

ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА ПОСЛЕ ЗАКАЛКИ СПЛАВОВ Э110 И Э125 НА ИХ КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ВОДЕ

И.А. Петельгузов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
г. Харьков, Украина*

Исследовано влияние отжигов на коррозионную стойкость материала труб из циркониевых сплавов Э110 (Zr+1% Nb) и Э125 (Zr+2,5% Nb) после закалки путём высокочастотного нагрева до 900°...950°С и охлаждения в водяном душе. Отжиги после закалки проведены в интервале температур 400...580°С, длительность отжигов составляла 10...100 ч. Коррозионные испытания проводили в воде при температурах 300 и 350°С и давлении, соответственно, 8,6 и 16,5 МПа в течение времени до 3000 ч. Приводятся кинетические характеристики процесса коррозии сплавов, изложены некоторые представления о механизме влияния закалки и отжига на этот процесс.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1,2] описан метод термической обработки труб из циркониевого сплава Э125 путём скоростного высокочастотного (СВЧ) нагрева, последующей закалки в водяном душе и отжига. Поскольку при СВЧ-термообработке изделия нагревают до 940...960°С и охлаждают с большой скоростью метод СВЧ обеспечивает более глубокие, чем другие методы термообработок, структурные изменения в сплавах, повышающие ряд их эксплуатационных характеристик, в том числе таких, как механические свойства и радиационную стойкость [2-4]. Однако коррозионная стойкость после закалки понижается. Влияние отжигов на восстановление коррозионной стойкости сплава Zr-Nb после закалки описано в работах [5,6], но не изучалось влияние СВЧ-закалки и отжигов на коррозию сплава Э110. Режимы СВЧ-термообработки циркониевых труб подробно описаны в работе [3].

Целью данной работы являлось исследование влияния на коррозионную стойкость параметров отжига (температуры, времени) СВЧ-закалённых образцов труб из сплава Э110 и дальнейшее изучение параметров отжигов закалённых образцов сплава Э125, необходимых для восстановления их коррозионной стойкости, близкой к характеристикам коррозии для исходных штатных материалов.

1. МЕТОДИКА

Образцы для исследований вырезались из СВЧ-закалённых штатных твэльной и канальной труб из сплавов Э110 и Э125 в виде патрубков (Э110) или сегментных пластин (Э125), которые отжигались в высоком вакууме в течение заданного времени.

Поверхность образцов после термообработки и механической обработки перед коррозионными исследованиями протравливали в растворе 5% HF + 45% HNO₃ + 50% H₂O. Коррозионные исследования

проводили в автоклавах высокого давления. Скорость коррозии определялась методом взвешивания с точностью 5·10⁻⁵ г.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. КИНЕТИКА КОРРОЗИИ СПЛАВА Э110 ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТОК

На рис. 1 представлены кинетические кривые коррозии при температуре 300°С штатных труб из сплава Э110 в состоянии после закалки и после закалки + отжига. Как следует из графиков, наибольшие привесы при коррозии имеют закалённые и не отожжённые образцы. Ниже располагаются кривые коррозии трубок бета-закалённых и отожженных при 500°С в течение 24 ч.

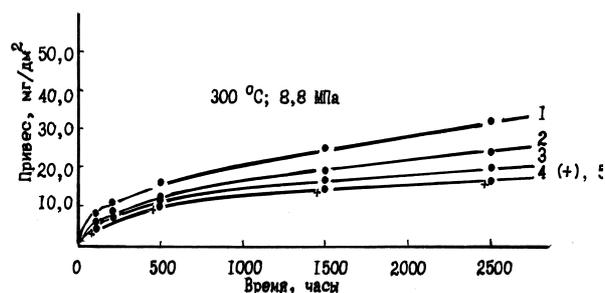


Рис. 1. Влияние отжигов после СВЧ-закалки на кинетику коррозии в высокотемпературной воде образцов труб из сплава Э110: 1 – образцы СВЧ-закалённые, неотожжённые; 2 – СВЧ-закалённые + отжиг (500°С, 24 ч); 3 – СВЧ-закалённые + отжиг (540°С, 24 ч); 4 (+) – СВЧ-закалённые + отжиг (560°С, 40 ч); 5 (●) – коррозия штатных труб

Ещё ниже расположены кривые привесов образцов закалённых и отожжённых при 540 и 560°С. Привесы последних приближаются к привесам об-

разцов штатного сплава, которые имеют наименьшие значения из всех исследованных образцов.

На рис. 2 представлены кривые коррозии труб сплава Э110 при температуре испытаний 350°C.

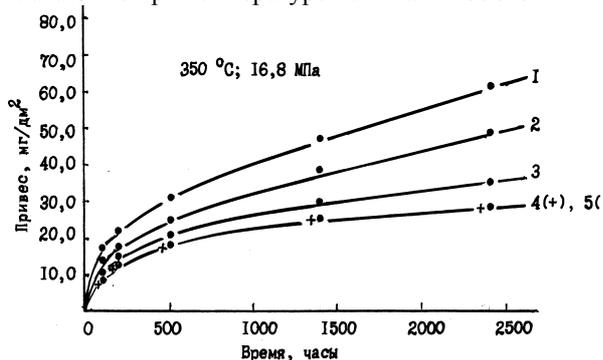


Рис. 2. Влияние отжига после СВЧ-закалки на кинетику коррозии при температуре 350°C в высокотемпературной воде образцов труб из сплава Э110.

- 1 – образцы СВЧ-закалённые, неотожжённые; 2 – СВЧ-закалённые + отжиг (500°C, 24 ч); 3 – СВЧ-закалённые + отжиг (540°C, 24 ч); 4 (+) – СВЧ-закалённые + отожжиг (560°C, 40 ч); 5 (•) – коррозия штатных труб

Из графиков видно, что расположение кривых коррозии труб в различных состояниях отжига остаётся аналогичным приведенному на рис. 1, за исключением того, что значения привесов значительно выше при 350°C, чем при 300°C.

Исследования вида оксидных пленок на отожжённых образцах показали, что пленки в течение времени испытаний изменяются от золотисто-желтого до синего и, затем, до темного цвета. Пленки отличаются прочностью, твердостью (с трудом прорезаются твердосплавным инструментом), сохраняют свою целостность на всем протяжении испытаний. На закалённых, неотожжённых, образцах, нарастающие оксидные пленки имеют темно-серый цвет, осыпаются. Зависимость величины привеса при коррозии от времени для образцов штатной заводской термообработки описывается кубической закономерностью, а для образцов закалённых, но не отожжённых, сплавов зависимость близка к параболической. Отжиг при параметрах: 560°C, время 40 ч восстанавливает скорость коррозии до уровня штатных образцов при данных условиях испытаний.

2.2. КИНЕТИКА КОРРОЗИИ СПЛАВА Э125 ПОСЛЕ ТЕРМООБРАБОТОК

На рис. 3 представлены кривые коррозии образцов сплава Э125 (Zr+2,5%Nb), вырезанных из СВЧ-закаленной канальной трубы и отожженных при температурах 400, 450, 500, 540, 560 и 580°C. Видно, что отжиг при 400 и 450°C в течение 24 ч лишь незначительно снижает скорость коррозии (кривые 2,3).

Существенное уменьшение скорости коррозии закалённых образцов происходит после отжига при температуре 500°C и выше. Отжиги при температуре 560°C в течение 40-50 часов и при 580°C в течение более 24 часов приближают значение скоростей коррозии таких образцов к скорости коррозии штатных образцов, которая имеет очень низкое значение (кривая 9), а оксидные пленки на них обладают высокими защитными свойствами.

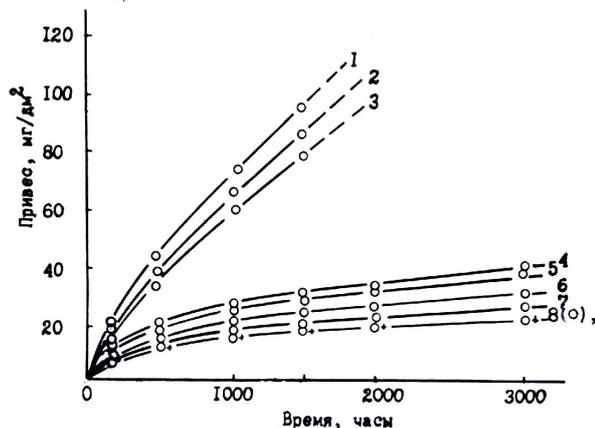


Рис. 3. Кинетика коррозии образцов трубы из сплава Э125 в воде при 300°C в зависимости от режимов отжига после СВЧ-закалки: 1 – закалённые (без отжига); 2-7 – закалённые и отожжённые соответственно при следующих параметрах: 2 – (400°C, 24 ч.); 3 – (450°C, 24 ч.); 4 – (500°C, 24ч.); 5 – (540°C, 24 ч.); 6 – (560°C, 24 ч.); 7 – (580°C, 10 ч.); 8 – (580°C, 24ч.) и 9 – образцы штатной трубы

В то же время у закалённых образцов и у образцов, отожжённых при температурах 400...450°C, имеющих большие значения скоростей коррозии (кривая 1) оксидные пленки с некоторого времени приобретают светло-серый цвет, их целостность нарушается, и они отслаиваются.

Зависимость величины привеса при коррозии от температуры изохронного отжига в течение 24 ч представлена на рис. 4, откуда следует, что эффективность отжигов до температур 450...480°C при заданной длительности, невысока, в то время как отжиги при 500°C и выше заметно сказываются на восстановлении нарушенной закалкой коррозионной стойкости сплава.

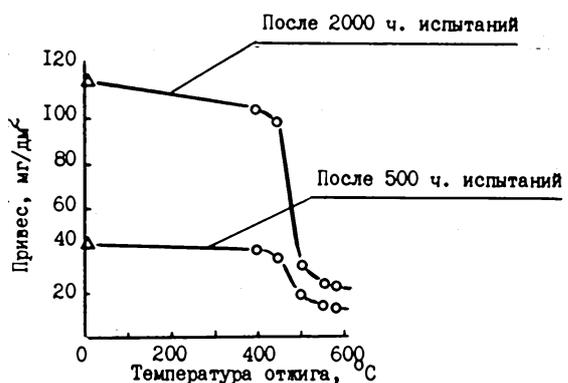


Рис. 4. Зависимость величины привесов при коррозии в воде при температуре 300°C образцов сплава Э125 от температуры отжига

Δ – привесы закалённого неотожжённого сплава;
 \circ – привесы закалённого и отожжённого сплава

Наиболее быстрый процесс стабилизации коррозионных свойств сплава Э125 наблюдается в результате отжигов при 560...580°C.

Увеличение времени отжигов в высоком вакууме при 560...580°C до 50 ч приводило к уменьшению скорости коррозии до уровня ниже скорости коррозии штатных образцов трубы из сплава Э125, а при более продолжительных временах отжигов скорость коррозии уже практически не изменяется. Подобные закономерности наблюдались в работе [6].

Таким образом, накоплен значительный объём информации о влиянии закалки и отжигов на кинетику коррозии и коррозионную стойкость сплавов Zr+1%Nb (Э110) и Zr+2,5%Nb (Э125).

3. ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования сплавов Э110 и Э125 показали существенную зависимость их коррозионной стойкости от режимов термической обработки. Эксперименты подтвердили положение о том [4-6], что основной причиной такой зависимости является структурное состояние сплавов, которое зависит от термической обработки.

Зависимость коррозионной стойкости Zr-Nb сплавов от термообработки известна [4,7,8], хотя кинетика и механизмы явления исследованы мало. В последнее время вышли работы [5,9], в которых влияние закалки циркониевых сплавов на усиление процесса их коррозии сплавов объясняется возникновением в сплаве и в плёнке особых участков повышенной электронной проводимости, которые ускоряют коррозионный процесс, но в статьях не рассматривалась связь изменений в скорости коррозии со структурным состоянием сплава.

Сплавы Zr+(1...2,5%)Nb, в соответствии с диаграммой состояния системы Zr-Nb [10], в интервале исследованных температур отжига (400...580°C) в зависимости от режимов термообработок состоят из

двух или более фаз. В равновесном состоянии основной сплав является α -твёрдый раствор ниобия в цирконии, в котором присутствуют выделения β -Nb-фазы. В зависимости от температур закалки, скорости нагрева и охлаждения, а затем температуры отжига в матрице сплава в указанной области температур могут находиться неравновесные фаза β -Zr (15-60%Nb), ω -фаза, содержащая около 10%Nb и равновесная β_{Nb} -фаза (β_{Zr} -фаза с высоким (85-90%) содержанием ниобия) [4,7,8].

В состоянии поставки труб из Э110 и Э125 структура сплавов, задаваемая технологией, состоит из α -раствора и β_{Nb} -фазы, хотя в сплаве Э125 могут быть некоторые количества β_{Zr} -фазы [3,5]. Многочисленные исследования штатных сплавов Э110 и Э125 показали их высокую коррозионную стойкость, что даёт основание использовать исходные образцы как условный эталон для сравнения с образцами после различных дополнительных термообработок в наших экспериментах.

Анализ кривых коррозии показывает, что у закалённого сплава Э110, хотя и увеличивается скорость коррозии, по сравнению с исходным состоянием, но на нём образуются защитные плёнки, без следов побеления. Отжиг при 500°C в течение 24 ч улучшает их коррозионную стойкость у штатных образцов. Анализ хода кривых показал, что зависимость скорости коррозии от времени для закалённого сплава характеризуется степенным законом с показателем $n = 0,42$, а после отжига при 540°C значение $n=0,28$, что близко к значениям n для штатных образцов, кинетика коррозии которых описывается кубическим законом.

Имея в виду тот факт, что исследуется один и тот же состав сплава, различие в скоростях коррозии закалённых, отожжённых и штатных образцов можно объяснить только различными структурно-фазовыми состояниями этих сплавов. Закалка, как уже говорилось выше, фиксирует пересыщенный раствор ниобия в цирконии, создаёт неравновесную α' -фазу с искажённой решёткой. Отжиг снимает пересыщение и переводит сплав в равновесное состояние, что в итоге приводит к повышению коррозионной стойкости закалённого сплава после отжига.

Аналогичное, но более сильно выраженное, влияние закалки и отжига на процесс коррозии наблюдается на сплаве Э125. Отчетливо показано, что отжиг даже в течение нескольких часов резко улучшает коррозионную стойкость β -закалённого сплава. Однако в зависимости от температур отжига заметный эффект старения проявляется лишь после отжига выше 500°C, а с повышением температуры отжига до 580°C влияние старения на скорость коррозии усиливается. По-видимому, ниже 500°C процессы перехода пересыщенного раствора в равновесное состояние весьма замедлены, поэтому отжи-

ги ниже 500°C мало сказываются на скорости коррозии закаленных образцов.

Исходя из общих закономерностей, коррозионное поведение двойных сплавов Zr-Nb, очевидно надо связывать с двумя основными положениями: с ролью собственно ниобиевой добавки в твердом растворе циркония и состоянием фаз как в виде пересыщенного неравновесного твердого раствора, так и в виде избыточных метастабильных или стабильных фаз. Выше мы отмечали ссылки на работы, показывающие существование в закаленных сплавах Zr-Nb метастабильной фазы α' -циркония, а в не полностью состаренных сплавах, закаленных из ($\alpha+\beta$)-области, – метастабильных фаз β_{Zr} и ω_{Zr} , так же имеющих искаженную структуру.

Двуокись циркония ZrO_2 представляет собой кислородно-дефицитный полупроводник n-типа. Процесс коррозии циркония и его сплавов, как это общепринято в настоящее время, осуществляется преимущественно в результате переноса ионов кислорода O^{2-} от наружной поверхности пленки к поверхности металла под пленкой. В результате этого процесса нарастание оксидных пленок и слоев происходит на границе «оксид-металл». Поскольку объемное отношение оксид/металл для циркония равно 1,56, то образующийся оксид занимает почти в полтора раза больший объем, чем прореагировавший металл, причем этот рост оксида происходит под уже образовавшейся оксидной пленкой. Последнее обстоятельство вызывает мощные напряжения сжатия в оксиде [11] и напряжения растяжения металла. Релаксация напряжений частично снимается вследствие ползучести и сдвигов в подокисных слоях металла. В пленках же напряжения сжатия простираются на значительные толщины. Считается, что такое сжатое состояние оксида играет положительную роль в возникновении механически устойчивой защитной пленки. Там, где состояние сжатия прекращается и даже возникают условия растяжения, пленка начинает приобретать склонность к растрескиванию, изменению цвета от темного к серому или белому.

Развивающиеся на границе с металлической подложкой напряжения необходимо рассматривать в свете согласования растущего оксида на уровне решеток с решеткой металла подложки. Ясно, что наличие метастабильных фаз с искаженной структурой не может не сказываться на процессах диффузии и коррозионного взаимодействия, которые протекают на границе «сплав-оксид», ускоряя их. Стабилизирующие отжиги закаленных сплавов приводят систему в равновесное состояние, и в этом случае процесс коррозии будет определяться природой двуокиси циркония ZrO_2 и влиянием на неё легирующей добавки в сплаве, то есть ниобием. Высокая коррозионная стойкость штатных сплавов Э110 и Э125 видимо объясняется тем, что в сплавах почти отсутствуют метастабильные фазы, сплавы находятся в структурном состоянии, близком к равновесному.

Роль ниобия в коррозии сплавов Zr-Nb еще до конца не выяснена. С точки зрения теории Вагнера-Хауффе следует, что добавление 5-валентного ниобия в цирконии, а затем вхождение иона ниобия в решетку ZrO_2 (n-тип полупроводника с анионными вакансиями) должно уменьшить число анионных вакансий, соответственно снизить диффузию кислорода через оксид и уменьшить скорость коррозии сплава. Однако в работах [6,9] наблюдалось, что на начальных стадиях скорость коррозии сплава Zr-(1-2,5)%Nb все же выше, чем для чистого циркония, хотя при продолжительном окислении их скорости коррозии выравниваются, а затем с какого-то времени на нелегированном цирконии начинают проявляться пятна незащитной оксидной пленки и разрушений, в то время как слои оксида на сплавах Zr-(1...2,5)%Nb остаются длительное время прочными и защитными.

Можно предположить, что защитная роль ниобия в стабилизированных сплавах заключается в усилении межатомных связей в ZrO_2 , в улучшении пластических свойств двуокиси циркония (в работе [11] отмечалась возможность аморфизации границ зёрен оксида циркония под влиянием добавки ниобия), что в целом приводит к образованию на Zr-Nb сплавах высоко прочных и в то же время достаточно пластичных оксидных плёнок (слоёв), уникальных по своим защитным свойствам.

Тот факт, что процесс образования и роста оксида протекает на границе «оксид-металл», приводит к ряду свойственных сплавам циркония с ниобием и отмеченных выше особенностям в кинетике коррозионных процессов, в частности, к очень сильной зависимости скорости коррозии от структурного состояния подложки, от термомеханических обработок сплава. Механизм и детали этого процесса, очевидно, заслуживают дальнейшего изучения.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведены исследования кинетики коррозии в высокотемпературной воде при температурах 300 и 350°C термообработанных путём высокочастотного нагрева и быстрого охлаждения в водяном душе образцов труб из циркониевых сплавов Э110 (Zr+1%Nb) и Э125 (Zr+2,5%Nb).

2. Показано, что для сплава Э110, как и сплава Э125, закалка ухудшает, а отжиг восстанавливает коррозионную стойкость после закалки. При этом минимальные время и температура, необходимые для достижения уровня скорости коррозии штатных изделий, следующие: для сплава Э110 – 560°C 40 ч; для сплава Э125 – 560°C, 40 ч; 580°C – 24 ч.

3. Отрицательное влияние на коррозионную стойкость сплавов Э110 и Э125 СВЧ-закалки можно объяснить образованием в результате быстрого охлаждения α' -фазы – пересыщенного твёрдого раствора ниобия в α -цирконии с искаженной решеткой, что повышает энергию взаимодействия ионов кислорода с атомами циркония на границе «оксид-

сплав». Время и температура восстановления коррозионной стойкости после закалки определяется полным переходом метастабильной α' -фазы в стабильные α_{Zr} -раствор и β_{Nb} -фазу.

4. Проанализирован механизм коррозии закалённых и отожжённых сплавов циркония, влияния добавки ниобия на кинетику коррозии сплавов Zr-(1...2,5%)Nb и показано, что сильная зависимость кинетики коррозии от структурного состояния сплава обусловлена особенностью механизма коррозии циркониевых сплавов, а именно тем, что процесс взаимодействия атомов циркония с кислородом происходит непосредственно на границе «оксид-сплав». Рассмотрена роль ниобия в образовании защитных плёнок на Zr-Nb сплавах.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Ф. Зеленский, А.И. Стукалов, И.М. Неклюдов и др. Скоростная высокочастотная обработка и радиационный рост циркониевых сплавов // *Труды Международной конференции по радиационному материаловедению* (г. Алушта, 1990 г.) 1990, т.4, с.55–64.
2. В.Ф. Зеленский, А.И. Стукалов, И.М. Неклюдов и др. Воздействие облучения на деформацию и механические свойства СВЧ-обработанных циркониевых сплавов // *Вопросы атомной науки и техники. Серия: «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение, (64)»*. 1996, №1, с.39–50.
3. В.М. Грицина, А.И. Стукалов, Т.П. Черняева и др. *Воздействие СВЧ-термообработки на структурно-фазовое состояние и механические свойства сплава*

Zr-2,5%Nb // Препринт ННЦ ХФТИ, г. Харьков 1999. 56 с.

4. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Ф.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994, с. 1–256.

5. K.N. Choo, Y.H. Kang, S.I. Pyun, V.F. Urbanic. Effect of composition and heat treatment on microstructure and corrosion behavior of Zr-Nb alloys // *Journ. of Nucl. Material*. 1994, v.209, p.226–235.

6. И.А. Петельгузов. Коррозия термически и термомеханически обработанного сплава Zr+2,5%Nb. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2000, №5, с.67–73.

7. Р.С. Амбарцумян, А.И. Евстюхин, Ю.Ф. Бычков, В.А. Мальцев, Н.А. Соколов, Л.М. Ионова, В.М. Юдин. Изучение дисперсных выделений β -и ω -фаз в сплаве Zr-2,5% Nb // *Металлургия и металловедение чистых металлов*. Вып. 8, 1969, стр. 24–40.

8. О.С. Иванов, В.К. Григорович // *Труды II Международной конференции по мирному использованию атомной энергии*. Женева, 1958, т. 5, р.34 (Доклад № 2046).

9. K.N. Choo, S.I. Pyun, Y.S. Kim. Oxidation and Hydrogen uptake of Zr based Nb alloys at 400°C, 10 MPa steam atmosphere // *Journ. of Nucl. Materials*. 1995, v.226, p.9–14.

10. О.М. Барабаш, Ю.Н. Коваль. *Кристаллическая структура металлов и сплавов*. Киев: «Наукова думка», 1986, с. 481.

11. Waterside corrosion of zirconium alloys in nuclear power plants. Vienna: IAEA (IAEA – TECDOC – 998), 1998, p.27–90.

ВПЛИВ ВІДПАЛУ ПІСЛЯ ГАРТУВАННЯ СПЛАВІВ E110 І E125 НА ЇХ КОРОЗІЙНУ СТІЙКІСТЬ У ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОЇ ВОДИ

І.А. Петельгузов

Досліджено вплив відпалу на корозійну стійкість матеріалу труб із цирконієвого сплаву E110 (Zr+1% Nb) і E125 (Zr+2,5% Nb) після загартовки шляхом високочастотного нагріву до 900...950°C і охолодження у водяному душі. Відпали після загартовки були проведені у інтервалі температур от 400 до 580°C тривалістю відпалів дорівнювала від 10 до 100 г. Корозійні іспити проводили при 300 та 350°C і тиску середовища відповідно 8,6 і 16,5 МПа на протязі часу до 3000 г. У статті приведені кінетичні характеристики процесу корозії сплавів, висловлені деякі уявлення про вплив гартування і відпалу на цей процес.

THE INFLUENCE OF ANNEALING AFTER QUENCHING E110 AND E125 ALLOYS ON THEIR CORROSION STABILITY

I.A. Petelguzov

It was explored the influence of annealing after quenching on corrosion behaviour of pipe material from zirconium alloys E110 (Zr+1% Nb) and E125 (Zr+2,5% Nb). The quenching was made by the way high frequency heating before 900...950°C and cooling in the water shower. The annealing was conducted in the interval of temperatures from 400 to 580°C, duration the time from 10 before 100 hours. Corrosion tests are conducted under 300 and 350 C and pressure accordingly 8,6 МПа and 16,5 МПа within a time before 3000 hours. In the report happen to kinetic

features of process of corrosion of alloys, stated some beliefs about the influence an quenching and annealing on this process.