

Є.О. ХОЛОМЕНЮК, магістрант, НТУ «ХПІ», Харків, Україна

В.В. ШТЕФАН, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПІ», Харків, Україна

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА ГАФНІЄВОГО ЕЛЕКТРОДА В МОДЕЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ТЕПЛОНОСІЯ ЯДЕРНОГО РЕАКТОРУ

Методом імпедансної спектроскопії досліджено корозійну поведінку гафнію у різних агресивних середовищах. Запропоновано склад корозійного середовища для вивчення швидкості корозії по різному оброблених зразків гафнію. На підставі отриманих параметрів запропоновано еквівалентні електричні схеми заміщення електродів, та визначено вплив температури окисдування на кінетику корозії.

Методом импеданс ной спектроскопии исследовано коррозийное поведение гафния в разных агрессивных средах. Предложено состав коррозионной среды для изучения скорости коррозии образцов гафния с различной обработкой. На основании полученных параметров предложены эквивалентные электрические схемы замещения электродов и определено влияние температуры окисидирования на кинетику коррозии.

The method of an impedance spectroscopy investigates corrosion behavior of hafnium in different corrosion medium. The corrosion medium for corrosion rate comparison on a miscellaneous of the processed samples of hafnium is offered. On bases the gained parameters equivalent electric equivalent circuits electrodes are offered and temperature effect oxidation on corrosion kinetics is defined.

Робота проводиться спільно з науково-технічним комплексом «Ядерний паливний цикл» Харківського фізико-технічного інституту, у рамках міжнародного проекту МАГАТЕ «Оптимізація технологій і управління водно-хімічними режимами для забезпечення надійної експлуатації палива при високих рівнях вигорання на старіючих АЕС (FUWAS) на 2006 – 2010 р.р.» у зв'язку з новими завданнями експлуатації енергоблоків:

- старінням обладнання;
- продовженням ресурсу експлуатації енергоблоків;
- впровадженням нових циклів роботи палива: 5 – 6 річні цикли експлуатації ТВЗ, 18 – 24 місячні паливних цикли експлуатації енергоблоків, обумовлюють необхідність виконання робіт по дослідженню впливу ВХР на корозію матеріалів першого контуру.

За останні роки з'явився великий інтерес до використання металевого гафнію у якості матеріалу для регулюючих стержнів ядерних реакторів Ви-

соке січення захоплення теплових нейтронів, хороша корозійна стійкість та механічна міцність робить гафній цінним матеріалом для регулюючих органів ядерних реакторів з водяним охолодженням. В основі електрохімічної імпедансної спектроскопії (ЕІС) – electrochemical impedance spectroscopy (EIS) – лежить дослідження електрохімічних систем на основі аналізу частотних характеристик їх відгуку на змінному струмі. Робочим електродом був пруток кальцієтермічного гафнію ГФЭ-1 (вимоги ТУ У 14312708. 183-95 та плавка № 765). Зразки були деформовані на 33 % та відпалені у інтервалі температур 600, 650, 700 °С. Вимірювання проводилися у стандартній скляній герметичній електрохімічній комірці. Імпеданс комірки вимірювали в діапазоні частот 0,5 – 100 кГц за послідовною схемою заміщення ($C_x R_x$), при амплітуді змінної напруги 0.5 мВ за допомогою моста змінного струму Р-5083.

Як основу для корозійних розчинів брали модельне середовище, що відповідає складу теплоносія першого контуру ядерного реактору ВВЕР-1000. Склад цього розчину: ортоборна кислота – г/л, аміак – 14 мг/л, гідроксид калію – 25 мг/л. Розчин готувався на хімічно знесоленій воді.

Годографи комплексного опору, що одержані для зразків різної температурної обробки представлені на рис. 1 та рис. 2.

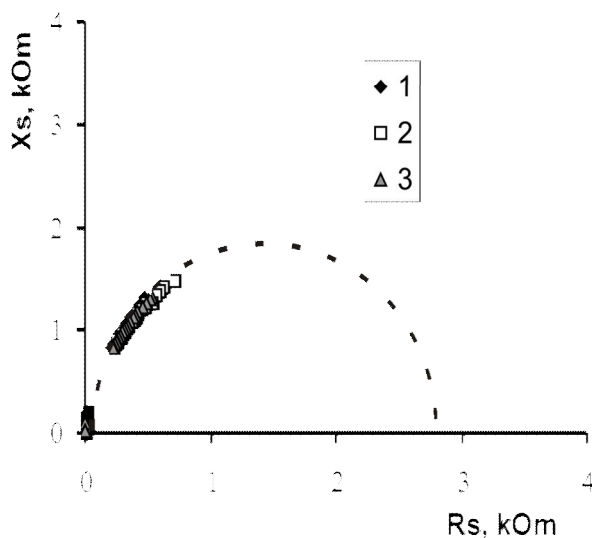


Рис. 1 – Годографи комплексного опору гафнію у суміші 0,01М ЕДТА 3 % КСІ при рН = 2,5 через 10, 15 хв. та неділю, криві 1, 2, 3 відповідно.

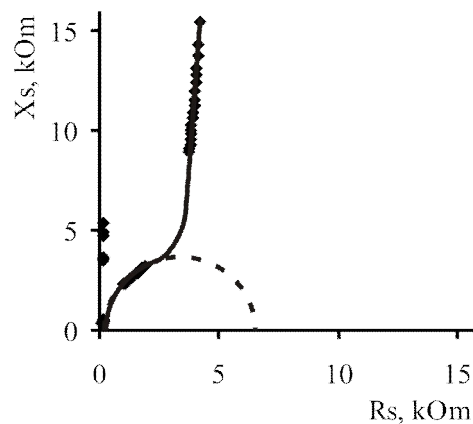


Рис. 2. Годограф комплексного опору в суміші 3 % КСІ, 0,01М ЕДТА та модельного середовища при рН = 2,5 через 25 хв., без деаерації. Температура обробки 600 °С.

Значення параметрів еквівалентних схем представлені в таблиці.

Таблиця

Параметри еквівалентних електричних схем неокисованого гафнію

| Склад розчину | Зразок | час експозиції, хв | R_e , Ом | C_d , мкФ | R_f , Ом | Еквівалентна схема |
|---------------------------------|---------------------|--------------------|------------|----------------------|------------------|-----------------------------------|
| 0,1 моль/л H_2SO_4 | Неокисований гафній | 15 | 4 | – | 200 | Ешлера-Рендлса |
| | -//- | 120 | 3,7 | – | 172 | Ешлера-Рендлса |
| 0,1 моль/л H_2SO_4 + 0,5 % HF | -//- | 15 | 2 | 3,7 | 105 | Фрумкіна-Мелік-Гайказяна |
| | -//- | 120 | 2 | 10,2 | 22 | Войта |
| модельне середовище | -//- | 15 | 1010 | – | – | Ідеально поляризованого електрода |
| | -//- | 120 | 1025 | 2,6 | 60 | Фрумкіна-Мелік-Гайказяна |
| 3% KCl, 0,01M EDTA pH=2.5 | -//- | 15 | 10 | 0,13 | $3 \cdot 10^3$ | Ешлера-Рендлса |
| -//- | 600°C | 25 | 100 | $3,5 \cdot 10^{-3}$ | $260 \cdot 10^3$ | Ешлера-Рендлса |
| -//- | 600°C | 7 днів | 100 | $5 \cdot 10^{-3}$ | $7,1 \cdot 10^3$ | Фрумкіна-Мелік-Гайказяна |
| -//- | 650°C | 25 | 40 | $6,1 \cdot 10^{-3}$ | $120 \cdot 10^3$ | Ідеально поляризованого електрода |
| -//- | 650°C | 7 днів | 45 | $7,1 \cdot 10^{-3}$ | $7,2 \cdot 10^3$ | Фрумкіна-Мелік-Гайказяна |
| -//- | 700°C | 25 | 28 | $9 \cdot 10^{-3}$ | $9 \cdot 10^3$ | Фрумкіна-Мелік-Гайказяна |
| -//- | 700°C | 7 днів | 30 | $10,1 \cdot 10^{-3}$ | $6,2 \cdot 10^3$ | Фрумкіна-Мелік-Гайказяна |

У не окисований гафній в модельному середовищі (3 % хлориду калію, 0,01M EDTA) з часом не збільшується ємність ПЕШ, це говорить о не утворення на поверхні нерозчинних продуктів корозії.

Оксидна плівка має захисні властивості. Вона зменшує швидкість корозії майже в два рази (рис. 1 у порівнянні з рис. 2).

Оксидування при 700 °C дає менш стійку на початку корозії плівку.

Про це свідчить геометрія годографу, що відповідає схемі Фрумкіна-Мелік-Гайказяна і з часом не змінюється.

Окисдування при 650 °С дає найбільш стійку плівку.

Так, на початку електрод веде себе як ідеально поляризуємий. Числові значення вимірюваних параметрів (см. табл.) (опір переносу заряду, ємність ПЕШ) свідчать про пористість плівки.

Це додає в механізм корозії електрохімічну стадію.

Список літератури: 1. *Иванов П.* Исследование гидролиза, комплексообразования и диффузионного поведения ионов циркония и гафния при ультразвуковых концентрациях методом горизонтального зонного электрофореза в свободном электролите: автореф. дис.. на соискание ученой степени канд. хим. наук. / *П. Иванов.* – М., 2004. 2. *Графов Б.М.* Электрохимические цепи переменного тока / *Б.М. Графов, Е.А. Укше.* – М.: Наука. – 1973. – 127с. 3. *Стойнов З.Б.* Электрохимический импеданс / *З.Б. Стойнов.* – М.: Наука, 1991. – 336 с.

Надійшла до редколегії 17.06.10

УДК 541

Е.Э. ЧИГИРИНЕЦ, докт. техн. наук, проф., НМетАУ,
г. Днепропетровск,

Т.В. ЧЕБАН, аспирант, НМетАУ, г. Днепропетровск

Е.В. ЛЯПИНА, канд. хим. наук, доцент, ОНАПТ, г. Одесса

СПОСОБ ОЦЕНКИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ В РАЗВИТИИ ПРОЦЕССА ЛОКАЛЬНОЙ КОРРОЗИИ В ПОРАХ КАТОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Визначено вплив корозійно-електрохімічного чинника на процес розвитку тріщини корозії під напругою. На підставі експериментальних досліджень була запропонована модель роботи гальванічних елементів, що обумовлюють розвиток тріщин в напружено деформованому металі. Використовуючи загальні положення теорії корозії під напругою, нами були експериментально вивчені і теоретично обгрунтовані загальні підходи до аналізу електрохімічного чинника в загальній схемі розвитку корозійних процесів в порах катодних вакуумних покриттів на сталі.

Определено влияние коррозионно-электрохимических факторов на процесс развития трещин коррозии под напряжением. На основании экспериментальных исследований была предложена модель работы гальванических элементов, обуславливающих развитие трещин в напряженно деформированном металле. Используя общие положения теории коррозии под напряжением, нами были экспериментально изучены и теоретически обоснованы общие подходы по анализу электрохимического фактора в общей схеме развития коррозионных процессов в порах катодных вакуумных покрытий на стали.

