

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2024-2-146-155>

УДК 539.21: 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ $ZrBe_2$ В ПАРАХ ТЯЖЕЛОЙ ВОДЫ

Ю. Н. Гордиенко^{1*}, Т. В. Кульсартов¹, В. С. Бочков¹, Ж. А. Заурбекова¹,
Ю. В. Понкратов¹, К. К. Самарханов¹, С. В. Ударцев²

¹ Филиал «Институт атомной энергии» НЯЦ РК, Курчатов, Казахстан

² АО «Ульбинский металлургический завод», Усть-Каменогорск, Казахстан

*E-mail для контактов: gordienko@nnc.kz

В данной работе представлены результаты эксперимента по исследованию процессов коррозии бериллида $ZrBe_2$ при продувке образца стационарным потоком парогазовой среды $Ar+D_2O$ в условиях тепловых нагрузок. Бериллид $ZrBe_2$ рассматривается как один из перспективных материалов при использовании в различных отраслях промышленности, науки и технике, в том числе термоядерной энергетике. Интерес к изучению процессов коррозии бериллидов в условиях продувки инертными газами, с примесями паров воды разного изотопного состава (H_2O и D_2O) обусловлен необходимостью понимания процессов, возникающих при таком взаимодействии.

Коррозионный эксперимент с образцом $ZrBe_2$ проводился на приборе синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 3+ производства компании Mettler-Toledo (Швейцария) в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer ThermoStar, в температурном диапазоне от 100 °C до 1200 °C. В качестве объекта исследования был выбран измельченный, промышленно изготовленный бериллид циркония, производства АО «Ульбинский металлургический завод» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). В результате анализа экспериментальных данных предложен механизм взаимодействия паров тяжелой воды с бериллидом циркония и получено уравнение для определения константы скорости коррозии $ZrBe_2$ в процессе взаимодействия с парами тяжелой воды при продувке парогазовой смесью ($Ar+D_2O$):

$$K(T) = (9,2 \pm 1,1) 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \cdot \exp \left(\frac{-(47,2 \pm 0,7) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{RT} \right).$$

Ключевые слова: бериллид циркония, коррозия, пары тяжелой воды, оксид бериллия, оксид циркония, оксидная пленка.

ВВЕДЕНИЕ

Интерметаллиды на основе бериллия и переходных металлов $MeBe_x$ (бериллиды) представляют собой класс соединений, интерес к которым растет с каждым днем. Так, например, интерметаллические соединения бериллия с такими металлами, как Ti, V, Zr и Nb рассматриваются в качестве альтернативы чистому бериллию в бридерных бланкетах будущих термоядерных реакторов, замедлителях нейтронов в ядерных реакторах, а также имеют перспективы использования в аэрокосмической промышленности [1–3]. В зависимости от наименования переходного металла бериллиды проявляют различные свойства, которые превосходят свойства металлического бериллия, такие как высокая температура плавления, сверхпроводимость, высокая способность накапливать водород и коррозионная стойкость [4–8]. Бериллиды слабее, чем чистый бериллий, вступают в реакции с водяным паром. Что касается условий ядерных и термоядерных реакторов, то здесь бериллиды проявляют большую устойчивость к радиационному набуханию и лучше выделяют тритий [9–11].

Цирконий, являясь одним из металлов переходного типа, а также сплавы на его основе, обладают повышенной устойчивостью к радиационному и коррозионному воздействию, являясь чрезвычайно важным конструкционным материалом ядерной отрасли [12]. По оценкам [13], порядка 85% от мировой добычи

циркония расходуются на нужды ядерной энергетики.

Система Zr–Be является важной составляющей Be-содержащих сплавов, и информация о фазовых равновесиях и термохимических свойствах этой бинарной системы полезна для понимания их способности адсорбировать изотопы водорода и для дальнейшей разработки Be-содержащих интерметаллидов. В настоящее время информации о термодинамических свойствах этой бинарной системы крайне мало.

Известно, что в процессе эксплуатации изделий в условиях ядерных и термоядерных реакторов бериллиды будут подвергаться непосредственному воздействию таких факторов, как высокая температура, воздействие влажной среды и водяного пара, механическое напряжение и т.д. В свою очередь, коррозия материала приводит к необратимым последствиям, когда нарушается целостность материала и теряются его эксплуатационные характеристики. Так, авторы работы [14] произвели несколько видов пэбблов (материал в виде гранул сферической формы) на основе Be-Zr методом плазменного спекания и установили, что пэбблы $ZrBe_{13}$ имеют стабильный слой BeO, который защищает поверхность от окисления, набухания и растрескивания, в отличие от чистого бериллия, на поверхности которого слой BeO способствует разрушению материала. В работе [15] пэбблы $ZrBe_{13}$, изготовленные методом плазменного спекания, ис-

следовались на предмет взаимодействия с водяным паром (15% H_2O). Авторами было обнаружено аномально высокое коррозионное разрушение материала в низкотемпературной области от 700 °C до 900 °C. Это привело к разрушению образца до состояния порошка вследствие межкристаллической деградации на границах между слоем BeO и матрицей бериллида, а также за счет постоянной коррозии через трещины, которые появляются из-за механического напряжения на оксидах. В свою очередь, в работе [16] также было показано, что существует так называемое «вредное» окисление бериллидов (“pest oxidation”), которое происходит в области температур от 700 °C до 1000 °C и которое теряет интенсивность с повышением температуры.

Учитывая, что к настоящему времени далеко не все фазы бериллида циркония достаточно хорошо изучены на предмет коррозии, как например ZrBe_{13} , возникает необходимость получения новых данных, касающихся фазы ZrBe_2 , которая также имеет благоприятные перспективы при использовании в различных отраслях промышленности, науки и технике.

В данной статье приводятся результаты проведения эксперимента по исследованию коррозии бериллида циркония ZrBe_2 методом термогравиметрического анализа (ТГА), дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) и методом масс-спектрометрии (МС) в температурном диапазоне от 100 °C до 1200 °C в атмосфере аргона с примесью паров тяжелой воды ($\text{Ar}+\text{D}_2\text{O}$). Целью данных исследований являлось определение механизма процесса коррозии образца ZrBe_2 при воздействии парогазовой среды $\text{Ar}+\text{D}_2\text{O}$ в широком температурном диапазоне, определение энергии активации процесса коррозии и константы скорости реакции в неизотермических условиях испытаний.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемый образец

В экспериментах по исследованию процессов коррозии бериллида циркония использовался образец в виде крупки (неоднородная фракция различной гранулометрической формы, размерами от 0,5 мм до 4 мм) – измельченный уплотнённый пористый материал ZrBe_2 , изготовленный методом горячего вакуумного прессования на АО «УМЗ» (г. Усть-Каменогорск, Казахстан). Общая масса навески образца – 371,87 мг. В работе [17] приведены результаты рентгеноструктурного анализа данного материала, которые показали наличия в материале кроме основных соединений ZrBe_2 , небольшое наличие гексагональной примесной фазы ZrBe_5 . Соединение ZrBe_5 является следующим после ZrBe_2 интерметаллическим соединением с более высоким соотношением числа атомов $\text{Be}/\text{Zr} = 5$, которое может образоваться в процессе синтеза (согласно фазовой диаграмме [18], рисунок 1). Присутствие ZrBe_5 может возникнуть в результате ошибки при взвешивании исходных компо-

нентов смеси, либо частичных потерь при их смешивании и прессовании, что приводит к отклонению от стехиометрического массового соотношения. Кроме того, причиной присутствия ZrBe_5 может быть неоднородность распределения компонентов в образце после прессования, в результате чего стал возможен синтез этого бериллида.

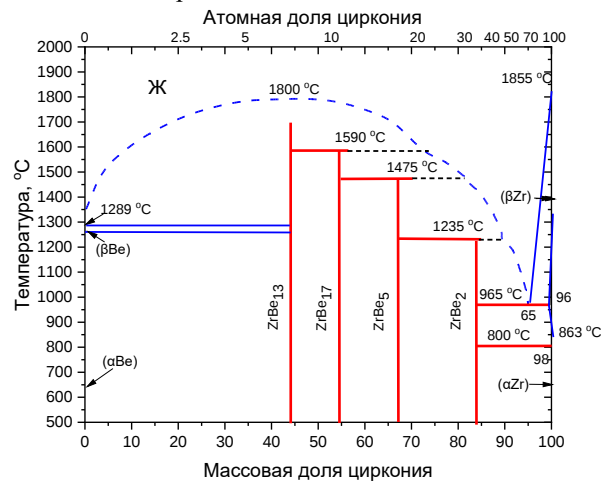


Рисунок 1. Фазовая диаграмма Be-Zr

На рисунке 2 представлены фотографии крупки образца ZrBe_2 до и после загрузки их в алундовый тигель для проведения коррозионных испытаний.

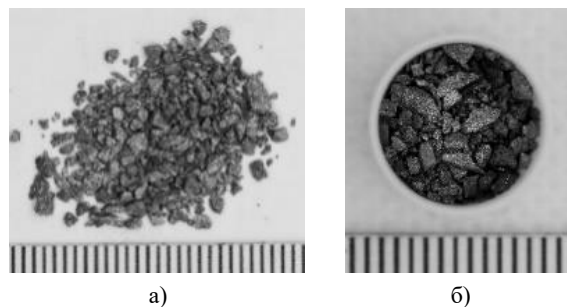


Рисунок 2. Общий вид исследуемого образца ZrBe_2 до (а) и после (б) загрузки в алундовый тигель для проведения коррозионных испытаний (размерность масштабной линейки – 1 мм)

Аппаратура и методы исследования

Исследование процессов коррозии бериллида циркония в парах тяжелой воды (D_2O) проводилось на экспериментальной установке ТиГрА (рисунок 3), созданной на основе прибора синхронного термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC 3+ производства компании Mettler-Toledo (Швейцария) в комплекте с квадрупольным масс-спектрометром Pfeiffer ThermoStar. Установка ТиГрА позволяет за время одного эксперимента использовать одновременно три метода анализа: термогравиметрию, дифференциальную сканирующую калориметрию и газовую масс-спектрометрию в диапазоне температур от 22 °C до 1600 °C, согласно заданной температурой программе эксперимента. Скорость нагрева исследуемого образ-

па может задаваться в диапазоне от 0,02 °C/мин до 100 °C /мин с шагом 0,01 °C /мин. Состав газовой среды, влажность и условия проведения экспериментов задаются оператором. Подробное описание характеристик и режимов работы установки ТиГрА приведены в работе [19].

Высокотемпературный коррозионный эксперимент с образцом $ZrBe_2$, проводился в диапазоне температур от 100 °C до 1200 °C при линейном нагреве тигля с образцом со скоростью 10 °C/мин и охлаждением 40 °C/мин, при постоянной продувке объема реакционной камеры газовой смесью $Ar+D_2O$ (расход газа во время эксперимента составлял 50 мл/мин).

На рисунке 4 представлена схема проведения коррозионного эксперимента на установке ТиГрА с образцом $ZrBe_2$.

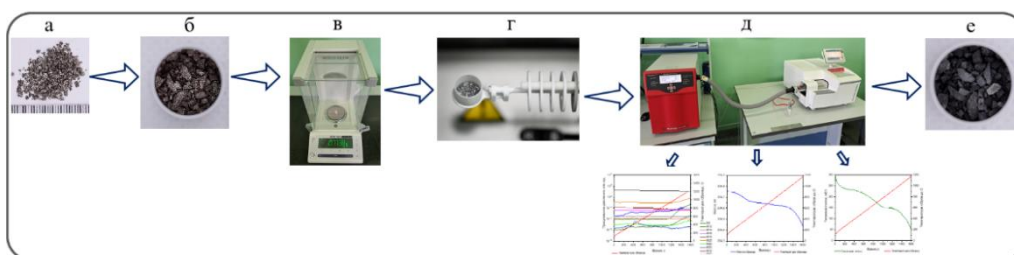
Согласно схеме, процедура проведения эксперимента состояла из следующих этапов. Подготовка и проведение контрольных измерений массы навески образца $ZrBe_2$ (масса составила 371,876 мг). Далее, тигель (материал Al_2O_3 , объем 900 мл) с навеской исследуемого материала устанавливался на платиновую подложку керамического TGA SDTA сенсора аналитического прибора TGA/DSC 3+. Затем, перед

началом нагрева образца, реакционная камера с загруженным образцом продувалась аргоном с добавлением паров тяжелой воды, в течение шестидесяти минут. Данная продувка была необходима для создания однородной газовой среды в реакционной камере анализатора. По истечению заданного времени продувки, установленного оператором с помощью программного обеспечения STARE, осуществлялся линейный нагрев образца (10 °C/мин). При достижении максимальной температуры (1200 °C) образец выдерживался при данной температуре в течение пяти минут, после чего охлаждался со скоростью 40 °C/мин. При этом, на всем протяжении эксперимента (нагрев/охлаждение образца) в режиме реального времени проводилась регистрация изменения массы навески образца, теплового потока, приходящего на образец, а также велась масс-спектрометрическая регистрация газовой среды в объеме реакционной камеры над исследуемым образцом. Экспериментальные данные, полученные в результате эксперимента, сохранялись в виде табличных данных и далее обрабатывались с помощью программного обеспечения STARE, встроенного в аналитический прибор TGA/DSC 3+.



1 – процессор; 2 – монитор; 3 – генератор влажности; 4 – масс-спектрометр с прогреваемым капилляром; 5 – прибор TGA/DSC 3+; 6 – чиллер охлаждения; 7 – шкаф с инертными газами; 8 – аналитические весы; 9 – источник бесперебойного питания

Рисунок 3. Общий вид экспериментальной установки ТиГрА



а) исходный образец; б) образец загруженный в тигель; в) взвешивание тигля с образцом; г) размещение тигля с образцом на TGA SDTA сенсоре; д) проведение измерений; е) образец в тигле после коррозионного эксперимента

Рисунок 4. Схема проведения экспериментов на установке ТиГрА

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионного эксперимента с образцом ZrBe_2 представлены в виде графиков временной зависимости (рисунок 5): *верхний график* – изменения парциального состава парогазовой среды ($\text{Ar}+\text{D}_2\text{O}$) в реакционной камере с исследуемым образцом и изменение температуры образца; *нижний график* – изменение массы навески образца и теплового потока, приходящего на образец за все время эксперимента.

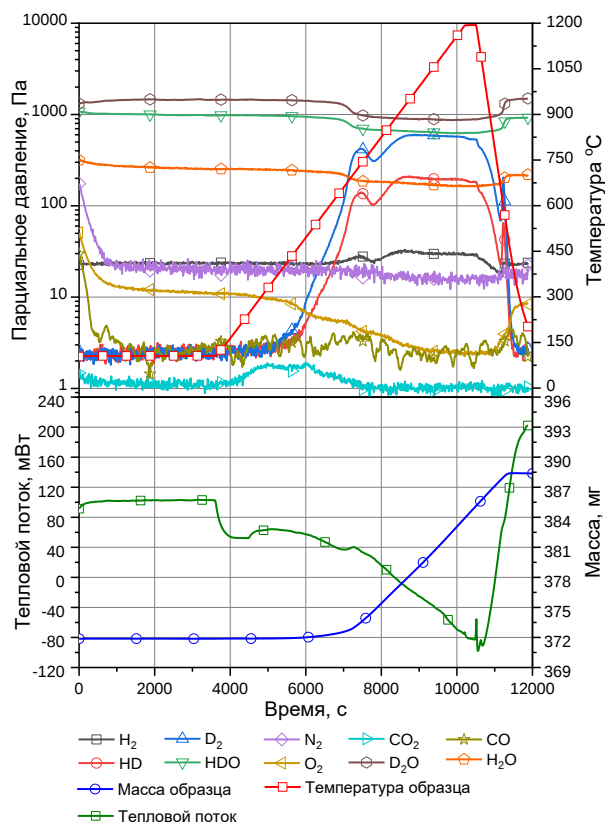


Рисунок 5. Результаты коррозионного эксперимента с образцом ZrBe_2

Согласно полученным данным, приведенным на рисунке 5, можно отметить следующее:

1. В момент начала нагрева образца в объеме реакционной камеры анализатора, продуваемой парогазовой смесью $\text{Ar}+\text{D}_2\text{O}$, наблюдается рост парциального давления молекул CO_2 , до установления температуры образца 300°C . Далее с повышением температуры образца до 500°C концентрация молекул CO_2 практически не меняется и парциальное давление диоксида углерода выходит на квазистационарный уровень. С последующим ростом температуры образца до температуры 750°C концентрация молекул CO_2 падает до своего начального значения и далее парциальное давление диоксида углерода не меняется в процессе дальнейшего нагрева и охлаждения образца.

2. В процессе линейного нагрева образца в диапазоне температур образца от 300°C до 925°C в объеме реакционной камеры над образцом наблюдается рост концентрации молекул D_2 , HD и H_2 , с небольшим перепадом в области температур образца от 745°C до 800°C . При этом, с ростом температуры образца снижается концентрация молекул кислорода (O_2), а в области температур от 650°C до 745°C , также наблюдается падение парциального давления молекул паров воды D_2O , HDO , H_2O . При дальнейшем повышении температуры образца значения парциального давления молекул паров воды не меняется и только в процессе охлаждения образца, начиная с температуры образца 725°C начинает расти до своего исходного значения. В процессе охлаждения образца концентрация молекул D_2 , HD и H_2 в объеме реакционной камеры над исследуемым образцом падает с заметным выбросом при снижении температуры образца от 650°C до 600°C .

3. Из нижнего графика, приведенного на рисунке 5 видно, что на протяжении всего процесса нагрева и охлаждения исследуемого образца идет изменение массы исследуемого образца, общий прирост массы на конец эксперимента составил $\Delta m = 16,5$ мг.

Вышеописанные наблюдения свидетельствуют о том, что при продувке парогазовой смесью ($\text{Ar}+\text{D}_2\text{O}$) реакционной камеры с исследуемым образцом на поверхности бериллида циркония происходят коррозионные процессы.

Для проведения более детального анализа экспериментальные данные были условно разделены на две части:

- полученные на этапе линейного нагрева;
- полученные на этапе охлаждения.

С помощью программного обеспечения STARe (компании Mettler Toledo), установленного на приборе TGA/DSC 3+, были обработаны термограммы, зарегистрированные ДСК методом на разных этапах эксперимента.

На рисунке 6 представлены обработанные термограммы на этапе нагрева (красная линия) и охлаждения (синяя линия) образца ZrBe_2 , в парогазовой среде ($\text{Ar}+\text{D}_2\text{O}$).

Анализируя полученные термограммы (рисунок 6) можно отметить, что в процессе нагрева образца ZrBe_2 наблюдается слабо выявленный тепловой эффект экзотермического характера (I) в области температур от 673°C до 741°C с теплотой реакции $3,34$ Дж/г. Тогда как при охлаждении образца присутствует два экзотермических тепловых эффекта: в диапазоне температур от 1138°C до 1062°C с теплотой реакции $2,36$ Дж/г (II), и в диапазоне температур от 643°C до 534°C с теплотой реакции $1,80$ Дж/г (III). Разница температур теплового эффекта (I) в процессе нагрева и теплового эффекта (III) в процессе охлаждения, скорее всего, обусловлена различными режимами нагрева и охлаждения исследуемого образца.

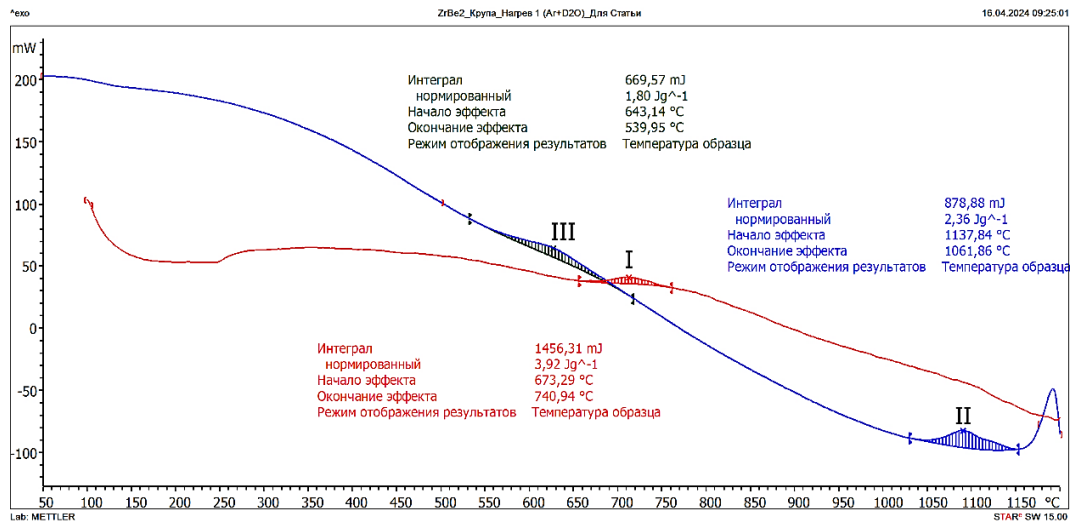


Рисунок 6. Температурная зависимость изменения теплового потока, приходящего на образец $ZrBe_2$

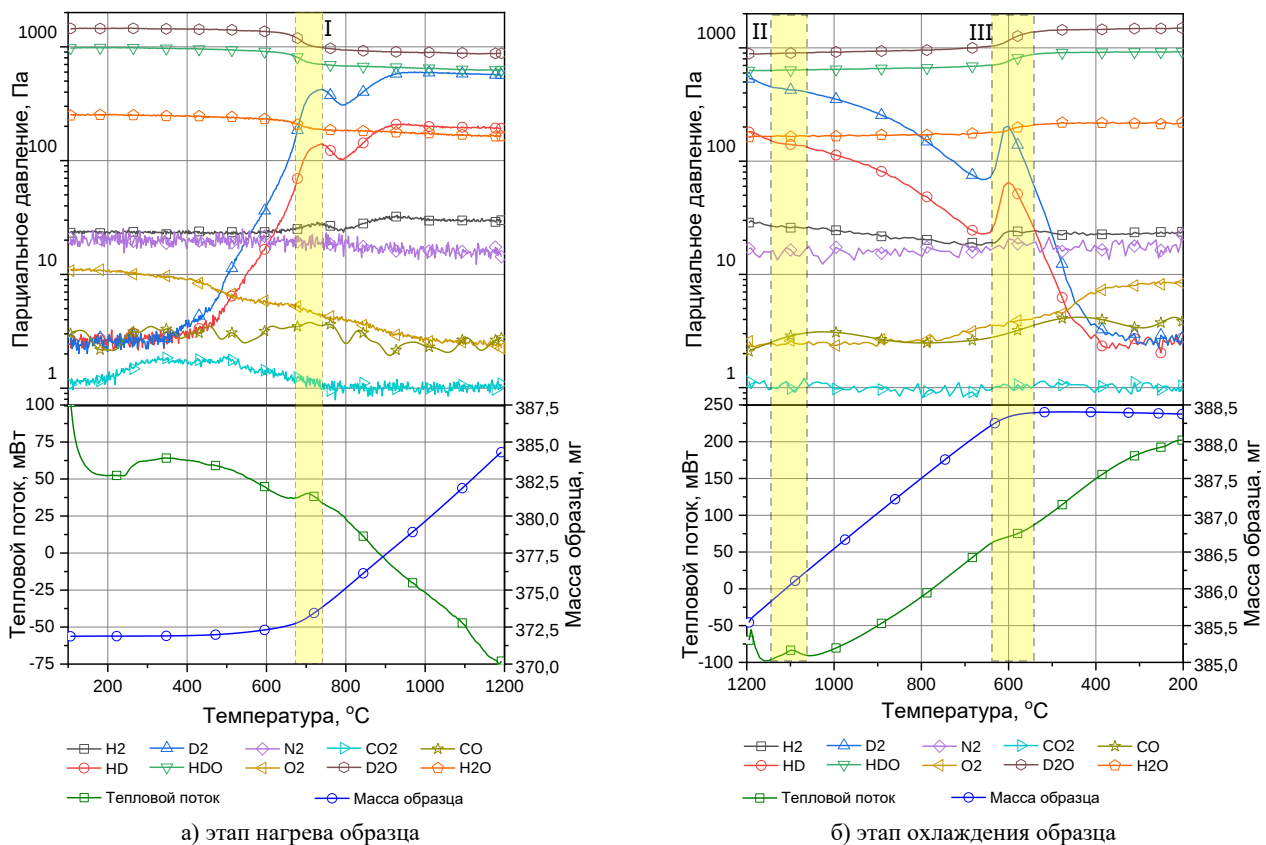


Рисунок 7. Результаты коррозионного эксперимента с образцом $ZrBe_2$, построенные в виде температурных зависимостей: верхний график – изменение парциального давления в объеме реакционной камеры над образцом при продувке парогазовой смесью $Ar + D_2O$; нижний график – изменение теплового потока приходящего на образец и изменения массы навески образца на разных этапах эксперимента

Для удобства интерпретации полученных результатов экспериментальные данные (рисунок 5) были перестроены в виде температурных зависимостей (рисунок 7): изменения парциального давления газовой среды в реакционной камере с исследуемым образцом (верхний график) и температурной зависимости изменения теплового потока, приходящего на образец и изменения массы образца (нижний график)

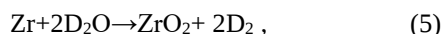
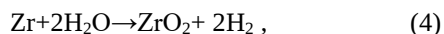
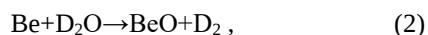
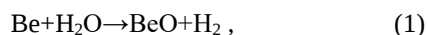
на этапах линейного нагрева и охлаждения образца $ZrBe_2$.

На графиках римскими цифрами и желтым цветом выделены области температур, при которых наблюдались тепловые эффекты, выявленные в результате обработки с использованием программного обеспечения STARe.

Согласно результатам, представленным на рисунке 7, процесс коррозии $ZrBe_2$ в парогазовой смеси $Ar+D_2O$ можно описать следующим образом.

В материале $ZrBe_2$ изначально присутствует оксидная пленка из BeO и ZrO_2 , которая образуется в бериллиде в процессе его изготовления не только на поверхности, но и по границам зерен. Данная пленка на начальном этапе является барьером для взаимодействия паров воды и кислорода с поверхностью исследуемого образца [20]. Таким образом, в начале нагрева образца (примерно до температуры $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ – $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) молекулы паров воды (D_2O и H_2O) могут адсорбироваться на поверхности барьерной пленке BeO и ZrO_2 . После чего часть молекул может сразу же десорбироваться с поверхности обратно в газовую среду, а часть диссоциировать на атомы водорода, дейтерия и кислорода. За счет отсутствия свободных атомов бериллия и циркония атомы водорода, дейтерия и кислорода не взаимодействуют с матрицей материала и находятся в свободном состоянии. Часть атомов водорода, дейтерия и кислорода на поверхности оксидной пленки может провзаимодействовать друг с другом, с образованием комплексов гидроксильной группы OH и OD . Другая часть атомов изотопа водорода может десорбироваться с поверхности в виде молекул D_2 , HD или H_2 , а также в виде H_2O и D_2O . В свою очередь, часть свободных атомов кислорода может провзаимодействовать с атомами углерода (углерод – побочная примесь при изготовлении бериллида циркония) и в виде молекул CO_2 десорбироваться с поверхности образца. Через какое-то время концентрация атомов углерода в образце падает и взаимодействие свободных атомов кислорода с углеродом прекращается. Парциальное давление CO_2 уменьшается и при температуре образца примерно $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ возвращается к исходным значениям. Данный эффект можно увидеть на рисунке 7 (левый, верхний график).

Процесс коррозии бериллида циркония начинается при температуре образца выше $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, в результате образования на поверхности образца свободных от кислорода атомов бериллия и циркония, за счет некоторого развития поверхности в глубь зерен. Образовавшиеся на поверхности образца свободные атомы бериллия или циркония начинают взаимодействовать с атомами кислорода [20, 21] по следующим реакциям:



Члены правой части уравнений (1)–(6) – это продукты реакции: образование оксидного слоя и выделение молекул H_2 и D_2 , часть которых остается на по-

верхности образца. Молекулы H_2 и D_2 могут диссоциироваться, после провзаимодействовать друг с другом и адсорбироваться с поверхности образца в виде молекул HD , рисунок 7а.

В результате протекания реакций (1)–(6) происходит рост массы образца (нижний график рисунок 7а) за счет того, что кислород из паров воды попадает в образец и остается в нем в виде оксидов BeO или ZrO_2 .

Выделение изотопов водорода при линейном нагреве проходит через определенный пик при температуре образца $740\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 7а верхний график), который связан с замедлением процесса коррозии. На данной стадии образовавшийся слой из комплексов гидроксильной группы OD и OH блокирует взаимодействие паров воды с поверхностью бериллида. При дальнейшем повышении температуры образца выше $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ атомы гидроксильной группы OH и OD ассоциируются с атомами водорода, дейтерия и в виде молекул D_2O и H_2O десорбируются с поверхности образца. Одновременно с этим возникает процесс «клиновидного» растрескивания, который разрушает блокирующий оксидный слой, тем самым увеличивает концентрацию свободных атомов Be и Zr по границам зерен. Имеющиеся предположения связывают коррозию по границам зерен либо с преимущественным растрескиванием оксидной пленки вдоль границ нижележащих зерен, либо с повышенной химической активностью и несовершенством границ. Очевидно, что если коррозия по границам зерен начнется, то из-за большого отношения удельных объемов Be и BeO ($\sim 1,6$) она будет продолжаться, так как возникнут сильное напряжение при переходе металла в пограничных областях в оксид и разделение отдельных зерен металла оксидным «клином». Эти процессы способствуют ускорению окисления после разрушения защитной пленки [20].

При достижении температуры образца $920\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше (вплоть до температуры образца $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$) устанавливается некий равновесный процесс выделения изотопов водорода (H_2 , D_2 и HD) и молекул D_2O и H_2O . Данный факт говорит о том, что концентрация свободных атомов Be и Zr стала настолько велика, что все атомы кислорода, поступающие на поверхность из молекул паров воды без ограничений, взаимодействуют со свободными атомами бериллия и циркония, образуяющимися по поверхностям раскола образца.

При охлаждении образца скорость коррозии не меняется до температуры $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, однако выделение молекул D_2 и HD заметно снижается (верхний график рисунок 7б), по всей видимости из-за образования гидроксильной группы OD и OH по поверхностям раскола образца. При температуре $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ и ниже реакция окисления затухает из-за снижения концентрации свободных атомов Be и Zr вследствие прекращения дегградации поверхности образца.

Принимая во внимание вышеописанную схему взаимодействия паров воды с поверхностью $ZrBe_2$, можно сказать, что скорость коррозии (S) будет прямо пропорциональна давлению паров воды, P_{D_2O, H_2O} , количеству атомов, с которыми свободный кислород может провзаимодействовать ($N_{Be, Zr}$), а также константе скорости реакции взаимодействия, которая имеет температурную зависимость и растет с увеличением температуры $K(T)$.

В свою очередь $K(T)$ можно описать выражением:

$$K(T) = k_0 \left(\frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \right) \cdot \exp \frac{-E_a \left(\frac{\text{кДж}}{\text{моль}} \right)}{R \cdot T}, \quad (7)$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель – const, (моль/(с·Па·м²)); E_a – энергия активации процесса коррозии (кДж/моль); R – универсальная газовая постоянная (Дж/(моль·К)); T – температура образца (К).

Учитывая, что прирост массы навески образца связан только с тем, что кислород из паров воды остается в образце в виде оксида BeO и ZrO_2 и других процессов прироста нет, можно определить энергию активации процесса коррозии $ZrBe_2$ при взаимодействии образца с парами тяжелой воды в среде $Ag+D_2O$ и получить выражение для константы скорости коррозии.

Для этого, продифференцировав кривую изменения массы образца, был выбран участок (диапазон температуры образца от 420 °С до 650 °С), при котором не происходит заметного изменения парциального давления паров воды, и при котором достигнута равновесная концентрация свободных атомов Be и Zr . На рисунке 8 представлен график изменения скорости прироста массы образца с выбранным диапазоном температур.

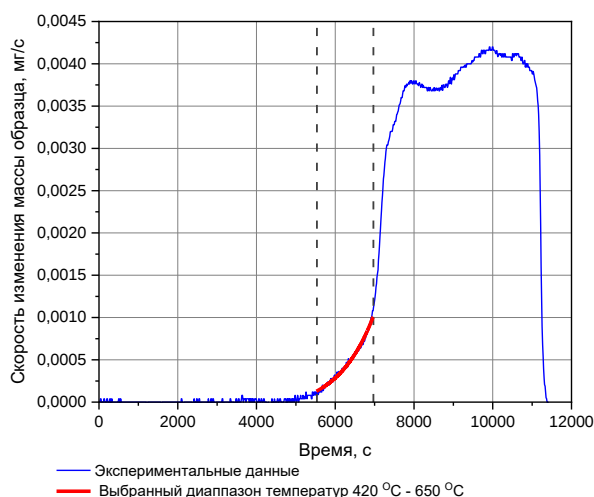


Рисунок 8. Временная зависимость изменения массы навески образца за время эксперимента

Общий вид временной зависимости скорости изменения массы навески $ZrBe_2$ за время эксперимента (рисунок 8) по характеру схож с временной зависимостью изменения парциального давления изотопов

водорода D_2 и HD (рисунок 5) в объеме реакционной камеры TGA/DSC 3+ над исследуемым образцом. Это еще раз подтверждает предположение, что после взаимодействия паров воды с поверхностью образца, молекула тяжелой воды диссоциируется, атомы кислорода вступают в реакцию со свободными атомами Be и Zr образуя оксиды (происходит прирост массы образца), а атомы изотопа водорода ассоциируются и десорбируются с поверхности образца обратно в газовую среду.

Выбранный участок в диапазоне температур от 420 °С до 650 °С на графике изменения скорости прироста навески образца, нормировался на эффективную площадь взаимодействия поверхности образца с парами воды и на общее давление паров тяжелой воды, после чего был построен график обратной температурной зависимости функции $lg((dm/dt)_{\text{норм.}}) = f(1000/T)$. После линеаризация полученной зависимости были определены значения (a) и (b) уравнения $y = a + bx$ (где $x = 1/T$), с помощью которого были рассчитаны предэкспоненциальный множитель (k_0) и энергия активации (E_a) выражения (7).

$$\begin{aligned} lg(K(T)) &= lg\left(k_0 \cdot \exp \frac{-E_a}{R \cdot T}\right) = \\ &= lg(k_0) + (-E_a) \cdot \frac{lg(e)}{R \cdot T} = a + b \cdot \left(\frac{1}{T}\right), \\ lg(k_0) &= a \rightarrow k_0 = 10^a, \\ E_a &= b \cdot \frac{R}{lg(e)}. \end{aligned}$$

На рисунке 9 представлен график функции $lg((dm/dt)_{\text{норм.}}) = f(1000/T)$ и результаты ее линейной аппроксимации.

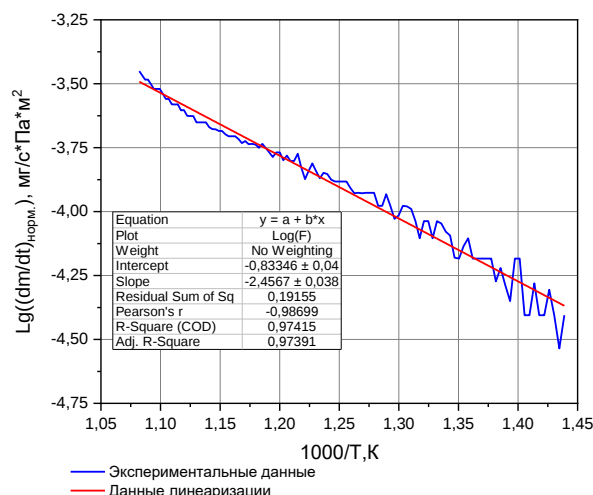


Рисунок 9. Функции $lg((dm/dt)_{\text{норм.}}) = f(1000/T)$ и результаты ее аппроксимации с помощью линеаризации

Таким образом, константа скорости коррозии $ZrBe_2$ в процессе взаимодействия с парами тяжелой воды при продувке парогазовой смесью ($Ag+D_2O$)

принимает следующий вид:

$$K(T) = (9,2 \pm 1,1) 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \cdot \exp \left(\frac{-(47,2 \pm 0,7) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{RT} \right).$$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного эксперимента по исследованию коррозии бериллида циркония ZrBe_2 методом ТГА, ДСК и масс-спектрометрии в температурном диапазоне от 100 °С до 1200 °С в атмосфере аргона с примесью паров тяжелой воды, были получены временной зависимости изменения парциального состава парогазовой среды ($\text{Ar} + \text{D}_2\text{O}$) в реакционной камере над исследуемым образцом, изменение массы навески образца и теплового потока, приходящего на образец в процессе линейного нагрева/охлаждения образца. Анализ полученных данных позволил описать механизм процесса коррозии ZrBe_2 и сделать предположение, что присутствие оксидной пленки из BeO и ZrO_2 на поверхности образца на начальном этапе (примерно до температуры образца 350 °С – 400 °С) является барьером для взаимодействия паров воды и кислорода с поверхностью исследуемого образца. Процесс коррозии бериллида циркония начинается происходит при температуре образца выше 400 °С, в результате взаимодействия кислорода, образовавшегося на поверхности образца из молекул паров воды, с появившимися на поверхности образца свободными от кислорода атомами бериллия и циркония, за счет некоторого развития поверхности в глубь зерен.

Учитывая что прирост массы образца обусловлен только тем, что атомы кислорода из паров воды остаются в образце в виде оксида BeO и ZrO_2 , а других процессов, из-за которых происходит прирост массы, больше нет, были рассчитаны предэкспоненциальный множитель ($k_0 = (9,2 \pm 1,1) \cdot 10^{-6}$, моль/(с·Па·м²)), энергия активации процесса коррозии ($E_a = (47,2 \pm 0,7)$, кДж/моль) и получено выражение для константы скорости коррозии бериллида ZrBe_2 в результате взаимодействия образца с парами тяжелой воды, при продувке парогазовой смесью ($\text{Ar} + \text{D}_2\text{O}$).

Благодарность

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Комитета науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан по гранту № AP14870785.

ЛИТЕРАТУРА / REFERENCES

1. Nakamichi M., Yonehara K., Wakai D. Trial fabrication of beryllides as advanced neutron multiplier // Fusion Eng. Des. – 2011. – Vol. 86. – P. 2262–2264. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2011.03.009>
2. Kim J.H., Nakamichi M. Characterization of modified Be13Zr beryllide pebbles as advanced neutron multipliers // Fusion Eng. Des. Part B. – 2019. – Vol. 146. – P. 2608–2612. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2019.04.054>
3. Mukai K., Kasada R., Kim J.H., Nakamichi M. Electronic descriptors for vacancy formation and hydrogen solution in Be-rich intermetallics // Acta Mater. – 2022. – Vol. 241. – Art 118428. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118428>
4. Singh D.J., Gupta M. Anomalous structural behavior and electronic structure in ZrBe_2H_x : Density functional calculations // Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 76. – Art. 075120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.075120>
5. Shein I.R., Medvedeva N.I., Ivanovskii. A.L. The band structures of superconducting MgB_2 and the isostructural compounds CaGa_2 , AgB_2 , AuB_2 , ZrBe_2 , and HfBe_2 // Phys. Solid State. – 2001. – Vol. 43. – P. 2213–2218. <https://doi.org/10.1134/1.1427944>
6. Goesten M.G. Be–Be π -bonding and predicted superconductivity in MBe_2 (M= Zr, Hf) // Angew Chem. Int. Ed. Engl. – 2022. – Vol. 61(43). – P. e202114303. <https://doi.org/10.1002/ange.202114303>
7. Paine R.M., Stonehouse A.J., Beaver W.W. High temperature oxidation resistance of the beryllides // Corrosion. – 1964. – Vol. 20 (10). – P. 307t–313t. <https://doi.org/10.5006/0010-9312-20.10.307t>
8. Fleischer R.L., Zabala R.J. Mechanical properties of high-temperature beryllium intermetallic compounds // Metall. Trans. A. – 1989. – Vol. 20. – P. 1279–1282. <https://doi.org/10.1007/BF02647411>
9. Miyamoto M., Sugimoto Y., Nishijima D., Baldwin M.J., Doerner R.P., Zaloznik A., Kim J.H., Nakamichi M. Comparative study of surface modification and D retention between beryllium and beryllides under high flux plasma exposure // Nuclear Materials and Energy. – 2021. – Vol. 27. – P. 101014. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2021.101014>
10. Mishima Yoshinao, Yoshida Naoaki, Takahashi Heishichiro, Ishida Kiyohito, Kawamura Hiroshi, Iwadachi Takaharu, Shibayama Tamaki, Ohnuma Ikuo, Sato Yoshiyuki, Munakata Kenzo, Iwakiri Hirotomo, Uchida Munenori. Present status of beryllides for fusion and industrial applications in Japan // Fusion Engineering and Design. – 2007. – Vol. 82, Issue 1. – P. 91–97. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2006.07.091>
11. Kawamura H., Takahashi H., Yoshida N., Mishima Y., Ishida K., Iwadachi T., Cardella A., van der Laan J.G., Uchida M., Munakata K., Sato Y., Shestakov V., Tanaka S. Present status of beryllide R&D as neutron multiplier // Journal of Nuclear Materials. – 2004. – Vol. 329–333, Part A. – P. 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2004.04.297>
12. Kinga D.J.M., Knowles A.J., Bowden D., Wenman M.R., Capp S., Gorley M., Shimwell J., Packer L., Gilbert M.R., Harte A. Review High temperature zirconium alloys for fusion energy // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – Vol. 559. – P. 153431. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2021.153431>
13. Forty B.A., Karditsas P.J. Uses of zirconium alloys in fusion applications // Journal of Nuclear Materials. – December 2000. – Vol. 283–287, Part 1. – P. 607–610. [https://doi.org/10.1016/S0022-3115\(00\)00146-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3115(00)00146-X)
14. Nakamichi, M., Kim J. H., & Ochiai K. Beryllide pebble fabrication of Be–Zr compositions as advanced neutron multipliers // Fusion Engineering and Design. – 2016. – Vol. 109–111. – P. 1719–1723. <https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2015.10.018>

15. Kim J.-H., & Nakamichi M. Anomalous oxidation behavior in a zirconium beryllium intermetallic compound // *Journal of Nuclear Materials*. – 2019. – Vol. 519. – P. 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.03.042>
16. Ervin G., Nakata M. M. J. // *Electrochem. Soc.* – 1963. – Vol. 110. – P. 1103–1110.
17. Yergazy Kenzhin, Inesh Kenzhina, Timur Kulsartov, Zhanna Zaurbekova, Saulet Askerbekov, Yuriy Ponkratov, Yuriy Gordienko, Alexandr Yelishenkov, Sergey Udartsev Study of hydrogen sorption and desorption processes of zirconium beryllide $ZrBe_2$ // *J. Nuclear Materials and Energy*. – 2024. – Vol. 39. – P. 101634. <https://doi.org/10.1016/j.nme.2024.101634>
18. Okamoto H., Tanner L.E., and Abriata J.P. “The Be-Zr (Beryllium-Zirconium) System,” *Phase Diagrams of Binary Beryllium Alloys* // ASM International, Metals Park, OH. – 1987. – P. 223–229. <https://doi.org/10.1007/s11669-007-9179-6>
19. Ponkratov Yu.V., Bochkov V. S., Samarkhanov K.K., Karambayeva I.S. Methodology of Corrosion Testing of Nuclear and Fusion Reactors Materials Using TGA/DSC and MS Complex Techniques // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2019. – Vol. 21 (1). – P. 35–40. <https://doi.org/10.18321/ectj787>
20. Давыдов Д.А., Холопова О.В. Образование и деградация оксидных пленок бериллия // *Вопросы атомной науки и техники. Серия Термоядерный синтез*. – вып. 2. – 2010. – С. 39–49. [Davydov D.A., Kholopova O.V. Obrazovanie i degradatsiya oksidnykh plenok berilliya // *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki. Seriya Termoyadernyy sintez*. – Issue 2. – 2010. – P. 39–49. (In Russ.)]
21. Arthur T. Motta, Adrien Couet, and Robert J. Comstock Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding // *Annu. Rev. Mater. Res.* – 2015. – Vol. 45. – P. 311–43. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070214-020951>

АУЫР СУ БУЫНДАҒЫ $ZrBe_2$ КОРРОЗИЯСЫ ПРОЦЕСТЕРІН ЗЕРТТЕУ

**Ю. Н. Гордиенко^{1*}, Т. В. Кульсартов¹, В. С. Бочков¹, Ж. А. Заурбекова¹,
Ю. В. Понкратов¹, К. Қ. Самарханов¹, С. В. Ударцев²**

¹ ҚР ҰАО «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатов, Қазақстан

² «Үлбі металлургия зауыты» АҚ, Өскемен, Қазақстан

*Байланыс үшін E-mail: gordienko@nnc.kz

Бұл жұмыста үлгіні жылу жүктемелері жағдайында $Ar+D_2O$ бу-газ ортасының стационарлық ағынымен үрлеу кезінде $ZrBe_2$ бериллидің коррозиясы процестерін зерттеу бойынша эксперимент нәтижелері ұсынылған. Бериллид $ZrBe_2$ өнеркәсіптің әртүрлі салаларында, ғылым мен техникада, оның ішінде термоядролық энергетикада пайдалану кезінде перспективалы материалдардың бірі ретінде қарастырылады. Әртүрлі изотоптық құрамдағы (H_2O және D_2O) су буларының қоспалары бар инертті газдармен үрлеу жағдайларында бериллидтердің коррозиясы процестерін зерделеуге қызығушылық осындай өзара іс-қимыл кезінде туындайтын процестерді түсіну қажеттілігімен байланысты.

$ZrBe_2$ үлгісімен коррозиялық эксперимент Mettler-Toledo (Швейцария) компаниясы өндірген синхронды термогравиметриялық талдау және TGA/DSC 3 + дифференциалды сканерлейтін калориметрия аспабында Pfeiffer ThermoStar квадрупольды масс-спектрометрі бар жиынтықта 100 °C-ден 1200 °C-ге дейінгі температуралық диапазонда жүргізілді. Зерттеу объектісі ретінде «Үлбі металлургия зауыты» АҚ (Өскемен қ., Қазақстан) өндірген ұсақталған, өнеркәсіптік дайындалған цирконий бериллиді таңдалды.

Эксперименттік деректерді талдау нәтижесінде ауыр су буының цирконий бериллидімен өзара әрекеттесу тетігі ұсынылды және бу-газ қоспасымен ($Ar+D_2O$) үрлеу кезінде ауыр су буымен өзара әрекеттесу процесінде $ZrBe_2$ коррозия жылдамдығының константасын анықтау теңдеуі алынды:

$$K(T) = (9,2 \pm 1,1) 10^6 \frac{\text{моль}}{\text{с} \cdot \text{Па} \cdot \text{м}^2} \cdot \exp \left(\frac{-(47,2 \pm 0,7) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{RT} \right).$$

Түйін сөздер: цирконий бериллиді, коррозия, ауыр су булары, бериллий оксиді, цирконий оксиді, оксид үлдірі.

STUDYING PROCESSES OF ZrBe₂ CORROSION IN HEAVY WATER VAPOR

**Yu. N. Gordiyenko^{1*}, T. V. Kulsarov¹, V. S. Bochkov¹, Zh. A. Zaurbekova¹,
Yu. V. Ponkratov¹, K. K. Samarkhanov¹, S. V. Udartsev²**

¹ *Institute of Atomic Energy Branch of NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan*

² *Ulba Metallurgical Plant, JSC, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan*

**E-mail for contacts: gordienko@nnc.kz*

This paper presents the results of an experiment to study the processes of ZrBe₂ beryllide corrosion when purging a sample with a stationary flow of Ar+D₂O vapor-gas medium under thermal loads. ZrBe₂ beryllide is considered as one of the promising materials for the use in various industries, science and technology, including thermonuclear energy. The interest in studying the processes of beryllides corrosion under conditions of purging with inert gases, with impurities of the water vapor of different isotopic compositions (H₂O and D₂O) is due to the need to understand the processes arising from such interaction.

The corrosion experiment with the ZrBe₂ sample was carried out on a TGA/DSC 3+ synchronous thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry device manufactured by Mettler-Toledo (Switzerland), complete with a Pfeiffer ThermoStar quadrupole mass spectrometer, in the temperature range from 100 °C to 1200 °C. Crushed, industrially manufactured zirconium beryllide produced by Ulba Metallurgical Plant, JSC (Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan) was chosen as the object of study.

As a result of the analysis of the experimental data, a mechanism for the interaction of the heavy water vapor with zirconium beryllide has been proposed and an equation has been obtained for determining the ZrBe₂ corrosion rate constant during the interaction with heavy water vapor during purging with a vapor-gas mixture (Ar+D₂O):

$$K(T) = (9.2 \pm 1.1) 10^6 \frac{\text{mol}}{\text{s} \cdot \text{Pa} \cdot \text{m}^2} \cdot \exp \left(\frac{-(47.2 \pm 0.7) \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}}{RT} \right).$$

Keywords: zirconium beryllide, corrosion, heavy water vapor, beryllium oxide, zirconium oxide, oxide film.