

УДК 620.197.5:[669.296:621.785.062]

В. С. Труш

Фізико-механічний інституту ім. Г.В. Карпенка НАН України

ВПЛИВ ШВИДКОСТІ НАГРІВАННЯ ТА ЧАСУ ВИТРИМКИ НА КІНЕТИКУ ТЕРМОДИFUЗІЙНОГО НАСИЧЕННЯ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ КИСНЕМ

О Труш В. С., 2018

doi

Мета. Вивчення кінетики окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb та Zr під час нагрівання на повітрі залежно від швидкості нагрівання та часу витримки. **Методика.** Матеріалом досліджень обрано цирконієвий сплав Zr-1%Nb та цирконій вакуумного переплаву. Для термічної обробки використовували лабораторну електропіч SNOL30/1300. Швидкість нагрівання змінювали в інтервалі від 2,5 °C/хв до 20 °C/хв, а охолоджували разом з піччю. При охолодженні зразків до температури 270°C в камеру печі напускали повітря для утворення тонкої оксидної плівки, яка запобігає наводнюванню металу за атмосферних умов. Зразки перед термообробкою ретельно промивали в ацетоні та спирті, а потім висушували. **Результати.** У роботі встановлено, що під час окиснення на повітрі, збільшення швидкості нагрівання від 2,5 °C/хв до 6,0 та 7,5°C/хв зменшує енергію активації процесу окиснення Zr з 70,2 до 67,0; 52,7 кДж/моль відповідно. Для цирконієвого сплаву Zr-1%Nb збільшення швидкості нагрівання з 5°C/хв до 10; 20 °C/хв спричинює зростання енергії активації процесу окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb з 65 кДж/моль до 70,1; 78,5 кДж/моль відповідно. **Наукова новизна.** Вперше експериментально досліджено та аналітично описано відмінності кінетики окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb та Zr під час нагрівання на повітрі залежно від швидкості нагрівання та часу витримки. Показано, що збільшення швидкості нагрівання цирконію вакуумного переплаву Zr з 2,5 до 7,5 °C/хв, а сплаву Zr-1%Nb з 5 до 20 °C/хв зумовлює зменшення розміру оксидної плівки ZrO₂. Встановлено, що підвищення температур від 750 °C до 800 °C за витримки 5 год змінює функцію окиснення з параболічної на квазілінійну. **Практична значущість.** Встановлені закономірності насичення цирконієвих сплавів можна використати для вибору режимів обробки готових виробів з сплавів на основі цирконію.

Ключові слова: цирконієві сплави, окиснення, кінетика насичення, кисневмісне середовище, приповерхневий шар.

Вступ. Цирконієві сплави широко застосовуються як конструкційний матеріал у атомній промисловості для виготовлення оболонок паливних елементів – твелів. Експлуатаційна надійність цих конструкцій – важливий елемент надійності усього паливного циклу, враховуючи, що конструкції працюють за підвищених температур. Разом з тим існують чинники, які істотно знижують можливості їх застосування. Зокрема, значно впливають на службові властивості цирконію елементи втілення (кисень, азот), які легко з ним реагують і беруть участь у всіх процесах, що відбуваються в матеріалі за різних умов: термічному, радіаційному, механічному. Хіміко-термічна обробка є одним з ефективних методів керування структурою та характеристиками приповерхневих шарів металів, що поліпшує різні фізико-механічні властивості матеріалу. Тому доцільне розширення уявлень про вплив приповерхневого шару, збагаченого елементами втілення, на властивості трубок зі сплаву Zr1%Nb для тепловидільних елементів, зокрема, під час окиснення та азотування.

Аналіз літературних джерел за темою статті

Фізико-хімічні основи газонасичення цирконієвих сплавів елементами втілення. Використання сплавів на основі цирконію як вітчизняних конструкційних матеріалів для ядерних реакторів потребує знання закономірностей формування структурно-фазового стану приповерхневого шару

металу під час хіміко-термічних обробок, які використовують під час виготовлення виробів [1]. Значно впливає на експлуатаційні властивості цирконію елемент втілення – кисень; легко з ним реагує і бере участь у всіх процесах, що відбуваються в матеріалі за різних умов: термічному, радіаційному, механічному проте дані про закономірності цього впливу залишаються обмеженими і суперечливими [2].

Практичне значення має висока розчинність кисню в цирконієвих сплавах. У β – цирконії розчинність кисню становить 10,4 ат.% (2% мас.) [3]. В α - цирконії розчинність кисню ще вища, зустрічаються значення термічної розчинності кисню в цирконії від 28,5 до 40 ат. %, найбільш достовірним є, очевидно, неодноразово підтверджене значення $29 \pm 0,5$ ат. % ($6,75 \pm 0,1$ % мас.) при $T = 1900 \dots 2065$ °С. Гранична розчинність кисню ($[O]_{\alpha-Zr}$) незначно залежить від температури – на межі фаз $\alpha/(\alpha+ZrO_2)$ $\ln(C_{0,sat})[\text{мас.}\%] = 1,902$ (незалежно від температури гранична розчинність кисню в α - цирконії близько 6,7 % за масою) [4, 5].

Висока розчинність кисню в цирконії робить сплави системи Zr-O дуже перспективними з погляду практичного використання об'ємного легування киснем як методу управління структурою і властивостями цирконію і його сплавів. З елементів втілення в цирконії тільки кисень розглядається не тільки як шкідлива домішка, але і як легувальний елемент.

У системі Zr-O існує єдиний стійкий оксид ZrO_2 , що має кілька модифікацій [6]. Низькотемпературна моноклінна модифікація α - ZrO_2 стійка до 1205°С, при цій температурі відбувається її перетворення на тетрагональну. Область існування β - ZrO_2 від температури 1205 до $\sim 2347 \dots 2377$ °С. γ - ZrO_{2-x} , кубічної модифікації, утворюється, починаючи від температури евтектоїдного перетворення ($\sim 1402 \dots 1525$ °С) [7-9]. Кубічний γ - ZrO_{2-x} стійкий аж до температури плавлення ~ 2710 °С. Поліморфізм має велике практичне значення, оскільки обмежує застосування чистого оксиду як тугоплавкого матеріалу областю існування низькотемпературної модифікації. Циклічна зміна температури в області α - $ZrO_2 \leftrightarrow \beta$ - ZrO_2 призводить до розтріскування і руйнування матеріалу [10]. Нижчі оксиди: ZrO і Zr_2O_3 утворюються на ранніх стадіях відновлення карбіду [6], а Zr_2O , ZrO та Zr_2O_3 – на ранніх стадіях росту оксидної плівки [13]. Монооксид ZrO має кубічну решітку типу NaCl, параметр решітки $a = 0,4584 \dots 0,464$ нм. Ці сполуки утворюються в особливих умовах, не визначають загальних закономірностей поведінки сплавів системи і становлять інтерес як приклади численних метастабільних станів, ймовірність утворення, хімічний склад і кристалічна структура яких визначаються умовами утворення (причиною, за якою з'єднання утворюється не в рівноважних, а в метастабільних умовах). Коло таких сполук дуже широке і важко передбачуване.

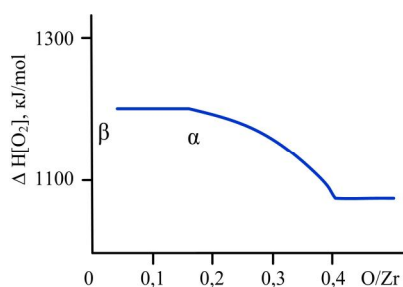


Рис. 1. Залежність $\Delta H[O_2]_{\alpha\beta}$ від концентрації кисню

Fig. 1. Dependence of $\Delta H[O_2]_{\alpha\beta}$ on the concentration of oxygen

Тверді розчини кисню в цирконії належать до категорії фаз впровадження, т.з. розчинів, в яких відносно невеликі за розміром атоми кисню (атомний радіус яких 0,066 нм) розміщуються в міжвузлях під решітки з атомів Zr (в α -Zr атомний радіус $R = 0,16$ нм) [6, 11, 12]. У решітці α -цирконію атоми кисню займають октаедричні позиції [3]. Октаедричні міжвузля в решітці α -цирконію володіють тригональною симетрією. Рівноважний тиск кисню в цирконії (p_{O_2}) дуже низький – при температурі 450°С $p_{O_2} \sim 1,01^{-65}$ Па. [13].

Термодинамічні передумови окиснення цирконію. Однією з важливих характеристик металу при проникненні в нього елементів втілення є ентальпія їх утворення. Основну

тенденцію зміни ентальпії при проникненні кисню в цирконії $\Delta H[O_2]_{\alpha}$ з концентрацією кисню дослідили G. Boureau і P. Gerdanian (рис.1) [14].

У сильно розбавлених твердих розчинах α - цирконію (O/Zr до 0,2) значення $\Delta H[O_2]_{\alpha}$ не залежить від концентрації кисню і становить – 1194 кДж/моль O_2 . Абсолютне значення $\Delta H[O_2]_{\alpha}$ різко зменшується при O/Zr більше 0,2, що пов'язано зі спостережуваним за низьких температур упорядкуванням атомів кисню в решітці α -цирконію.

Для розведених твердих розчинів ентальпія їх утворення не залежить від температури, і її значення можна визначити за рівнянням 1 [15]:

$$\Delta H[\text{O}_{f_0}]_{\alpha 298,15\text{K}} = - (585,3416 \pm 10,46 \text{ [кДж]}), \quad (1)$$

де f_0 – атомний вміст кисню ($f_0 = \text{O}/\text{Zr}$)

Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса кристалічного цирконію, зумовленого легуванням киснем, докладно показана К. L. Komarek, M. Silver [16].

Температурна залежність зміни вільної енергії Гіббса, зумовленого розчиненням кисню в рідкому цирконії, описується рівнянням [17]:

$$\Delta G[\text{O}]_L = 4,1868 \times (-111 + 0,021 \cdot T) \text{ кДж/МольО}. \quad (2)$$

Температурна залежність вільної енергії Гіббса утворення оксиду цирконію ($1/2\text{ZrO}_2$) описується рівнянням [18]:

$$\Delta_f G_{1/2\text{ZrO}_2} = 4,1868 \times (-130 + 0,022 \cdot T) \text{ кДж/МольО}. \quad (3)$$

Дифузія кисню в цирконії. Кисень відносно повільно дифундує в цирконії. Його дифузійна рухливість на декілька порядків нижча за рухливість “аномально швидких дифузанти” – Fe і Ni і лише злегка поступається за рухливістю власних атомів Zr [19].

Поширена думка про переважну дифузію вздовж певних кристалографічних напрямів. Згідно з аналізом, проведеним в роботі [20], виявлено, що коефіцієнт анізотропії дифузії в α - цирконії за температури 670 K ($AD_{\parallel C} = D/D_{\perp C}$) близько 0,1.

Статистичну обробку даних за дифузійною рухливістю атомів кисню в цирконії проведено в роботі [21]. Розвинуті рівняння, які описують температурну залежність дифузії кисню в α -Zr при температурах $290 < T < 650$ °C:

$$D = 6,61 \cdot 10^{-6} \times \exp(-1,91 \text{ эВ}/kT), \text{ м}^2/\text{с} \quad (4)$$

в цьому діапазоні температур процес дифузії контролюється міграцією атомів кисню в базисних площинах.

У температурному інтервалі $650 < T < 1500$ °C:

$$D = 1,65 \cdot 10^{-3} \times \exp(-2,37 \text{ эВ}/kT), \text{ м}^2/\text{с}; \quad (5)$$

в цьому діапазоні температур процес дифузії контролюється міграцією атомів кисню вздовж осі c .

У роботі [22] встановлено, що у межах помилки експерименту кисень у кількості до 3,11 % незначно впливає на коефіцієнт дифузії кисню в α - цирконії. Водночас за більшого вмісту кисню через виникнення взаємодії між атомами кисню та утворення їхніх комплексів потрібно враховувати його вплив на рухомість власних атомів.

Отже, згідно з даними науково-технічної літератури, цирконій та його сплави знаходять широке застосування в ядерній науці і техніці, що робить їх майже безальтернативним конструкційним матеріалом для роботи в активній зоні реакторів на теплових нейтронах. Разом з тим існують фактори, які помітно знижують можливості їх використання. Одним із таких факторів є висока реакційна здатність відносно кисню.

Мета. Метою роботи є вивчення кінетики окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb та Zr під час нагрівання на повітрі залежно від таких технологічних факторів, як швидкість нагрівання та час витримки.

Методика проведення досліджень. Матеріалом досліджень обрано цирконієвий сплав Zr-1%Nb та цирконій вакуумного переплаву (табл. 1).

Зразки для досліджень сплаву Zr-1Nb вирізали з твельної трубки (зовнішній діаметр 9,2 мм, товщина стінки 0,7 мм) та цирконієвого прутка вакуумного переплаву сплаву Zr (рис. 2).

Для термічної обробки сплавів цирконію використовували лабораторну електропід SNOL30/1300, призначену для термообробки матеріалів у повітряному середовищі в діапазоні температур $T = 50 \dots 1300$ °C. Електропід, за сталого теплового режиму, забезпечує стабільність температури в робочій зоні ± 2 °C. Швидкість нагрівання змінювали в інтервалі від 2,5 °C/хв до

20°C/хв, а охолоджували разом з піччю. Під час охолодження зразків до температури 270°C до камери печі напускали повітря для утворення тонкої оксидної плівки, яка запобігає наводнюванню металу за атмосферних умов. Зразки перед термообробкою ретельно промивали в ацетоні та спирті, а потім висушували.

Таблиця 1

Хімічний склад досліджуваних цирконієвих сплавів

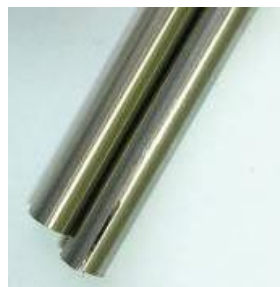
Table 1

The chemical composition of the investigated zirconium alloys

Марка сплаву	Вміст легувальних елементів, %					
	Ваговий			Атомний		
	Zr	Nb	O	Zr	Nb	O
Zr-1Nb	98,87	1,03	0,1	98,42	1,01	0,57
Zr (вакуумний переплав)	99,91	-	0,09	99,49	-	0,51



а



б



в

Рис. 2. Зовнішній вигляд цирконієвих зразків (а), твельних трубок (б) та вакуум-переплавленого вихідного матеріалу (в)

Fig. 2. The appearance of the zirconium samples (a), the fuel tubes (b) and the zirconium vacuum remelting (c)

Перш ніж навести результати досліджень, доцільно було б розглянути деякі особливості взаємодії цирконію з кисневмісним середовищем.

Згідно з діаграмою стану “Zr-O₂” існує лише один оксид ZrO₂, в якому вміст кисню може дещо змінюватися з температурою [2].

Оксид цирконію є зазвичай аніонодефіцитним та існує у вигляді моноклінної фази. Хоча деякі дослідники припускають можливість існування кубічного або тетрагонального оксиду цирконію, а також перехід тетрагональної фази у моноклінну під час окиснення [23]. Нестехіометричний оксид цирконію чорного кольору, стехіометричний оксид – білий.

Сьогодні всі дослідники визнали, що механізм окиснення Zr містить декілька аспектів дифузії кисню. Оскільки розчинність кисню в Zr значна, слід розглядати дифузію кисню як в оксиді, так і в металі. За температур, нижчих за $\alpha \leftrightarrow \beta$ -перетворення, слід розглядати двофазну систему. За температур, вищих за точку перетворення, слід розглядати дифузію в трифазній системі, тому що кисень стабілізує α -фазу, тобто β -фаза трансформується в α -фазу при розчиненні кисню в β -фазі.

Енергія активації для параболічного закону окиснення Zr становить приблизно 120–140 кДж/моль, а для кубічного – приблизно 190 кДж/моль. Енергія активації для лінійного закону окиснення йодидного цирконію після перегину становила 75 кДж/моль [23].

Легування цирконію ніобієм збільшує швидкість окиснення цирконію до максимального значення за певних температур та часу. Значні зміни швидкості окиснення залежно від складу сплаву можуть пояснюватися особливостями оксидів, що формуються. Так, на малолегованих сплавах, які містять декілька відсотків ніобію, утворюється переважно ZrO_2 та невелика кількість $6ZrO_2 \cdot Nb_2O_5$. Зі збільшенням вмісту Nb зростає кількість дефектів структури та підсилюється дифузія крізь ZrO_2 . Мінімум на кривій “швидкість окиснення – склад сплаву” є результатом захисної дії $6ZrO_2 \cdot Nb_2O_5$, яка зростає із збільшенням його кількості. Цей оксид має вищі захисні властивості, ніж ZrO_2 , який містить Nb. Збільшення швидкості окиснення із зростанням вмісту Nb за його дуже високих концентрацій відбувається внаслідок меншої захисної дії Nb_2O_5 , кількість якого зростає [23].

Швидкість окиснення цирконію та його сплавів збільшується за умов додавання до кисню азоту, а присутність плівки нітриду значно прискорює окиснення [23].

Результати досліджень та їх обговорення. Одним із факторів, що впливає на окиснення сплавів цирконію, є швидкість нагрівання. Згідно з отриманими результатами досліджень, збільшення швидкості нагрівання сповільнює процес окиснення цирконію, спричиняє зменшення товщини оксидних плівок (табл. 2, рис. 3).

Згідно з отриманими результатами досліджень, зафіксовано суттєву різницю між величинами питомого приросту маси зразків, які зафіксовано після досягнення температури 1000°C та після охолодження до кімнатної температури (швидкість охолодження зразків у високотемпературній області від 1000°C до 600°C (швидкість нагрівання становила $\sim 10^\circ\text{C/хв}$).

Збільшення питомого приросту маси зразків після охолодження, порівняно з приростом при 1000°C , змінюється від 2,7–3,0 рази до 44 разів. Після нагрівання з постійною швидкістю (в охолодженому стані) поверхня зразків Zr покрита товстою (35–65 мкм) плівкою білого кольору, що свідчить про її стехіометричний склад.

Таблиця 2

Кінетика окиснення Zr та сплаву Zr-1%Nb за нагрівання на повітрі

Table 2

Kinetics of oxidation of the Zr and Zr-1%Nb alloy by heating in air

№ з/п	Швидкість нагрівання, °C/хв	Δm/S (мг/см ²) при температурі, °C							Енергія активації, кДж/моль	b, мкм	Колір плівки
		500	600	700	800	900	1000	Після охолодження			
Zr											
1	2,5	0,03	0,14	0,28	0,51	1,02	3,26	57,20	70,2	65	Біла
2	6,0	0,03	0,10	0,21	0,31	0,62	3,13	52,70	67,0	55	Біла
3	7,5	0,03	0,05	0,08	0,13	0,24	1,17	24,40	52,7	35	Біла
Сплав Zr-1%Nb											
4	5,0	–	–	–	2,77	4,64	8,76	10,59	65,0	10	Частково біла
5	10,0	–	–	–	1,80	3,68	6,26	6,44	70,9	<10	Частково біла
6	20,0	–	–	–	1,10	2,20	4,40	5,19	78,5	<10	Частково біла

На підставі отриманих кінетичних залежностей окиснення Zr за умов нагрівання з постійною швидкістю було розраховано енергію активації процесу окиснення Zr за різних умов нагрівання. Слід зазначити, що при розрахунках енергії активації окиснення Zr не враховували зміну маси зразків в процесі охолодження.

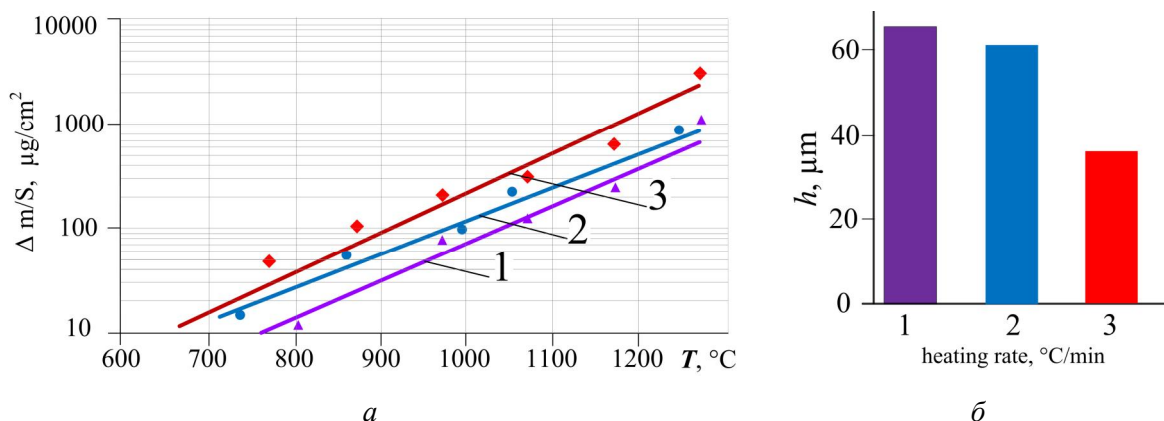


Рис. 3. Кінетика окиснення Zr (вакуумний переплав) та товщина оксидної плівки на Zr за умов різної швидкості нагрівання на повітрі: 1 – 2,5 °C/хв, 2 – 6,5 °C/хв, 3 – 7,5 °C/хв

Fig. 3. The kinetics of oxidation of Zr (vacuum remelting) and the thickness of the oxide film on Zr under conditions of different heating rates in air: 1 – 2.5 °C/min, 2 – 6.5 °C/min, 3 – 7.5 °C/min

Із збільшенням швидкості нагрівання від 2,5 °C/хв до 6; 7,5 °C/хв зменшується енергія активації процесу окиснення Zr з 70,2 до 67,0; 52,7 кДж/моль. Тоді як для цирконієвого сплаву Zr-1%Nb збільшення швидкості нагрівання з 5 °C/хв до 10; 20 °C/хв спричиняє зростання енергії активації процесу окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb з 65 кДж/моль до 70,1; 78,5 кДж/моль відповідно (рис. 3).

Після нагрівання Zr з постійною швидкістю до 1000 °C (без охолодження) питомий приріст маси зразків становить лише 1,17...3,26 мг/см², 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 розтріскування його під час різкого охолодження 1000...800 °C, втрату захисних властивостей і, як наслідок, із значним прискоренням взаємодії протягом тривалого охолодження за температур 800...500 °C. Все це разом дозволяє застосувати для пояснення виявленого ефекту механізм, який запропонував Пемслер [23]. Цей механізм базується на можливості переходу від тетрагональної фази до моноклінної під час окиснення. Встановлено, що високотемпературна тетрагональна фаза оксиду цирконію, якій притаманні високі захисні властивості, має велику концентрацію дефектів порівняно з моноклінною фазою.

Згідно з цією моделлю в початковий період формується оксидна плівка, яка складається з високотемпературних фаз. Ці фази стабілізуються за температур, нижчих за критичну, внаслідок наявності дрібного зерна, всебічно стискальних напружень або дуже високої концентрації дефектів. Перетворення на моноклінну фазу під час подальшого окиснення може відбуватися завдяки росту зерна, внаслідок зменшення стискальних напружень при віддаленні від поверхні розділу “оксид – метал” або є наслідком достатнього зменшення концентрації дефектів.

Статистична обробка результатів кінетичних досліджень та подальша їх апроксимація дозволяють стверджувати, що при температурах 800 °C та 950 °C (970 °C) процес окиснення цирконію та сплаву Zr-1%Nb при ізотермічних витримках на початкових стадіях описується параболічною залежністю (табл. 3, 4, рис. 4, 5). Тобто процес окиснення контролюється дифузією реагентів крізь оксидну плівку [23].

За умов тривалих витримок в β-області (970 °C, 6 год, пічне нагрівання) спостерігається наскрізне окиснення зразків досліджуваних матеріалів. Слід зазначити, що після ізотермічних витримок компактні зразки переходять у порошкоподібний стан.

Таблиця 3

Кінетика окиснення Zr на повітрі

Table 3

The kinetics oxidation of Zr in air

№ з/п	Параметри режиму	$\Delta M/S$ (мг/см ²) після витримки, год						Товщина b , мкм	Колір плівки	H_{μ}^p , ГПа
		1	2	3	4	5	Після охолодження			
1	750 °С, 5 г (т)	1,01	1,19	1,45	1,65	1,95	3,00	< 5	Чорний	–
2	750 °С, 6 г (т)	–	–	–	–	–	2,04	< 5	Чорний	11,6
3	800 °С, 5 г (т)	1,67	2,51	4,2	7,08	11,27	13,30	15	Білий	–
4	800 °С, 5 г (ВП)	2,07	2,61	2,95	3,29	4,43	4,67	–	Частково білий	12,5
5	800 °С, 6 г (т)	–	–	–	–	–	2,83	10	Білий	–
6	970 °С, 6 г (т)	–	–	–	–	–	34,4	Порошок	Білий	–

Примітка: (т), (ВП) – зразки виготовлені з твельної трубки та вакуумпереплавленого металу, відповідно; режими 1, 3, 4 – дослідження проведені в режимі неперервного зважування; режими 2, 5, 6 – проведені в умовах пічного нагрівання.

Таблиця 4

Окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb на повітрі

Table 4

The oxidation of zirconium alloy Zr-1% Nb in air

№ з/п	Параметри режиму	$\Delta m/S$, мг/см ² (після охолодження)	Товщина h , мкм	Колір плівки	H_{μ}^p , ГПа
1	750°C, 1 год	3,55	< 5	Чорний	15,23
2	750°C, 6 год	8,21	5-10	Білий	14,61
3	800°C, 6 год	18,32	15-20	Білий	14,85
4	950°C, 1 год	16,93	–	Частково білий	13,12
5	970°C, 6 год	122,90	порошок	Білий	–

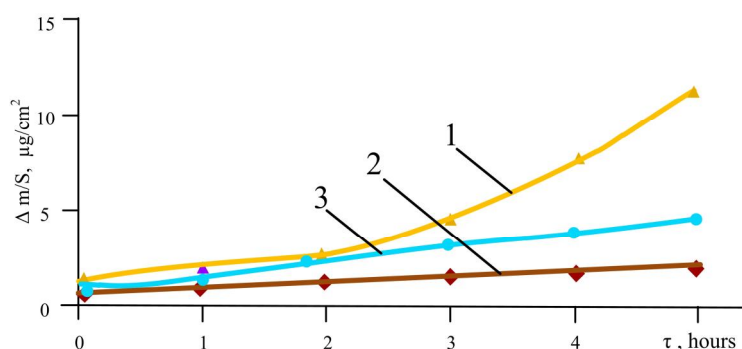


Рис. 4. Кінетика окиснення Zr-1%Nb (1, 2) та вакуум переплавленого Zr (3) на повітрі за різних температур: 1 – 750 °С; 2 – 800 °С; 3 – 800 °С

Fig. 4. The kinetics of the oxidation of the Zr-1% Nb alloy (1,2) and vacuum remelting Zr (3) in the air under different temperature: 1 – 750 °С; 2 – 800 °С; 3 – 800 °С

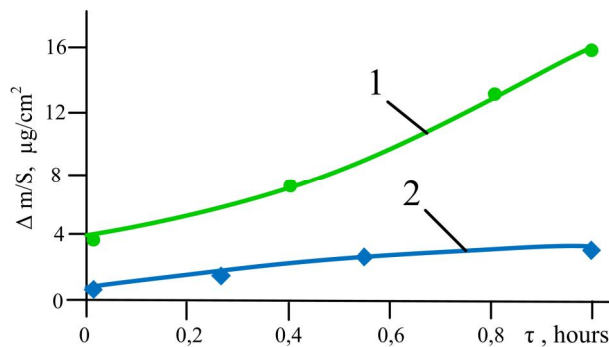


Рис. 5. Кінетика окиснення сплаву Zr-1%Nb на повітрі:
1 – 850°C, 2 – 950°C

Fig. 5. The kinetics of the oxidation of the Zr-1%Nb alloy in the air:
1 – 850°C, 2 – 950°C

Як і слід було очікувати, швидкість окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb за всіх умов досліджень більша, ніж Zr, що зумовлено впливом Nb на формування окисної плівки та її захисні властивості [23].

Висновки. На основі викладеного матеріалу можна зробити такі висновки. Проведено термообробку цирконієвих сплавів на повітрі за різних температур, швидкості нагрівання та часу витримки. Дослідження дало змогу вивчити кінетику окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb та Zr на повітрі залежно від таких технологічних факторів, як швидкість нагрівання та час витримки. Встановлено вплив швидкості нагрівання на енергію активації процесу окиснення сплаву Zr-1%Nb та Zr. Під час окиснення на повітрі, збільшення швидкості нагрівання від 2,5°C/хв до 6,0 та 7,5°C/хв зменшує енергію активації процесу окиснення Zr від 70,2 до 67,0; 52,7 кДж/моль відповідно. Тоді як для цирконієвого сплаву Zr-1%Nb збільшення швидкості нагрівання від 5°C/хв до 10; 20°C/хв спричиняє зростання енергії активації процесу окиснення цирконієвого сплаву Zr-1%Nb від 65 кДж/моль до 70,1; 78,5 кДж/моль відповідно.

1. Займовський А. С. Циркониевые сплавы в атомной энергетике / А. С. Займовский, А. В. Никулина, Н. Г. Решетников. – М.: Энергоатомиздат, 1981. – 232 с.

2. Черняева Т. П. Кислород в цирконии: Обзор по материалам отечеств. и зарубеж. печати за 1955-1999 гг. / Т. П. Черняева, А. И. Стукалов, В. М. Грицина; Науч.-техн. комплекс "Ядер. топлив. цикл" ННЦ ХФТИ. – Х., 1999. – 111 с.

3. Tsuji T. Study on order-disorder transition of Zr-O alloys (O/Zr=0-0.31) by heat capacity measurement / T. Tsuji, M. Amaya // J. Nucl. Mater. – 1995. – Vol. 223, No 1. – P. 33–39.

4. Sreedharan O. M. Oxygen potentials in alkali metals and oxygen distribution coefficients between alkali and structural metals – an assessment / O. M. Sreedharan, J. B. Gnanamoorthy // J. Nucl. Mater. – 1980. – Vol. 89, No. 1. – P. 113–128.

5. Smith D. L. Influence of nonmetallic impurity elements on the compatibility of liquid lithium with potential CTR containment materials / D. L. Smith, K. Natesan // Nuclear Technology. – 1974 (June.). – Vol. 22. – P. 392–404.

6. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. Вып. II. – М.: Мир, 1971.

7. Chevalier P. Y. Thermodynamic modeling of the O-U-Zr system / P. Y. Chevalier, E. Fischer // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 257, No 3. – P. 213–255.

8. Harward P. J. Determination of $\beta/\beta+\gamma$ eutectoid transition temperature in ZrO_{2-x} at variable heating/cooling rates / P. J. Harward, I. M. George // J. Nucl. Mater. – 1999. – Vol. 265, No 1-2. – P. 65–68.

9. Harward P. J. Dissolution of ZrO_2 in molten Zircaloy-4 / P. J. Harward, I. M. George // J. Nucl. Mater. – 1999. – Vol. 265, No 1-2. – P. 69–77.

10. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. В 3х томах. Т. 2. – М.: Мир, 1987. – 696 с.

11. Корнилов И. И. Влияние кислорода на свойства циркония при повышенных температурах / И. И. Корнилов, В. В. Глазова, Е. М. Кенина // Атомная энергия. – 1969. – Т. 26. № 4. – С. 324–327.
12. Hood G. M. Point defect diffusion in α -Zr / G.M. Hood // J. Nucl. Mater. – 1988. – Vol. 159. Compl. – P. 149–175.
13. Oxidation kinetics of Zircaloy-2 between 450°C and 600°C in oxidizing atmosphere / Arama T., Moriyama K., Gaja N., Fumy a H., Idemitsu K., Inagaki Y. // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 257, No 1. – P. 67–77.
14. Boureau G. High temperature thermodynamics of solutions of oxygen in zirconium and hafnium / G. Boureau, P. Gerdanian // J. Phys. Chem. Solids. – 1984. – Vol. 45, No 2. – P. 141–145.
15. Chevalier P.Y. Thermodynamic modeling of the O-U-Zr system / P.Y. Chevalier, E. Fischer // J. Nucl. Mater. – 1998. – Vol. 257, No 3. – P. 213–255.
16. Komarek K. L. Thermodynamic properties of zirconium-oxygen, titanium-oxygen and hafnium -oxygen alloys / K. L. Komarek, M. Silver // Proc. Int. Conf. Thermodynamics of Nuclear Materials. – Vienna: IAEA, 1962. – P. 749–774.
17. Olander D. L. Thermodynamics of U-O and Zr – systems and application to analysis of fuel liquefaction during severe accidents in light water reactors / D. L. Olander, W.-E. Wang // J. Nucl. Mater. – 1997. – Vol. 247. Compl. – P. 258–264.
18. Ganduglia-Pirovano M. Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges / M. Verónica Ganduglia-Pirovano, Alexander Hofmann, Joachim Sauer // Surface Science Reports. – 2007. – Vol. 62. – P. 219–270.
19. Hood G.M. Point defect diffusion in α -Zr / G.M. Hood // J. Nucl. Mater. – 1988. – Vol. 159. – P. 149–175.
20. Ritchie I.G. The diffusion of oxygen in alpha-zirconium / I.G. Ritchie, A. Atrens // J. Nucl. Mater. – 1977. – Vol. 67, No 3. – P. 254–264.
21. Oxygen diffusion in α -Zr single crystals / Hood G. M., Zou H., Herbert S., Shultz R.J., Nakajima H., Jackman J.A. // J. Nucl. Mater. – 1991. – Vol. 210, No. 1–2. – P. 1–5.
22. Perkins R. A. The diffusion of oxygen stabilized cc-zirconium and Zircaloy-4 / R. A. Perkins // J. Nucl. Mater. – 1978. – Vol. 73, No 1. – P. 20–29.
23. Дуглас Д. Металловедение циркония / Д. Дуглас; пер. с англ.; под ред. чл.-корр. АН СССР А. С. Займовского. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
24. Физика. Обработка результатов измерений и составление отчета: метод. указ. / Сост. В. И. Барсуков. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2006. – 32 с.
25. Степнов М. Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник, 2-е издание, исправленное и дополненное / М. Н. Степнов, А. В. Шаврин. – М.: Машиностроение, 2005. – 399 с.
26. Константы взаимодействия металлов с газами: справ. изд. / Я. Д. Коган, Б. А. Колачев, Ю. В. Левинский и др. – М.: Металлургия, 1987. – 368 с.

V. S. Trush

Karpenko Physico-Mechanical Institute of the National Academy of Sciences of Ukraine

INFLUENCE HEATING RATE AND PROCESSING TIME ON THE KINETICS OF A ZIRCONIUM ALLOY THERMODIFFUSION SATURATION BY OXYGEN

Ó TrushV. S., 2018

Aim. Study of the kinetics of oxidation of zirconium alloy Zr-1%Nb and Zr with heating in air, depending on the heating rate and processing time. **Method.** Zirconium alloy Zr-1%Nb and zirconium of vacuum remelting were chosen as the material of the studies. For the thermal treatment, a laboratory electric furnace SNOL30/1300 was used. The heating rate was varied from 2.5 °C/min. up to 20 °C/min., and cooled together with the furnace. When the samples were cooled to a temperature of 270 °C, air was introduced into the chamber of the furnace for a thin oxide film, which prevents the metal from being irrigated at atmospheric conditions. The samples were thoroughly washed in acetone and alcohol before heat treatment, and then dried. **Results.** It was found that during the oxidation in air, an increase in the heating rate from 2.5°C/min. up to 6.0 and 7.5 °C/min. reduces the activation energy of the oxidation process of Zr from 70.2 to 67.0; 52.7 kJ/mol, respectively. Whereas for Zr-1%Nb zirconium alloy, the heating rate increases from 5 °C / min. to 10; 20 °C/min. causes an increase in the activation energy of the oxidation process of

the zirconium alloy Zr-1%Nb from 65 kJ/mol to 70.1; 78.5 kJ/mol, respectively. **Scientific novelty.** The kinetics of oxidation of the Zr-1%Nb and Zr zirconium alloy was experimentally studied and analytically described for heating in air, depending on the heating rate and residence time. It is shown that an increase in the rate of Zr zirconium heating of vacuum remelting Zr from 2.5 to 7.5 °C/min, and Zr-1%Nb alloy from 5 to 20 °C/min leads to a decrease in the size of the ZrO₂ oxide film. It was found that an increase in the temperature from 750 °C to 800 °C for 5 hours leads to a change in the oxidation function from parabolic to quasilinear. **Practical significance.** The regularities of saturation of zirconium alloys have been established. They can be used to select the processing regimes for finished articles from zirconium-based alloys.

Key words: zirconium alloys, oxidation, kinetics of saturation, oxygen-containing medium, near-surface layer.

1. A. S. Zaymovsky A. V. Nikulin, N. G Reshetnikov, *Tsirkoniyevyye splavy v atomnoy energetike [Zirconium alloys in atomic energy]*. Moscow, Russia: Energoatomizdat Publ., 1981, [in Russian].
2. T. P. Chernyaeva, A. I. Stukalov, V. M. Gritsina *Kislorod v tsirkoniye: Obzor po materialam otechestvennoy i zarubezhoy pechati po 1955–1999 gg. T. 2. [Oxygen in zirconium: A review of the materials of the fatherland and abroad. of the press for 1955–1999]. T. 2., 1999. Charkiv, Ukraine [in Russian]*.
3. T. Tsuji, M. Amaya T. “Study on order-disorder transition of Zr-O alloys (O/Zr=0-0.31) by heat capacity measurement” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 223, No 1, Netherlands, Elsevier, 1995, pp. 33–39.
4. O. M. Sreedharan, J. B. Gnanamoorthy, “Oxygen potentials in alkali metals and oxygen distribution coefficients between alkali and structural metals – an assessment” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 89, No 1, Netherlands, Elsevier, 1980, pp. 113–128.
5. D. L. Smith, K. Natesan, “Influence of nonmetallic impurity elements on the compatibility of liquid lithium with potential CTR containment materials” in *Nuclear Technology*, Vol. 22. USA, Taylor&Francis, 1974, pp. 392–404.
6. Kh. Dzh. Goldshmidt, *Splavy vnedreniya [Alloys of the introduction]. Issue II, Moscow, Mir Publ., 1981 [in Russian]*.
7. P. Y. Chevalier, E. Fischer “Thermodynamic modeling of the O-U-Zr system” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 257, No 3, Netherlands, Elsevier, 1998 pp. 213–255.
8. P. J. Harward, I. M. George “Determination of $\beta/\beta+\gamma$ eutectoid transition temperature in ZrO_{2-x} at variable heating/cooling rates” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 265, No 1-2, Netherlands, Elsevier, 1999, pp. 65–68.
9. P. J. Harward, I. M. George “Dissolution of ZrO₂ in molten Zircaloy-4 in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 265, No 1-2, Netherlands, Elsevier, Netherlands, Elsevier 1999, pp. 69–77.
10. A. Uells, *Strukturnaya neorganicheskaya khimiya [Structural inorganic chemistry]. Vol. 2, Moscow: Mir, Publ., 1987 [in Russian]*.
11. I.I. Kornilov, V. V. Glazova, Ye. M. Kenina, “Vliyaniye kisloroda na svoystva tsirkoniya pri povyshennykh temperaturakh” [“Effect of oxygen on the properties of zirconium at elevated temperatures”], *Atomnaya energiya [Atomic Energy]*, Vol. 4 (26), 1969, pp. 324–327.
12. G.M. Hood, “Point defect diffusion in α -Zr” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 159, No 3, Netherlands, Elsevier, 1988 pp. 149–175.
13. T. Arama, et al., “Oxidation kinetics of Zircaloy-2 between 450°C and 600°C in oxidizing atmosphere” in *Journal of Nucl. Mater.*, Vol. 257, №1, Netherlands, Elsevier, 1998, pp. 67–77.
14. G. Boureau, P. Gerdanian, “High temperature thermodynamics of solutions of oxygen in zirconium and hafnium” in *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 45, (2), Netherlands, Elsevier 1984, pp. 141–145.
15. P.Y. Chevalier, E. Fischer, “Thermodynamic modeling of the O-U-Zr system” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 257, No 3, , Netherlands, Elsevier 1998, pp. 213–255.
16. K. L. Komarek, M. Silver “Thermodynamic properties of zirconium-oxygen, titanium-oxygen and hafnium -oxygen alloys”, in *Proc. Int. Conf. Thermodynamics of Nuclear Materials*. Vienna, Austria, 1962, pp. 749–774.
17. D. L. Olander, W.-E. Wang, “Thermodynamics of U-O and Zr – systems and application to analysis of fuel liquefaction during severe accidents in light water reactors” in *Journal of Nucl Mater*, Vol. 247, , Netherlands, Elsevier 1997, pp. 258–264.
18. M. V. Ganduglia-Pirovano, A. Hofmann, J.Sauer “Oxygen vacancies in transition metal and rare earth oxides: Current state of understanding and remaining challenges” in *Surface Science Reports*, Vol. 62, 2007, pp. 219–270.

19. G. M. Hood, "Point defect diffusion in α -Zr" in *Journal of Nucl. Mater.*, Vol. 159, Netherlands, Elsevier, 1998, pp. 149–175.
20. Ritchie I. G. "The diffusion of oxygen in alpha-zirconium" in *Journal of Nucl. Mater.*, Vol. 63, (3), Netherlands, Elsevier, 1977, pp. 254–264.
21. Hood G. M., et al., "Oxygen diffusion in α -Zr single crystals" in *Journal of Nucl. Mater.*, Vol. 210, (1–2), Netherlands, Elsevier, 1991, pp. 1–5.
22. R. A. Perkins Perkins R. A. "The diffusion of oxygen stabilized cc-zirconium and Zircaloy-4" in *Journal of Nucl. Mater.*, Vol. 73, (1), Netherlands, Elsevier, 1978, pp. 20–29.
23. D. Duglas Metallovedeniye tsirkoniya [Metallurgy of zirconium] Trans. with English. Ed. member corr. AS of the USSR AS Zaimovskiy, Moscow, Russia: Energoatomizdat Publ., 1975. [in Russian].
24. V. I. Barsukov, Fizika. Obrabotka rezultatov izmereniy i sostavleniya otcheta: metod. ukaz. [Physics. Processing of measurement results and preparation of the report: Method. decree], Tambov, Russia, House of Tamb. state. tech. University Publ. 2006, [in Russian].
25. M. N. Stepanov, A. V. Shavrin, Statisticheskiye metody obrabotki rezul'tatov mekhanicheskikh ispytaniy: Spravochnik [Statistical methods for processing the results of mechanical tests: Handbook], 2nd edition, revised., Moscow, Russia: Mashinostroyeniye Publ., 2005., [in Russian].
26. Kogan Ya. D., et. Al., Konstanty vzaimodeystviya metallov s gazami: sprav. izd. [The constants of the interaction of metals with gases] Moscow, Russia: Metallurgiya Publ., 1987, [in Russian].