

PACS: 72.15 Eb; 81.40 Np; 68.47 Gh

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ ЦИРКОНИЯ И СПЛАВА Zr1%Nb С ВОДОЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР T= 873÷1573 К

Т.Н. Агаев, А.Г. Алиев

Институт Радиационных Проблем НАНА
agayevteymur@rambler.ru

Резюме: Исследована кинетика окисления образцов металлического циркония и сплава Zr1%Nb в парах воды при температурах T=873÷1573К. Выявлено, что в исследуемых температурных диапазонах, кинетика окисления в начальные периоды, начиная с некоторого момента, описывается параболической зависимостью от времени обработки. С повышением температуры наблюдаются изменения привесов и толщины пленок Zr и Zr1%Nb от времени при окислении.

Ключевые слова: термический процесс, температура, окисления

1. Введение

В настоящее время во многих странах, использующих ядерную энергетику, широко исследуют поведение материалов оболочек тепловыделяющих элементы (ТВЭЛ) из металлических образцов. Проводятся обширные научные исследования, использования свойств металлического циркония и циркониевых сплавов при окислительных испытаниях в воде, а также в парах при различных температурах [1-8].

В данной работе, исследована кинетика и механизм окисления металлического циркония и сплава Zr1%Nb с водой, при различных диапазонах температур при термическом воздействии. Кроме этого, в работе исследованы особенности механизмов окисления конструкционных материалов с водой в исследуемых областях температур.

2. Методика эксперимента

В качестве объекта исследования взяли реакторный металлический цирконий и сплав Zr1%Nb. Исследования проводились в статических условиях в специальных кварцевых ампулах, объемом 2,05÷3 см³. Исследовали пластинки реакторного циркония с чистотой 99,99%, толщиной d=0,12÷0,20мм, шириной b=2,0÷4,0мм и длиной l=20÷25мм. Контактную поверхность образцов определяли на основе их геометрических размеров, которая составляла 34,6 см²/г.

С целью исключения вклада органических загрязнений на поверхности циркония и сплава Zr1%Nb, образцы предварительно очищались органическими растворителями – этиловым спиртом, ацетоном, а затем промывались дистиллированной водой. Эту операцию повторяли 3 раза, после чего, образцы высушивали при температуре T=100÷200К в среде инертного газа. Высушивание продолжали с одновременной откачкой среды, после чего, образцы в кварцевых ампулах подвергали термовакуумной обработке, сначала при T=373 К, затем при T=673 К, P ≈ 10⁻³ Па. Наполнение ампул водой и запаивание производились на вакуумно-адсорбционной установке. Плотность паров

воды в ампулах составляла $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 5 \text{ мг/см}^3$. Температура при проведении экспериментов поддерживалась с точностью $\pm 1\text{C}$.

В результате термических процессов, превращения воды в контакте с металлическими материалами - происходит их окисление. Окисление циркония и сплава Zr1%Nb - изучались гравиметрическим методом. Для этого, образцы металлов после очистки взвешивались до процесса. После процесса, образцы высушивались путем вакуумирования при $T \sim 373\text{K}$, затем охлаждались в вакууме, взвешивались с точностью $\pm 0,05$ мг. Процессы окисления металлов в результате термических процессов характеризовались разницей в весе образцов до и после процесса $\Delta m = m_i - m_o$.

С целью выявления достоверности гравиметрического метода термического окисления материалов, параллельно изучались в проточной системе - дериватографическим методом. Исследование проводилось на дериватографе Д-102 фирмы MOM. Сопоставление полученных результатов на окислении материалов Zr и при $T=873\div 973\text{K}$ гравиметрическими и дериватографическими методами выявляются, что между ними в пределах точности наблюдаются удовлетворительные совпадения. Поэтому, дальнейшие исследования термических процессов окисления металлических материалов проводятся гравиметрическим методом.

3. Результаты и их обсуждения

Изучена кинетика окисления образцов из металлического циркония и сплава циркония при термическом воздействии, которую можно разделить на два этапа. На первом этапе – исследована кинетика в течение короткого времени до 480сек при различных температурах $T= 873\div 1573\text{K}$ (рис.1-4).

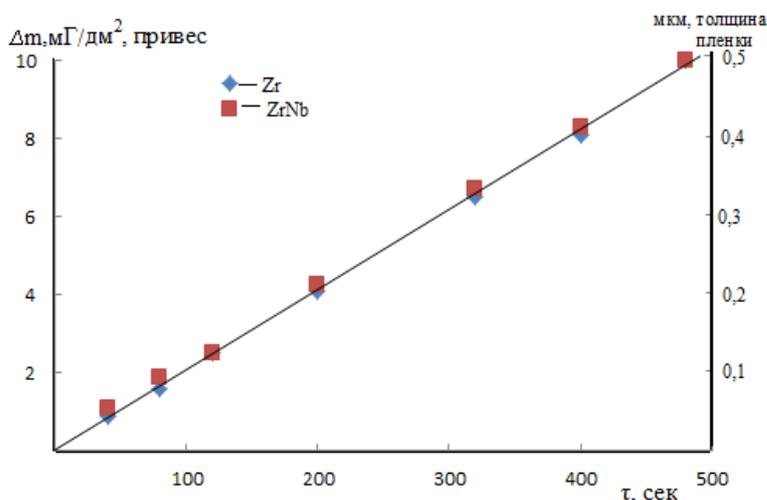


Рис.1.Зависимости привесов и толщины пленок от времени при окислении в присутствии образцов Zr и Zr 1% Nb при $T=873\text{K}$

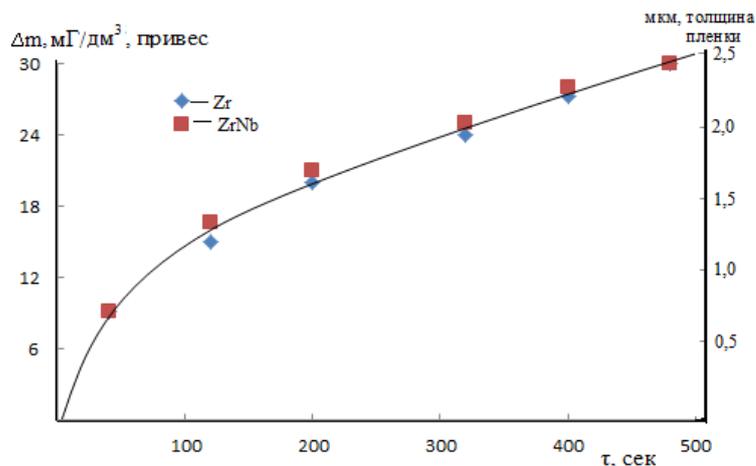


Рис. 2. Зависимости привесов и толщины пленок от времени при окислении в присутствии образцов Zr и Zr 1% Nb при T=1073K

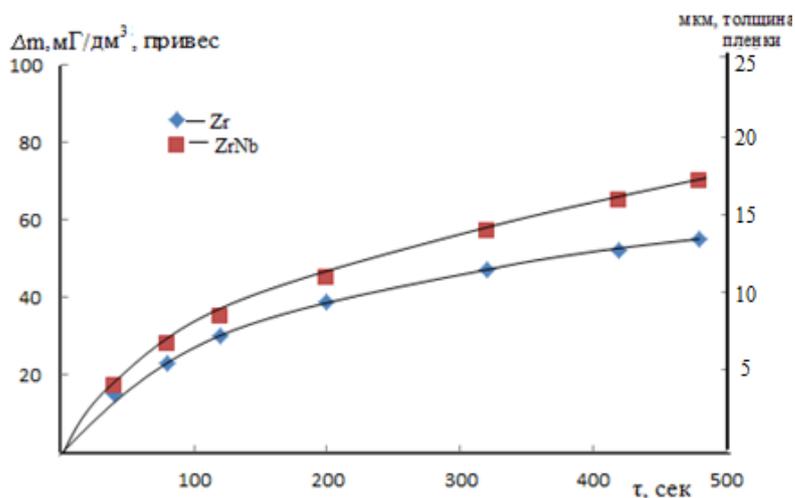


Рис. 3. Зависимости привесов и толщины пленок от времени при окислении в присутствии образцов Zr и Zr 1% Nb при T=1173K

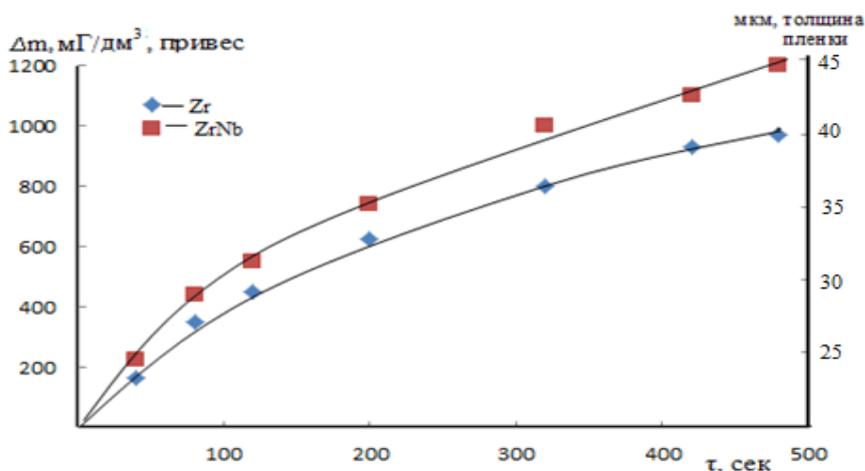


Рис.4. Зависимости привесов и толщины пленок от времени при окислении в присутствии образцов Zr и Zr 1% Nb при T=1373K

Из рисунков видно, что образцы металлического циркония и сплава циркония, после указанных периодов выдержки при температурах 873 и 1073К на поверхности этих образцов образуются оксидные пленки. При высоких температурах $T=1173\text{К}$ и $T=1573\text{К}$ на поверхности образцов циркония и $\text{Zr}1\%\text{Nb}$ толщина пленки увеличилась в несколько раз.

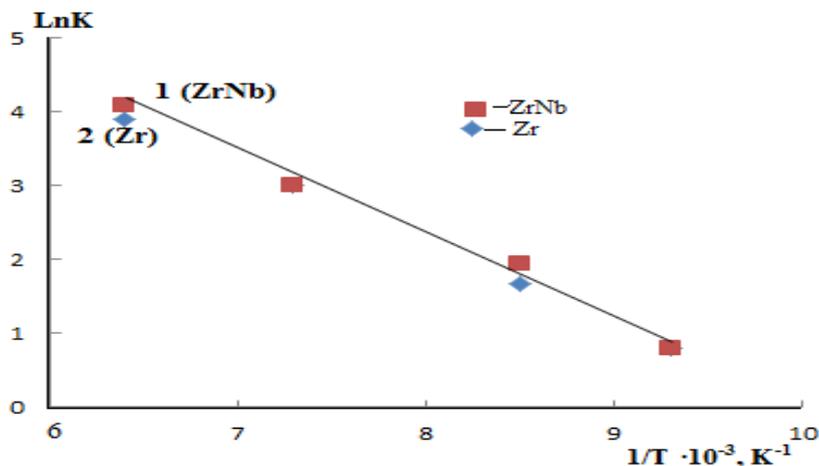


Рис. 5. Зависимости LnW от обратной температуры при термическом разложении паров воды в присутствии образцов Zr и $\text{Zr} 1\% \text{Nb}$

На основе графиков (рис. 1-4) определены зависимости логарифмов константы окисления (LnK) от обратной абсолютной температуры испытаний ($T_{\text{исп}}$) и определена энергия активации процесса окисления, которая составила 41,7 ккал/моль (для сплава $\text{Zr}1\%\text{Nb}$) и 45,6 ккал/моль (для металлического циркония) (рис.5.).

На втором этапе – проведено испытание при более длительном времени выдержки и исследовали кинетику окисления до 14 часов. Зависимость величин привесов в процессе окисления от времени при разных температурах в диапазоне $T=873\div 1573\text{К}$ при длительности испытаний от 1 до 14 ч, которая показана на рис. 6.

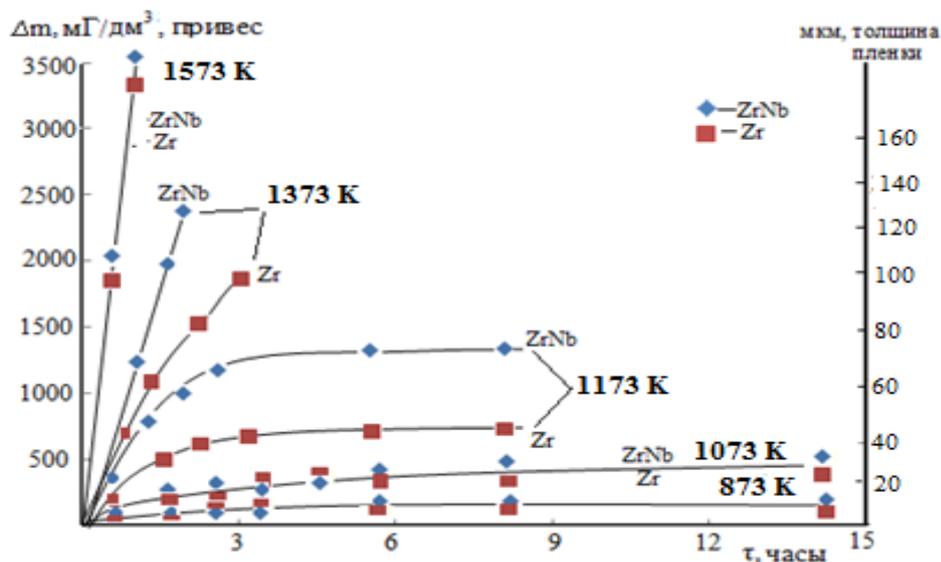


Рис. 6. Зависимости привесов и толщины пленок Zr и $\text{Zr}1\%\text{Nb}$ от времени при различных температурах и выдержки в течение 14 часов

В таблице 1 и 2 приведены результаты измерений размеров образцов после окислительных испытаний в сравнении с исходными значениями.

Данные таблицы свидетельствуют об изменении размеров в процессе окисления. Приведенные в табл.1 данные показывают увеличение в длине (L) и диаметре (D) при T=1573K по сравнению 1073K достигают значению 1,3 и 0,8 (для Zr) и 1,7 и 0,8 (для сплава Zr1%Nb) соответственно.

Таблица 1.

Изменение размеров образцов Zr, Zr1%Nb после выдержки в течение 480 сек в парах воды при высоких температурах

Металл и сплав металла	1073K		1173K		1273K		1573K	
	480 сек		480 сек		480 сек		480 сек	
	$\Delta L/L, \%$	$\Delta D/D, \%$						
Zr	0,0	0,0	1,0	0,8	1,0	0,8	1,3	0,8
Zr1%Nb	0,0	0,2	1,0	0,4	1,5	0,6	1,7	0,8

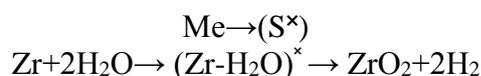
Таблица 2.

Изменение размеров образцов Zr, Zr1%Nb после выдержки в течение времени от 1 часа до 14 час в парах воды при высоких температурах

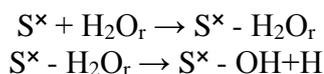
Металл и сплав металла	1073K		1173K		1273K		1573K	
	1 ч		4 ч		9 ч		14 ч	
	$\Delta L/L, \%$	$\Delta D/D, \%$						
Zr	1,6	2,2	2,8	3,0	3,4	3,7	4,1	12,9
Zr1%Nb	1,9	2,9	3,2	3,5	3,8	3,8	4,2	13,00

Учитывая существенные изменения в размерах (в длине и диаметре образцов, а именно в их увеличении), значения у циркония несколько меньше, чем у сплава Zr1%Nb. Различия в свойствах пленок, можно связать с повышенным содержанием кислорода в сплаве Zr1%Nb и его более высокой прочностью, а также образованием слоистой структуры оксидных пленок. Как видно, из рис.6 после выдержки при T = 1373K толщина оксидного слоя у сплава Zr1%Nb в 1,5~2 раза больше в соответствии с меньшими привесами на кинетических кривых при окислении образцов циркония, а при T = 1573K слой оксидной пленки металлического циркония и сплава практически одинаковы (рис.6).

Схематически термические процессы разложения воды в контакте с металлическими поверхностями можно представить следующим образом. В результате термических процессов при высоких температурах на поверхности образуются активные центры (S^{*}):



На образующихся активных центрах происходит адсорбция молекул воды с образованием комплексов ($S^* - H_2O$), которые в дальнейшем диссоциируют с образованием H_2 :



Образование активных центров при термических процессах по сравнению со стадиями являются быстрым процессом, и в первом приближении можно считать, что в начале адсорбции наступает стационарное состояние в процессе генерации активных центров.

Таким образом, изучена кинетика окисления циркония и сплава Zr1%Nb, а также определена энергии активации процессов, толщина пленки, которая образовалась при исследуемом диапазоне температур $T=1073 \div 1573K$. Эти результаты представляют большой интерес в области радиационного материаловедения и радиационной технологии.

Литература

1. Герасимов В.В. Коррозия реакторных материалов М.: Атомиздат, 1980.
2. Alexan Z. Radiolysis corrosion processes in reactors// STU Cer. Fiz. 1970, V.22(9), p.1005.
3. Agayev T.N., Faradj-zadeh I.A., Aliyev A.G., Eyubov K.T., Aliyev S.M. Regularities of radiation and heterogeneous processes in contact of Zr and Zr1% Nb alloy with water // Problems of atomic science and technology, series «Physics of radiation effect and radiation materials science», 2017, №2(108), p.63-69
4. Кульский А.А., Страхов Э.В., Волошинова А.М., Близнюкова В.А. Вода в атомной энергетике, Киев, «Наукова Думка», 1983, 43 с.
5. H.C. Christensen. Effects of water radiolysis on corrosion in nuclear reactors // Radiat. Phys. Chem. 1981, v. 18(1-2), p. 147-158.
6. W.Q. Berns, P.B. Moore. Water radiolysis and its effects upon in reactor zircaloy corrosion//Radiation Effects, 1976, v.30, p.233-242.
7. Y. Maeno, M. Yamamoto, S.M. Naito, M.Mabuchi, T. Hashino. Change in the work function of zirconium by oxidation at high temperatures and low oxygen pressures // J.Chem. Soc. Faraday Trans. 1991, v.87, № 9, p. 1399-1403.
8. V. R.Adamson, G. Friedrich, C. Brian. Corrosion Mechanisms in Zirconium Alloys. 2007, p. 1-19.

KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF METALLIC ZIRCONIUM AND ALLOY Zr1%Nb WITH WATER AT THERMAL IMPACT IN THE FIELD OF TEMPERATURES $T = 873 \div 1573K$

T.N. Agayev, A.G. Aliyev

Institute of Radiation Problems of ANAS
agayevteymur@rambler.ru

Abstract: The results of a study of the kinetics of corrosion of samples from metallic zirconium and Zr1% Nb alloy in water vapor at temperatures $T = 873 \div 1573 K$ are carried out. It is revealed that in the

investigated temperature ranges, corrosion kinetics in initial periods, starting from a certain moment, are described by a parabolic dependence on the treatment time. With an increase in temperature, a change in the weight gain and thickness of Zr and Zr1% Nb films is observed as a function of time during oxidation.

Keywords: thermal process, temperature, oxidation

**T=873÷1573K TEMPERATUR OBLASTINDA TERMİKİ TƏSİR ZAMANI SU İLƏ
TƏMASDA SİR KONİUM VƏ Zr1%Nb ƏRİNTİSİNİN OKSİDLƏŞMƏSİNİN
KİNETİKA VƏ MEXANİZMİ**

T.N. Ağayev, A.Q. Əliyev

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu
agayevteymur@rambler.ru

Xülasə: T=873÷1573K temperatur oblastında su buxarı ilə təmasda metallik sirkonium və Zr1%Nb ərintisinin oksidləşməsinin kinetikasi tədqiq olunub. Müəyyən olunmuşdur ki, tədqiq olunan temperatur diapazonunda oksidləşmənin kinetikasi işlənmə zamanından asılı olaraq parabolik asılılıqla baş verir. Temperaturun artması ilə Zr və Zr1%Nb nümunələrinin qalınlığının və kütləsinin dəyişməsi oksidləşmə prosesindən asılı olaraq müşahidə olunmuşdur.

Açar sözlər: termiki proses, temperatur, oksidləşmə