральный научно-исследовательский  
институт коррозии и сертификации»

Защита состоится 17 мая 2012 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета Д  
212.204.06 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 Москва, Миусская пл., д. 9) в  
актовом зале им. А.П. Бородина

С диссертацией можно ознакомиться в научно-библиотечном центре  
РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат разослан

12 апреля 2012 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Новиков В.Т.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В настоящее время атомная энергетика России переживает период подъема. Проведенные после известных событий на японской АЭС в Фукусиме стресс-тесты отечественных энергетических ядерных реакторов показали их высокую надежность. Ожидается, что одним из направлений дальнейшей модернизации энергетических ядерных реакторов в России помимо повышения безопасности являются повышение тепловой мощности, глубины выгорания ядерного топлива, увеличение времени эксплуатации тепловыделяющих сборок. В настоящее время в России работают АЭС с двумя видами реакторов: водородными реакторами с водой под давлением типа ВВЭР и водо-графитовыми канальными реакторами, охлаждаемыми кипящей водой, типа РБМК. В составе активных зон указанных реакторов используется значительное количество деталей из сплавов циркония, наиболее стойких в воде высоких параметров. Например, циркониевые сплавы являются основным конструкционным материалом тепловыделяющих сборок, из них выполняются оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛОВ), из которых собираются эти сборки.

Одним из основных требований, предъявляемых к оболочкам ТВЭЛОВ, является их высокая коррозионная стойкость в условиях эксплуатации в воде высоких параметров. Поэтому для обеспечения длительной надежной работы реакторов очень важным является прогнозирование коррозионного поведения оболочек ТВЭЛОВ.

По итогам исследований оболочек ТВЭЛОВ после эксплуатации в реакторах можно сделать вывод о существенном влиянии на коррозионное поведение этих оболочек различных видов очаговой коррозии. В настоящее время для оценки коррозионной стойкости циркониевых оболочек в основном применяются автоклавные испытания в воде соответствующих параметров, которые дают информацию только о сплошной коррозии, но не дают информации об очаговой коррозии, которая имеет первостепенное значение.

Коррозионное поведение циркония и его сплавов сильно зависит от состояния его поверхности и, следовательно, от способа финишной обработки поверхности. В настоящее время в России при производстве изделий из сплавов циркония, предназначенных для работы в активных зонах ядерных реакторов, в качестве

операции финишной обработки применяется в основном травление в кислотных растворах, содержащих фтористоводородную кислоту. Неизбежное загрязнение поверхности фтором, которое происходит в процессе травления, ухудшает коррозионную стойкость оболочек твэлов при работе в обычных условиях и резко снижает их коррозионную стойкость в случае аварий с потерей теплоносителя, как это произошло в случае Фукусимы.

Поэтому изучение склонности циркониевых сплавов к очаговой коррозии, а также исключение из технологического цикла операции травления в смесях, содержащих фтористоводородную кислоту, представляет собой актуальную проблему.

**Цель работы.** Повышение надежности твэлов ядерных реакторов, изготовленных из сплава Э-635 путем усовершенствования финишной обработки и исключения из технологического цикла операции травления в смесях, содержащих фтористоводородную кислоту.

**Научная новизна.** Впервые проведена магнитно-абразивная обработка (МАО) сплава Э-635 с использованием магнитно-абразивных порошков: дроби чугуной колотой (ДЧК), Fe + 55 % NbC, Fe + 55 % WC, Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C.

Впервые проведены коррозионные испытания обработанных образцов сплава Э-635 в воде при температуре 350°С и давлении 170 атм: определен привес образцов и показано, что во всех случаях для сплава Э-635 на протяжении первых 2000 часов испытаний характерен кубический закон окисления циркония.

Впервые с помощью гальваностатических измерений определено напряжение пробоя оксидной пленки и показано, что для образцов сплава Э-635 после МАО с применением в качестве магнитно-абразивных порошков Fe + 55 % WC, Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C напряжение пробоя значительно превосходит значения, характерные для травления в смеси фтористоводородной и азотной кислот.

Для образцов сплава Э-635, обработанных магнитно-абразивным методом с применением различных абразивных порошков, впервые проведены измерения электрической емкости после коррозионных и рассчитан показатель коррозионной стойкости, характеризующийся отношением обратной электрической емкости к привесу, с помощью анализа частотной зависимости предложена эквивалентная схема, описывающая термическую оксидную пленку на сплаве Э-635 после МАО.

### **Практическая значимость работы**

Результаты данной работы показывают, что существует возможность полного устранения операции травления циркония в смесях, содержащих фтористоводородную кислоту.

Установлено, что замена операции травления в смеси, содержащей фтористоводородную кислоту на операцию МАО с использованием абразивных порошков, содержащих карбиды вольфрама и молибдена, позволяет обеспечить повышенную коррозионную стойкость сплава Э-635.

Для повышения надежности прогнозирования коррозионного поведения циркония предложено изучение не только общей коррозии по привесам, но и определение склонности к очаговой коррозии, тем более что в некоторых случаях вместо привеса имеет место убыль в весе. Для определения напряжения пробоя барьерного слоя оксидной пленки на сплаве циркония Э-635 предложено использовать гальваностатические измерения.

Показано что для получения достоверных результатов о коррозионной стойкости сплава Э-635 необходимо проведение автоклавных испытаний не менее 500 часов.

### **На защиту выносятся:**

- результаты коррозионных испытаний образцов сплава Э-635, подвергнутых магнитно-абразивной обработке, в воде высоких параметров;
- результаты расчета констант скорости общей коррозии образцов сплава Э-635 при использовании магнитно-абразивной обработки с различными типами абразивных порошков;
- результаты электрофизических измерений и расчетов показателей, характеризующих склонность к очаговой коррозии образцов сплава Э-635 после магнитно-абразивной обработки;
- рекомендации по совершенствованию метода магнитно-абразивной обработки сплава Э-635, позволяющие устранить операцию травления сплава во фтористоводородной кислоте, повысить напряжение пробоя оксидной пленки и показателя коррозионной стойкости.

**Достоверность результатов работы** подтверждена взаимосогласованностью и воспроизводимостью результатов полученных с помощью современных и теоретически обоснованных методов исследований.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались и обсуждались на Всероссийской конференции по физической химии и нанотехнологиям «Физико-химические аспекты технологии наноматериалов, их свойства и применение» (Москва, 2009), на XXIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2009» (Москва, 2009), на II республиканской научно-технической конференции студентов и молодых ученых «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий» (Казань, 2010).

### **Публикации**

По теме диссертационной работы опубликовано 7 печатных работ в том числе 2 публикации в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК, подана заявка на патент.

### **Личный вклад автора**

Вклад автора в настоящую работу заключается в изучении и обобщение литературы по теме диссертации, проведении всех видов экспериментов и расчетов, обсуждении полученных результатов, формулировке выводов и практических рекомендаций.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, описания объектов и методов экспериментального исследования, результатов экспериментов и их обсуждения, выводов и списка литературы (74 наименований). Общий объем диссертации составляет 116 страниц машинописного текста, включая 37 рисунков и 26 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Введение.** Обоснована актуальность проблемы, которой посвящена диссертационная работа. Определены основные цели и задачи работы, научная новизна и практическая значимость, а также указаны положения, выносимые на защиту.

### Глава 1. Литературный обзор

Приведены сведения о конструкционных материалах, используемых при изготовлении тепловыделяющих сборок, их коррозионных свойствах и условиях их эксплуатации. Представлены известные данные о кинетических закономерностях роста оксидных пленок на сплавах циркония. Проведен анализ существующих методов финишной обработки этих материалов и методов прогнозирования их коррозионной стойкости. Сделаны выводы о необходимости повышения надежности тепловыделяющих сборок путем исключения из технологического цикла операции травления на основе фтористоводородной кислоты, о целесообразности применения электрофизических методов для прогнозирования коррозионного поведения циркония, о перспективности использования магнитно-абразивной обработки с микролегированием поверхностного слоя металла взамен травления во фтористоводородной кислоте.

### Глава 2. Методика эксперимента

В работе использовали трубчатые образцы оболочек твэлов диаметром 9,15 мм и длиной 30 мм из сплава Zr Э-635 (Zr-1%Nb-1,2%Sn-0,35%Fe). Для проведения МАО использовали установку Т09 для магнитно-абразивной обработки труб. Для обработки поверхности образцов применяли следующие абразивные порошки: дробь чугунная колотая (315-500 мкм); порошок Fe + 55% NbC (250-600 мкм); порошок Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C (250-600 мкм); порошок Fe + 55% WC (250-600 мкм). Травление образцов сплава Э-635 проводили в растворе содержащем 400-600 г/л азотной кислоты и 17-23 г/л фтористоводородной кислоты при комнатной температуре. Коррозионные испытания проводили в автоклаве в пароводяной среде (удельное электросопротивление при 20-25°C  $\geq 1,0$  МОм/см) в отсутствие кислорода при температуре 350°C и давлении 170 атм. Воду деаэрировали путём продувки аргоном при 110°C в течение 5 минут.

Через определенные промежутки времени (100, 500, 1000, 2000 часов) образцы извлекали из автоклава, взвешивали и подвергали электрохимическим измерениям.

Измерения емкости и сопротивления проводили в 0,5 М растворе сульфата натрия с помощью моста переменного тока Р-568 отдельной компенсацией емкости и сопротивления по последовательной схеме замещения при частоте 1000 Гц.

Измерения частотной зависимости проводили на установке FRA 1255 solartron, в качестве нагрузки использовали потенциостат IPC pro 3A, с амплитудой от 10 до 30 мВ, при частотах от 5 Гц до 50 кГц; для подбора эквивалентных схем использовали программу dcs.

Измерения напряжения пробоя (барьерного напряжения) проводили с помощью потенциостата типа П-5827М, причем исследуемый электрод являлся анодом. Контроль напряжения и силы тока вели с помощью высокоомных цифровых милливольтмикроамперметров с входным сопротивлением 100 Мом.

### **Глава 3. Результаты экспериментов и их обсуждение**

#### **3.1. Поверхность образцов сплава циркония после травления во фтористоводородной кислоте и MAO порошками различного химического состава**

После MAO поверхность образцов во всех случаях была матовой в отличие от блестящей, образующейся поверхности после травления, что говорит об увеличении микрошероховатости. Как показывают проведенные опыты состав магнитно-абразивных порошков, возможно, является одним из важнейших факторов, определяющих свойства циркониевых изделий, подвергнутых MAO. Так, даже внешний вид поверхности после MAO очень сильно различается в зависимости от состава используемого порошка. Поверхность изменяется от светло-серой матовой для ДЧК до матовой темно-серой для порошка с карбидом ниобия и светло-серой со следами цветов побежалости для порошка с карбидом вольфрама. Внешний вид поверхности свидетельствует о различиях в характере оксидных пленок, присутствующих на поверхности циркония после MAO (табл. 1).



Таблица 1. Влияние способа обработки на внешний вид поверхности.

Способ обработки поверхности	Внешний вид образца после МАО
Травление	Светло-серый блестящий
ДЧК	светло-серый матовый
Fe + 55 % NbC	темно-серый матовый
Fe + 55 % Mo <sub>2</sub> C	Темно-серый матовый со следами цветов побежалости
Fe + 55 % WC	Светло-серый матовый со следами цветов побежалости

Таким образом, состав, используемый для травления, обладает полирующим эффектом.

### **3.2. Результаты автоклавных испытаний**

После 2000 час испытаний при 350°С все образцы сплава Э-635 покрыты пленкой темных цветов без видимых дефектов, хотя по внешнему виду образцы несколько отличаются друг от друга (табл. 2).

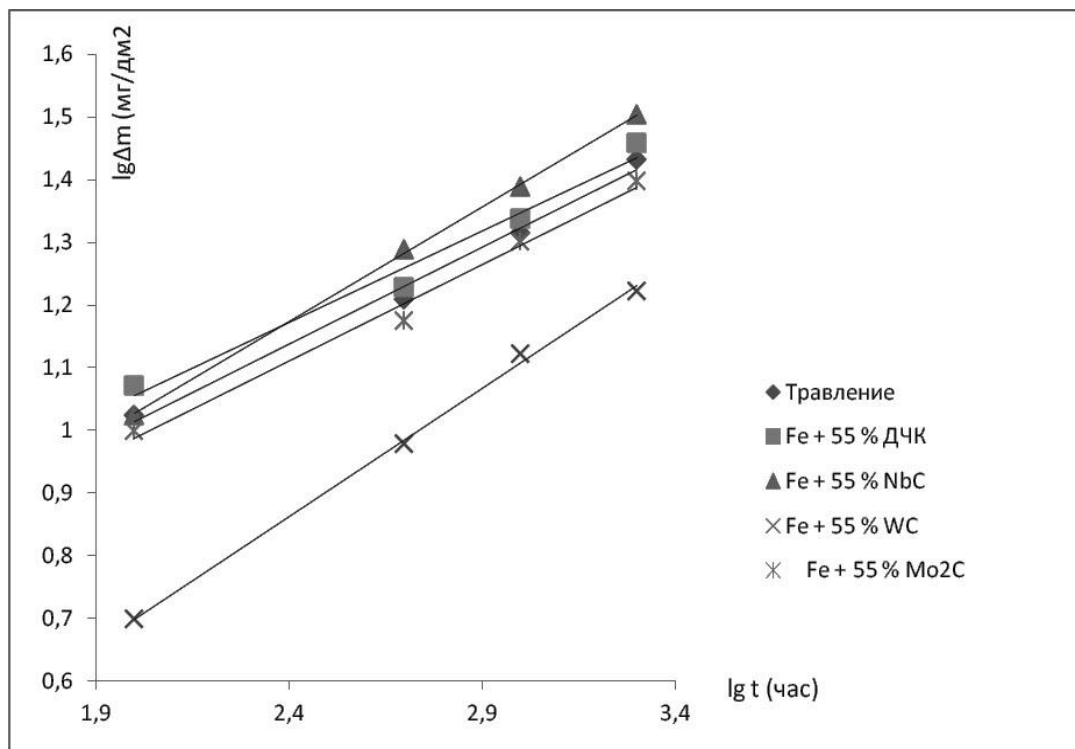
Таблица 2. Внешний вид образцов после коррозионных испытаний.

Способ обработки поверхности	Внешний вид образца после 2000 час испытаний
Травление	черный, гладкий, блестящий.
ДЧК	черный, матовый, гладкий
Fe + 55 % NbC	черный, матовый, шероховатый
Fe + 55 % Mo <sub>2</sub> C	темно-серый, матовый, гладкий
Fe + 55 % WC	темно-серый со следами цветов побежалости

Результаты изучения кинетики сплошной коррозии образцов сплава Э-635 показывают, что масса образующихся продуктов коррозии, определяемая по

привесу, для всех образцов подчиняется степенному закону:  $\Delta m = k \cdot t^n$ . Это согласуется с литературными данными для других сплавов циркония. В логарифмических координатах экспериментальные данные хорошо описываются прямыми с наклоном  $n = 0,29 - 0,40$  характерным для обычного закона окисления циркония (рис. 1). Этому закону не отвечает ни одна простая и однозначная схема проникновения кислорода сквозь толщу пленки. Это указывает на то, что толщина оксидного слоя достигает некоего предельного значения, после которого на пленке начинает формироваться внешний – пористый слой. Кинетика проникновения кислорода сквозь оксидную пленку при этом будет определяться количеством пор,

качеством пористого слоя, а также соотношением толщин барьерной и пористой части слоя оксида.



*Рис. 1.  
Кинетика  
коррозии  
образцов сплава  
Э-635 после  
обработки  
поверхности  
различными  
абразивными  
порошками.*

Константа  $k \cdot n$  заметно зависит от природы применяемого абразивного порошка. Из таблицы 3 видно, что значение  $k$  для порошка, содержащего Fe + 55 % WC, меньше, чем для образцов после травления. Показатели сплошной коррозии сплава Э-635 после обработки порошком, содержащим карбид молибдена и ниобия, а также ДЧК практически не отличается от поведения травленых образцов.

*Таблица 3. Кинетические параметры процесса коррозии образцов после обработки поверхности различными абразивными порошками и травления.*

Способ обработки поверхности	$k, \text{мг/дм}^2 \cdot \text{ч}^{-n}$	$n$	Константа скорости окисления $k \cdot n$
Травление	2,40	0,31	0,744
ДЧК	2,76	0,29	0,800
Fe + 55 % NbC	1,90	0,37	0,703
Fe + 55 % Mo <sub>2</sub> C	2,55	0,30	0,765
Fe + 55 % WC	0,79	0,40	0,316

Результаты проведенных автоклавных испытаний показывают, что константы  $k \cdot n$

сплошной коррозии для образцов, обработанных порошком, содержащим карбид молибдена, ДЧК и травленых, практически одинаковы. В то же время для образцов после обработки порошком, содержащим карбид вольфрама, эта константа оказалась заметно ниже.

### 3.3. Результаты электрофизических экспериментов

#### 3.3.1. Измерения электрической емкости и сопротивления оксидных пленок

Результаты измерений электрической емкости и сопротивления образцов сведены в таблицу 4. Приведенные в таблице 4 значения представляют собой величины дифференциальной емкости электрода, измеренные при стационарном потенциале в отсутствие поляризации, когда электрод с достаточной степенью приближения можно рассматривать как идеально поляризуемый. Электрическая емкость со временем выдержки образца в электролите возрастает, а сопротивление уменьшается таким образом, что через 24 часа изменения сопротивления и емкости для всех образцов практически отсутствуют, что может свидетельствовать об окончании заполнения пор электролитом.

*Таблица 4. Свойства оксидных пленок, образующихся на сплаве Э-635 после коррозионных испытаний в воде при 350 °С и 170 атм после 2000 часов испытаний.*

Способ обработки	C, мкФ/см <sup>2</sup>	R, Ом·см <sup>2</sup>
Травление	0,0668	270
Fe +55 % ДЧК	0,0626	370
Fe +55 % NbC	0,0555	510
Fe + 55 % WC	0,0580	230
Fe+55 % Mo <sub>2</sub> C	0,049	510

Для дальнейших расчетов емкости и сопротивления пересчитывались с последовательной схемы на параллельную через векторы импеданса (Табл. 5). Результаты

расчета показателя коррозионной стойкости  $1/(C \cdot \Delta m)$ , в таблицу 5.

*Таблица 5. Результаты расчета векторов импеданса, электрической емкости и сопротивления по параллельной схеме и показателя коррозионной стойкости.*

Способ обработки	Вектор импеданса		Параллельная схема			
	A, Ом	B, Ом	R, Ом	C, мкФ	$\Delta m$ , мг/дм <sup>2</sup>	$1/(C \cdot \Delta m)$ , см <sup>4</sup> /мкФ·мг
Травление	270	2382,56	21294	0,0660	27,0	56
ДЧК	370	2542,41	17840	0,0613	28,8	57
Fe + 55 % NbC	510	2867,66	16634	0,0538	31,9	58
Fe + 55 % WC	230	2744,05	32968	0,0576	21,0	82
Fe + 55 % Mo <sub>2</sub> C	510	3248,06	21196	0,0478	25,0	84

Результаты расчета показателя коррозионной стойкости  $1/(C \cdot \Delta m)$  после автоклавных испытаний в течение 100 часов находятся в противоречии с

результатами более длительных испытаний (500, 1000, 2000 часов). Так рассчитанная величина показателя коррозионной стойкости  $1/(C \cdot \Delta t)$  после 100 часов для образцов после MAO с применением порошков Fe + 55 % WC и Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C соответственно составляет 511 и 65 см<sup>4</sup>/мкФ·мг, в то время как после 500 часов значения этого показателя для того и другого вида обработки показывают отличие в 1,5 раза, а после 1000 и 2000 часов значение показателя  $1/(C \cdot \Delta t)$  для этих же порошков практически не отличается вовсе.

Таким образом, полученные результаты показывают нецелесообразность проведения автоклавных испытаний в течение относительно коротких промежутков времени (порядка 100 часов), так как это может привести к ошибочным выводам.

По результатам частотной зависимости импеданса был получен его годограф и подобрана эквивалентная схема, описывающая оксидную пленку на сплаве Э-635 (рис. 2). Включение в схему элемента постоянной фазы CPE, а не обычной емкости очевидно вызвано фрактальной структурой поверхности сплава. Это может быть, в частности, связано с наличием объемного заряда.

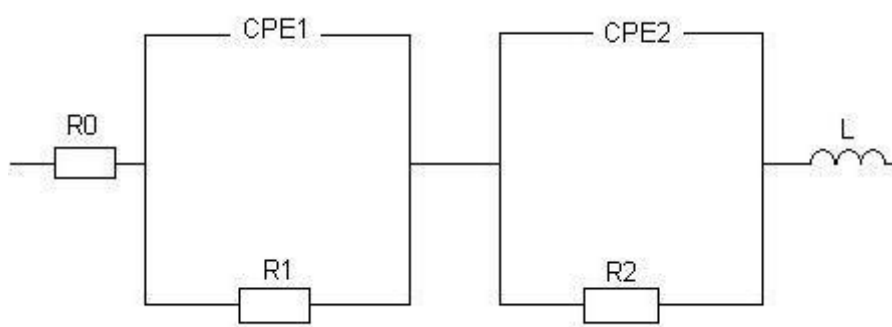
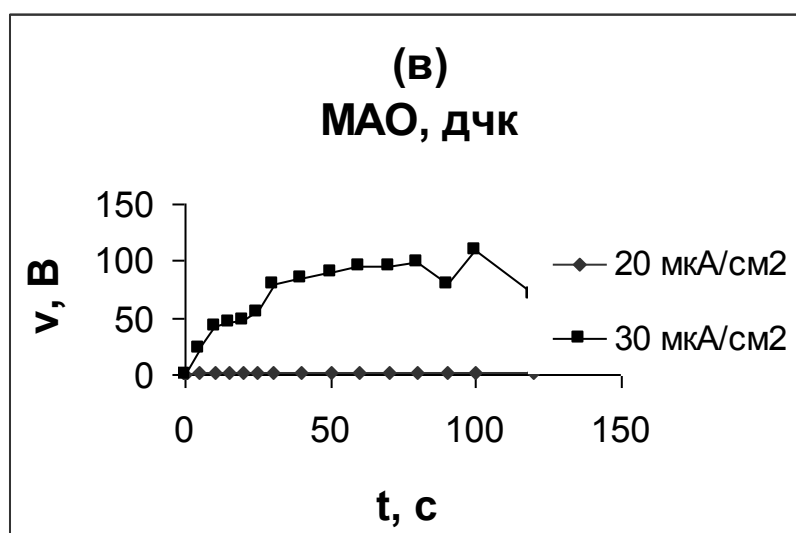
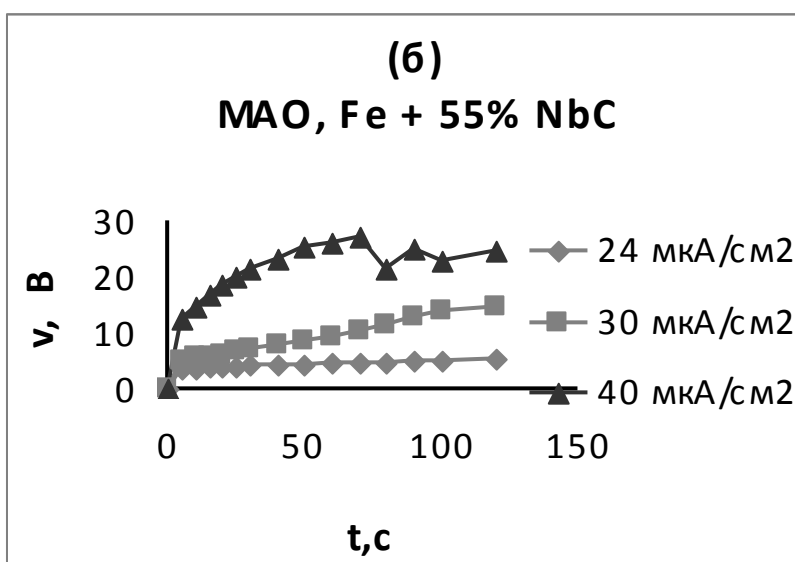
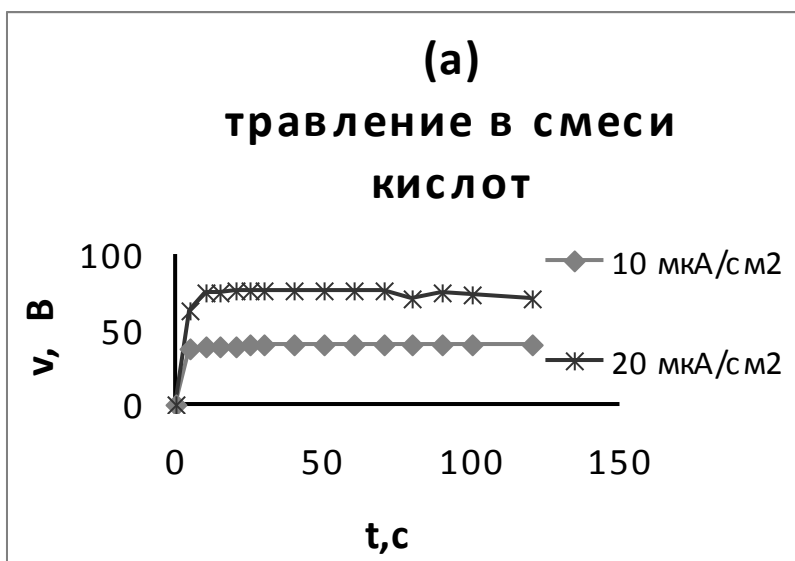


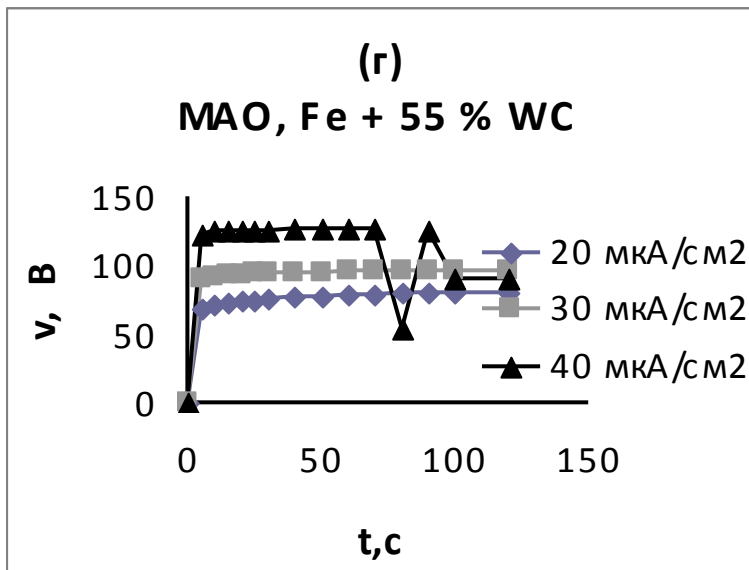
Рис. 2. Эквивалентная схема термической оксидной пленки на сплаве Э-635.

### 3.3.2. Результаты испытаний на напряжение пробы



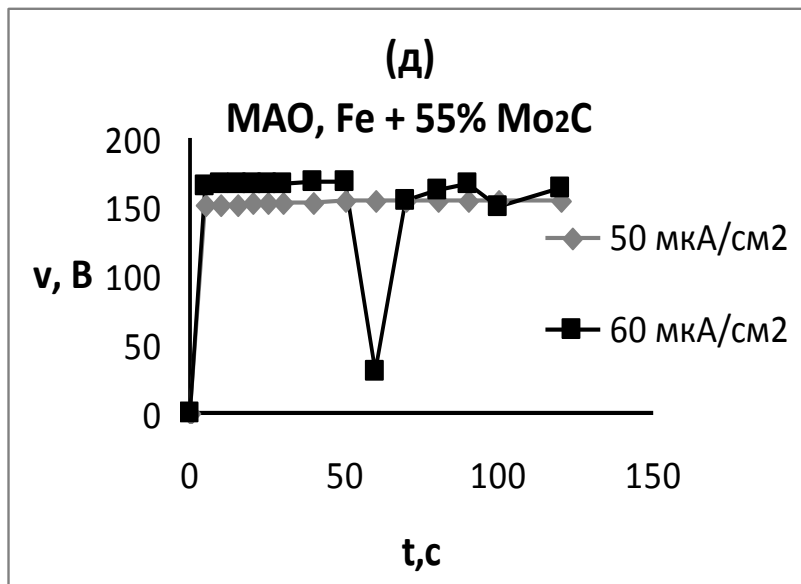
Барьерное напряжение коррозионных пленок возрастает по мере увеличения продолжительности коррозионных испытаний. Для образцов, обработанных порошками, содержащими карбиды молибдена и вольфрама, через 2000 ч оно достигает величины 167 В и 127 В, соответственно, а для образцов, обработанных порошками, содержащими карбид ниобия, и порошком ДЧК – 27 В и 29 В, соответственно. В качестве примеров на рис. 3 представлены несколько кривых напряжение-время для различных значений плотности тока для образцов после 2000 часов испытаний.

Рис. 3. Кривые напряжение-время при различных плотностях тока для различных видов обработки (а, б, в, г, д).



Характерной особенностью этих кривых является наличие на них характерных изломов, характеризующих момент электрического пробоя оксидной пленки. Отсутствие такого участка указывает на возможность сохранения приблизительно постоянной

толщины барьерного слоя, несмотря на продолжающийся процесс анодного



окисления циркония. Подобное стационарное состояние возможно, если со стороны металла скорость образования барьерного слоя будет равна скорости его превращения в пористый слой на внешней границе барьерного слоя.

Рассчитанная величина произведения  $C \cdot V_{\text{бар}}$

колеблется для образцов Э-635 после обработки порошками ДЧК и Fe + 55 % NbC вокруг величины 2–3 мкФ·В/см<sup>2</sup>, что ниже, чем для образцов после травления, для которых значение произведения  $C \cdot V_{\text{бар}}$  составляет 5,1 мкФ·В/см<sup>2</sup>. Для образцов Э-635 обработанных порошками Fe + 55 % WC и Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C величина произведения  $C \cdot V_{\text{бар}}$  после 2000 часов автоклавных испытаний составляет 7–8 мкФ·В/см<sup>2</sup>, что выше, чем для образцов после травления.

### 3. 4. Обсуждение результатов

#### 3.4.1. Электрофизические измерения

Рассчитанные значения показателя коррозионной стойкости  $1/(C \cdot \Delta m)$ , характеризующегося отношением обратной емкости –  $1/C$  к общей толщине оксидной пленки, выражаемой привесом, сравнимы с данными для циркалоя-2 ( $1/(C \cdot \Delta m) = 120$ ). Эта величина характеризует некоторую усредненную величину толщины диэлектрика, состоящего из барьерного слоя и пористого слоев оксидной пленки.

Барьерное напряжение коррозионных пленок возрастает со временем испытаний. В случае образцов Э-635 после обработки порошками Fe + 55 % WC и Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C величина произведения  $C \cdot V_{\text{бар}}$  составляет 7–8 мкФ·В/см<sup>2</sup>, которая сравнима с величиной  $\sim 8$  мкФ/см<sup>2</sup>·В, полученной для анодных пленок на нелегированном цирконии. Эта величина характеризует напряженность электрического поля в растущей анодной пленке, равную  $\sim 5 \cdot 10^6$  В/см. Тогда по измеренному барьерному напряжению можно рассчитать толщину барьерного слоя с коэффициентом пропорциональности 2 нм/В.

Результаты расчета общей толщины оксидной пленки (показано на диаграмме желтым цветом), полученной из данных показателей сплошной коррозии и толщины ее беспористой (барьерной) части (показано синим цветом), показывают, что при меньшей общей толщине оксидной пленки большую ее часть для образцов, обработанных порошками, содержащими вольфрам и молибден, составляет барьерный (защитный слой). Для других видов обработки защитная часть пленки составляет лишь несколько процентов от ее суммарной толщины (рис.4).

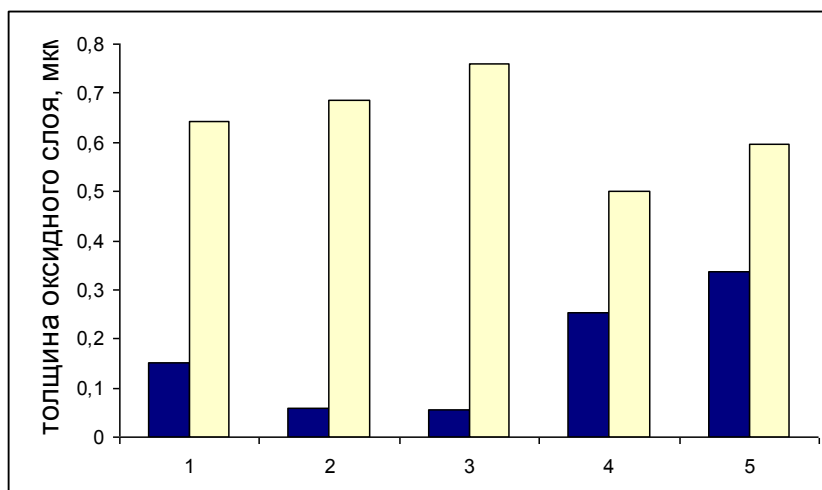


Рис. 4. Соотношение общей толщины оксидной пленки и ее барьерной части после различных видов обработки поверхности (1 – травление, 2 – ДЧК, 3 - Fe + 55 % NbC, 4 - Fe + 55 % WC, 5 - Fe + 55 % Mo<sub>2</sub>C) после коррозионных испытаний в течение 2000 часов.

### **3.4.2. Роль трибохимических процессов**

Совокупность результатов изучения электрофизических характеристик оксидных пленок на сплаве Э-635 показывает важную роль состава абразивных порошков используемых при проведении магнитно-абразивной обработки. Наблюдаемые различия доказывают существование процесса микролегирования поверхностного слоя сплава, которое выражается в образовании на поверхности циркония модифицированного слоя содержащего элементы абразива. Формирование такого слоя является следствием образования в области механического контакта, так называемой, «трибоплазмы» и протекания в очень ограниченных областях кристаллической решетки химико-механических реакций.

### **ВЫВОДЫ**

1. Проведены коррозионные испытания образцов сплава Э-635, подвергнутых МАО. Испытания проводили в воде при температуре 350°C и давлении 170 атм, соответствующих эксплуатационному режиму водяного теплоносителя ядерного реактора типа ВВЭР.
2. Показано, что состав используемого абразивного порошка является одним из решающих факторов, определяющих коррозионное поведение сплава. Так значение константы скорости общей коррозии для разных типов порошков различаются в три с половиной, а показатель степени временной функции – в полтора раза.
3. Выполнен комплекс электрофизических измерений с целью изучения характеристик барьерного и пористого слоев оксидов циркония, формирующихся на поверхности сплава в водной среде при высоких температуре и давлении. Показано, что показатель коррозионной стойкости пленок, образующихся на сплаве Э-635, существенно изменяется в зависимости от применяемого состава магнитно-абразивного порошка и для некоторых порошков в 1,5 раза превосходит значение этого же показателя образцов после травления в смеси, содержащей фтористоводородную кислоту.
4. С помощью гальваностатических измерений показано, что напряжение пробоя оксидной пленки, характеризующее толщину барьерного слоя, очень сильно зависит от характера финишной обработки поверхности. Так применение МАО с порошком карбида ниобия снижает напряжение пробоя почти в 3 раза по сравнению с



образцами после травления, в то время как MAO с порошком карбида молибдена увеличивает его в 2,5 раза.

5. Проведены измерения импедансных характеристик оксидных пленок, сформированных в воде при температуре 350°C и давлении 170 атм, что соответствует условиям работы ядерного реактора, на сплаве Э-635.
6. Совокупность проведенных исследований показывает, что не существует никаких корреляций между показателями, характеризующими склонность сплава Э-365 к очаговой коррозии и параметрами, характеризующими тенденцию поведения этого сплава при общей коррозии. Таким образом, для прогнозирования коррозионной стойкости сплава Э-635 необходимо сочетание электрофизических и автоклавных испытаний.
7. Замена общепринятой технологии травления сплавов циркония магнитно-абразивной обработкой с использованием абразивных порошков, содержащих карбида молибдена и вольфрама, позволит получить циркониевые изделия с коррозионными характеристиками, превосходящими технологию травления, и устранить опасность катастрофических последствий в случае аварийных ситуаций.
8. В качестве критерия устойчивости сплава Э-635 к очаговой коррозии предложено использовать напряжение пробоя барьерного слоя и его толщину, определяемую из результатов гальваностатических измерений.

**Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:**

1. **Некрасова Н.Е.** Кругликов С.С. О связи коррозионной стойкости и электрофизических свойств оксидных пленок на сплаве циркония. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011, т. 47 № 6 с. 668-672.
2. **Некрасова Н.Е.** Шлепов И.А. Климов А.А. Кругликов С.С. Магнитно-абразивная обработка поверхности циркониевых сплавов, используемых в ядерных реакторах, с целью повышения их коррозионных характеристик. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2011, т. XIX № 2 с. 43-50.
3. **Некрасова Н.Е.** Никитин К.Н. Балицкий В.Н. Влияние метода обработки поверхности на электрофизические свойства оксидных пленок на сплаве циркония Э-635// Международный симпозиум, посвященный 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева, 23-24 апреля 2009 года, Т. 1, с. 198.

4. Никитин К.Н., **Некрасова Н.Е.**, Балицкий В.Н. Влияние магнитно-абразивной обработки поверхности на коррозионные свойства оксидных пленок на сплаве циркония // Всероссийская конференция по физической химии и нанотехнологиям, Москва, НИФХИ им. Л.Я. Карпова, ноябрь 2009, с. 153.
5. **Некрасова Н.Е.** Никитин К.Н. Балицкий В.Н. Электрохимическая неоднородность оксидных пленок на сплавах циркония// Успехи в химии и химической технологии. М.:, 2009, т. XXIII, с. 58 - 62.
6. **Некрасова Н.Е.**, Наговицына О.А., Шлепов И.А., Климов А.А. Электрохимические свойства поверхности циркония после магнитно-абразивной модификации. // II республиканская научно-техническая конференция студентов и молодых ученых «Низкотемпературная плазма в процессах нанесения функциональных покрытий». Казань, ноябрь 2010. с. 82-84.
7. **Некрасова Н.Е.** Перспективы использования магнитно-абразивной и струйно-абразивной обработки поверхности сплавов Э-110 и Э-635 в реакторостроении. // III Международная конференция российского химического общества им. Д.И. Менделеева, посвященная международному году химии. Москва 2011, с. 198-200.
8. Заявка на патент РФ. Способ модификации поверхности металлов / **Н.Е. Некрасова**, С.С. Кругликов, И.А. Шлепов, А.А. Климов (РФ). – № 2011129236; заявл. 14.07.2011