

УДК 620.197.5:[669.296:621.785.062]

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРНО-ШВИДКІСНИХ ПАРАМЕТРІВ НАГРІВАННЯ НА ЖАРОТРИВКІСТЬ ЦИРКОНІЮ ТА СПЛАВУ Zr–1% Nb

*В. С. ТРУШ, І. М. ПОГРЕЛЮК, О. Г. ЛУК'ЯНЕНКО,
Т. М. КРАВЧИШИН, В. М. ФЕДІРКО*

Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Виявлено відмінності кінетики окиснення цирконію та сплаву Zr–1% Nb під час нагрівання у повітрі залежно від швидкості нагріву, температури і тривалості витримки. Показано, що збільшення швидкості нагрівання від 2,5 до 6 і 7,5°C/min зменшує енергію активації окиснення Zr в інтервалі температур 20...1000°C з 70,2 до 67 і 52,7 kJ/mol, відповідно. Для цирконієвого сплаву Zr–1% Nb збільшення такої швидкості з 5 до 10 і 20°C/min спричинює зростання енергії активації окиснення з 65 до 70,1 та 78,5 kJ/mol, відповідно. Показано, що таке збільшення швидкості (цирконію з 2,5 до 7,5°C/min, а сплаву Zr–1% Nb з 5 до 20°C/min) є через зменшення товщини оксидної плівки ZrO₂. За ізотермічної витримки 5 h при 750°C сплав Zr–1% Nb і Zr за температури 800°C окиснюються за параболічним законом. При 800°C сплав Zr–1% Nb окиснюється за комбінованим законом: спочатку за параболічним, а потім за квазілінійним.

Ключові слова: *цирконій, жаротривкість, енергія активації, твердість.*

Differences in the oxidation kinetics of zirconium and Zr–1% Nb alloy during heating in air depending on the heating rate, temperature and duration of exposure are revealed. It is shown that increase in the heating rate from 2.5 to 6 and 7.5°C/min reduces the activation energy of the Zr oxidation process in the temperature range of 20...1000°C from 70.2 to 67 and 52.7 kJ/mol, respectively. For the Zr–1% Nb zirconium alloy, increase in the heating rate from 5 to 10 and 20°C/min causes an increase in the activation energy of the oxidation process from 65 to 70.1 and 78.5 kJ/mol, respectively. It is shown that such an increase in the heating rate (of zirconium from 2.5 to 7.5°C/min, and of the Zr–1% Nb alloy from 5 to 20°C/min) causes a decrease in the thickness of the ZrO₂ oxide film. During isothermal exposure for 5 h at 750°C, the Zr–1% Nb alloy and Zr at a temperature of 800°C are oxidized according to the parabolic law. At 800°C the Zr–1% Nb alloy oxidizes according to the combined law: first, parabolic, and then quasi-linear.

Keywords: *zirconium, oxidation resistance, activation energy, hardness.*

Вступ. Цирконієві сплави володіють високими механічними властивостями, корозійною тривкістю під час експлуатації у перегрітій парі та за інтенсивного нейтронного опромінення, тому вони належать до конструкційних матеріалів для активної зони ядерних реакторів [1–4]. Їх використовуватимуть і в нових типах реакторів за підвищених температур експлуатації тепловидільних елементів (твєлів) для збільшення ступеня вигорання ядерного палива і тривалості експлуатації цирконієвих оболонок [5, 6]. Водночас існують чинники, які істотно знижують можливості їх застосування, зокрема, значний вплив на службові характеристики мають елементи проникнення – кисень, азот та водень [7–10]. Вони легко реагують з цирконієм і беруть участь в усіх процесах, які відбуваються в матеріалі за різних умов впливу: термічного, механічного і радіаційного, проте інфор-

мація про дію кисню і азоту, розчинених у поверхневому шарі металу, обмежена і суперечлива [11–15]. Хіміко-термічна обробка у газових середовищах є одним з ефективних методів керування структурою та характеристиками поверхневих шарів металів [16–20]. Окрім складу газового середовища, на властивості цирконієвих сплавів діють і інші чинники, зокрема, швидкість нагрівання та температура, тривалість ізотермічної витримки, але в літературі вони висвітлені недостатньо.

Мета роботи – встановити залежності жаротривкості цирконію та сплаву Zr–1% Nb від швидкості нагрівання та температури і тривалості ізотермічної витримки.

Матеріал та методика. Досліджували жаротривкість цирконію вакуумного переплаву (Zr – 99,91 at.%, O – 0,09 at.%) та сплаву Zr–1% Nb (Zr – 98,87 at.%, Nb – 1,03 at.%, O – 0,1 at.%), з яких виготовляли зразки розміром 1×10×20 mm. Їх перед нагріванням промивали в ацетоні і спирті та висушували. Для досліджень на повітрі в діапазоні температур (50...1500)±2°C використовували Derivatograf Q-1500 D. Швидкість нагрівання зразків від 2,5 до 20°C/min. Зразок поміщали в алундовий стакан, щоби не втратити частину окалини, яка могла відшаруватися під час експерименту. Зміну маси зразків визначали з похибкою ±0,5 mg. Жаротривкість матеріалу за заданих умов випробування оцінювали за питомою зміною маси зразка $\Delta m / S$, mg/cm², де S – початкова площа його поверхні.

Результати та їх обговорення. Збільшення швидкості нагрівання сповільнює окиснення цирконію (табл. 1). Слід відмітити суттєву різницю між значеннями $\Delta m / S$, які зафіксовано після досягнення температури 1000°C та подальшого охолодження до кімнатної температури, вони змінюються від 2,7 до 44 разів. В охолодженому стані поверхня зразків Zr покрита товстою (35...65 μm) плівкою ZrO₂ білого кольору, що свідчить про її стехіометричний склад [19].

Таблиця 1. Питома зміна маси зразків з цирконію та сплаву Zr–1% Nb за окиснення у повітрі залежно від швидкості нагрівання та температури

Швидкість нагріву, °C/min	$\Delta m / S$ (mg/cm ²) при температурі, °C							Енергія активації, kJ/mol	Товщина плівки, μm	Колір плівки
	500	600	700	800	900	1000	Після охолодження			
Zr										
2,5	0,03	0,14	0,28	0,51	1,02	3,26	57,2	70,2	65	Біла
6	0,03	0,1	0,21	0,31	0,62	3,13	52,7	67	55	Біла
7,5	0,03	0,05	0,08	0,13	0,24	1,17	24,4	52,7	35	Біла
Сплав Zr–1% Nb										
5	–	–	–	2,77	4,64	8,76	10,59	65	10	Частково біла
10	–	–	–	1,8	3,68	6,26	6,44	70,9	< 10	Частково біла
20	–	–	–	1,1	2,2	4,4	5,19	78,5	< 10	Частково біла

На підставі отриманих залежностей окиснення Zr та Zr–1% Nb розрахували енергію активації процесу за різних швидкостей нагрівання. У розрахунках враховували зміну маси зразків лише під час нагрівання.

Збільшення швидкості нагрівання від 2,5 до 6 і 7,5°C/min зменшує енергію активації окиснення Zr з 70,2 до 67 і 52,7 kJ/mol, відповідно, а для сплаву Zr-1% Nb збільшення такої швидкості з 5 до 10 і 20°C/min підвищує енергію активації процесу з 65 до 70,1 та 78,5 kJ/mol, відповідно.

Після нагрівання Zr зі сталою швидкістю до 1000°C (без охолодження) питомий приріст маси зразків становить лише 1,17...3,26 mg/cm², тому можна припустити, що при 1000°C на поверхні зразків оксидна плівка існує у формі нестехіометричного оксиду ZrO_(2-δ). Суттєве збільшення (в 16–20 разів) відносного приросту маси зразків після охолодження від температури 1000°C може бути пов'язане з доокисненням плівки нестехіометричного ZrO_(2-δ) через її розтріскування під час різкого охолодження в інтервалі 1000...800°C, втрату захисних властивостей і, як наслідок, значним прискоренням взаємодії протягом тривалого охолодження за температур 800...500°C. Все це дає змогу використати механізм, запропонований Пемслером [21]. Він базується на можливості переходу від тетрагональної фази оксиду цирконію до моноклінної під час окиснення. Відомо, що високотемпературна тетрагональна фаза, якій притаманні високі захисні властивості, має велику концентрацію дефектів порівняно з моноклінною. Згідно з цією моделлю, в початковий період формується оксидна плівка, яка складається з високотемпературних фаз. Ці фази стабілізуються за температур, нижчих за критичну, через дрібні зерна, всебічно стискальні напруження або дуже високу концентрацію дефектів. Перетворення в моноклінну фазу за подальшого окиснення супроводжується збільшенням об'єму завдяки росту зерна внаслідок зменшення стискальних напружень за віддалення від поверхні розділу оксид-метал або зменшенню концентрації дефектів.

Нагрівання зразків Zr-1% Nb до 1000°C зі швидкостями 5 до 10 і 20°C/min призводить до більшого приросту їх маси, ніж цирконієвих. Так, приріст маси зразків сплаву Zr-1% Nb за сумірної швидкості нагріву (5 проти 6°C/min) перевищує аналогічний для цирконію у 2,7 рази, що можна пояснити впливом легувального елемента (Nb) [22]. Проте під час охолодження сплаву Zr-1% Nb він незначно збільшує (< 20%) масу зразків, що можна пояснити утворенням тетрагонального оксиду цирконію, який перешкоджає сильному окисненню під час охолодження.

Виявлено, що за температур 800 та 950 (970°C) окиснення цирконію та сплаву Zr-1% Nb за ізотермічних витримок на початкових стадіях можна описати параболічною залежністю (табл. 2). Тобто окиснення контролює дифузія реагентів крізь оксидну плівку [21].

За умов тривалих витримок у β-області (970°C, 6 h) спостерігаємо наскрізне окиснення зразків досліджуваних матеріалів. Слід відмітити, що після ізотермічних витримок при 970°C, 6 h компактні зразки переходять у порошкоподібний стан.

Як і слід очікувати, швидкість окиснення сплаву Zr-1% Nb за всіх умов випробування більша, ніж Zr, що зумовлено впливом Nb на формування оксидної плівки та її захисні властивості [21, 22]. Він активізує окиснення до максимуму за певних температур та часу. За його вмісту у декілька відсотків здебільшого утворюється ZrO₂ та невелика кількість 6ZrO₂·Nb₂O₅ [21].

Для формалізації отриманих результатів виконали графічний аналіз кінетичних залежностей під час нагрівання на повітрі цирконію та сплаву Zr-1% Nb у півлогарифмічних координатах $\lg(\Delta m / S) - 1 / (RT)$ (рис. 1).

Виявлено, що кінетичні залежності окиснення Zr та сплаву Zr-1% Nb під час нагрівання у кисеньвмісному газовому середовищі можна описати експоненціальною залежністю:

$$\Delta m / S = k_{\text{exp}} \cdot \exp(-E / (RT)), \quad (1)$$

де $\Delta m / S$ – питома зміна маси, mg/cm^2 ; k_{exp} – коефіцієнт швидкості окиснення під час нагрівання, mg/cm^2 ; E – енергія активації окиснення, J/mol ; $R = 8,3143 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ – газова стала; T – температура, К. Коефіцієнт швидкості окиснення k_{exp} для Zr зі зростанням швидкості нагрівання від 2,5 до 6 і 7,5°C/min зменшується і становить 1744,4; 898,48; 757,75, відповідно, а для сплаву Zr–1% Nb з пришвидшенням нагрівання від 5 до 10 і 20°C/min спостерігаємо протилежне: k_{exp} збільшується і дорівнює 3923,6; 5150,7 і 7185,2, відповідно.

Таблиця 2. Питома зміна маси зразків Zr та Zr–1% Nb під час окиснення на повітрі залежно від температури та тривалості витримки

Температура, тривалість витримки	$\Delta m / S$ (mg/cm^2) після витримки, h						Товщина плівки, μm	Колір плівки	H_{μ}^s , GPa
	1	2	3	4	5	Після охолодження			
Zr									
750°C, 5 h	1,01	1,19	1,45	1,65	1,95	3	< 5	Чорний	–
750°C, 6 h	–	–	–	–	–	2,04	< 5	Чорний	11,6
800°C, 5 h	1,67	2,51	4,2	7,08	11,27	13,3	15	Білий	–
800°C, 6 h	–	–	–	–	–	12,83	10	Білий	–
970°C, 6 h	–	–	–	–	–	34,4	Порошок	Білий	–
Zr–1% Nb									
750°C, 1 h	–	–	–	–	–	3,55	< 5	Чорний	15,23
750°C, 6 h	–	–	–	–	–	8,21	5...10	Білий	14,61
800°C, 6 h	–	–	–	–	–	18,3	15...20	Білий	14,85
950°C, 1 h	–	–	–	–	–	16,9	–	Частково білий	13,12
970°C, 6 h	–	–	–	–	–	122,9	Порошок	Білий	–

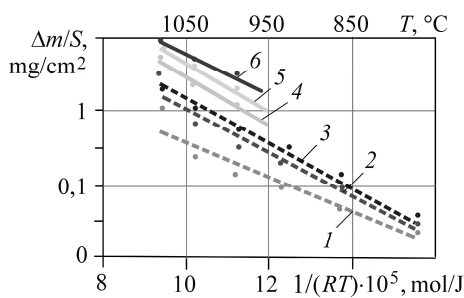


Рис. 1. Кінетика окиснення Zr (1–3) та сплаву Zr–1% Nb (4–6) у повітрі при нагріванні до 1000°C за різної швидкості (°C/min): 1 – 7,5; 2 – 6; 3 – 2; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5.

Fig. 1. Oxidation kinetics of Zr (1–3) and Zr–1% Nb alloy (4–6) under heating in air to 1000°C with different rates (°C/min): 1 – 7.5; 2 – 6; 3 – 2; 4 – 20; 5 – 10; 6 – 5.

Виявлено, що коефіцієнт k_{exp} для Zr та сплаву Zr–1% Nb залежно від швидкості нагрівання (V) змінюється лінійно. Для цирконію він зменшується:

$$k_{\text{exp}} = -317,42 \cdot V + 2599,1, \quad (2)$$

а для сплаву Zr–1% Nb – збільшується:

$$k_{\text{exp}} = 215,44 \cdot V + 2906,4. \quad (3)$$

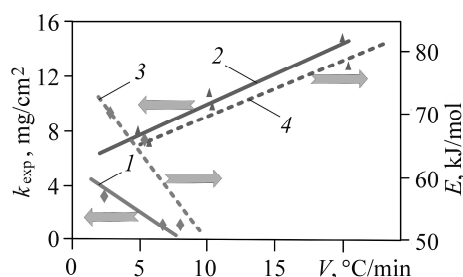
Аналогічно змінюється енергія активації окиснення, відповідно для Zr та сплаву Zr–1% Nb (рис. 2):

$$E = -3039,4 \cdot V + 79556, \quad (4)$$

$$E = 0,8805 \cdot V + 62,11. \quad (5)$$

Рис. 2. Залежність коефіцієнта швидкості k_{exp} (1, 2) та енергії активації окиснення E (3, 4) цирконію (1, 3) і сплаву Zr–1% Nb (2, 4) від швидкості нагрівання до 1000°C.

Fig. 2. Dependence of coefficient k_{exp} (1, 2) and oxidation activation energy E (3, 4) for Zr (1, 3) and the Zr–1% Nb alloy (2, 4) on heating rate to 1000°C.



Тоді загальний вираз для опису жаротривкості залежно від швидкості нагрівання для цирконію:

$$\Delta m / S = (-317,42 \cdot V + 2599,1) \cdot \exp(-(-3039,4 \cdot V + 79556) / (RT)), \quad (6)$$

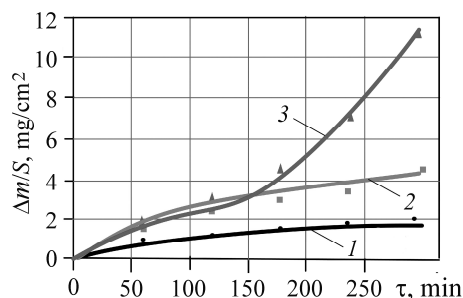
а для сплаву Zr–1% Nb:

$$\Delta m / S = (215,44 \cdot V + 2906,4) \cdot \exp(-(0,8805 \cdot V + 62,11) / (RT)). \quad (7)$$

Аналіз кінетики окиснення залежно від тривалості витримки показує (рис. 3), що при 750°C сплав Zr–1% Nb і цирконій за температури 800°C окиснюються за параболічним законом.

Рис. 3. Кінетика окиснення сплаву Zr–1% Nb (1, 3) та Zr (2) залежно від витримки на повітрі при 750 (1) та 800°C (2, 3).

Fig. 3. Kinetics of oxidation of Zr–1% Nb alloy (1, 3) and Zr (2) depending on exposure in air at 750 (1) and 800°C (2, 3).



При 800°C сплав Zr–1% Nb окиснюється за комбінованим законом: спочатку за параболічним, а потім за квазілінійним, що можливо зумовлено легувальним елементом Nb та азотом у повітрі [21, 22].

ВИСНОВКИ

Встановлено відмінності кінетики окиснення цирконію та сплаву Zr–1% Nb у повітрі залежно від швидкості нагрівання, температури і тривалості витримки. Так, збільшення швидкості нагріву може призвести до пришвидшення окиснення на повітрі, як для сплаву Zr–1% Nb, або до уповільнення цього процесу, як для Zr. Тобто під час вибору режимів термічної обробки на повітрі цирконію та сплаву Zr–1% Nb це слід враховувати. Виявлено, що збільшення швидкості нагрівання від 2,5 до 6 та 7,5°C/min зменшує енергію активації окиснення цирконію з 70,2 до

67 та 52,7 kJ/mol, відповідно. Для цирконієвого сплаву Zr–1% Nb пришвидження нагріву з 5 до 10 та 20°C/min спричинює зростання енергії активації окиснення з 65 kJ/mol до 70,1 та 78,5 kJ/mol, відповідно. За ізотермічної витримки протягом 5 h при 750°C сплав Zr–1% Nb і цирконій за температури 800°C окиснюються за параболічним законом. При 800°C сплав Zr–1% Nb окиснюється за комбінованим законом: спочатку за параболічним, а потім за квазілінійним.

1. *High temperature zirconium alloys for fusion energy* / D. J. M. King, S. Knowles, D. Bowden, M. R. Wenman, S. Capp, M. Gorley, J. Shimwell, M. R. Gilbert, A. Harte // *J. of Nuclear Materials*. – 2022. – **559**. – 153431. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2021.153431
2. *Experimental study of oxidation in oxygen, nitrogen and steam mixtures at 850°C of pre-oxidized Zircaloy-4* / M. Gestin, M. Mermoux, O. Coindreau, C. Duriez, M. Pijolat, V. Peres, and L. Favergeon // *J. of Nuclear Materials*. – 2019. – **519**. – P. 302–314. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2019.03.020
3. *Adamson R. B. and Rudling P. Properties of zirconium alloys and their applications in light water reactors (LWRs)* // *Materials ageing and degradation in light water reactors*. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2013. – P. 151–245. DOI: 10.1533/9780857097453.2.151
4. *Реактори і парогенератори енергоблоків АЕС: схеми, процеси, матеріали, конструкції, моделі* / О. В. Єфімов, М. М. Пилипенко, Т. В. Потаніна, В. Л. Каверцев, Т. А. Гаркуша. – Харків: ТОВ “В справі”, 2017. – 420 с.
5. *Steinbrück M. Oxidation of Advanced Zirconium Alloys in Oxygen in the Temperature Range 600–1600°C* // *Proc. of the 16th Int. Conf. on Nuclear Eng. ICONE16* (May 11–15, 2008, Orlando, Florida, USA). – Orlando, 2008. – P. 567–577. DOI: 10.1115/ICONE16-48054
6. *Development of a basic technological scheme for the industrial production of Zr1Nb fuel cladding pipes in Ukraine* / V. S. Vakhrusheva, T. A. Dergach, G. D. Sukhomlin, V. Ya. Zamoshchikov, and M. I. Medvedev // *Problems of Atomic Science and Technology. Series “Physics of Radiation Damage and Radiation Materials Science”*. – 2003. – № 6 (82). – P. 84–87.
7. *Lee D. and Hill P. Effect of oxygen on the fatigue behavior of zircaloy* // *J. of Nuclear Materials*. – 1976. – **60** (2). – P. 227–230. DOI: 10.1016/0022-3115(76)90170-7
8. *Anghel C. Modified oxygen and hydrogen transport in Zr-based oxides* // *Division of corrosion science, Department of Materials Science and Engineering, Royal Institute of Technology*. – Stockholm: KTN, 2006. – 256 p. <https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:10706/FULLTEXT01.pdf>
9. *Groeschel F. and Hermann A. Experiments to understand the corrosion process of fuel rod claddings* // *PSI Nuclear Energy and Safety Research. Annual Rep. PSI, Annex IV*. – Villigen: Paul Scherrer Institut, 1996. – P. 59–64.
10. *Novel compounds in the Zr–O system, their crystal structures and mechanical properties* / J. Zhang, A.R. Oganov, X. Li, H. Dong, and Q. Zeng // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – **17**, № 26. – P. 17301–17310. DOI: 10.1039/c5cp02252e
11. *Vakhrusheva V. S., Kolenkova O. A., and Sukhomlin G. D. Influence of oxygen content on ductility, damageability and parameters of acoustic emission of metal pipes from Zr–1% Nb alloy* // *Problems of Atomic Science and Technology*. – 2005. – **5**. – P. 104–109. https://vant.kipt.kharkov.ua/ARTICLE/VANT_2005_5/article_2005_5_104.pdf
12. *Steinbrück M. High-temperature reaction of oxygen-stabilized α -Zr(O) with nitrogen* // *J. Nucl. Mater.* – 2014. – **447**, № 1–3. – P. 46–55. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.024
13. *Цирконій і його сплави: технології виробництва, області застосування: Обзор* / В. М. Ажажа, П. Н. Вьюгов, С. Д. Лавриненко, К. А. Линдт, А. П. Мухачев, Н. Н. Пилипенко. – Харків: ННЦ ХФТИ, 1998. – 89 с.

14. *Impact of thermal and chemical treatment on the mechanical properties of E110 and E110G cladding tubes* / M. Király, Z. Hózer, M. Horváth, T. Novotny, E. Perez-Feró, and N. Vér // *Nuclear Eng. and Technol.* – 2019. – **51**, № 2. – P. 518–525.
DOI: 10.1016/j.net.2018.11.002
15. *Jun Zhang, Xiaoxin Zhang, and Qingzhi Yan. Comprehensive analysis of the cladding tubes manufactured by a new 10Cr1SiY ferrite/martensitic steel* // *Nuclear Materials and Energy.* – 2022. – **32**. – 101206. DOI: 10.1016/j.nme.2022.101206
16. *Trush V. S., Lukianenko O. H., and Stoev P. I. Influence of modification of the surface layer by impurities on the long-term strength of Zr–1% Nb alloy* // *Materials Science.* – 2020. – **55**, № 4. – P. 585–589. DOI: 10.1007/s11003-020-00342-z
17. *Fedirko V. N., Luk'yanenko A. G., and Trush V. S. Solid-solution hardening of the surface layer of titanium alloys. Part 2. Effect on metalophysical properties* // *Metal science and heat treatment.* – 2015. – **56**, № 11. – P. 661–664. DOI: 10.1007/s11041-015-9818-1
18. *Topography, hardness, elastic modulus and wear resistance of nitride on titanium* / I. M. Pohrelyuk, J. Padgurskas, S. M. Lavrys, A. G. Luk'yanenko, V. S. Trush, and R. Kreivaitis // *Proc. of BALTTTRIB'2017: 9th Int. Scientific Conf. (Aleksandras Stulginskis University, Kaunas, Lithuania, 16–17 November, 2017).* – Kaunas: Aleksandras Stulginskis University, 2017. – P. 41–46. <https://doi.org/10.15544/baltrib.2017.09>
19. *Effect of thermochemical treatment in regulated gas media on the thermal resistance of Zr1%Nb Alloy* / V. M. Fedirko, O. H. Luk'yanenko, V. S. Trush, P. I. Stoev, and M. A. Tykhonovs'kyi // *Materials Science.* – 2016. – **52**, № 2. – P. 209–215.
DOI: 10.1007/s11003-016-9945-x
20. *Influence of the functional layer on the operating characteristics of Zr–1% Nb alloy at a temperature of 380°C* / V. S. Trush, V. M. Fedirko, V. M. Voyevodin, A. G. Lukyanenko, P. I. Stoev, and V. A. Panov // *Materials Science.* – 2022. – **57**, № 2. – P. 234–239.
DOI: 10.1007/s11003-021-00537-y
21. *Дуглас Д. Металловедение циркония* / Пер. с англ. Под ред. чл.-корр. АН СССР А. С. Займовского. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
22. *Effect of niobium on the defect chemistry and oxidation kinetics of tetragonal ZrO₂* / Uuganbayar Otgonbaatar, Wen Ma, Mostafa Youssef, and Bilge Yildiz // *J. Phys. Chem. C.* – 2014. – **118**. – P. 20122–20131. DOI: 10.1021/jp504874v

Одержано 23.12.2022