

ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА Э-125 ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ

В.Г. Асмолов¹, В.П.Смирнов², А.Ю.Лещенко², И.В.Кузьмин²,
А.С. Покровский³, Г.П. Кобылянский³, Д.В. Харьков³

¹ ОАО «Концерн Росэнергоатом», г. Москва

² ООО НПФ «Сосны», г. Димитровград

³ ОАО «ГНЦ НИИАР», г. Димитровград

В настоящей статье представлены методы и результаты исследования окисления необлучённого сплава Э125 при температурах 700 – 1100°С в паро-аргоновой среде. Проведен сравнительный анализ с данными по коррозионному поведению сплава Э110 и зарубежных сплавов состава Zr-2,5%Nb. Обнаружены существенные различия в кинетике окисления сплавов Э125 и Э110 при температурах 900 – 1000°С.

Ключевые слова: сплав Э125, высокотемпературное окисление, содержание водорода, оксидная пленка

Key words: E125 alloy, high temperature oxidation, hydrogen content, oxide film

ВВЕДЕНИЕ

Сплав Э125 широко используется в ядерной энергетике. К наиболее известному его применению относятся технологические каналы и каналы СУЗ реактора РБМК и чехлы для ТВС реакторов ВВЭР. Учитывая такое значительное использование сплава данных по его свойствам в условиях аварийного перегрева явно недостаточно.

Специалистами ОАО «Концерн Росэнергоатом», ОАО «ГНЦ НИИАР» и ООО НПФ «Сосны» проведены работы по исследованию высокотемпературного окисления необлучённого сплава Э125 и сравнительный анализ с литературными данными по коррозионному поведению сплава Э110 и зарубежных сплавов состава Zr-2,5%Nb.

В данной статье представлены метод проведения исследований, экспериментальные зависимости удельного привеса образцов содержания водорода в образцах от времени, а также результаты оптических исследований структуры образцов.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований являлся сплав сплава Э125 в форме образцов, изготовленных из трубы канала СУЗ РБМК производства ОАО «ЧМЗ» (г. Глазов) в состоянии поставки. Из трубы с наружным диаметром $88_{-0,1}^{+0,7}$ мм и толщиной стенки $3,0_{-0,3}^{+0,3}$ мм вырезаны образцы шириной 13 мм и длиной 35 мм. Для методических экспериментов использовались образцы сплава Э110. Образцы представляли собой отрезки оболочки твэла реактора ВВЭР-1000 в состоянии поставки с наружным диаметром $9,15 \pm 0,05$ мм и толщиной стенки $0,69_{-0,06}^{+0,07}$ мм. Длина образцов составляла 20 мм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОД ПРОВЕДЕНИЯ ИСПЫТАНИЙ

Для проведения коррозионных испытаний образцов материалов в паро-аргоновой среде при температуре до $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ создана установка высокотемпературного окисления (рис. 1). Нагрев исследуемого образца до заданной температуры и выдержка в течение необходимого времени в паро-аргоновой среде осуществляли с помощью муфельной трубчатой печи. Реакционный объем печи представлял собой керамическую трубку диаметром 22 мм и толщиной стенки 2 мм, размещенную в нагревателе. Для контроля температуры использовали два термоэлектрических преобразователя (ТЭП) типа ХА. Опорный ТЭП постоянно находился вблизи центральной части канала, горячий спай второго ТЭП размещали непосредственно около поверхности образца, расположенного на тигле, и перемещаемого вместе со штоком.

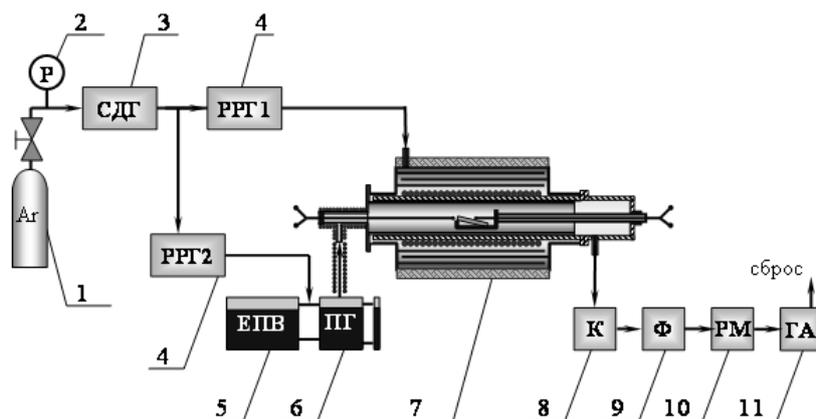


Рис. 1. Схема установка высокотемпературного окисления: 1 – баллон с аргоном; 2 – манометр; 3 – стабилизатор давления газа; 4 – регуляторы расхода газа; 5 – емкость питательной воды; 6 – парогенератор; 7 – печь для окисления образцов; 8 – конденсатор паров воды; 9 - аэрозольный субмикрофильтр; 10 - измеритель массового расхода газа; 11 - газоанализатор

При проведении эксперимента тигель с образцом устанавливали в рабочем канале так, чтобы центр образца находился в положении с нулевым аксиальным градиентом температуры в паро-аргоновой среде, при этом перепад температуры по длине образца не превышает 10 °С.

Система газоподготовки (рис. 1) предназначена для подачи паро-аргоновой среды с заданными параметрами к образцу, осушения парогазовой смеси, выходящей из печи и определения концентрации водорода в осушенной газовой смеси. В ходе эксперимента измеряли температуру образца, расход аргона, концентрацию водорода в аргоне в выходной газовой линии. Средний расход пара в течение эксперимента определяли по массе конденсата, собравшегося в приемной емкости конденсатора водяных паров, по окончании эксперимента.

Металлографическое исследование образцов после испытаний проведено для оценки степени и характера окисления наружной поверхности образцов. Исследовалось поперечное сечение в центре образца. Содержание водорода в образцах после испытаний определяли методом высокотемпературной экстракции в токе инертного газа на установке газового анализа [1].

Для учета неизотермического окисления образцов при их нагреве и охлаждении, а также отклонений температуры от заданной в течение изотермической выдержки образца в паро-аргоновой среде для каждого эксперимента определяли эквивалентное время окисления, которое рассчитывали по соотношению, полученному из закона Аррениуса для скорости реакции [2]:

$$t = \tau \cdot \frac{\sum_i \exp(-Q/(R \cdot T_i))}{\exp(-Q/(R \cdot T))}, \quad (1)$$

где Q – энергия активации реакции окисления, кДж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, 8,31 кДж/(моль·К);

T – температура изотермического режима эксперимента, К;

T_i – средняя температура на i -том шаге квантования, К;

τ – шаг квантования, с.

Энергия активации окисления цирконий-ниобиевого сплава Э125 принималась равной 86,5 кДж/моль – такой же, как для сплава Э110 [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОГО ПРИВЕСА ИСПЫТАННЫХ ОБРАЗЦОВ

С образцами сплава Э125 проведена серия экспериментов по окислению в паро-аргоновой среде при температурах 700, 800, 900, 1000 и 1100 °С. Для возможности проведения дальнейшего сравнительного анализа поведения разных сплавов при высокотемператур-

ном окисления проведены методические эксперименты с образцами необлученных оболочек ТВЭЛОВ ВВЭР-1000 из сплава Э110.

На рис. 2 приведены зависимости удельного привеса окисленных фрагментов РК СУЗ РБМК-1000 из сплава Э125. Там же для сравнения приведены опубликованные данные по кинетикам окисления зарубежного сплава Zr-2,5%Nb и сплава Э110.

При температуре 700 °С кинетика окисления сплава Э125 (рис. 2а) имеет параболический характер (коэффициент степенной аппроксимации близок к 0,5) и в области малых времен выдержки хорошо совпадает с приведенными в работе [3] экспериментальными данными по окислению фрагментов необлученных оболочек ТВЭЛОВ реактора ВВЭР-1000 из сплава Э110.

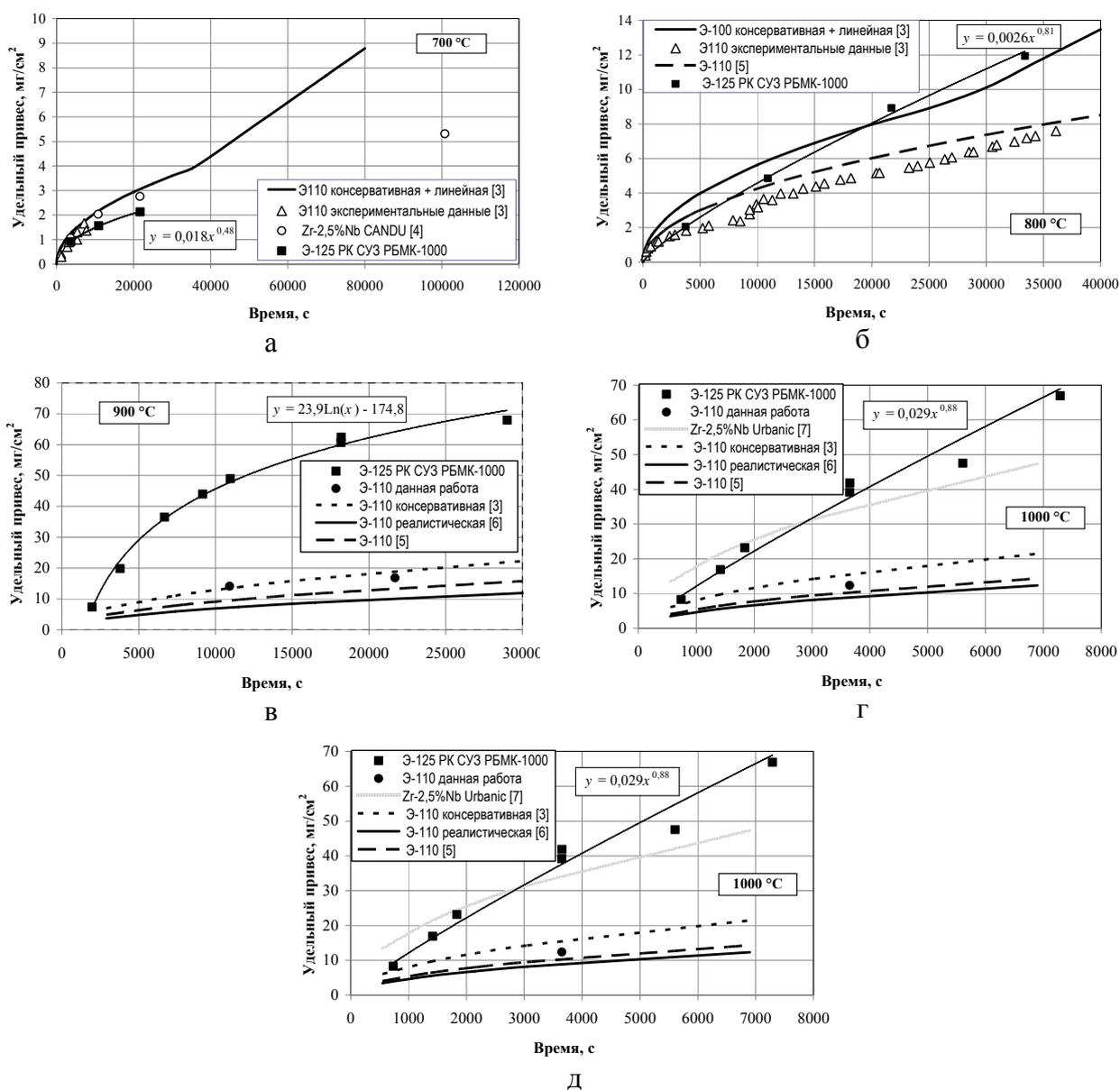


Рис. 2. Зависимость удельного привеса образцов от эквивалентного времени окисления при температуре изотермической выдержки 700°С (а), 800°С (б), 900°С (в), 1000°С (г) и 1100°С (д)

В работе [3] также приведена консервативная кинетика окисления сплава Э110, описываемая параболическим законом. В температурном диапазоне от 700 до 850 °С, параболический закон, описывающий начальный этап кинетики окисления, сменяется на линейный закон. Как показано на рис. 2а, полученные данные по привесу образцов сплава Э125 при температуре изотермической выдержки 700 °С лежат значительно ниже консервативной зависимости для сплава Э110.

В работе [4] исследовалась кинетика окисления в паре при температуре 700 °С фрагментов напорных труб реактора CANDU, изготовленных из зарубежного сплава Zr-2,5%Nb. Нужно отметить, что в этих исследования перелома в кинетике окисления к линейной зависимости не наблюдалась. Полученные привесы для образцов сплава Э125 РК СУЗ РБМК-1000 находятся немного ниже данных для зарубежного сплава Zr-2,5%Nb, но в целом согласуются с ними.

При температуре 800 °С кинетика окисления сплава Э125 (рис. 2б) близка к линейной (коэффициент степенной аппроксимации равен 0,8). На рис. 2б приведены для сравнения консервативная кинетика окисления и экспериментальные данные для сплава Э110 из работы [3], а также кинетика окисления сплава Э110 из работы [5].

При окислении в течение менее 3 часов привесы образцов разных сплавов примерно совпадают, однако при увеличении времени скорость окисления сплава Э125 значительно возрастает. Как будет показано ниже при анализе внешних видов и фотографий микроструктуры образцов из сплава Э-125, это связано с тем, что при большем времени окисления плотная черная оксидная пленка превращается в белую расслаивающуюся.

При температуре 900 °С кинетика окисления сплава Э125 (рис. 2в) плохо описывается линейной и степенной зависимостью, но хорошо аппроксимируется логарифмической зависимостью. С увеличением времени окисления скорость реакции падает, однако удельные привесы образцов сплава Э125 в несколько раз выше, чем для сплава Э110. На диаграмму добавлена реалистическая зависимость для сплава Э110 из работы [6].

Для проверки методики проведения экспериментов и подтверждения надежности получаемых результатов было решено провести методические эксперименты с использованием в качестве образцов фрагментов необлученных оболочек твэлов реактора ВВЭР-1000 из сплава Э110. Результаты хорошо совпали с консервативной зависимостью из работы [3] (см. рис. 2в) и подтвердили корректность получаемых результатов. Такая же проверка проведена для испытаний по высокотемпературному окислению при температурах 1000 и 1100 °С.

При температуре 1000 °С кинетика окисления сплава Э125 (рис. 2в) близка к линейной (коэффициент степенной аппроксимации равен 0,87). На рис. 2в приведены для сравнения кинетика окисления цилиндрических образцов зарубежного сплава Zr-2,5%Nb из работы [7]. Удельные привесы образцов сплава Э125 оказались в несколько раз выше, чем для сплава Э110, но по порядку величин совпадали с данными для зарубежного сплава Zr-2,5%Nb. Однако кинетика окисления сплава Zr-2,5%Nb подчиняется параболическому закону в отличие от полученной практически линейной кинетики окисления сплава Э125.

Также был проведен методический эксперимент с использованием в качестве образца фрагмента необлученной оболочки твэла реактора ВВЭР-1000 из сплава Э110. Результаты эксперимента хорошо совпали с зависимостью из работы [5] и подтвердили корректность полученных результатов.

При температуре 1100 °С кинетика окисления сплава Э125 (рис. 2д) имеет параболический характер (коэффициент степенной аппроксимации близок к 0,5) и почти полностью совпадает с кинетикой окисления для сплава Э110, показанной в работах [5,6]. Необходимо отметить полное несовпадение с кинетикой окисления зарубежного сплава Zr-2,5%Nb из работы [7] - полученные нами данные для сплава Э125 в несколько раз ниже. Существенные расхождения в кинетике окисления цирконий-ниобиевых сплавов одного состава и разной технологии изготовления наблюдались и ранее, например, для сплавов Э110 на основе электролитического и губчатого циркония [8].

Также были проведены два методических эксперимента с использованием в качестве образцов фрагментов необлученной оболочки твэла реактора ВВЭР-1000 из сплава Э110. Результаты эксперимента полностью совпали с зависимостями из работ [5,6], кинетикой окисления сплава Э125 и подтвердили корректность получаемых результатов.

Выявленные различия кинетики окисления сплава Э125 и типов описывающих их зависимостей свидетельствуют о принципиальных различиях в механизмах, контролирующей скорость окисления, при разных температурах. Этот вывод подтверждается и результатами металлографических исследований.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МИКРОСТРУКТУРЫ ОБРАЗЦОВ

Результаты металлографических исследований показали, что оксидная пленка на поверхности образцов, испытанных при температуре 700 °С, является плотной (рис. 3а), а внешний вид образцов после испытаний свидетельствует об отсутствии расслоений.

При увеличении времени окисления образцов при температуре 800 °С плотная черная оксидная пленка превращается в белую расслаивающуюся (рис. 3б). В текстуре слоев оксида наблюдаются мелкие вытянутые вдоль поверхности образца поры, оксидная пленка прерывается крупными трещинами, перпендикулярными к поверхности образца. В толще

металла наблюдаются гидриды в виде пластинок, расположенных преимущественно параллельно поверхности образца. Увеличения зерна в основном металле не наблюдается.

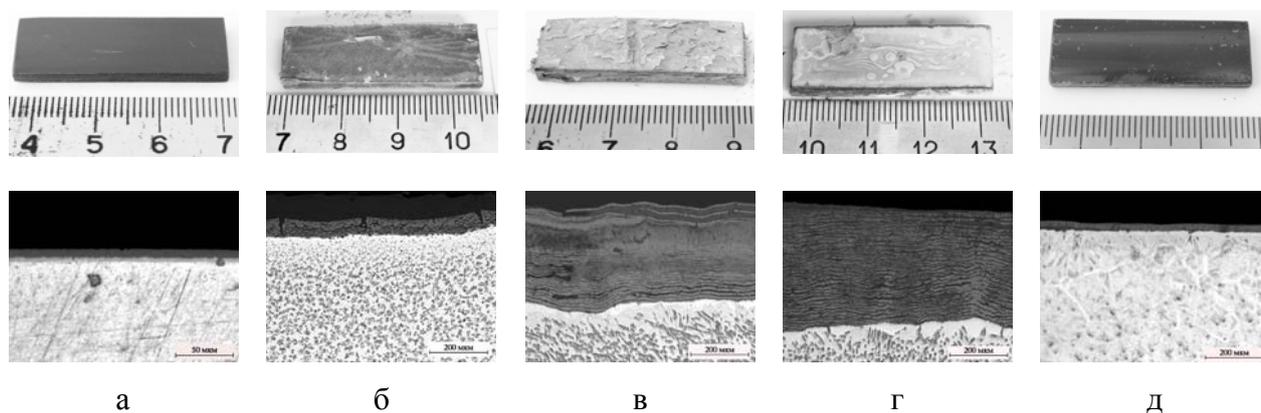


Рис. 3. Внешний вид и микроструктура образцов после испытаний 700 °С, 3 ч (а); 800 °С, 9 ч 15 мин (б); 900 °С, 2 ч 30 мин (в); 1000 °С, 2 ч (г); 1100 °С, 7 мин 30 с (е).

Внешний вид и фотографии микроструктуры образцов после испытаний при 900 и 1000 °С (рис. 3в и 3г) показывают расслоение рыхлой розовато-белой оксидной пленки на множество очень тонких слоев при общей большой толщине оксида циркония. После испытаний при 1000 и 1100 °С наблюдается увеличение зерна в основном металле.

Образцы, испытанные при температуре 1100 °С (рис. 3д) при малых временах окисления имеют черный цвет, при увеличении времени окисления появляются локальные отслоения белого цвета. На фотографиях микроструктуры образцов после испытаний наблюдается плотная оксидная пленка на поверхности образцов.

Окисление образцов сплава Э125 при температурах 900 и 1000 °С сопровождается образованием рыхлых отслаивающихся многослойных оксидных пленок. Защитные свойства таких пленок по отношению к окислительной среде практически не возрастают по мере увеличения длительности окисления и толщины оксида. Этим объясняется повышенная скорость окисления сплава Э125 при данных температурах.

На рис. 4 приведены зависимости толщины оксидной пленки от эквивалентного времени окисления для температуры в диапазоне 700 – 1100 °С. Рост толщины пленки от времени окисления подчиняется тем же закономерностям, что и удельный привес образцов - для температуры 700 и 1100 °С подчиняется параболическому закону, для температуры 800 и 1000 °С наилучшим образом аппроксимируется линейным приближением, а при температуре 900 °С – логарифмической зависимостью от времени.

Большой разброс точек в диапазоне температуры 800–1000 °С объясняется значительной неравномерностью толщины оксида циркония на поверхности образцов и изменением плотности оксида из-за неравномерной структуры его слоев вдоль поверхности образцов.

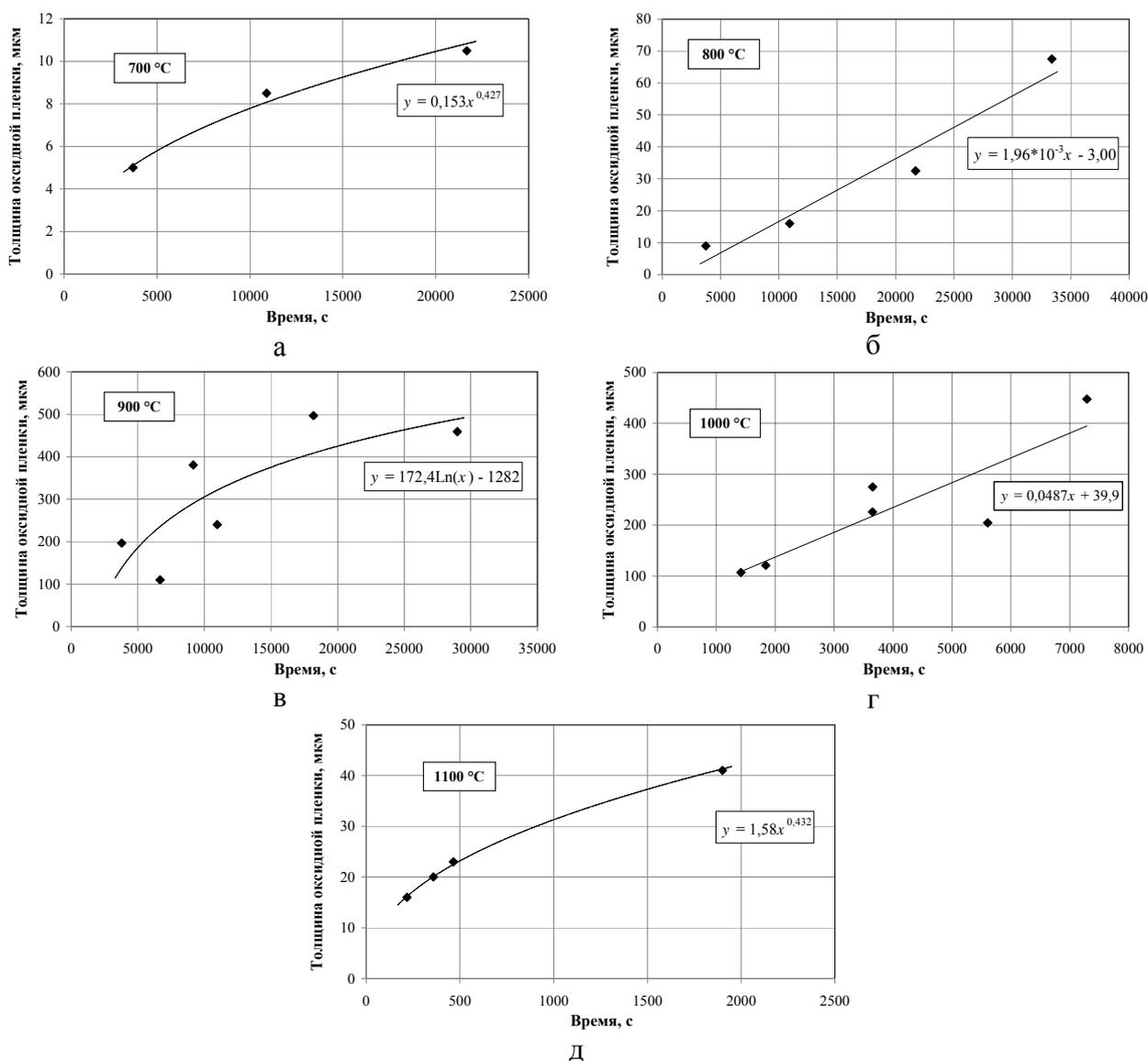


Рис. 4. Зависимость средней толщины оксидной пленки от эквивалентного времени окисления при температуре 700 °C (а), 800°C (б), 900°C (в), 1000°C (г) и 1100°C (д)

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В ОБРАЗЦАХ

В ходе большинства экспериментов на каждом шаге квантования измерялась также концентрация водорода и расход газа в выходной линии установки. По результатам изменений определяли количество водорода, выделившегося в газовую среду, численно интегрируя по времени произведение расхода газовой смеси и концентрации водорода в ней.

Оценка количества водорода, поглощенного в образце, осуществлялась на основе данных по выходу водорода в газовую среду и привесу образца. Допуская, что весь привес образца определяется кислородом, оценивали массовую долю водорода в образце (в wrpm):

$$\omega_{H_2} = 1000 \cdot \frac{\Delta M_{\text{обр}} / 8 - M_{H_2}}{M_{\text{обр}}}, \quad (2)$$

где $\Delta M_{\text{обр}}$ – привес образца, мг; $M_{\text{обр}}$ – исходная масса образца, г.

Концентрация водорода в зависимости от удельного привеса в образцах сплавов Э125 и Э110, рассчитанная в таком подходе, приведена на рис. 5. Для подтверждения корректности расчетной методики проведены измерения массовой доли водорода в двух окисленных образцах методом термоэкстракции. Результаты свидетельствуют о удовлетворительном совпадении расчетных и экспериментальных данных. В диапазоне концентраций от 500 до 1000 μppm расхождение расчетных и экспериментальных значений концентрации водорода не превысило 30%.

До удельных привесов порядка 15 мг/см^2 концентрация водорода в окисленном материале возрастает, подчиняется общей закономерности вне зависимости от температуры окисления. Для больших степеней окисления имеются данные только для температур 900 и 1000°C . Концентрация водорода увеличивается с ростом удельного привеса образцов, выходя на насыщение при привесах более 50 мг/см^2 .

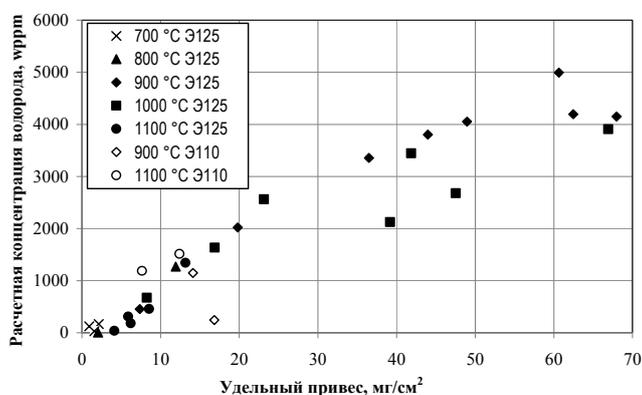


Рис. 5. Зависимость расчетной концентрации водорода в образцах от удельного привеса для разных температурных режимов эксперимента

Полученный результат может быть объяснен тем, что доля водорода, поглощаемого образцом при окислении, зависит только от степени окисления и не зависит от температуры. Для более обоснованного анализа механизма поглощения водорода при окислении сплава Э125 необходимы специализированные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена серия испытаний на высокотемпературное окисление в паре в диапазоне температур $700 - 1100^\circ\text{C}$ с шагом 100°C образцов из сплава Э125 в виде фрагментов необлученного канала СУЗ реактора РБМК-1000. Определены зависимости удельного привеса образцов и толщины оксидной пленки от времени окисления, составлен атлас микроструктуры окисленных образцов, определена зависимость содержания водорода в образцах. Установлено, что при температурах 900 и 1000°C скорость окисления сплава Э125 в несколько раз выше скорости окисления сплава Э110, что сопровождается образованием рыхлых многослойных оксидных пленок с низкими защитными свойствами. Полученные

данные могут быть использованы при анализе нештатных и аварийных ситуаций, связанных с перегревом изделий из сплава Э125.

Список литературы

1 Шишалова Г.В., Заморский Д.В., Повстанко А.В., Маершина Г.И., Определение содержания водорода в облученных циркониевых сплавах. // «Физика и химия обработки материалов» – №1, 2009. – С.19-22.

2 Cathcart, J. V. et al, Zirconium Metal-Water Oxidation Kinetics IV. Reaction Rate Studies, // ORNL/NUREG-17, Oak Ridge National Laboratory, 1977.

3 Yu.K. Bibilashvili, N.B. Sokolov, L.N. Andreeva-Andrievskaya, A.V.Salatov, A.M. Morozov, High-temperature Interaction of Fuel Rod Cladding Material (Zr1%Nb alloy) with Oxygen-containing Mediums. // Proceedings of IAEA Technical Committee on Behavior of LWR Core Materials under Accident Conditions, held in Dimitrovgrad, Russia, 9-13 October 1995. IAEA TECDOC 921, Vienna, 1996, pp. 117-128.

4 Maria Mihalache, Vasile Radu, Dumitru Ohai, Mărgărit Pavelescu, Study on the microstructural changes in Zr-2.5Nb due to the LOCA thermal transients. // University POLITEHNICA of Bucharest Scientific Bulletin, Series B, Vol. 72, Iss. 4, 2010, pp. 185-196.

5 L. Yegorova, K. Lioutov, N. Jouravkova, A. Konobeev, V. Smirnov, V. Chesanov, A. Goryachev, Experimental study of embrittlement of Zr-1%Nb VVER cladding under LOCA-relevant conditions. // NUREG/IA-0211, IRSN 2005-194, NSI RRC KI 3188, March, 2005.

6 Yu.K.Bibilashvili, N.B.Sokolov, A.V.Salatov, L.N.Andreyeva-Andrievskaya, O.A.Nechaeva, F.Yu.Vlasov, RAPTA-5 code: modelling behaviour of VVER-type fuel rods in design basis accidents verification calculations. Proceedings of IAEA Technical Committee on Behaviour of LWR Core Materials under Accident Conditions, held in Dimitrovgrad, Russia, on 9-13 October 1995. IAEA-TEC-DOC-921, Vienna, 1996, pp.139-152.

7 Urbanic V.F. Oxidation of zirconium alloys in steam at 1000 to 1850 °C. Zirconium in the Nuclear Industry. ASTM STP 633. A. L. Lowe, Jr. and G. W. Parry, Eds., American Society for Testing and Materials, 1977, pp. 168-181.

8 А.В. Горячев, Ю.Ю. Косвинцев, А.Ю. Лещенко. Особенности кинетики высокотемпературного окисления облученных оболочек ВВЭР, Физика и химия обработки материалов. – 2009. – № 2. – С. 14-23.