

ИССЛЕДОВАНИЕ ЯВЛЕНИЯ «ПЕРЕЛОМА» НА КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ КОРРОЗИИ Zr-1%Nb-СПЛАВОВ

И.А. Петельгузов, Н.И. Ищенко

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,
Харьков, Украина*

E-mail: petelg@kipt.kharkov.ua; тел. +38(057)335-67-67

Исследована кинетика коррозии (окисления) в воде и водяном паре труб для оболочек твэлов реакторов типа ВВЭР из штатного сплава Э110, применяющегося в современных реакторах, и экспериментального сплава с повышенной концентрацией кислорода Zr-1%Nb (Zr1Nb), разработанного в Украине. Исследования проводили в воде при 350 °С, давлении 16,5 МПа и в водяном паре при 400 и 500 °С при времени выдержки 1000...35000 ч. Показано, что процесс окисления при 350 °С в период до 5 тыс. ч описывается законом, близким к кубическому, а затем происходит ускорение процесса, называемого «переломом», после которого окисление протекает по степенному закону с переходом к линейному. Сходная картина изменения кинетики наблюдается и при окислении в паре при 400 и 500 °С. Проанализирован механизм появления «переломов» в кинетике окисления циркониевых сплавов. Установлено, что с некоторым приближением кинетика окисления сплавов Э110 и Zr1Nb при 350 °С представляется линейной в широком диапазоне исследований. Установлены кинетические закономерности окисления сплавов.

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и его сплавы имеют ряд особенностей в процессах окисления (коррозии), которые не наблюдаются у других металлов и сплавов. Это – периодическое изменение с течением времени закономерности окисления; способность наращивать весьма толстые, сцепленные с основой сплава оксидные плёнки; высокая их прочность и отсутствие визуальных проявлений пористости и дефектов. В целом все эти свойства обуславливают высокую коррозионную стойкость современных циркониевых сплавов, применяющихся в качестве материала защитных оболочек тепловыделяющих элементов водо-водяных реакторов.

Несмотря на многочисленные публикации по вопросу исследования коррозионной стойкости циркониевых сплавов, изучение этого уникального материала всё продолжается. Последнее связано, в частности, с тем, что ищутся пути совершенствования материала с целью повышения длительности службы топлива в ядерной энергетике.

В современных легководных атомных реакторах широко используются американские сплавы типа циркалой (циркалой-2 и циркалой-4), российские сплавы Э110 (Zr+1%Nb) и Э-125 (Zr+2,5%Nb), французский сплав M5 (Zr+1%Nb+0,14%O+0,002%S) и экспериментальные сплавы других стран-разработчиков [1]. В 80–90-х годах прошлого столетия в Украине успешно завершена разработка технологии получения чистого циркония, а затем и циркониевого сплава с ниобием методом кальциетермического восстановления тетрафторида циркония до чистого металла и одновременного легирования его ниобием. Эти сплавы показали высокие качества стойкости в реакторе [2]. В 1998 г. из такого сплава в Днепропетровском трубном институте были выпущены партии твэльных труб, по коррозионной стойкости и механическим свойствам при вне реакторных автоклавных

испытаниях не уступающие современным реакторным сплавам [3, 4]. Тогда были обнаружены на кинетических кривых окисления сплавов скачкообразные изменения в процессе окисления кальциетермического циркониевого сплава (КТЦ), а также в кинетике штатного сплава Э110 для твэлов ВВЭР [5], сходные с коррозионными «переломами», у сплавов типа циркалой.

В данной работе описаны результаты испытаний указанных циркониевых сплавов, продолжительностью до 35000 ч; изучена кинетика изменения привесов образцов в процессе возникновения «переломов» и последующего хода кривых окисления; определены уравнения кинетики и энергии активации процесса окисления, кратко описаны механизмы возникновения «переломов» при коррозии сплавов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. ОПИСАНИЕ МЕТОДИКИ И УСТАНОВОК ДЛЯ ИСПЫТАНИЙ И ИССЛЕДОВАНИЙ

Для более полного определения коррозионных свойств при автоклавных исследованиях кинетики коррозии сплавов Zr1Nb и Э110 испытания были проведены в разных условиях при трёх температурах в бидистиллированной воде и воде состава теплоносителя ВВЭР (при 350 °С и давлении 16,5 МПа; в водяном паре при 400 °С и давлении 20,0 МПа и при температуре 500 °С и давлении пара 10,0 МПа). Температура испытаний 350 °С выбрана как рабочая температура поверхности твэлов, 400 и 500 °С – как температуры контрольных испытаний при производстве труб для оболочек твэлов.

При автоклавных испытаниях использовалась очищенная путем двукратной дистилляции вода с рН = 6,0...6,5 и удельным сопротивлением (1...2)·10⁶ Ом·см, а также вода с добавками, которые используются в составе теплоносителя реакторов ВВЭР.

Образцы сплавов Э110 и Zr1Nb представляли собой патрубки длиной 30...40 мм с диаметрами 9,15×7,72 мм, вырезанные из труб, изготовленных по технологии производства для ТВЭЛов атомных реакторов [5]. Исследуемые материалы (Э110 и Zr1Nb) незначительно отличались по химическому составу примесей, кроме примеси кислорода, которая имела повышенное количество в сплаве Zr1Nb (плавка 906, содержание кислорода 0,16 мас.%) по сравнению с концентрацией кислорода в Э110 (0,08 мас.%).

2. КИНЕТИКА КОРРОЗИИ ПРИ 350 °С

2.1. Длительные испытания в среде состава теплоносителя ВВЭР

Кинетика окисления сплавов Э110 и Zr1Nb при 350 °С в коррозионной среде состава ВВЭР определена на протяжении 35000 ч (рис. 1).

Прежде всего, сразу видно, что на протяжении очень длительного времени испытаний кинетика окисления сплавов Э110 и Zr1Nb не представляется затухающей и имеет особенности и отклонения в первые периоды окисления.

Вначале привесы при окислении двух сплавов близки, и характер кривых – затухающий, но после 4000...9000 ч окисления наблюдаются скачки привесов на кривых окисления, не связанные с точностью измерений.

Как следует из графиков рис. 1, кинетические кривые процесса коррозии обоих сплавов далее расходятся, и сплав с повышенным содержанием кислорода (Zr1Nb) имеет за 35000 ч еще более высокий привес, чем среднее значение привесов для сплава Э110. Оксидные плёнки на образцах обоих сплавов при визуальном рассмотрении сохранились сплошными, хотя на металлографическом уровне наблюдались микротрещины, о которых будет сказано ниже.

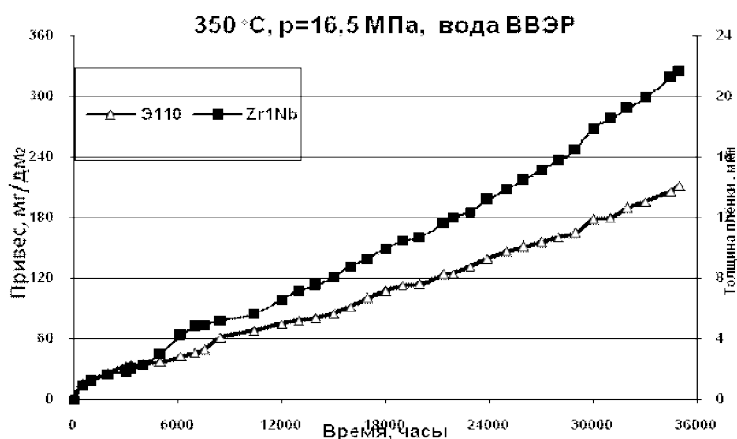
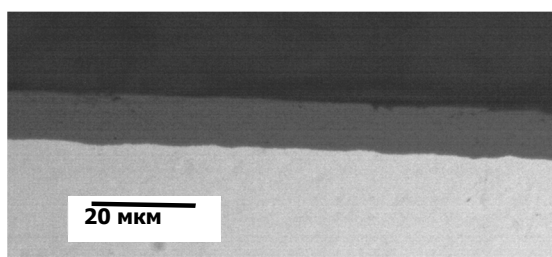


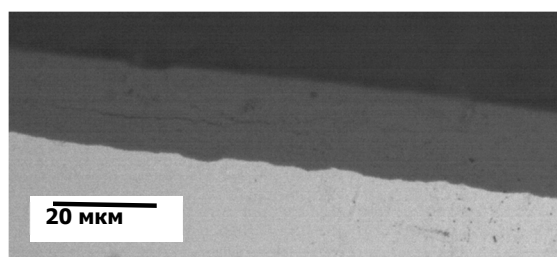
Рис. 1. Длительная коррозия образцов твэльных труб из сплавов Э110 и Zr1Nb при температуре 350 °С в воде состава теплоносителя ВВЭР

На рис. 2 показана макроструктура оксидных пленок, образовавшихся на сплавах Zr1Nb и Э110 за

35000 ч окисления. Толщина этих пленок для сплава Э110 составляет 14 мкм, а для Zr1Nb – 22 мкм.



а



б

Рис. 2. Вид пленки и подокисного слоя на сплавах Э110 (а), Zr1Nb (б) (плавка 906), при температуре испытаний 350 °С и длительности 35000 ч

Оксидные плёнки представляются сплошными и сцепленными с поверхностью подложки сплава (рис. 2), хотя в сплаве Zr1Nb наблюдаются отдельные тангенциальные полосы.

2.2. Исследования начальной кинетики окисления сплавов при 350 °С

Для изучения особенностей окисления, в частности скачков привесов или «переломов», исследования были дополнительно проведены в

дистиллированной воде при 350 °С в течение 21000 ч.

Необходимо отметить, что существенных различий в поведении сплавов в воде состава теплоносителя ВВЭР и в дистиллированной воде при 350 °С не отмечено, однако в дистиллированной воде условия испытаний более тщательно могут контролироваться.

Типичные данные хода кинетики окисления для сплавов Э110 и Zr1Nb приведены на рис. 3 и 4. При

таким масштабе построения графиков виден плавный ход кривых окисления и хорошо заметны периодические скачки привесов.

Для описания кинетики начального защитного окисления на циркониевых сплавах обычно используется степенная зависимость привеса от времени вида $\Delta m/S = A \cdot t^n$ или $(\Delta m/S)^m = k \cdot t$, где $\Delta m/S$ – привес, мг/дм²; t – время, ч; A и k – константы, размерность которых зависит от значений n и m . Очевидно, что $m = 1/n$. Если $m = 2$ ($n = 0,5$), зависимость называют параболической, если $m = 3$ ($n = 0,33$) – кубической.

Проанализируем сначала кинетические кривые окисления сплавов Zr1Nb (плавка 906) и Э110 за

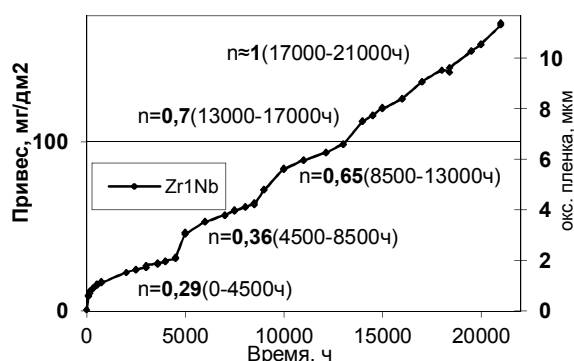


Рис. 3. Кинетика коррозии сплава Zr1Nb (плавка 906) в воде в течение 21000 ч при температуре 350 °C и давлении 16,5 МПа

Однако после 5000 ч окисления происходит первый скачок привесов на сплаве Zr1Nb. Сплав Э110 окисляется, не испытывая резких скачков, до времени 9...11 тыс. ч. Зависимость привеса от времени сплава Э110 за период окисления до 11000 ч имеет вид:

$$\Delta m/S = 0,7816 \cdot t^{0,4221}. \quad (3)$$

Расчетная толщина оксидного слоя в момент «перелома» (4500...5000 ч) на сплаве Zr1Nb составляет 2,1 мкм; на сплаве Э110 (после 11000 ч) – около 3 мкм. Таким образом, в первый период кинетика окисления сплавов является кубической. По данным [8], такое значение показателя характерно для окисления сплавов циркония с добавками ниобия при температуре работы оболочек ТВЭЛов в реакторе.

Проведенный дальнейший анализ послепереломной кинетики окисления двух сплавов показал, что на втором, третьем и четвертом «переломах» показатель степенной зависимости «n» увеличивается, постепенно приближаясь к единице (см. рис. 3, 4). Анализ каждого последующего цикла производился за вычетом предыдущего, т. е. точку начала каждого цикла принимали за начало координат для построения данного уравнения.

Таким образом, окисление сплава Э110 при 350 °C, как видим, сопровождается «переломами» (рис. 4), но они наступают по времени позже, чем у сплава Zr1Nb, и выражены менее четко.

период до 5000 ч окисления. Привесы обоих сплавов вначале близки друг к другу. Зависимость привеса от времени на этом начальном этапе описывается следующими уравнениями:

$$\text{для Zr1Nb} \quad \Delta m/S = 2,606 \cdot t^{0,2906}, \quad (1)$$

$$\text{для Э110} \quad \Delta m/S = 1,072 \cdot t^{0,3818}. \quad (2)$$

Можно видеть, что параметры степени при t для данных зависимостей близки к кубическому уравнению, и данную зависимость достаточно хорошо можно описать уравнениями вида $(\Delta m/S)^3 = k \cdot t$.

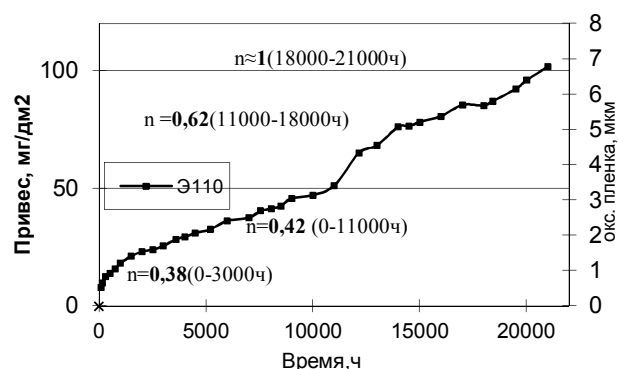


Рис. 4. Кинетика коррозии сплава Э110 в воде в течение 21000 ч при температуре 350 °C и давлении 16,5 МПа

Скорость окисления с момента начала каждого следующего перелома на обоих сплавах постепенно снижается, кривые окисления как бы «сглаживаются» и переходят в прямую линию.

На остаточном участке (после примерно 17000 ч окисления на сплаве Zr1Nb и 18000 ч окисления на сплаве Э110) кинетика окисления становится практически линейной, а уравнения окисления принимают вид:

$$\text{для Zr1Nb} \quad \Delta m/S = 0,0098 \cdot t - 6,0821, \quad (4)$$

$$\text{для Э110} \quad \Delta m/S = 0,0056 \cdot t - 1,9314. \quad (5)$$

Из наших наблюдений следует, что наличие «переломов» не вызывает усиленного язвенного окисления. Образующиеся трещины, как правило, останавливаются на какой-то глубине. В некоторых случаях, когда отдельные трещины простираются близко к металлу, на сплавах под трещиной нарастает в оксидной плёнке эффективный подслои, обеспечивающий защитные функции.

Состояние и цвет оксидных плёнок на поверхности всех испытывавшихся образцов сплавов Zr1Nb и Э110 за период окисления были практически сходными на всех стадиях: плёнки были темно-синего или черного цвета.

После того как мы нашли, что затухающие кривые, описываемые вначале степенными закономерностями, в конечном счёте, переходят в линейную стадию, возникла мысль, а не

описывается ли процесс окисления сплавов циркония с ниобием в целом линейной функцией. Сделав компьютерные тренды зависимости привесов от времени для обоих сплавов на диапазоне до 35000 ч (рис. 5), можно увидеть, что, действительно, зависимость привеса при окислении от нуля времени для обоих сплавов укладывается в линейные соотношения, которые определяются формулами:

$$\text{для Zr1Nb} \quad (\Delta M/S) = 0,0087 t, \quad (6)$$

$$\text{для Э110} \quad (\Delta M/S) = 0,0059 t. \quad (7)$$

Как видно, наблюдаются некоторые отклонения от линейности, но они незначительны.

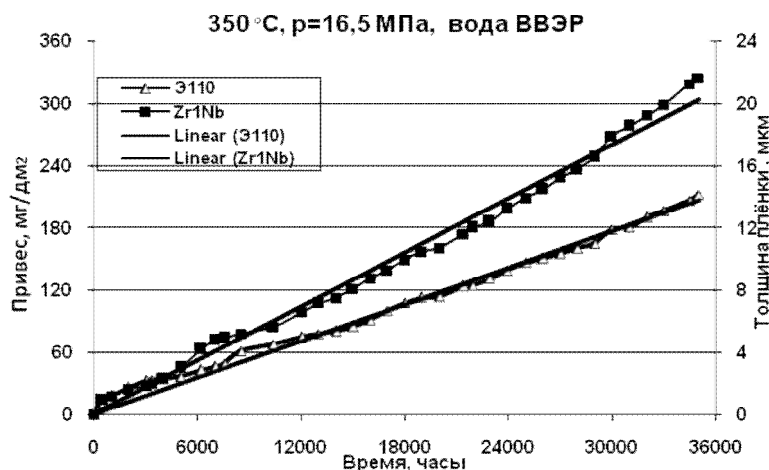


Рис. 5. Кинетика коррозии образцов твэльных труб из сплавов Э110 и сплава Zr1Nb при температуре 350 °C в воде состава теплоносителя ВВЭР и компьютерные тренды с заданием прохода прямых через нуль координат

3. КИНЕТИКА КОРРОЗИИ СПЛАВОВ В ВОДЯНОМ ПАРЕ

3.1. Начальная кинетика коррозии при 400 °C

Кинетические кривые изменения привесов за счет роста оксидных пленок на обоих типах сплавов в условиях коррозионных испытаний в парах воды при 400 °C, взятые из [5], показаны на рис. 6.

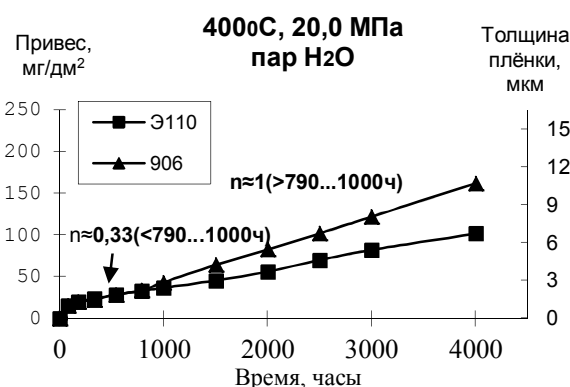


Рис. 6. Кинетика коррозии трубок из сплавов Zr1Nb (плавка 906) и Э110 в водяном паре при 400 °C

Проанализируем кинетику коррозии по этим графикам.

Анализ кинетических кривых процесса коррозии на протяжении времени испытаний до 790 ч на сплаве Zr1Nb и до 1000 ч на Э110 показал, что закономерность процесса во времени описывается законом, близким к кубическому. Различие в

привесах сплавов типа Zr1Nb и Э110 на этом временном участке окисления было незначительным. Уравнение коррозии в допереломный период имеет вид:

$$\text{для Zr1Nb} \quad \Delta m/S = 3,4277 \cdot t^{0,3358}, \quad (8)$$

$$\text{для Э110} \quad \Delta m/S = 3,544 \cdot t^{0,3316}. \quad (9)$$

Расчетная толщина оксидной пленки в момент перелома при окислении при температуре 400 °C для сплава Zr1Nb (790 ч) – 2,2 мкм, для сплава Э110 за 1000...1500 ч – 3 мкм.

Однако после указанного времени закономерность коррозии изменяется и начинает определяться линейной зависимостью вида:

$$\text{для Zr1Nb} \quad \Delta m/S = 0,0397 t + 3,2348, \quad (10)$$

$$\text{для Э110} \quad \Delta m/S = 0,0229 t + 11,438. \quad (11)$$

После установления линейной зависимости различие в привесах образцов Zr1Nb со сплавом Э110 заметно усилилось. Максимальная толщина оксидных пленок на сплаве Zr1Nb составила за 4000 ч испытаний 11 мкм, а на сплаве Э110 – около 7 мкм. При этом существенного изменения внешнего вида поверхности образцов в момент «перелома» не было отмечено. По мере продолжения испытаний, вплоть до 4000 ч, оксидные пленки слабо изменили свой цвет от темного до светло-серого.

3.2. Длительные коррозионные испытания при 400 °С

Кинетика длительного (в течение 35000 ч) окисления в среде водяного пара при 400 °С показана на рис. 7. Несмотря на некоторые отклонения в ходе кривых (следует отметить, что погрешность определения температуры $\pm 5^\circ$ может дать отклонения в привесах до $\pm 10\%$), кинетику коррозии данных сплавов за время окисления до 35000 ч приблизительно также можно описать с помощью линейных трендов, проходящих через начало координат. В этом случае уравнения кинетики будут следующие:

$$\begin{aligned} &\text{для Э110} \\ &\Delta m/S = 0,0335 t, \end{aligned} \quad (12)$$

для Zr1Nb

$$\Delta m/S = 0,0507 t. \quad (13)$$

В оксидной пленке на двух сплавах наблюдаются радиальные трещины, не достигающие поверхности раздела металл–оксид, над которой, по предположению, располагается защитный подслоя.

Вид оксидных пленок и подокисных слоёв на сплавах Zr1Nb и Э110 после окисления при 400 °С в течение 28000 ч показан на рис. 8.

Оценку толщины плёнки можно сделать, исходя из привеса, а также по данным металлографии. Определенная данным образом средняя толщина плёнок, образовавшихся за 28000 ч окисления при 400 °С, составляет: для сплава Э110 около 60 мкм и для Zr1Nb – 106 мкм.

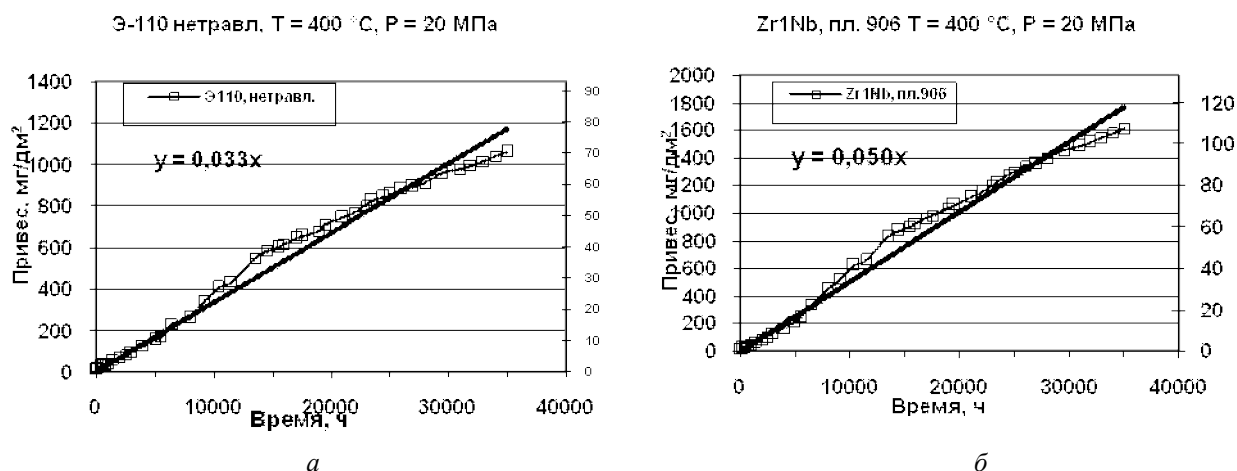


Рис. 7. Кинетика окисления в водяном паре при 400 °С и давлении 20,0 МПа образцов труб из штатного сплава Э110 (а), образцов труб из сплава Zr1Nb (б) и их трендовые прямые

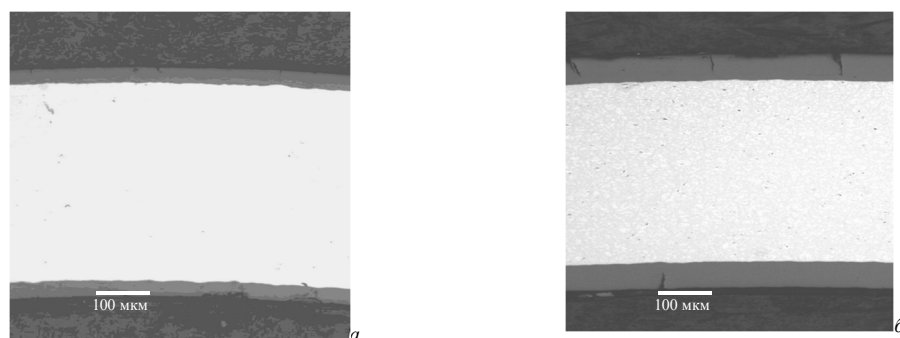


Рис. 8. Вид оксидных плёнок на образцах сплавов Э110 (а), Zr1Nb (б), х60, после испытаний при 400 °С в течение 28000 ч

Толщина подслоя по измерениям в микроскопе составляет 10...15 мкм. Трещины в плёнках могли возникать как в процессе роста плёнок, так и при охлаждении образцов от температуры испытаний до комнатной. Разрушений или осыпания оксидных плёнок снаружи не наблюдалось.

4. КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ В ПАРАХ ВОДЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 500 °С

4.1. Кинетика коррозии

Анализ характера кривых окисления сплава Э110 (рис. 9) при температуре 500 °С в допереходный период (до 500 ч) показал, что кинетика окисления

описывается законом, близким к параболическому виду:

$$\Delta m/S = 5,5832 \cdot t^{0,5812}. \quad (14)$$

Аналогично и для кальциетермического сплава Zr1Nb закон окисления при 500 °С в пределах 500 ч также близок к параболическому:

$$\Delta m/S = 8,9925 \cdot t^{0,5608}. \quad (15)$$

При 500 °С, как и при других температурах, также наблюдается «перелом», т. е. переход кинетики от степенной к линейной зависимости от времени. Расчетная толщина оксидного слоя на сплавах в момент «перелома» равна 10...15 мкм, в

то время как толщина эффективного защитного слоя может составлять до 5...7 мкм.

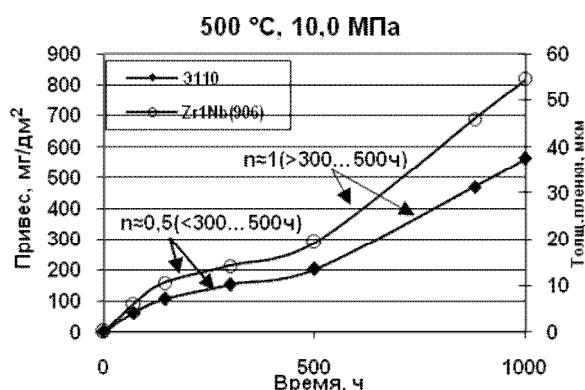


Рис. 9. Кинетика коррозии образцов труб из сплавов Э110 и Zr1Nb в парах воды при 500 °C

На последующем линейном, послепереломном, участке закономерность окисления сплавов при 500 °C в пределах от 500 до 1000 ч описывается формулами:

$$\Delta m/S = 0,7164 \cdot t - 157,04 \text{ (для Э110),} \quad (16)$$

$$\Delta m/S = 1,0569 \cdot t - 239,18 \text{ (для Zr1Nb).} \quad (17)$$

Закономерности окисления циркониевых сплавов на допереломном и послепереломном участках кинетических кривых

Сплав	Температура, °C	Кубический закон (вариант), 5000...9000 ч	Энергия активации Q, ккал	Лин. закон на участке 5000...35000 ч	Энергия актив. Q, ккал	Уравнение тренда, проходящего через 0 времени и привеса
Э110	350	$(\Delta m/s)^3 = 4,41 \cdot t$	42,9	$(\Delta m/s) = 0,0056 \cdot t - 1,931$	30,22	$(\Delta m/s) = 0,0059 \cdot t$
Э110	400	$(\Delta m/s)^3 = 46,5 \cdot t$		$(\Delta m/s) = 0,0229 \cdot t + 11,438$		$(\Delta m/s) = 0,0335 \cdot t$
Э110	500	$(\Delta m/s)^3 = 14750 \cdot t$		$(\Delta m/s) = 0,7164 \cdot t - 157,04$		–
Zr1Nb	350	$(\Delta m/s)^3 = 6,35 \cdot t$	40,2	$(\Delta m/s) = 0,0098 \cdot t - 6,0821$	31,37	$(\Delta m/s) = 0,0087 \cdot t$
Zr1Nb	400	$(\Delta m/s)^3 = 44,8 \cdot t$		$(\Delta m/s) = 0,0397 \cdot t + 3,325$		$(\Delta m/s) = 0,0507 \cdot t$
Zr1Nb	500	$(\Delta m/s)^3 = 43136 \cdot t$		$(\Delta m/s) = 1,0569 \cdot t - 239,18$		–

Кинетики коррозии и энергии активации окисления обоих исследуемых сплавов на допереломном участке кривых близки по значениям между собой, также близки значения энергий активации сплавов и на линейном, послепереломном участке кривых окисления. Но кинетические параметры и энергии активации на кубическом и линейном участках отличаются существенно. Энергии активации процесса коррозии сплавов Э110 и Zr1Nb на линейных участках имеют меньшее значение, чем на участках, где кинетика окисления описывается кубическим законом. Объяснение может состоять в том, что на кубическом участке окисленные плёнки имеют более высокие защитные свойства в связи с их сплошностью, в то время как на линейном участке окисленные плёнки, по-видимому, имеют большее количество дефектов для повышенной диффузии ионов окислителя.

Если, как и в предыдущих случаях, проводить общую линию кинетики как тренд через начало координат, то полученные уравнения кинетики будут иметь следующий вид:

$$\Delta m/S = 0,534 \cdot t \text{ (для Э110),} \quad (18)$$

$$\Delta m/S = 0,778 \cdot t \text{ (для Zr1Nb).} \quad (19)$$

Испытания сплавов при 500 °C не выявили признаков язвенной коррозии, а по характеру окисленных плёнок сплав Zr1Nb был близок к сплаву Э110. Максимальная расчетная толщина окисленных плёнок на сплавах за 1000 ч испытаний при 500 °C составила 55 мкм для сплава Zr1Nb и 37,5 мкм для Э110.

4.2. СОПОСТАВЛЕНИЕ КОНСТАНТ И РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ СТЕПЕННОГО И ЛИНЕЙНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ

При всем различии и сложности кинетики окисления циркониевых сплавов всё-таки имеются общие тенденции в окислении. Представляется интересным сопоставить параметры и уравнения закономерностей кинетики коррозии (таблица).

Для сопоставления были также определены энергии активации из компьютерных трендовых линейных уравнений за весь период окисления, начиная с нуля времени.

Зависимость констант таких линейных трендов от температуры для сплавов Э110 и Zr1Nb имеет вид:

$$K_{\text{Э110}} = 2,024 \cdot 10^8 \exp(-126986/RT) \text{ (Э110),} \quad (20)$$

$$K_{\text{Zr1Nb}} = 1,466 \cdot 10^8 \exp(-122642/RT) \text{ (Э110).} \quad (21)$$

Значения энергии активации окисления сплавов, определённые таким образом и равные 30 и 29 ккал/моль соответственно для Э110 и Zr1Nb, близки к значениям энергий активации послепереломного окисления для этих сплавов.

ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 10 приведена классическая схема коррозионного «перелома» для сплава Циркалой-4 и показаны все периоды процесса окисления во

времени, начиная с допереломного, последующих послепереломных периодов, после чего наблюдается линейная зависимость коррозионных привесов от времени. Такая схема процесса окисления циркониевых сплавов циркалой вошла в классическую литературу по описанию циркониевых сплавов реакторного применения [1, 7].

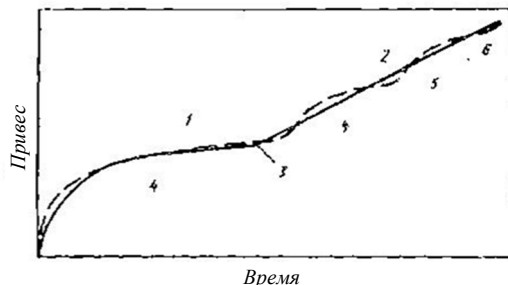


Рис. 10. Коррозия циркалой-4 при $T=360\text{ }^{\circ}\text{C}$:
 - - - - данные для образца
 и — — — — аппроксимированная прямая
 для инженерных расчетов.
 1 – допереходная кубическая зависимость;
 2 – послепереходная линейная зависимость
 с периодическими отклонениями;
 3 – «перелом» в кинетике;
 4–6 – малые «переломы» [7]

Разработанный ещё в СССР сплав $\text{Zr}+1\%\text{Nb}$ (мас.%) с промышленным названием Э110 был тщательно исследован, но «перелома» на сплавах тогда не обнаружили [1].

В процессе разработки в Украине кальциетермического сплава $\text{Zr}1\text{Nb}$ проведено большое количество тщательных исследований этого сплава и для сравнения сплава Э110; были выявлены коррозионные «переломы» у обоих сплавов, сходные с «переломами» на кривых окисления сплавов циркалой [5].

В данной работе проведено длительное исследование кинетики окисления и подтверждено явление «переломов». Структурные исследования оксидных плёнок на сплавах после длительного окисления также подтвердили образование в процессе окисления радиальных и тангенциальных трещин в плёнках, свидетельствующих о развитии напряжений при росте плёнок. Следует отметить, что в структуре сплавов типа циркалой наблюдаются серии тангенциальных трещин или расслоений [6], подобных тем, что можно видеть в оксиде на сплавах $\text{Zr}1\text{Nb}$ и Э110 (рис. 6).

Однако количество таких расслоений в циркалое значительно больше. Отсутствие такого большого количества полос и расслоений как у циркалоев, в оксидной плёнке на исследованных двойных $\text{Zr}1\text{Nb}$ -сплавах, возможно, объясняется тем, что данные сплавы являются относительно низколегированными (однокомпонентными) по сравнению с четырёхкомпонентными сплавами циркалой, где возможна сегрегация атомов легирующих элементов на границах зерен оксида.

Особенностью оксидов на сплавах циркония с ниобием являются такие качества, как относительно

высокая пластичность и, по-видимому, спекаемость, более высокая, чем у циркалоев. С такими особенностями, возможно, связано образование и сохранение оксидных слоев большой толщины с защитными свойствами.

Проанализированы основные механизмы окисления, влияния временных и структурных факторов на коррозионные процессы и возникновение «переломов». Отмечено, что причиной коррозионных переломов является накопление напряжений в оксидных слоях из-за высокого значения отношения молекулярного объёма оксида ZrO_2 к атомному объёму металлического циркония, вступившего в реакцию с кислородом (соотношение Пиллинга-Бедвортса, равное 1,56 для циркония и его сплавов).

Подтверждением механизма напряжений является наблюдение в структуре оксидов метастабильных фаз – тетрагональной или кубической, которые возникают только из-за сильных механических напряжений сжатия в плёнке [8, 9]. Последующие с ростом плёнок снижения напряжений могут приводить к обратным фазовым переходам в моноклинную стабильную фазу путём релаксации, что может вызывать дополнительные объёмные изменения и образование микротрещин.

Данные проведенных нами исследований и анализ литературных источников по изучению структурно-фазовых превращений в составе оксидных пленок на циркониевых сплавах позволяют представить следующую схему роста оксида:

- а) образование зародышей оксида вначале в виде аморфных структур на границе раздела сплав–плёнка;
- б) рост слоёв оксида, их уплотнение и сжатие с частичным образованием тетрагональной и кубической фаз;
- в) при достижении некоторой толщины плёнки и накопления напряжений до критических уровней возможны образования напряжённых метастабильных (кубической и тетрагональной) фаз;
- г) дальнейший рост зёрен, в том числе в виде столбчатой структуры с последующими переходами метастабильных фаз в стабильную моноклинную форму;
- д) зарождение новых аморфных слоёв оксида на границе с металлом, рост зёрен, накопление напряжений и периодический их «сброс» из-за высокого объёмного соотношения «металл–оксид» в стабильную форму (некоторая цикличность процессов).

Сочетание этих процессов может приводить к появлению сети мелких и мельчайших трещин в оксиде.

Данный процесс является непрерывным периодическим, свидетельством чего является слоистая структура в оксидных слоях и наличие микротрещин.

Коррозионные исследования двух типов сплавов Э110 и $\text{Zr}1\text{Nb}$ на основе КТЦ показали некоторое увеличение коррозионных привесов образцов сплава $\text{Zr}1\text{Nb}$ по сравнению с Э110. Переломы на

кинетических кривых сплава Zr1Nb происходят раньше, чем у сплава Э110. Данные явления мы связываем с повышенным содержанием кислорода в Zr1Nb (0,16 мас.%) по сравнению с содержанием кислорода в Э110 (0,08 мас.%).

Как известно, примеси, находящиеся в твердом растворе, могут при росте новой фазы (оксида) способствовать образованию большего числа зародышей новых зерен. В результате материал, имеющий большее количество примесей (в данном случае сплав Zr1Nb с повышенным содержанием примеси кислорода), может иметь более мелкозернистую структуру оксида и вследствие этого большую скорость диффузии ионов кислорода, повышающую скорость окисления.

То, что наблюдаемая кинетика окисления циркониевых сплавов за длительный период времени достаточно хорошо описывается линейной функцией, может означать, что наблюдаемые и тщательно изучаемые механизмы окисления циркониевых сплавов в разные периоды окисления носят локальный характер. Длительный процесс коррозии и стойкость материала определяются совместно локальными диффузионными механизмами окисления и общими физико-химическими характеристиками оксидных плёнок на циркониевых сплавах.

Таким образом, в инженерных оценках скорости коррозии и нарастания толщины плёнок, уменьшения толщины живого сечения оболочки, по-видимому, можно использовать линейные соотношения. Насколько оно будет справедливо в реакторных условиях, ещё необходимо исследовать. Но это касается сплавов циркония с ниобием, у многокомпонентных сплавов типа «циркалой» длительная стойкость может отличаться от линейной.

Из данных проведенной работы следует, что наличие «переломов» не является катастрофическим фактором для коррозионной стойкости реакторных сплавов циркония, как иногда ранее отмечалось. На сплавах остаётся эффективный подслои в оксидных плёнках, обеспечивающий защитные функции при длительной эксплуатации циркониевых сплавов. И этот защитный слой постоянно обновляется.

ВЫВОДЫ

1. Исследована кинетика окисления циркониевых сплавов с добавкой 1 мас.% ниобия: кальциетермического сплава Zr1Nb+0,16%O и для сравнения штатного электролитического сплава Э110 в виде образцов твэльных труб на разных периодах окисления: при 350 и 400 °С в течение 3500 ч и при 500 °С в течение 1000 ч.

2. Показано, что при температуре 350 °С (рабочая температура поверхности твэлов в реакторе) процесс окисления сплавов обоих типов в период до 5...10 тыс. ч описывается закономерностью, близкой к кубической, затем наблюдаются периодические ускорение и затухание реакции окисления, которые происходят несколько раз, пока установится линейный закон роста плёнок.

3. Последующие после кубического окисления циклические закономерности могут быть описаны степенным законом окисления вида $\Delta m/S = A \cdot t^n$, вначале близким к параболическому ($n \approx 0,45$). При следующих «переломах» показатель степени повышается, постепенно приближаясь к единице, т. е. закономерность переходит в линейную.

4. Определены закономерности окисления и при 350, 400 и 500 °С. При 400 и 500 °С четко можно выделить только первый «перелом» в кинетике, в дальнейшем зависимость переходит к линейной. Получены и приведены в работе численные данные энергий активации процессов коррозии на степенном и линейных кинетических участках.

5. Найдено, что в целом, если пренебречь отклонениями типа «переломов», общая закономерность окисления сплавов Zr1Nb может быть описана общим линейным трендом, проходящим через начало координат. Константы линейных зависимостей мало изменяются при учете или исключении допереломного участка кривой. Определена также энергия активации окисления с использованием констант таких линейных трендов. Особенности механизма коррозии на линейном участке ещё не полностью объяснены и нуждаются в дополнительных исследованиях.

6. Показано, что наличие «переломов» не является катастрофическим фактором для коррозионной стойкости реакторных сплавов циркония. На сплавах постоянно образуется и сохраняется эффективный подслои в оксидных плёнках, обеспечивающий защитные функции при длительной эксплуатации циркониевых сплавов.

7. Сплав Zr1Nb с повышенным содержанием кислорода до 0,16 мас.% имеет более высокие привесы, чем сплав Э110, но сохраняет высокую коррозионную стойкость и подчиняется всем основным закономерностям окисления, как и сплав Э110.

8. Сделан вывод о возможности работы твэлов с такими защитными оболочками в течение 6...7 годовых топливных реакторных кампаний (45...50 тыс. ч) с сохранением целостности защитных оболочек на твэлах.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М., 1994, 256 с.

2. Ю.Ф. Коровин, В.Г. Чуприенко, К.А. Линдт, А.П. Мухачев, В.Д. Федоров, М.Л. Коцарь. Производство циркония и гафния на ПО ПХЗ (Днепропетровск) для удовлетворения потребностей атомной энергетики Украины // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 1994, в. 2(62), 3(63), с. 114-124.

3. В.С. Вахрушева. Состояние разработки технологии и организации производства труб-оболочек твэлов из сплава циркония КТЦ-110 в Украине // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и*

радиационное материаловедение. 1999, в. 1(73), 2(74), с. 100.

4. И.А. Петельгузов, А.Г. Родак, Н.М. Роечко, В.С. Вахрушева, Т.А. Дергач. Изучение кинетики коррозии и структуры твэльных труб из сплавов КТЦ-110 и Э110 // *Научные ведомости №1(14). Серия «Физика»*. Белгород. Изд-во Белгородского государственного университета, 2001, с. 145-149.

5. И.А. Петельгузов. Исследование кинетики коррозии твэльных труб из кальцийтермического циркониевого сплава Zr+1%Nb (Zr1Nb) в воде при температуре 350 °С и в паре при 400 и 500 °С // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2002, №6, с. 88-95.

6. A.T. Motta, M.J. GomesdaSilva, A. Yilmazbayhan, et al. Microstructural Characterization of

Oxides Formed on Model Zr Alloys Using Synchrotron Radiation // *Zr in Nuclear Industry: 15th Int. Symp.* 24–27 June 2007, Oregon, USA, ASTM STP 1505, ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 486-505.

7. Д. Дуглас. *Металловедение циркония*. М., 1975.

8. J.S. Bryner. The cyclic nature of corrosion of Zircaloy-4 in 633 K water // *J. Nucl. Mater.* 1979, v. 82, p. 84-101.

9. A.T. Motta, A. Yilmazbayhan, R.J. Comstock, et al. Microstructure and Growth Mechanism of Oxide Layers, formed on Zr Alloys, Studied with Micro-Beam Synchrotron Irradiation // *Zr in Nuclear Industry: 14th Int. Symp.* 2005, ASTM STP 1467 ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 205-232.

Статья поступила в редакцию 06.09.2012 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ЯВИЩА «ПЕРЕЛОМУ» НА КІНЕТИЧНИХ КРИВИХ КОРОЗІЇ Zr-1%Nb-СПЛАВІВ

І.А. Петельгузов, Н.І. Іщенко

Досліджено кінетику корозії (окислення) у воді і водяній парі труб для оболонок твелів реакторів типу ВВЕР зі штатного сплаву E110, що застосовується в сучасних реакторах, і експериментального сплаву з підвищеною концентрацією кисню Zr-1%Nb(Zr1Nb), розробленого в Україні. Дослідження проводили у воді при 350 °С, тиску 16,5 МПа і у водяній парі при 400 і 500 °С за час витримки 1000...35000 год. Показано, що процес окислення при 350 °С в період до 5 тис. год описується кубічним законом, а потім відбувається прискорення процесу, так званий «перелом», після якого окислення протікає за степеневим законом з поступовим переходом до лінійного. Схожа картина зміни кінетики спостерігається і при окисленні в парі при 400 і 500 °С. Проаналізовано механізм появи «переломів» у кінетиці окислення цирконієвих сплавів. Встановлено, що з деяким наближенням кінетика окислення сплавів E110 і Zr1Nb при 350 °С представляється лінійною в широкому діапазоні досліджень. Встановлено кінетичні закономірності окиснення сплавів.

STUDY OF THE “BREAKAWAY” PHENOMENON IN THE KINETIC CURVES OF Zr-1%Nb ALLOY CORROSION

I.A. Petelguzov, N.I. Ishchenko

Corrosion (oxidation) kinetics in water and water vapor of cladding tubes for WWER reactors from industrial zirconium alloy E110 used in current reactor and experimental alloy Zr1Nb developed in Ukraine with a higher concentration of oxygen was investigated. Studies were carried out in water at 350 °C, pressure 16.5 MPa, and water vapor at 400 and 500 °C with exposure time from 1000 to 35000 hours. It's shown that oxidation at 350 °C in a period to 5 thousand hours is described by the cubic law and then there is an acceleration of the process, called “breakaway”, after which the oxidation proceeds according to a power law with gradual transition to a linear law. An essentially similar pattern of change in the kinetics is observed during the oxidation in steam at 400 and 500 °C. The mechanism of the “breakaway” appearance in the oxidation kinetics of zirconium alloys is analyzed. It is found that with some approximation, the oxidation kinetics of Zr1Nb and E110 alloys at 350 °C is linear over a wide range of experiments. Kinetic laws of oxidation of alloys were established.