

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВОВ ЦИРКОНИЯ ПРИ ОКИСЛЕНИИ В ГАЗОВОЙ СРЕДЕ

Н.А. Азаренков¹, Р.Л. Василенко², В.Г. Кириченко¹, Т.С. Потина¹

¹*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина, Харьков, Украина*

E-mail: val_kir48@mail.ru;

²*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Исследованы процессы высокотемпературного окисления сплавов на основе циркония в воздушной атмосфере и проведен анализ корреляции этих процессов с результатами испытания сплавов в воде высоких параметров.

ВВЕДЕНИЕ

Ядерные и технологические свойства циркония и сплавов на его основе обусловили широкое и практически безальтернативное их использование в качестве одного из лучших материалов оболочек твэлов, охлаждаемых водой, паром и пароводяной смесью до 300...350 °С. По-прежнему широко используются сплавы Zr-1%Nb и циркалой-2, которые успешно работают в водо-водяных реакторах под давлением при температуре около 300 °С. Требования к работоспособности сплавов циркония в воде высоких параметров постоянно возрастают.

Создание новых сплавов циркония невозможно без исследования механизма и кинетики процессов, протекающих в агрессивной среде под облучением и напряжением, и изучения различных факторов, определяющих поведение сплавов в воде и паре. В экспериментах по анализу начальной стадии коррозии циркониевых сплавов было установлено, что на внутренней стороне оксидной пленки формируется ZrO₂ в моноклинной модификации. При этом было обнаружено, что даже в бинарном сплаве Zr-1,07%Sn при коррозии образуются мелкодисперсные оксиды SnO₂ в матрице ZrO₂. Полученные ранее данные объясняются в основном в температурном диапазоне β-области циркониевых сплавов. Это обусловлено тем, что скорость самодиффузии в α-фазе меньше скорости самодиффузии в β-фазе примерно в 100 раз. Диффузия примесей в α-Zr для олова, железа и никеля дает низкие значения энергии активации Q и коэффициента диффузии D₀ притом, что температурная зависимость коэффициента диффузии в цирконии не подчиняется уравнению Аррениуса. Это связано с α- и β-превращениями. Исследование примесной диффузии в α-Zr показало существования как вакансионного (для Sb и Sn), так и межузельного механизмов (для Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Это различие обусловлено малой растворимостью легирующих добавок второй группы в α-Zr и выделением включений интерметаллидов, миграция которых в деформированных сплавах при термическом отжиге в диапазоне 300...800 °С происходит с достаточно большой скоростью. Взаимосвязь диффузионных и коррозионных характеристик металлов и сплавов

очевидна. Тем более, важны экспериментальные параметры и оценки, полученные в результате коррозионных испытаний циркония и его сплавов в различных активных средах. К таким активным средам относятся вода высоких параметров, высокотемпературный пар, кислород, воздух. При этом важен учет диффузионной активности атомов матрицы циркониевых сплавов и атомов легирующих добавок.

Исследование и анализ взаимосвязи диффузионных характеристик циркония и его сплавов с коррозионными процессами, протекающими на поверхности сплавов при их окислении в газовой воздушной атмосфере при температуре около 1000 °С, представляют научный и практический интерес. При анализе этих процессов целесообразно использовать метод дифференциального термического анализа в сочетании с методами анализа структуры и фазового состава сплавов.

Целью данной работы было исследование и анализ взаимосвязи диффузионных характеристик циркония и его сплавов с коррозионными процессами, протекающими на поверхности сплавов при их окислении в газовой воздушной атмосфере при температуре около 1000 °С.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Сплавы на основе йодидного и кальциетермического циркония готовились методом электронно-лучевой плавки в вакууме. Состав сплавов приведен в таблице.

Слитки прокатывались с трехкратным промежуточным отжигом при 700 °С в течение 3 ч в вакууме 1,3·10⁻⁴ Па. После этого образцы подвергались прокатке до толщины в диапазоне 1 мм...50 мкм при комнатной температуре со степенью обжатия около 90%. Рентгенографические исследования сплавов проводились ионизационными методами на установке ДРОН 3.0 в Cu K_α-излучении.

Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех этапах термомеханической обработки (ТМО) сплавов на основе циркония фазовый состав представлен только α-фазой Zr. Коррозионные испытания сплавов циркония в воде высоких

параметров и кислороде проводились на фольгах сплавов, предварительно отожженных при 973 К в течение 0,5 ч.

Состав сплавов циркония

Номер сплава	Состав сплава, мас.%
1	Zr-1%Sn
2	Zr-1%Sn-0,31%Fe
3	Zr-0,63%Fe
4	Zr-0,31%Fe
5	Zr-0,31%Fe-0,3%V
6	Zr-0,31%Fe-0,3%Cr
7	Zr-0,31%Fe-0,5%Nb
8	Zr-0,31%Fe-1%Nb
9	Zr-0,31%Fe-2,5%Nb
10	Zr-0,31%Fe-0,3%Mo
11	Zr-0,31%Fe-0,5%Mo
12	Zr-0,31%Fe-1%Ta
13	Zr-0,31%Fe-0,3%Cu
14	Zr-0,31%Fe-0,3% V-0,3%Cu
15	Zr-0,31%Fe-1% Nb-1%Cu
16 *	Zr-0,5%Fe-1% Nb-0,5%Sn
17 *	Zr-0,5%Nb
18 *	Zr-0,5%Sn-0,5%Nb

Производилось также окисление сплавов циркония в атмосфере чистого кислорода при температурах 773...823 К и воздушной атмосфере с регистрацией кривых дифференциального термического анализа (ДТА).

На полученных ДТА кривых фиксировались пики, соответствующие выделению либо поглощению тепла. Также по полученным ДТА кривым были определены привесы для сплавов циркония.

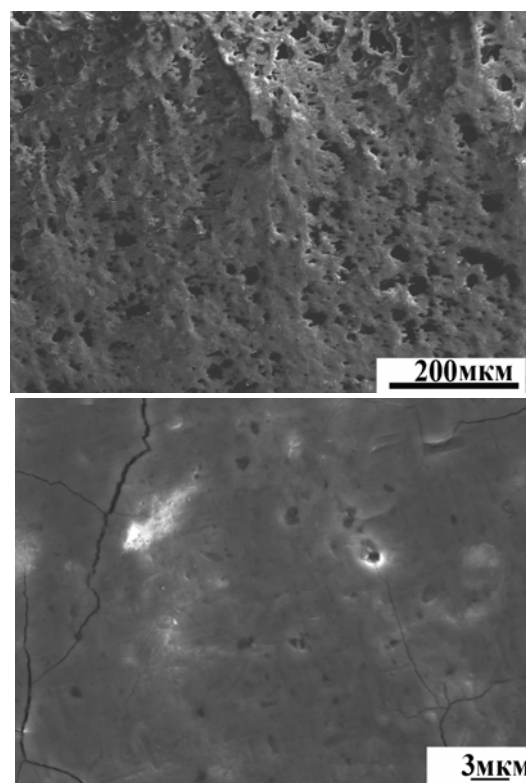
На образцах с высокой коррозионной стойкостью формировалась плотная пленка черного цвета с высокой степенью адгезии к поверхности образца. Мессбауэровские спектры регистрировались в геометрии обратного рассеяния с помощью модернизированного спектрометра ЯГРС-4М. Электронно-микроскопические исследования проводились на сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов сканирующей микроскопии поверхности сплавов циркония после окисления в чистом кислороде при 550 °С и различном масштабировании подтвердил, что оксидная пленка растет на поверхности сплавов циркония в виде гетерогенной пористой структуры. Было обнаружено смещение формулы оксида циркония от стехиометрического состава в сторону повышения концентрации кислорода.

В зависимости от состава сплава в результате коррозии в чистом кислороде сформировались пористая и чешуйчатая структуры (типа «такыра»). Распределение пор по размерам в зависимости от уровня масштабирования микроскопического анализа стало более однородным при уменьшении масштаба до 0,2...1 мкм.

Коррозия сплавов системы Zr-Sn в чистом кислороде при 550 °С привела к формированию комплексной оксидной пленки (рис. 1).



Элемент	Весовой процент	Атомный процент
O K	29,06	70,00
Fe K	0,44	0,31
Zr L	69,52	29,37
Sn L	0,98	0,32

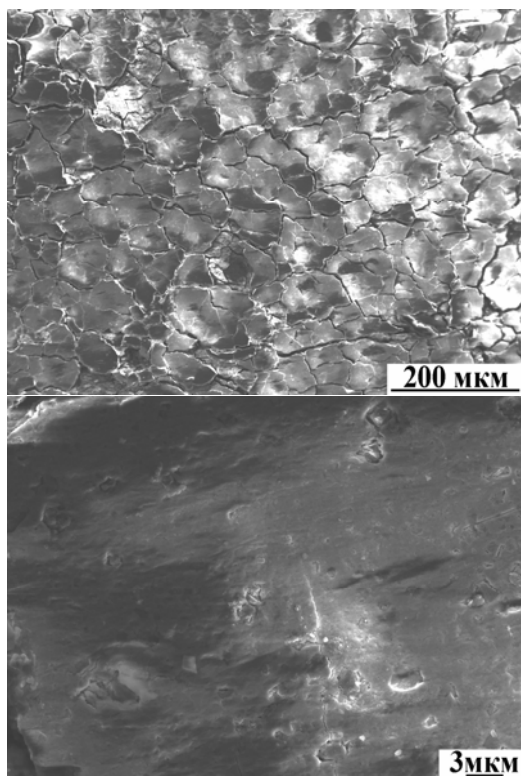
Рис. 1. Микроструктура поверхности сплава Zr-Sn, окисленного в чистом кислороде при 550 °С и элементный состав поверхностного слоя

Интерметаллиды и границы зерен являются местами локализованной коррозии, поэтому коррозионная стойкость сплавов в целом определяется не только фазовым составом, дисперсностью и равномерностью распределения по поверхности частиц интерметаллидов, но и микроструктурой металлической матрицы. Для чистого циркония температура начала рекристаллизации может опуститься в зависимости от чистоты металла и режима ТМО до 170 °С.

Формула оксида циркония сместилась от стехиометрического состава в сторону повышенной концентрации кислорода (описывается как $ZrO_{2,3}$). При этом содержание олова в пленке по сравнению с поверхностью исходного сплава уменьшилось с 1,03 до 0,3 ат.%. Ранее при окислении такого сплава было обнаружено, что оксид олова выделяется в виде микрочастиц. Это подтвердилось результатами сканирующей микроскопии при увеличении 150 и 3000 х (рис. 2).

При увеличении 150 х видны крупные поры размером 20...30 мкм, при увеличении 3000 х – мелкие поры размером 0,5...1 мкм.

Результаты ЭДС микроанализа сплава Zr-Fe-V (см. рис. 2) показали, что содержание железа на поверхности оксидной пленки такое же, как и на поверхности исходного сплава – 0,28 и 0,3 ат.% соответственно.



Элемент	Весовой процент	Атомный процент
O K	32,54	72,14
Al K	1,55	2,04
V K	0,28	0,19
Fe K	0,44	0,28
Zr L	65,20	25,35

Рис. 2. Микроструктура поверхности окисленного сплава Zr-Fe-V в чистом кислороде при 550 °С и элементный состав поверхностного слоя

Формула оксида циркония сместилась от стехиометрического состава в сторону повышенной концентрации кислорода (описывается как $ZrO_{2,55}$). Увеличение содержания кислорода может быть связано с наличием железа, ионы которого обладают большей химической активностью и связывают до одного атомного процента кислорода, что приводит к большому смещению по кислороду к формульной единице.

В микроструктуре поверхности окисленного сплава Zr-Fe-V в чистом кислороде при 550 °С кроме наличия крупных пор размером 20...30 мкм при увеличении 150 х проявилось наличие сетки трещин, ограничивающих участки типа «такыра» (см. рис. 2, вверху).

Мелкие поры размером 2...5 мкм, наблюдаемые при увеличении 3000 х, как частично повторили «такырную» структуру оксидной пленки, так и имели характер залечивающихся пор.

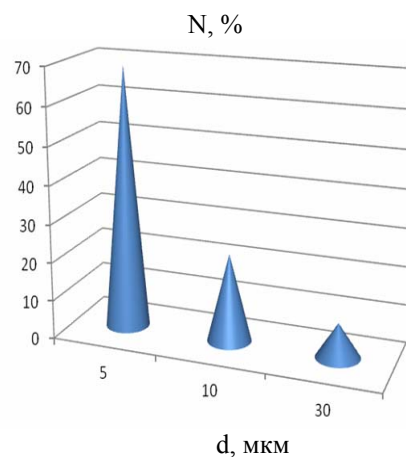


Рис. 3. Распределение числа пор по размерам для оксидной пленки на сплаве цирконий-олово при увеличении 100 х

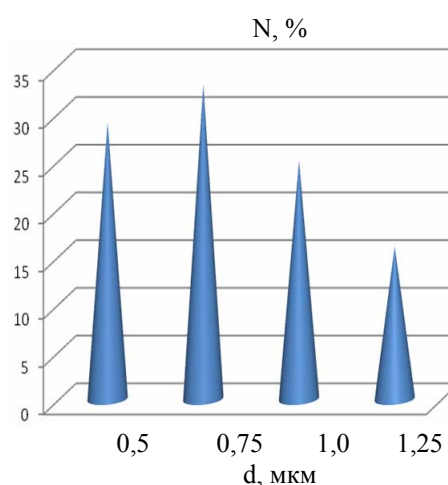


Рис. 4. Распределение числа пор по размерам для оксидной пленки на сплаве цирконий-олово при увеличении 3000 х

На ранней стадии коррозии сформировался оксидный слой на основе ZrO_2 моноклинной модификации. Большие частицы интерметаллидов привели к образованию пустот в пленке, поэтому их размеры должны быть < 1 мкм. При толщинах пленки 100...200 мкм поверхность покрылась эпитаксиальными островками ZrO_2 , оксид стал сплошным при толщине 1000...2000 мкм.

В тонкой оксидной пленке и на границе металл-окисел возникли сжимающие напряжения. Внешний слой подвергся растягивающим напряжениям. Трещины, образовавшиеся под действием этих напряжений, стали первопричиной перелома кинетических кривых. Легирование влияло на этот процесс, изменяя пластичность оксидного слоя, что в нашем случае привело к значительному различию микроискажений в оксидной пленке и в циркониевой матрице сплавов. Термический отжиг также привел к перераспределению фаз в интерметаллических включениях (распаду фазы 1 и росту фазы 2) и миграции интерметаллических фаз с последующим выходом на поверхность образца сплава в виде пластин.

Приведенные на рис. 3, 4 диаграммы распределения числа пор по размерам для оксидной

пленки на поверхности сплава цирконий-олово характеризуются различными видами распределения в зависимости от уровня масштабирования.

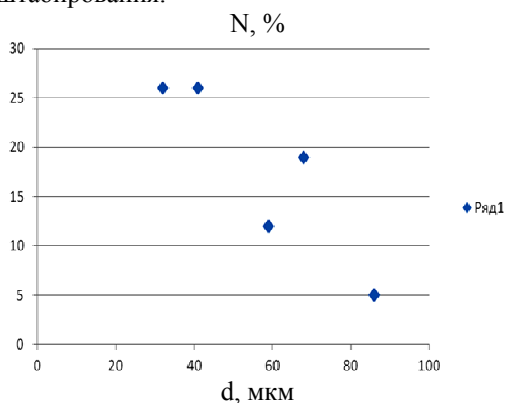


Рис. 5. Распределение по размерам «такрыной» структуры для окисной пленки на сплаве цирконий-железо-ванадий при увеличении 100 х

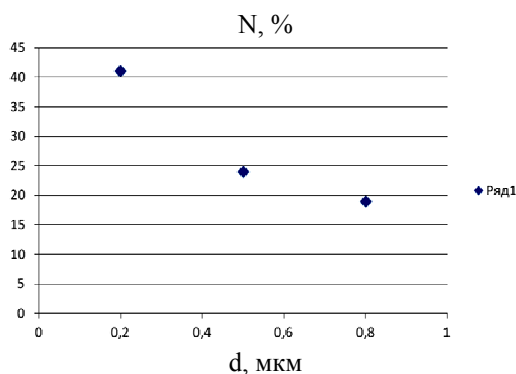


Рис. 6. Распределение числа пор по размерам для окисной пленки на сплаве цирконий-олово при увеличении 3000 х

В диапазоне размеров пор 5...30 мкм основную долю составили поры размером около 5...10 мкм, при уменьшении уровня масштабирования на порядок (до 0,5 мкм) распределение пор по размерам стало более равномерным. Это может быть обусловлено различным механизмом порообразования, ограничением их роста при достижении определенного размера (около 20 мкм).

Приведенные на рис. 5, 6 диаграммы распределения «такрыной» структуры и числа пор по размерам для окисной пленки на сплаве цирконий-железо-ванадий проявляют меньшее различие вида распределения в зависимости от уровня масштабирования. В диапазоне размеров «такрыной» структуры 20...100 мкм основная доля «такрыных» участками размерами около 20...60 мкм, при уменьшении уровня масштабирования на порядок (до 0,2 мкм) распределение пор по размерам стало также более равномерным. Это возможно обусловлено различным механизмом окисления сплавов с добавками железа и ванадия и ограничением их роста при достижении определенного размера (около 100 мкм) вследствие трещинообразования по границам «такрыных»

участков. По всей видимости, «такрыная» структура является проявлением колонной структуры оксида.

Результаты исследования окисления сплавов циркония в воздушной атмосфере с использованием ДТА позволили как определить характер коррозии в железосодержащих сплавах при формировании оксидной пленки сложного состава, так и получить неоднозначную корреляцию значений привесов при коррозии в воде высоких параметров и воздушной атмосфере.

Полученные ДТА графики были использованы для расчета зависимостей привеса от температуры испытаний. Наибольшие значения привеса характерны для таких железосодержащих сплавов, как цирконий-железо-ванадий.

Это обусловлено повышенным содержанием вторых фаз и более сложным механизмом коррозии, включающим диффузионный механизм распада железосодержащих интерметаллидов.

При ДТА, вследствие наличия оксида железа в виде гематита на поверхности оксидных пленок, на сплавах циркония наряду с повышением коррозионной стойкости высокая концентрация ионов железа в оксидной пленке ZrO_2 может приводить к обеднению циркониевой матрицы сплавов добавками. Это характерно для начальной стадии формирования оксидной пленки и может способствовать понижению механических свойств циркониевой матрицы сплавов в процессе эксплуатации, в частности, росту ползучести сплавов циркония.

Коррозия сплавов циркония в воздушной атмосфере проводилась при ДТА. На рис. 7 приведены типичные графики ДТА для образцов чистого йодидного циркония различного веса. Воспроизводимость результатов достаточно высока.

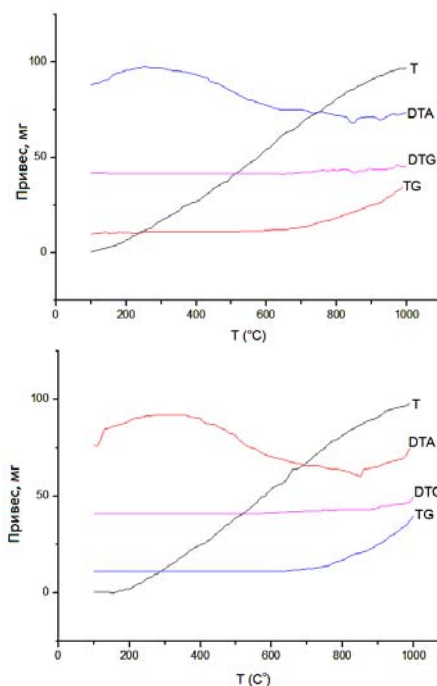


Рис. 7. Типичные графики ДТА для образцов чистого йодидного циркония различного веса

На рис. 8 приведен аналогичный график для сплава Zr-Fe.

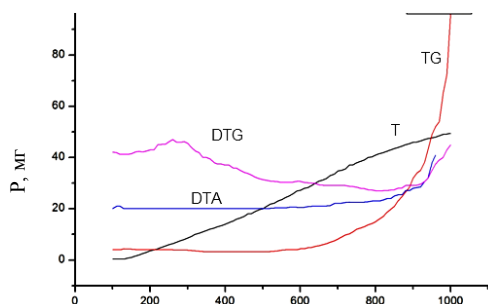


Рис. 8. Графики ДТА для образца сплава Zr-Fe

В исходном сплаве Zr-Fe железо содержится в виде интерметаллида. Возможно, такая сложная структура сплава послужила причиной его расщепления на две равные части по завершении коррозии при ДТА. Схема процесса приведена на рис. 9. Мессбауэровские спектры окисленного по всей толщине сплава приведены на рис. 10 и 11. Видно, что на внешнем слое оксидной пленки сохранилась доля нераспавшегося интерметаллида. Об этом свидетельствует уширенный дублетный спектр в центральной части спектра. Шестилинейчатый спектр принадлежит высшему оксиду железа – гематиту.

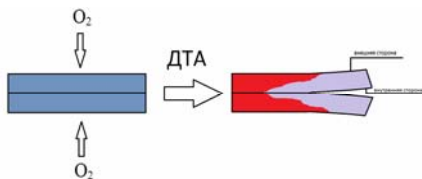


Рис. 9. Схема расщепления на две равные части пластины толщиной 1 мм сплава Zr-Fe после ДТА

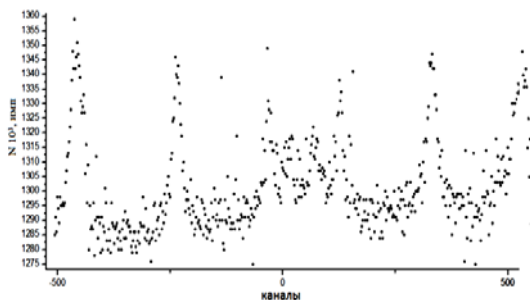


Рис. 10. Спектр обратного рассеяния образца П2 (700 °С, 15 ч) после ДТА – внешняя сторона

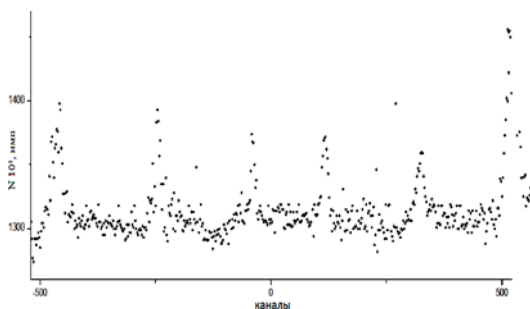


Рис. 11. Спектр обратного рассеяния образца П2 (700 °С, 15 ч) после ДТА – внутренняя сторона

Сравним спектр рис. 10 со спектром рис. 11, характеризующим внутренний слой расслоившегося образца в результате окисления. Видно, что во внутреннем слое присутствует только гематит, что качественно свидетельствует о наличии градиента концентрации кислорода по глубине окисленного образца.

Полученные ДТА графики были использованы для расчета зависимостей привеса от температуры испытаний (рис. 12).

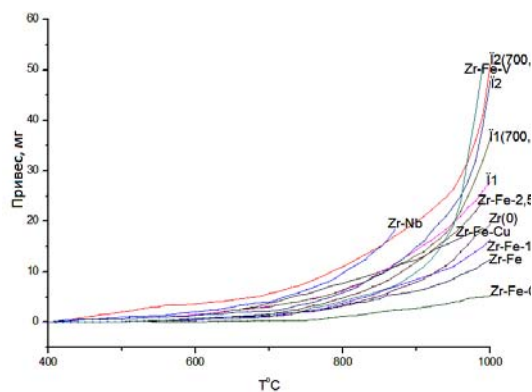


Рис. 12. Кривые зависимости привеса от температуры испытаний для сплавов циркония

Наибольшие значения привеса продемонстрировали сплавы цирконий-ниобий (0,5%), цирконий-железо-молибден и цирконий-железо-ванадий. В случае железосодержащих сплавов это обусловлено повышенным содержанием вторых фаз и более сложным механизмом коррозии, включающим диффузионный механизм распада железосодержащих интерметаллидов.

Полученные данные по привесу для сплавов после коррозии в воздушной атмосфере были сопоставлены с известными данными [6] для привеса таких же сплавов циркония в воде высоких параметров (рис. 13).

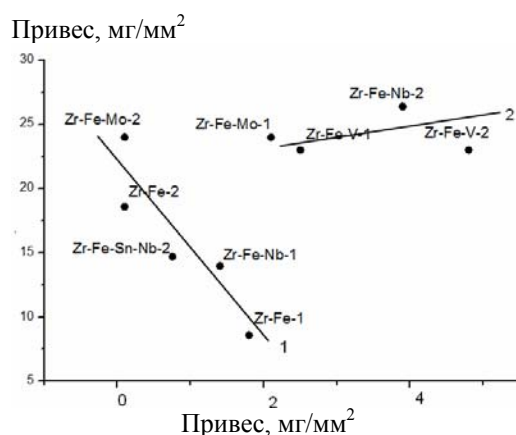


Рис. 13. Зависимость привеса для сплавов циркония после коррозии в воздушной среде от привеса в воде высоких параметров

Полученный график можно разбить на две части: первую – до значений привеса в воде высоких параметров (2 мг/мм²) и вторую – для значений

привеса выше 2 мг/мм². Характер корреляции в этих областях различный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов сканирующей микроскопии при увеличении 150 и 3000 х подтвердил, что оксидная пленка растет на поверхности сплавов циркония в виде гетерогенной пористой структуры. Также обнаружено смещение формулы оксида циркония от стехиометрического состава в сторону повышения концентрации кислорода.

Коррозия в чистом кислороде характеризуется формированием пористой структуры и структуры типа «такыра» в зависимости от состава сплава. Распределение пор по размерам зависит от уровня масштабирования микроскопического анализа и становится более однородным при уменьшении масштаба до 0,2...1 мкм.

Данные ДТА позволили как определить характер коррозии в железосодержащих сплавах при формировании оксидной пленки сложного состава, так и получить неоднозначную корреляцию привесов при коррозии в воде высоких параметров и воздушной атмосфере.

При ДТА вследствие наличия оксида железа в виде гематита на поверхности оксидных пленок на поверхности сплавов циркония наряду с повышением коррозионной стойкости наблюдаемая высокая концентрация ионов железа в оксидной пленке ZrO₂ может приводить к обеднению циркониевой матрицы сплавов добавками при формировании оксидной пленки и понижению

механических свойств циркониевой матрицы сплавов в процессе эксплуатации, в частности, к росту ползучести сплавов циркония.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Д. Дуглас. *Металловедение циркония*. М.: «Атомиздат», 1975, 360 с.
2. 15th International Symposium on Zirconium in the Nuclear Industry // *ASTM International, PA 19428-2959*, June 24-28, 2007, Sunriver, Oregon, 553 p.
3. Ю.Ф. Бабикова, П.Л. Грузин, А.В. Иванов, В.П. Филиппов. Применение метода ЯГР для исследования перераспределения атомов железа в циркониевом сплаве при коррозии // *Атомная энергия*. 1975, т. 38, №3, с. 138-142.
4. В.В. Чекин, В.Г. Кириченко, А.С. Яценко, А.И. Великодный, И.А. Петельгузов. Исследование состояния олова при окислении сплава цирконий-олово // *Физика металлов и металловедение*. 1976, т. 41, №4, с. 782-786.
5. В.В. Игрушин, В.Г. Кириченко, А.И. Снурникова, В.В. Чекин. Исследование сложнолегированных сплавов циркония при термомеханической обработке и коррозии в воде // *Тезисы докладов II Всесоюзного совещания по ядерно-спектроскопическим исследованиям сверхтонких взаимодействий*. Грозный, 1987, с. 221.
6. В.В. Игрушин, В.Г. Кириченко, Э.П. Коллеров, В.Н. Мнев, А.И. Снурникова, В.В. Чекин. Структурно-фазовые превращения в сложнолегированных сплавах циркония // *Известия АН СССР. Серия «Металлы»*. 1989, №6, с. 956-959.

Статья поступила в редакцию 16.01.2014 г.

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ ПРИ ОКИСЛЕННІ В ГАЗОВОМУ СЕРЕДОВИЩІ

М.О. Азаренков, Р.Л. Василенко, В.Г. Кіріченко, Т.С. Потіна

Досліджено процеси високотемпературного окислення сплавів на основі цирконію в повітряній атмосфері та проведено аналіз кореляції цих процесів з результатами випробування сплавів у воді високих параметрів.

THE INVESTIGATION OF ZIRCONIUM ALLOYS CHARACTERISTICS DURING THE OXIDATION IN THE GASEOUS MEDIUM

N.A. Azarenkov, R.L. Vasilenko, V.G. Kirichenko, T.S. Potina

The processes of high temperature oxidation of zirconium-based alloys in air atmosphere were investigated and the analysis of correlation of these processes with the results of the testing of the alloys in water with high parameters was conducted.