

УДК 669.296: 620.193.22

**Н. П. Бродниковский, И. В. Орышич, Т. Л. Кузнецова,
Н. Е. Порядченко, Н. А. Крапивка**

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, Киев

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ СОДЕРЖАНИЙ ХРОМА НА ЖАРСТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЯ

Изучена кинетика окисления циркония, легированного хромом (0-7,5 % ат.), и цирконийниобиевого сплава Э110 (1,1 % ат. Nb). Окисление проводилось при 500-800 °С. Установлено, что цирконий, легированный до 4 % ат. Cr, имеет высокую жаростойкость до температуры нагрева 600 °С, а ниобием – до 500 °С. При более высоких температурах указанные сплавы окисляются интенсивно.

Вивчена кінетика окиснення цирконію, легованого хромом (0-7,5 % ат.), і цирконійніобієвого сплаву Э110 (1,1 % ат. Nb). Окиснення проводилось при 500-800 °С. Встановлено, що цирконій, легований до 4 % ат. Cr, має високу жаростійкість до температури нагріву 600 °С, а ніобієм - до 500 °С. При більш високих температурах названі сплави окиснюються інтенсивно.

Oxidization kinetics of the zirconium alloyed by chromium (0-7,5 % at) and Zr-Nb alloy of Э110 (1,1 % at. Nb) was studied. Oxidization was conducted at 500-800 °C. It was determined: zirconium alloyed to 4 % at. Cr has high heat-resistance to the temperature of 600 °C and zirconium with niobium – to 500 °C. At more high temperatures the indicated alloys oxidize intensively.

Ключевые слова: хром, цирконий, ниобий, жаростойкость.

Цирконий имеет малое сечение поглощения тепловых нейтронов (0,18 барн), достаточно высокую температуру плавления (1845 °С) и поэтому является основным материалом для активных зон реакторов на тепловых нейтронах [1]. Имея очень низкую жаропрочность [2], цирконий не нашел применения в конструкциях атомной энергетики в чистом виде, а используются только его сплавы. Для реакторов, которые охлаждаются перегретой водой под давлением, используются сплавы циркония с ниобием Э110, Э635, Э125, содержащие 1-2 % Nb. Данные сплавы обладают высоким сопротивлением коррозии (окислению и гидротированию) в воде под давлением до температуры 500 °С. В связи с изысканием путей повышения рабочей температуры циркония исследовано влияние хрома на его жаростойкость, который обладает высокой стойкостью к окислению.

Для проведения исследований методом вакуумно-дуговой плавки в медном тигле были выплавлены циркониевые сплавы, содержащие 0,5; 1,0; 2,2; 4,0; 7,5 % ат. Cr, что обеспечивало получение в структуре различного количества интерметаллидов хрома и сплава с 1,1 % ат. Nb. С литых заготовок вырезали образцы размером 4x4x6 мм, поверхность которых шлифовали до получения чистоты v8, промывали спиртом и просушивали, затем взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0005 г и погружали каждый в отдельный тигель, предварительно прокаленный при 1200 °С. Далее тигли загружали в муфельную электропечь, нагретую до заданной температуры, и через определенные интервалы времени выгружали из печи, охлаждали на воздухе до комнатной температуры, после чего повторно взвешивали. Разница в массе до выдержки в печи и после нее есть привес образца за время окисления. Температура испытания составляла 500, 600, 800 °С. Длительность испытания изменялась от 2 до 50 ч.

Оценку жаростойкости сплавов проводили по удельному приросту массы q (мг/см²). Микроструктуру поверхностного слоя окисленных образцов исследовали на оптическом микроскопе МИМ-7. Микротвердость поверхностного слоя по глубине измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 20 и 50 г. Фазовый состав окалины определяли в монохроматическом CuK_α излучении на дифрактометре ДРОН-4, сравнивая результаты с табличными и эталонными. Минимальное содержание фазы, позволяющее ее обнаружить, составляет 5 %.

Температурно-временные зависимости жаростойкости циркониевых сплавов приведены на рис. 1. Из полученных данных следует, что при температурах 500-800 °С окисление данных сплавов осуществляется по степенному закону типа

$$q^n = K\tau, \quad (1)$$

где q – прирост массы, мг/см²; τ – время выдержки, ч; K – константа, не зависящая от времени при постоянной температуре.

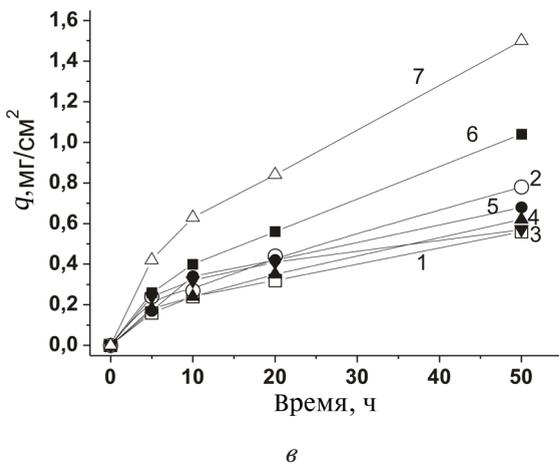
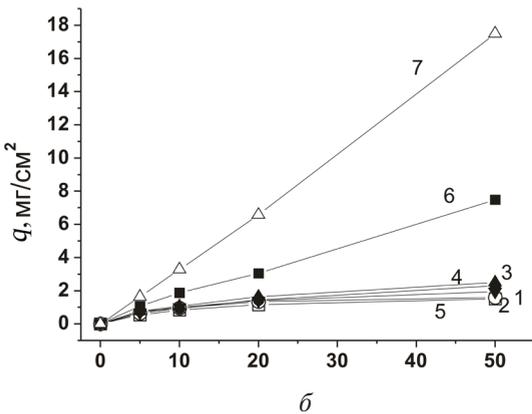
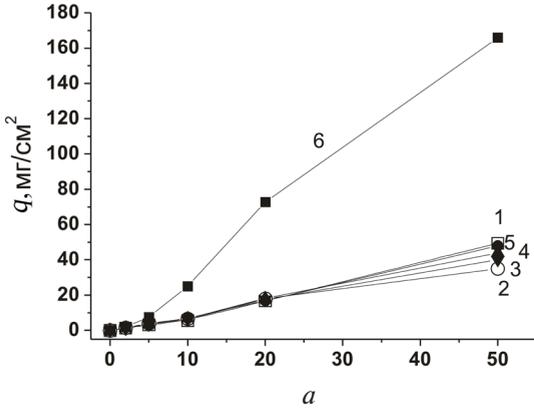


Рис.1. Зависимость прироста массы от времени выдержки, температуры сплавов циркония с различным содержанием хрома (%ат.): а - 500; б - 600; в - 800 °С; 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,2; 5 - 4,0; 6 - 7,5; 7 - 1,1 %ат. Nb

Представив полученные результаты жаростойкости в логарифмических координатах $\lg q - \lg \tau$, определяли показатель степени n для каждого конкретного случая по формуле

$$n = (\lg \tau_2 - \lg \tau_1) / (\lg q_2 - \lg q_1), \quad (2)$$

где τ_2 и τ_1 – интервалы времени, а q_2 и q_1 – прирост массы, им соответствующий.

Результаты зависимости показателя степени n от температуры и состава сплава приведены в табл. 1.

Установлено, что при температуре 500 °С (рис. 1, а) сплавы циркония с содержанием 0-4,0 %ат. Cr имеют практически одинаковый прирост массы ($\approx 0,5-0,6$ мг/см² за 50 ч) и показатель степени n на уровне 2,0-2,2. Существенно больший прирост массы за это же время имели сплав Zr-7,5 %ат. Cr (1,0 мг/см²) и сплав Zr-1,1 % ат. Nb (1,5 мг/см²) и несколько меньше показатели степени ($n = 1,79$ и $1,93$ соответственно). В такой же примерно последовательности наблюдается закономерность окисления сплавов и при температуре 600 °С (рис. 1, б), но при существенно большем приросте массы - 1,5-2,5; 7,5 и 17,5 мг/см² соответственно при значительно меньших показателях степени ($n = 1,8-2,04$; 1,25 и 1,04). Таким образом, можно утверждать, что при температуре 500 °С все сплавы, включая и чистый цирконий, окислялись по параболическому закону с относительно небольшим приростом массы, а при температуре 600 °С только сплавы с содержанием 0-4 %ат. Cr. Сплавы с 7,5 %ат. Cr и 1,1 % ат. Nb окислялись по линейному закону (рис. 1, б).

Таблица 1. Зависимость показателя степени n от температуры и состава сплава

Температура, °С	Химический состав сплавов, %ат.						
	Zr	Zr-0,5 Cr	Zr-1,0 Cr	Zr-2,2 Cr	Zr-4,0 Cr	Zr-7,5 Nb	Zr-1,1 Nb
500	2,0	2,18	2,18	2,04	1,93	1,79	1,93
600	1,93	2,0	1,93	1,84	1,93	1,25	1,04
800	0,89	0,95	0,98	1,0	1,02	0,83	0,79

Результаты жаростойкости исследуемых сплавов при 800 °С (рис. 1, θ) свидетельствуют о том, что все они окислялись по линейному закону ($n = 0,8-1,0$) и имели большой прирост массы: ~40-50 мг/см² в сплавах с 0-4,0 %ат. Cr и 150-160 мг/см² в сплаве 7,5 %ат. Cr после выдержки 50 ч, то есть последний окислялся интенсивно. Сплав Zr - 1,1 %ат. Nb окислялся еще более интенсивно ($q = 280-300$ мг/см² за 50 ч).

Результаты зависимости логарифма прироста массы от величины, обратной абсолютной температуре ($\lg q-1/T$), для всех сплавов отображаются прямыми линиями, имеющими разные углы наклона к температурной оси (рис. 2). Используя метод расчета [3], можно оценить видимую энергию активации окисления данных сплавов

$$Q = \frac{n_{cp} \lg q_1/q_2}{0,218(1/T_1 - 1/T_2)}, \quad (3)$$

где q_1 и q_2 – удельный прирост массы в результате испытания при температурах T_1 (773 К) и T_2 (1073 К) соответственно, n_{cp} – средние значения показателя степени в уравнении (1) для заданного температурного диапазона испытания. Используя данные табл. 1, находим n_{cp} для каждого конкретного сплава. Подставив все полученные значения в формулу (3), находим видимую энергию активации при окислении каждого сплава. Для чистого циркония сплавов с содержанием %ат. Cr: 0,5; 1,0; 2,2; 4,0; 7,5 и сплава Zr - 1,1 %ат. Nb энергии активации соответственно равны 103, 127, 125, 132, 124, 124 и 117 соответственно.

Таким образом, все исследованные сплавы имели примерно одинаковую энергию активации окисления (на уровне 120-130 кДж/моль), что, по-видимому, связано с одинаковым механизмом их окисления. Несколько меньшую энергию активации окисления имел только чистый цирконий.

Зависимость жаростойкости от содержания хрома (рис. 3) выглядит следующим образом: при 500 °С она до 4 %ат. Cr практически не меняется, а при больших – уменьшается, достигая при 7,5 %ат. Cr снижения в 1,5-2,0 раза (рис. 3, 1). При 600 °С наблюдается постепенное уменьшение жаростойкости с увеличением

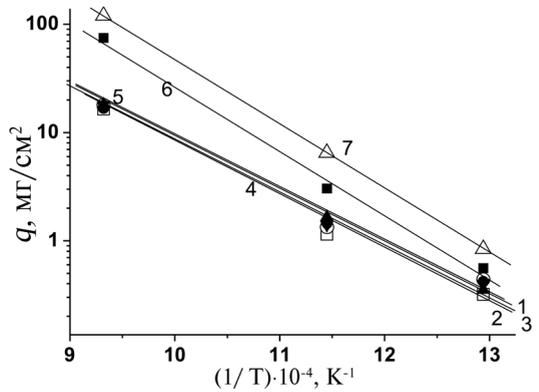


Рис. 2. Зависимость логарифма прироста массы за 20 ч от величины, обратной абсолютной температуре для сплавов циркония с различным содержанием хрома (%ат.): 1 - 0; 2 - 0,5; 3 - 1,0; 4 - 2,2; 5 - 4,0; 6 - 7,5; 7 - Zr-1,1 %ат. Nb

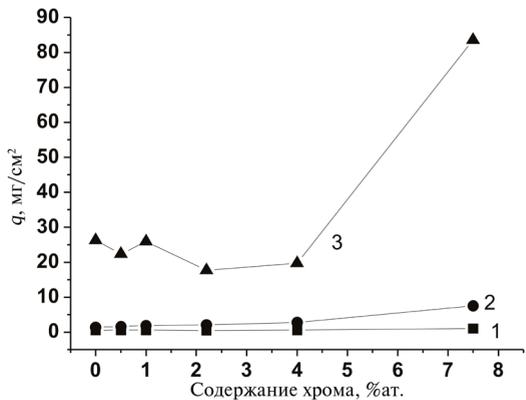


Рис. 3. Зависимость прироста массы сплавов циркония от содержания хрома (%ат.): 1 – 500; 2 – 600; 3 – 800 °С; 1, 2 – 50 ч; 3 – 20 ч

хрома: в 2 раза при 4 %ат. и в 5 раз — при 7,5 %ат. (рис. 3, 2). Содержание хрома до 4 %ат. на окисление циркония при 800 °С существенно не влияет, но при этом происходит значительное увеличение массы, которое колеблется в пределах $\pm 10\%$. Резкое ее увеличение наблюдается при больших содержаниях хрома (в 4-5 раз при 7,5 %ат. Cr, рис. 3, 3). Полученные результаты свидетельствуют о том, что хром не повышает, а напротив, уменьшает жаростойкость циркония, особенно при концентрациях, больших 4 %ат. Это

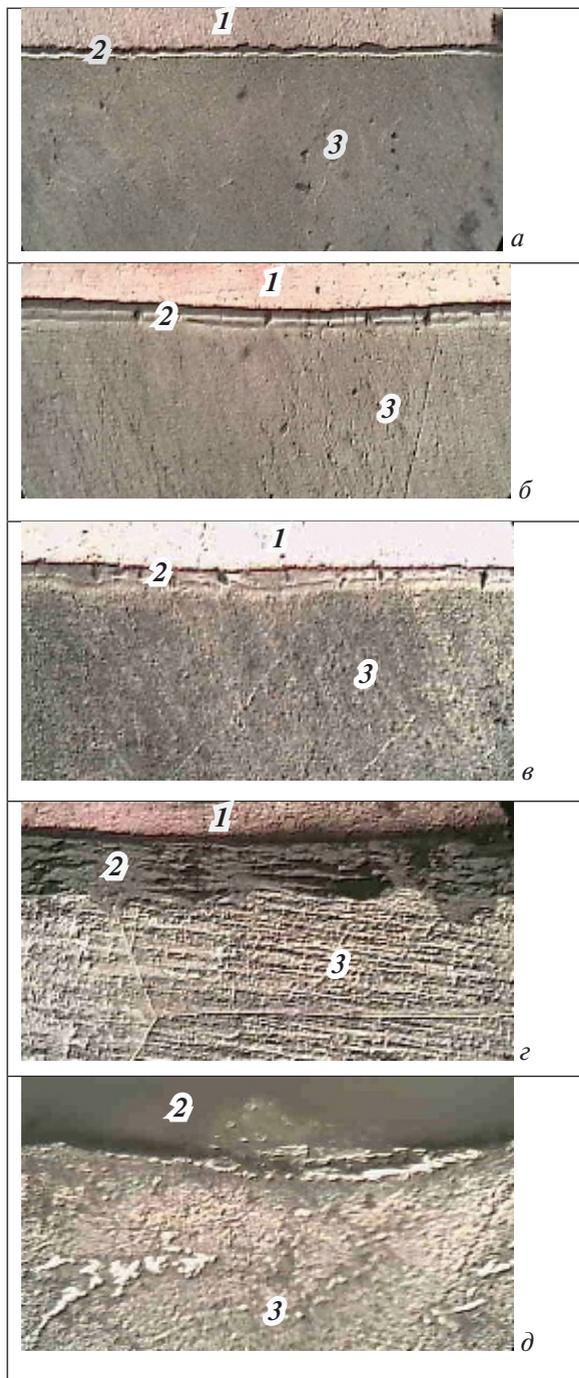


Рис. 4. Микроструктура поверхностного слоя образцов циркония и его сплавов после окисления (50 ч) при различных температурах: а - Zr, 500; б - Zr, 600; в - Zr - 4 %ат. Cr, 600 °С; г - Zr - 7,5 %ат. Cr, 600 °С; д - Zr - 4 %ат. Cr, 800 °С; 1 - медная прокладка; 2 - слой окалины; 3 - сплав, $\times 240$

является своеобразным парадоксом, потому что в литературе хром считают металлом, повышающим жароокислительную стойкость сплавов благодаря образованию на их поверхности при эксплуатации защитной пленки на основе оксида Cr_2O_3 . На циркониевых сплавах образование такой пленки практически невозможно, так как цирконий имеет намного большее сродство к кислороду, чем хром [4]. А образованная им окалина не является защитной [5]. Защитная пленка из Cr_2O_3 может образоваться только при очень больших концентрациях хрома (>80-90 %). Но тогда это будет сплав не на основе циркония, а на основе хрома. Другим препятствием для образования защитной окалины на базе этих оксидов является то, что они друг с другом не образуют химических соединений и не растворимы друг в друге [6]. Существует еще одно обстоятельство, влияющее на ускорение окисления цирконийхромовых сплавов. Известно, что растворимость хрома в цирконии в твердом состоянии очень мала (0,5 %ат. при 623 °С) [7], а сами металлы друг с другом образуют интерметаллид ZrCr_2 , что способствует росту длины границ зерен. Это создает благоприятные условия для межфазной диффузии атомов кислорода и катионов металлов вдоль границ, усиливая процесс окисления.

Результаты металлографических исследований поверхностного слоя ряда циркониевых сплавов приведены на рис. 4. Отметим, что толщина окалины, как и прирост массы q , растет с увеличением температуры окисления и содержания хрома (рис. 3, табл. 2).

Следует отметить, что при 500 °С за 50 ч на цирконии и его сплавах

Таблица 2. Зависимость толщины окалины (мкм) от температуры окисления и химического состава сплава

Номер	Химический состав сплава, ат.% Cr	Температура окисления, °С		
		500	600	800
1	Zr	1,0	2,5	90
2	Zr-0,5 Cr	1,0	3,0	75
3	Zr-1,0 Cr	1,0	3,5	90
4	Zr-2,2 Cr	1,0	5,0	70
5	Zr-4,0 Cr	1,0	4,0	57
6	Zr-7,5 Cr	2,0	13,0	320
7	Zr-1,1 Nb	3,9	30,0	550

образуется тонкий слой окалины толщиной 1-2 мкм темно-синего цвета, а на ниобии - 3 мкм белого с хорошей адгезией к поверхности металла. При 600 °С аналогичная картина наблюдалась только на сплавах с содержанием хрома до 4 %ат., а при больших окалина темно-синего цвета достаточно слабо прилегалась к поверхности образцов и имела значительно большую толщину (12-15 мкм). Еще более дефектной была окалина на сплаве Zr - 1,1 %ат. Nb, осыпалась с поверхности, а ее цвет не менялся в сравнении с температурой 500 °С.

Окарины, образованные при температуре 800 °С, резко отличались от предыдущих как по толщине (табл. 2), так и по плотности прилегания к металлической основе, а также по цвету. Они были намного толще (70-300 мкм), достаточно легко отслаивались от поверхности образцов при соприкосновении, а их цвет изменялся от белого (Zr) до темно-серого (0,5-1 %ат. Cr), темно-синего (1,0-4,0 %ат. Cr) и темно-зеленого (Zr-7,5 %ат. Cr).

Процесс окисления циркония при 500-800 °С характеризуется образованием оксидной пленки из ZrO₂ над исходной поверхностью металла путем диффузии ионов циркония в поверхностный слой. Рост оксидной пленки происходит вверх от исходной поверхности образца. Поскольку в цирконии может растворяться значительное количество кислорода [5], то под оксидной пленкой образуется металлический слой с большим содержанием кислорода и высокой микротвердостью, так называемый альфирированный слой (α -слой).

В наших исследованиях наблюдалась подобная картина. При низких температурах (500-600 °С) за 50 ч образовался достаточно малый α -слой (как и сама окалина), его толщина на окисленном цирконии составляла 8-12 мкм и была несколько меньшей для легированного – 6-10 мкм (сплавы с 4 и 7,5 %ат. Cr). Микротвердость этих слоев на расстоянии 2-3 мкм от края поверхности образца составляла 6,7-8,2 (Zr) и 5,25-7,3 ГПа (Zr-7,5 %ат. Cr). Если в процессе выдержки при этих температурах толщина альфирированного слоя постоянно увеличивалась, то при более высоких температурах (800 °С) она вначале росла, а потом, по мере увеличения выдержки, уменьшалась в связи с его деградацией и превращением в оксидную окалину. Это можно объяснить тем, что при увеличении температуры сильно растет скорость диффузии кислорода в металл и катионов металла наружу. Так, если при температуре 800 °С толщина альфирированного слоя за 10 ч окисления на цирконии и сплаве Zr-4 %ат. Cr была соответственно 70-80 и 50-60 мкм, за 50 ч окисления она уменьшилась до величины 30-40 мкм. Микротвердость в первом случае составляла 6,45 и 5,6 ГПа, во втором уменьшилась до 4,78 и 3,56 ГПа соответственно. Микротвердость чистого циркония составляла 1,17-1,25 ГПа, сплавов Zr-4 %ат. Cr и Zr-7,5 %ат. - Cr-1,37-1,58 и 1,53-1,74 ГПа соответственно, сплава Э110 - 2,25-2,36 ГПа.

В результате рентгеноструктурных исследований установили, что образовавшаяся при окислении окалина во всех случаях (кроме сплава Zr-7,5 %ат. Cr) представлена оксидом циркония – ZrO₂. В последнем в небольшом количестве обнаружен оксид хрома Cr₂O₃.

Отметим также, что в сравнении с чистым цирконием цвет окалины на сплавах отличался от цвета циркониевой окалины, которая была светлой. По мере повышения содержания хрома окалина на сплавах становилась более темной, а при 7,5 %ат. Cr – темно-зеленой. Это связано с тем, что в сплавах в связи с малым содержанием хрома образовывалось соответственно мало оксидов хрома, что находилось за пределами обнаружения рентгеновским методом (3-4 %). Так, если предположить, что сплав Zr-7,5 %ат. Cr полностью окислится, то при этом образуется всего 5,25 % Cr₂O₃. При окислении сплавов с меньшим содержанием хрома оксида хрома будет еще меньше, а, значит, выявить его будет практически невозможно.

Результаты наших исследований позволяют утверждать, что легирование циркония хромом в количестве до 4 %ат. (2,27 %вес.) существенно не влияет на его жаростойкость в интервале температур 500-800 °С.

Сплав Zr-4 %ат. Cr (как и чистый цирконий) имеет относительно высокую жаростойкость при 500 °С ($q=0,5-0,6$ мг/см², 50 ч) и удовлетворительную – при 600 °С ($q=2-3$ мг/см², 50 ч), что, соответственно, в 3-4 и 8-10 раз больше, чем известный промышленный сплав Э110 (Zr-1,1Nb). Последний может быть использован только до температуры 500 °С (при 600 °С он окисляется интенсивно), тогда как сплавы Zr-2-4 %ат. Cr могут быть использованы до более высокой температуры – 600 °С. В этом их преимущество перед цирконий-ниобиевыми сплавами.

Список литературы

1. Никулин А. В. Циркониевые сплавы в атомной энергетике // МиТОМ. - 2004. - № 11. - С. 8-12.
2. Корнилов И. И. Физико-химические основы жаропрочности сплавов. - М.: Изд-во АН СССР, 1961. - 516 с.
3. Никитин В. И. Расчет жаростойкости металлов. - М.: Металлургия, 1976. - 208 с.
4. Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под ред. А. П. Зефирова. - М.: Атомиздат, 1965. - 459 с.
5. Войтович Р. Ф. Окисление циркония и его сплавов. - Киев: Наук. думка, 1989. - 288 с.
6. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник, Двойные системы. - Л.: Наука, 1988. - Вып. 5, ч. 4. - 345 с.
7. Чапсен М., Андерко К. Структуры двойных систем. - М.: Металлургиздат, 1962. - Т. 1. - 608 с.

Поступила 15.04.2008

Внимание!

Приглашаем Вас посетить наш сайт www.ptima.kiev.ua

На сайте Вы можете ознакомиться с кратким содержанием опубликованных статей в нашем журнале. В случае заинтересованности статьей или журналом можете обратиться в редакцию журнала для их приобретения.

Наш Email: proclit@ptima.kiev.ua