

## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ С НИОБИЕМ

УДК 536.46

В. И. Шевцов, А. Е. Валов, М. Г. Власов,  
Е. И. Гусаченко, Л. Н. Стесик

Институт химической физики в Черноголовке РАН, 142432 Черноголовка

*Термогравиметрическим методом исследовано окисление сплава циркония с 1 % ниобия в воздухе при атмосферном давлении в интервале температур 480 ÷ 1000 °С. Обнаружено, что процесс окисления во всем исследованном диапазоне температур с высокой точностью может быть описан линейной зависимостью от времени. В экспериментах отмечено периодическое изменение скорости окисления от времени. Слой окиси, образовавшийся на поверхности образца при длительном окислении, покрыт сетью глубоких преимущественно продольных и поперечных трещин.*

### ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Цирконий и его сплавы являются основными конструкционными материалами, применяемыми в атомной промышленности для изготовления тепловыделяющих элементов атомных реакторов. Условия их эксплуатации очень напряженные: высокая температура, наличие окислительной среды (перегретый водяной пар) и относительно высокие давления на фоне интенсивного радиационного воздействия. Кроме того, цирконий — довольно активный металл. Он вступает в реакцию как с кислородом и азотом, так и с водяным паром, углекислым газом и даже с водородом и углеводородами. Тем не менее применению циркония в качестве материала для реакторов способствовало его свойство образовывать на поверхности прочные и химически устойчивые оксидные пленки, защищающие его от коррозии.

Изучению процессов окисления циркония и его сплавов посвящено большое количество работ. Полученные результаты обобщены в нескольких монографиях и сборниках [1–4]. В большей части исследований определялась коррозионная стойкость циркония и его сплавов в процессе длительной эксплуатации. В воде и ее парах измерения проводили в диапазоне температур  $T = 300 \div 450$  °С, в воздухе и других смесях кислорода с азотом — при  $T = 200 \div 900$  °С.

При изучении кинетики окисления циркония в кислородсодержащих средах разные авторы получили существенно различающиеся результаты. Так, законы окисления трактовались как логарифмический, кубический, параболический или линейный. Найденные значения энергии активации находятся в интервале 62 ÷ 200 кДж/моль. Все авторы признают, что на процесс окисления существенно влияют наличие примесей в металле, состояние поверхности и характер предварительной обработки исследуемого образца, наличие растворенного в металле кислорода и т. п. В ряде работ отмечено, что закон окисления

может изменяться в ходе эксперимента: вначале он оказывается кубическим, затем переходит в параболический и далее в линейный, т. е. с течением времени оксидный слой теряет свои защитные свойства.

Коррозионная устойчивость циркония ослабевает при высоких температурах, в связи с чем возникает вопрос: не может ли потеря защитных свойств оксида циркония привести к возгоранию конструкционных элементов в условиях, близких к эксплуатационным. Для ответа на этот вопрос необходимо знать кинетику окисления циркония и его сплавов при температурах, близких к температуре его самовоспламенения, которая, согласно экспериментальным данным, для сплошных образцов в зависимости от условий составляет 900 °С и более.

Проведение настоящего исследования вызвано неопределенностью имеющихся данных по кинетике окисления циркония и неоднозначностью трактовки результатов измерений.

### МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Для определения скорости окисления выбран гравиметрический метод с непрерывной регистрацией массы образца и температуры. Была разработана и создана электронная гравиметрическая установка с режимом синхронной автоматической регистрации привеса и температуры окислительной среды с чувствительностью к привесу не хуже 1 мкг.

Основной узел установки — электронные весы. Принцип их действия заключается в следующем. Пучок белого света от лампочки, питающейся от стабилизированного источника напряжения, частично перекрывается плечом коромысла весов и попадает на фотоэлемент, состоящий из двух фотоэлементов, включенных навстречу друг другу. В положении равновесия коромысла суммарная ЭДС, наводящаяся под действием пучка света на составном фотоэлементе, равна нулю. При отклонении коромысла равномерность освещения фотоэлементов нарушается и возникает электрический сигнал, пропорциональный величине сдвига коромысла. Этот сигнал поступает на усилитель обратной связи и далее подается на катушку, помещенную в поле постоянного магнита. Коромысло весов жестко связано с осью катушки. Амперовская сила, возникающая в катушке под действием пришедшего сигнала, возвращает коромысло в равновесное положение. Величина тока катушки пропорциональна величине моментов сил, действующих на коромысло весов. Следовательно, измеряя зависимость тока катушки от времени, можно без ошибок, связанных с интерполяцией при точечных измерениях, получить непрерывную кривую изменения массы образца в течение всего эксперимента, который при низких температурах длится до десятка часов. Абсолютная точность этих весов не хуже  $10^{-6}$  г, дрейф нуля не более  $10^{-10}$  г/с.

Исследуемые образцы (сплав циркония с 1% ниобия) диаметром 1,6 мм и длиной  $10 \div 20$  мм подвешивали на предварительно отожженной никелевой проволоке диаметром 35 мкм. Температуру измеряли Pt-Pt/Rh-термопарой, зачеканенной в аналогичный основному образец циркония, который помещали в окислительную ячейку рядом с основным. Окислительная ячейка представляет собой цилиндрическую печьку диаметром 10 мм и длиной 10 см, нагреваемую электрическим током. Эксперименты проводили в диапазоне температур  $500 \div 1000$  °С.

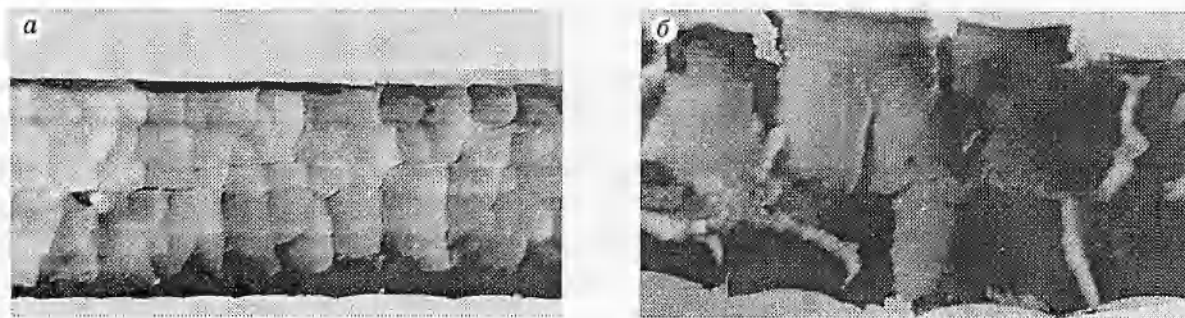


Рис. 1. Фотография образца сплава циркония с 1 % ниобия после окисления в воздухе:  
 а — 800 °С, окислилось 30 % металла, б — 1000 °С, окислилось 75 % металла

### ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА ЦИРКОНИЯ В ВОЗДУХЕ

По мере окисления образец покрывается плотной оксидной пленкой. Поверхность пленки покрыта сетью почти регулярных трещин, которые как бы разбивают поверхность оксида на чешуйки (рис. 1, а).

Размер видимых невооруженным глазом чешуек зависит от температуры окислительной среды и составляет в среднем 0,4 мм при  $T = 700$  °С и 1,1 мм при  $T = 1000$  °С. Их толщина зависит от времени окисления. Как видно из рисунка, трещины между чешуйками резко выражены и, по-видимому, достигают поверхности окисляемого образца. Сеть трещин имеет фрактальную структуру, размерность которой, как показывают дальнейшие исследования, по-видимому, сохраняется во время всего процесса окисления при постоянной температуре и зависит только от температуры опыта. При интенсивном окислении на торцах образца происходит отслаивание чешуек и даже их деформация с изменением кривизны поверхности (рис. 1, б), хотя твердость и прочность оксида настолько велики, что отделить какую-либо чешуйку от поверхности образца можно лишь с применением больших усилий, например с помощью щипцов. Сами по себе чешуйки не отваливаются, а их наружная поверхность имеет вид плотного глянцевого образования кремового цвета.

Начиная с  $T = 500$  °С закон окисления сплава циркония во всем исследованном диапазоне температуры достаточно точно можно интерпретировать как линейный. Вместе с тем следует отметить некоторую особенность окисления, общую для всех значений температур, хотя и имеющую некоторое количественное различие при разных температурах. А именно, наблюдается периодическое колебание скорости окисления при постоянной температуре.

Как показано на рис. 2, от опыта к опыту воспроизводится эффект увеличения скорости окисления в определенные моменты времени. Потом происходит спад до начального уровня, и через некоторое время опять наблюдается подъем. При понижении температуры окислительной среды амплитуда колебаний несколько уменьшается. В среднем весь процесс окисления начиная с  $T = 500$  °С с высокой степенью точности можно описать линейным законом.

Ход кривых на рис. 2 позволяет предположить, что при малых значениях  $t$  можно попасть на различные участки линий, а это может привести (и, по-видимому, привело в литературе) к разночтению при описании закона окисления. Во всяком случае, при достаточно больших временах окисления линейная интерпретация процесса, как видно из

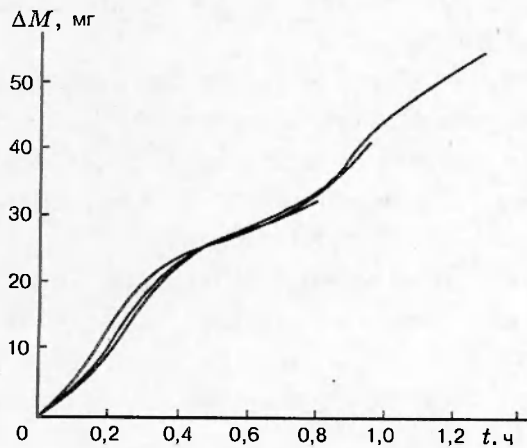


Рис. 2

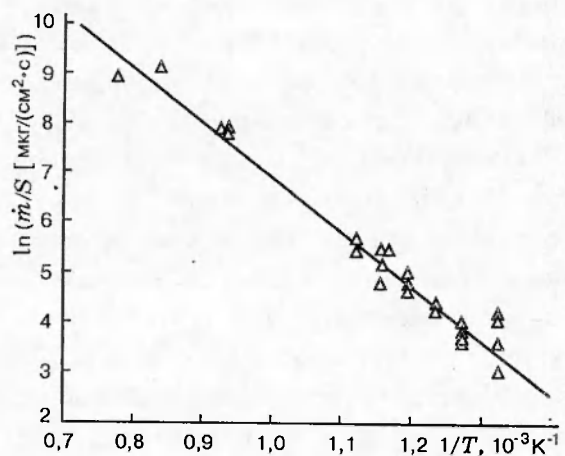


Рис. 3

Рис. 2. Кривые кинетики окисления образца сплава циркония с 1 % ниобия при температуре 1000 °С, полученные для трех разных образцов

Рис. 3. Кинетика окисления сплава циркония с 1 % ниобия в аррениусовских координатах

рис. 2, содержит ошибки лишь в интерпретации тонкой структуры кривой.

В аррениусовской системе координат, как показано на рис. 3, результаты измерений удовлетворительно укладываются на одну прямую:

$$\frac{dm}{dt} = 16,5 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где  $E = 92000$  Дж/моль  $\pm 4\%$ , размерность скорости окисления (привеса) — г/(см<sup>2</sup> · с).

### ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ

На основе результатов вышеописанных экспериментов, а также данных известных работ можно предложить следующую модель окисления циркония и его сплавов.

При температурах окислительной среды  $T \leq 500$  °С оксидные пленки на поверхности образцов сохраняют свои защитные свойства и окисление металла происходит медленно, по «защитным» законам. Процесс окисления, по-видимому, лимитируется скоростью диффузии окислителя через пленки, скоростью растворения реагентов в металле и кинетикой фазовых превращений. Этот диапазон температур количественно описан в работе [5], многократно подтвержден другими исследователями и не вызывает принципиальных разногласий в толковании процесса.

При  $T > 500$  °С термоупругие напряжения между металлом и оксидной пленкой вследствие существенной разницы в коэффициентах линейного расширения достигают величин больших, чем прочность пленки и прочность сцепления пленки с металлом. Происходит существенная деформация металла и оксидной пленки, последняя трескается и частично отслаивается от металла. Возрастает доля незащищенной поверхности, и увеличивается скорость окисления, что, в свою очередь, приводит к возникновению новых термоупругих

напряжений и к новым отслоениям чешуек окисла. Как показано в [6], сквозные трещины на цирконии наблюдаются даже на самых тонких пленках.

При окислении одного объема металла получается полтора объема окисла, к тому же коэффициент линейного расширения оксида в 1,33 раза больше, чем металла. Таким образом, общий объем образовавшегося окисла будет в два раза больше объема окислившегося металла. Очевидно, что такое большое удлинение для металла или сжатие для оксида не остаются без последствий и, безусловно, приведут к разрушению либо металла, либо окисла, либо и того и другого. Как показано в [2, с. 287], «деформация образцов металла за счет роста окисного слоя часто сопровождается даже разрывом металла». Величина термоупругих напряжений увеличивается вместе с размером образца и температурой окислительной среды. Именно этот непрерывный процесс растрескивания и отслоения оксидного слоя при  $T > 500$  °С и приводит к линейному закону окисления.

Следует иметь в виду, что по своей природе разрушение носит дискретно непрерывный характер, но в силу масштаба процесса все локальные микроразрушения интегрируются, и в конечном счете общий процесс окисления принимает линейный вид.

Тем не менее, по-видимому, кроме микротрещин при достаточно большом слое оксида в нем накапливаются и напряжения, захватывающие относительно большие области. Суммарный вклад этого эффекта уже соизмерим со всеми мелкими разрушениями, и на некоторых участках происходит существенное увеличение свободной поверхности металла, а в экспериментах отмечается увеличение скорости окисления. Постепенно эти поверхности «залечиваются», и общий уровень скорости окисления опускается до первоначальной величины. Через некоторое время за счет нарастания слоя окисла состояние пленки опять приходит к неустойчивому, и процесс разрушения повторяется.

Формально здесь наблюдаются высокочастотные микроколебания скорости окисления (пока идет разрушение на микроуровне), промодулированные относительно редкими колебаниями более мощных разрушительных процессов. Именно такой моделью процесса можно объяснить внешний вид образцов после их окисления. На поверхности образца и особенно на его торцах, т. е. в местах с высокими термоупругими напряжениями, происходит отслоение чешуек окисла с обнажением внутренней структуры оксидного слоя.

Из вышеизложенного следует, что кроме непосредственно химической кинетики окисления в опытах проявляется и конкретное состояние образца. Поэтому и наблюдается разница в законах окисления не только при изменении температуры, но и при изменении геометрических размеров образца, а также состояния его поверхности, тем более что от последнего в сильной степени зависит прочность сцепления оксидного слоя с металлом.

С другой стороны, из этих опытов можно сделать вывод о том, что для объективности результатов о зависимости кинетики окисления от температуры необходимо анализировать не только кинетические кривые, снятые при разных постоянных температурах, но и следить за изменением скорости окисления при изменении температуры окисления без охлаждения образца, т. е. при изменении температуры среды небольшими скачками. При этом состоянии поверхности образца не претерпевает существенных изменений, и все отличие в скоростях процесса в основном действительно будет зависеть от уровня температуры. Результаты измерений в этом случае дают лучшую воспроизводимость измеряемых величин.

Итак, для определения кинетических констант реакции окисления необходимо решать обратную задачу о термоупругом состоянии конкретного образца в процессе его высокотемпературного взаимодействия с окислительной атмосферой. Кроме того, учитывая мно-

гопараметричность процесса высокотемпературной коррозии циркония, при определении хотя бы формальной коррозионной устойчивости конструкций из циркония или его сплавов эксперименты желательно проводить именно на используемом сплаве и иметь образцы, наиболее адекватно отражающие геометрические формы рабочих изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кофстад П. Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
2. Окисление металлов / Под ред. Ж. Бенара. М.: Metallurgia, 1969. Т. 2.
3. Парфенов Б. Г., Герасимов В. В., Венедиктова Г. И. Коррозия циркония и его сплавов. М.: Атомиздат, 1967. С. 258.
4. Корнилов И. И., Глазова В. В. Взаимодействие тугоплавких металлов переходных групп с кислородом. М.: Наука, 1967.
5. Gulbransen E. A., Mc. Andrew J. Kinetics of the reaction of zirconium with O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> // Trans. AIME. 1949. V. 185. P. 515-525.
6. Кокс Б. Пористость окисных пленок на сплавах циркония // Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. М.: Мир, 1968. Т. 4. С. 347.

*Поступила в редакцию 1/VII 1996 г.*

---