

<https://doi.org/10.52676/1729-7885-2025-2-22-27>

УДК 538.913

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОБЪЕМНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ В ВОЗДУХЕ

Е. Б. Арынгазы*, Е. Е. Сапатаев, Б. Т. Оразымбеков

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

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

В данной работе исследовались процессы окисления сплавов циркония, легированных ниобием, при высоких температурах (900–1200 °С). Объектами исследования были образцы из йодидного циркония, сплавов Э110 и Э125, а также имитаторы тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) из сплава Э110. Результаты показали различия в кинетике окисления для трех групп образцов. Образцы йодидного циркония (группа I) демонстрировали линейный рост массы с увеличением температуры. Сплавы циркония с ниобием (группа II) показали максимальное увеличение массы при 950–1000 °С, после чего окисление замедлялось. Имитаторы ТВЭЛ (группа III) окислялись схожим образом с группой II, однако с меньшей амплитудой изменений. Форма образцов оказала значительное влияние на кинетику окисления. Имитаторы ТВЭЛ окислялись быстрее из-за растрескивания оксидного слоя, что способствовало более интенсивному доступу окислительной среды к металлу. Экспериментально определена энергия активации окисления для йодидного циркония (113 кДж/моль) и имитаторов ТВЭЛ (59 кДж/моль). Работа выявила влияние состава и геометрии образцов на процесс высокотемпературного окисления, что может быть полезно для разработки более устойчивых к окислению материалов для ядерных реакторов, а также для переработки отработавших ТВС методом способом объемного окисления.

Ключевые слова: сплавы циркония, окисление, энергия активации.

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы являются неотъемлемой частью современной ядерной энергетики, где они используются для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в ядерных реакторах. Их популярность объясняется уникальными свойствами, такими как высокая стойкость к коррозии в водных средах и низкое сечение захвата тепловых нейтронов, что делает эти материалы идеальными для длительной эксплуатации в агрессивных средах реакторных установок [1, 2]. Однако в условиях аварийных ситуаций, например, при значительном повышении температуры в случае потери теплоносителя, циркониевые сплавы могут подвергаться интенсивному окислению в воздушной среде. Этот процесс приводит к образованию оксидных слоев на поверхности материала, которые негативно влияют на его механические свойства и могут стать причиной разрушения конструктивных элементов реактора [3, 4].

Окисление циркониевых сплавов при высоких температурах – это комплексный процесс, включающий взаимодействие металла с кислородом воздуха и образование оксидов, таких как диоксид циркония (ZrO_2). Этот оксид характеризуется низкой пластичностью и склонностью к образованию трещин, что снижает прочность материала и его способность выдерживать высокие механические нагрузки [5]. Важным аспектом является тот факт, что скорость и механизмы окисления сильно зависят от состава сплава и температуры окружающей среды. Например, легирование циркониевых сплавов ниобием существенно изменяет кинетику окисления, повышая коррозионную стойкость материала и его жаропрочность [6]. Сплавы циркония с ниобием, такие как Э110 и Э125, применяются в ядер-

ных реакторах именно благодаря их улучшенным эксплуатационным характеристикам [7].

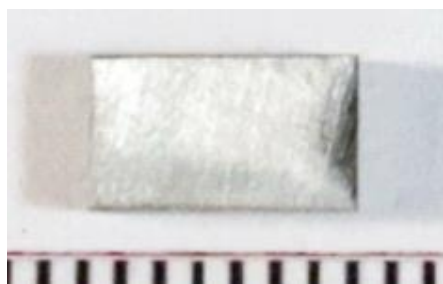
Особый интерес представляет изучение процессов окисления циркониевых сплавов в рамках разработки технологий обращения с отработавшим ядерным топливом (ОЯТ), содержащим уран и цирконий. В процессе хранения и переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ) циркониевые оболочки подвергаются термическим воздействиям, что может приводить к их окислению и деградации [8]. Разработка эффективных методов утилизации и переработки циркониевых оболочек является важной задачей в контексте экологической безопасности и экономической эффективности атомной энергетики [9]. Полное окисление циркониевых сплавов рассматривается как один из возможных этапов переработки, так как оно позволяет стабилизировать материал и подготовить его к дальнейшему обращению [10].

Ранее проведенные исследования показывают, что процесс окисления циркониевых сплавов, таких как Э110 и Э125, в атмосфере воздуха происходит по сложному механизму, включающему несколько стадий: от начального формирования оксидной пленки до интенсивного разрушения оксидного слоя при высоких температурах [11, 12]. Наибольшее внимание уделяется температурному диапазону от 900 до 1200 °С, поскольку именно в этих условиях наблюдаются значительные изменения в кинетике и механизмах окисления [13]. Влияние геометрической формы образцов, а также состава сплава, играет ключевую роль в процессе высокотемпературного окисления. Например, имитаторы ТВЭЛов, содержащие уран, демонстрируют более сложную кинетику окисления по сравнению с чистыми сплавами циркония [14].

Целью данной работы является исследование процессов высокотемпературного объемного окисления циркониевых сплавов в воздушной среде с целью их полного окисления. Исследование проводится в рамках разработки технологий обращения с уран-циркониевым отработавшим ядерным топливом. Изучение кинетики и механизмов окисления этих сплавов является важным шагом на пути к созданию эффективных методов утилизации и переработки отработавших твэлов, что в конечном итоге позволит повысить безопасность и экологическую чистоту атомной энергетики.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы циркония с различным содержанием легирующего элемента (Nb) и формой (пластина и имитатор твэла). Фотографии объектов исследования показаны на рисунке 1.



а) пластина



б) спираль (имитатор твэла)

Рисунок 1. Внешний вид испытуемых образцов

Образцы в форме пластин размерами 7×4×2 мм из йодидного циркония и сплавов (Э110 и Э125) были подготовлены из листового проката проволоочно-вырезным способом на электроэрозионном станке. Поверхность образцов была подготовлена методом тонкой шлифовки абразивной бумагой зернистостью Р1200. Характеристики испытуемых образцов представлены в таблице.

Имитаторы твэла из сплава Э110 подготовлены аналогичным способом изготовления твэлов исследовательского реактора ИВГ.1М методами термомеханической обработки материала под давлением. Отобранные образцы из имитатора твэла имеют длину 9 мм, а остальные размеры спирали, такие как толщина лопасти, описанный диаметр и шаг закрутки аналогичны размерам штатного твэла.

Таблица. Характеристики испытуемых образцов

Сплавы циркония	Вид исходного изделия
Zr чистый (99,99%), йодидный	стержень
Э110, 1% Nb	лист
Э125, 2,5% Nb	лист
Э110, 1% Nb	имитатор твэла (спираль)

Методика окисления Zr сплавов

Высокотемпературное окисление образцов производилось при условиях близких к изотермическим в атмосфере воздуха при температурах от 900 °С до 1200 °С с продолжительностью до 3 часов. Окисление образцов производилось в камере муфельной печи типа СНОЛ 8,2/1100 на керамических лодочках или размещением в кварцевой пластине. Перед окислением камера печи была предварительно нагрета до требуемой температуры. Охлаждение образцов производилось в атмосфере воздуха путем извлечения их из камеры печи [7–8].

Степень окисления образцов контролировалась по изменению их массы путем взвешивания на аналитических весах модели MS205DU с разрешающей способностью 0,01/0,1 мг.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты окисления циркониевых сплавов

На рисунках 2–4 представлены изменения привеса и фотографии внешнего вида образцов после окисления в диапазоне температур 900–1200 °С в течение 0,5 ч.

По характеру изменения удельного привеса образцы можно условно разделить на три группы:

- группа I – йодидный цирконий (Zr 99,99%);
- группа II – сплавы циркония с ниобием (Zr-1% Nb, Zr-2,5% Nb), отобранные из листовой заготовки;
- группа III – сплав циркония с ниобием (Zr-1% Nb), имитатор твэла без урана.

Увеличение привеса йодидного циркония (группа I) с ростом температуры происходит по линейному закону. Образцы группы II имеют максимальное значение удельного привеса в диапазоне 950–1000 °С, но с ростом температуры привес падает, и после 1100 °С практически сравнивается с образцами группы I. Материал имитатора твэла (без U) демонстрирует схожие изменения привеса с группой II, однако амплитуда изменений не столь велика и близка к линейной.

Окисление образцов группы II и III сопровождается заметным формоизменением и отшелушиванием продуктов окисления. Для группы II продукты окисления имеют белый цвет до температуры 1050 °С включительно, а дальнейшее снижение удельного привеса связано с потемнением продуктов окисления. Только ребра образцов остаются белыми. На имитаторах твэла из группы III во всех температурах испытания цвет продуктов окисления практически не изменяется. Шелушение и отрыв окислен-

ного слоя происходит заметнее, чем у образцов группы II. Окисленные образцы йодидного циркония во всех испытанных температурах имеют темно-серую окраску с белым оттенком на ребрах.

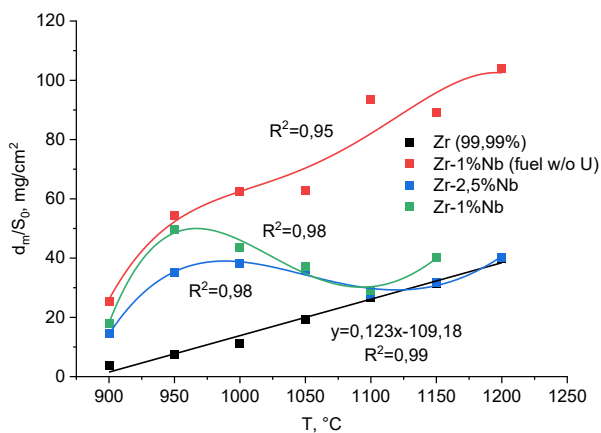


Рисунок 2. Изменение удельного привеса образцов после окисления в диапазоне температур 900–1200 °C в течение 0,5 ч

Также стоит отметить, что за полчаса при 1200 °C образец имитатора твэла полностью окислился. Остальные образцы окислились лишь частично – около 40% по массе. Степень окисления оценивалась при условии образования диоксида циркония без учета других возможных фаз.

Таким образом, геометрическая форма образцов – как фактор, влияющий на кинетику окисления – преобладает в материале имитатора твэла, ускоряя его окисление путем вскрытия окисленного слоя и обес-

печивая доступ окислительной среды к основному металлу. Скорость нагрева образцов ~ 20 °C/мин, охлаждения образцов – 40 °C/мин.

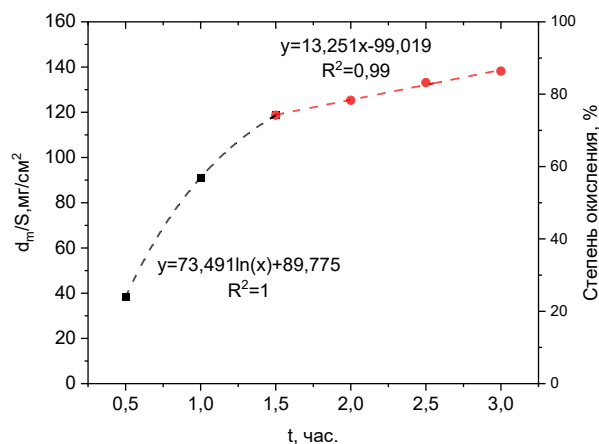


Рисунок 3. Изменение удельного привеса и степени окисления образца сплава Э125 в зависимости от продолжительности испытания

На рисунке 3 представлены результаты окисления сплава Э125 (Zr-2,5% Nb) при температуре 1000 °C при различной продолжительности испытаний (от 0,5 ч до 3 ч) до практически полного окисления. Окисление сплава Э125, как представителя группы II, при температуре 1000 °C проходит поэтапно, сначала по экспоненциальному закону до 1,5 ч. Эта стадия окисления носит название допереломной (pre-breakaway). Затем кинетика окисления резко меняется на линейный закон вплоть до полного окисления, и носит название послепереломной (post-breakaway).

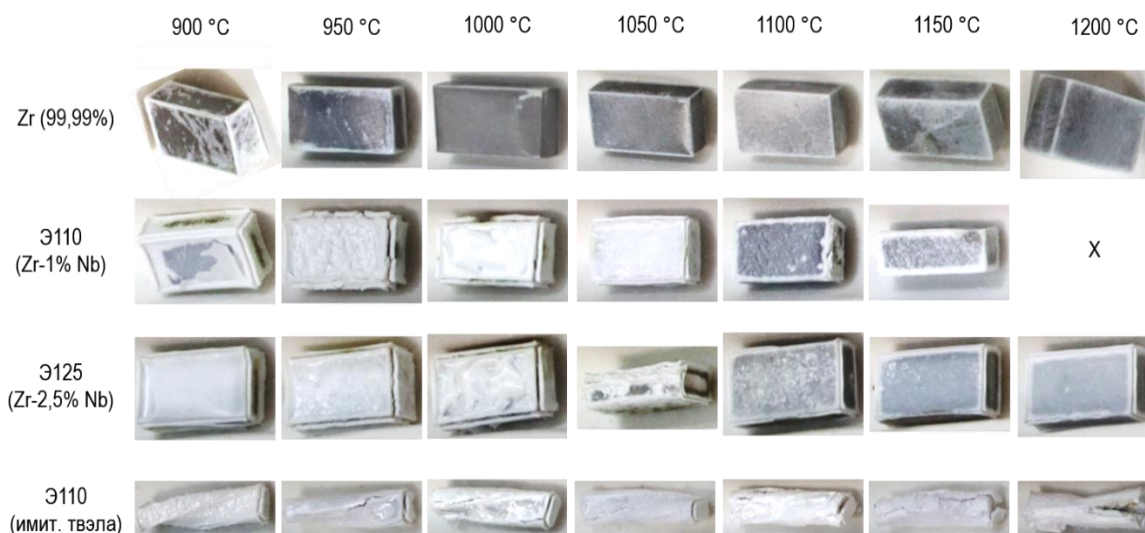


Рисунок 4. Фотография внешнего вида различных образцов, испытанных в диапазоне температур 900–1200 °C в течение 0,5 ч.

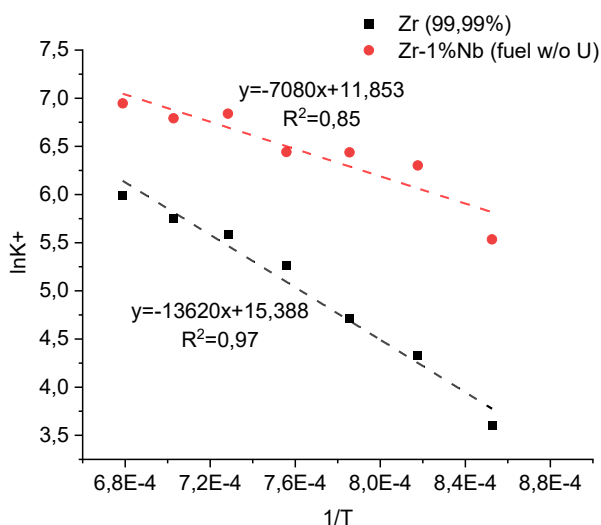


Рисунок 5. Температурная зависимость скорости окисления йодидного циркония и имитатора твэла.

На рисунке 5 представлены температурные зависимости скорости окисления йодидного циркония и имитатора твэла в аррениусовских координатах по полученным экспериментальным данным. Из графика по формуле:

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right),$$

где k – константа скорости реакции; A – предэкспоненциальный множитель (фактор частоты) для реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К; определена энергия активации E_a для йодидного циркония и имитатора твэла, которая составила 113 кДж/моль и 59 кДж/моль соответственно.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

– Окисление йодидного циркония происходит по линейному закону при увеличении температуры в диапазоне 900–1200 °С.

– Сплавы циркония с ниобием (группа II) имеют максимальный привес при температуре 950–1000 °С, после чего наблюдается его снижение. При температуре выше 1100 °С удельный привес сплавов практически сравнивается с йодидным цирконием.

– Имитатор твэла (группа III) демонстрирует аналогичное поведение с группой II, однако изменения менее выражены и имеют тенденцию к линейности.

– В образцах группы II и III наблюдается значительное отшелушивание продуктов окисления, причем у имитатора твэла (группа III) оно выражено сильнее, чем у образцов группы II. Йодидный цирконий, наоборот, демонстрирует темно-серую окраску без значительных изменений цвета и формоизменений.

– Геометрия образцов играет важную роль в окислении. Имитаторы твэла окисляются быстрее за счет более активного разрушения окисленного слоя,

что способствует доступу окислительной среды к основному металлу.

– За полчаса при температуре 1200 °С образец имитатора твэла полностью окислился, в то время как другие образцы показали частичное окисление (~40 % по массе).

– Окисление сплава Э125 (Zr-2,5% Nb) при 1000 °С проходит два этапа: сначала экспоненциальный (до 1,5 часов), затем линейный до полного окисления.

– Энергия активации для йодидного циркония составила 113 кДж/моль, а для имитатора твэла – 59 кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных экспериментов было установлено, что температура, продолжительность испытаний и геометрия образцов оказывают значительное влияние на кинетику окисления циркониевых сплавов. Сплавы циркония с ниобием демонстрируют более сложное поведение окисления по сравнению с чистым цирконием, что связано с наличием легирующего элемента. Имитаторы уран-циркониевого твэла реактора ИВГ.1М, из-за особенностей своей формы, окисляются быстрее, что подтверждает важность геометрических факторов в процессах высокотемпературного окисления.

Работа выполнена в рамках реализации проекта ПЦФ (ИРН BR21882185), финансируемого Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, А. Б. Материалы для ядерных реакторов: свойства и применение. – М.: Наука, 2010.
2. Петров, С. В., Кузнецов, А. Н. Свойства циркониевых сплавов для ядерных реакторов. // Журнал атомной энергетики, 2018.
3. Кузнецов, В. Н. Коррозия циркониевых сплавов в реакторных условиях. // Вестник атомной науки, 2015.
4. Смирнов, Д. А., Петров, Г. В. Влияние температуры на окисление циркониевых сплавов. // Коррозия и защита материалов, 2019.
5. Петрова, И. В. Высокотемпературное окисление циркониевых сплавов. – СПб.: ТехноЛит, 2018.
6. Алексеев, Ю. В., Зиновьев, С. В. Легирование циркониевых сплавов: влияние на коррозионную стойкость. // Материаловедение, 2016.
7. Воронцов, А. Г., Калинин, И. Б. Сплавы циркония с ниобием для ядерной энергетики. – М.: Энергоатомиздат, 2012.
8. Федоров, Д. В., Лавров, П. А. Обращение с отработавшим ядерным топливом: современные подходы и перспективы. – М.: Атомиздат, 2020.
9. Лебедев, М. Н. Переработка циркониевых оболочек твэлов в процессе утилизации ОЯТ. // Энергия и экология, 2021.
10. Широков, И. А., Захаров, К. В. Полное окисление циркониевых сплавов при высоких температурах. // Технологии утилизации ядерных материалов, 2020.

11. Белоусов, Р. А. Экспериментальное исследование окисления циркониевых сплавов. – Новосибирск: Изд-во НГУ, 2017.
12. Горшков, В. Е. Исследование фазового состава оксидных слоев на циркониевых сплавах. // Физика металлов, 2018.
13. Киселев, А. П., Ларин, С. А. Высокотемпературная стойкость циркониевых сплавов. // Материаловедение и металлургия, 2019.
14. Иванов, А. И., Петров, С. Л. Влияние урана на кинетику окисления циркониевых сплавов. // Ядерные технологии, 2021.

REFERENCES

1. Ivanov, A. B. Materials for nuclear reactors: properties and application. – Moscow: Nauka, 2010.
2. Petrov, S. V., Kuznetsov, A. N. Properties of zirconium alloys for nuclear reactors. // Journal of Atomic Energy, 2018.
3. Kuznetsov, V. N. Corrosion of zirconium alloys under reactor conditions. // Bulletin of atomic science, 2015.
4. Smirnov, D. A., Petrov, G. V. Effect of temperature on oxidation of zirconium alloys. // Corrosion and protection of materials, 2019.
5. Petrova, I. V. High-temperature oxidation of zirconium alloys. – St. Petersburg: TekhnoLit, 2018.

6. Alekseev, Yu. V., Zinoviev, S. V. Alloying of zirconium alloys: effect on corrosion resistance. // Materials Science, 2016.
7. Vorontsov, A. G., Kalinin, I. B. Zirconium-niobium alloys for nuclear power engineering. – Moscow: Energoatomizdat, 2012.
8. Fedorov, D. V., Lavrov, P. A. Handling of spent nuclear fuel: modern approaches and prospects. – Moscow: Atomizdat, 2020.
9. Lebedev, M. N. Reprocessing of zirconium claddings of fuel rods during SNF disposal. // Energy and Ecology, 2021.
10. Shirokov, I. A., Zakharov, K. V. Complete oxidation of zirconium alloys at high temperatures. // Nuclear Materials Disposal Technologies, 2020.
11. Beloussov, R. A. Experimental study of zirconium alloy oxidation. – Novosibirsk: NSU Publishing House, 2017.
12. Gorshkov, V. E. Study of the phase composition of oxide layers on zirconium alloys. // Physics of Metals, 2018.
13. Kiselev, A. P., Larin, S. A. High-temperature resistance of zirconium alloys. // Materials Science and Metallurgy, 2019.
14. Ivanov, A. I., Petrov, S. L. Effect of uranium on the oxidation kinetics of zirconium alloys. // Nuclear Technologies, 2021.

ЦИРКОНИЙ ҚОРЫТПАЛАРЫНЫҢ АУАДАҒЫ ЖОҒАРЫ ТЕМПЕРАТУРАЛЫ КӨЛЕМДІ ТОТЫҒУЫ

Е. Б. Арынғазы*, Е. Е. Сапатаев, Б. Т. Оразымбеков

ҚР ҰАО РМК «Атом энергиясы институты» филиалы, Курчатова, Қазақстан

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

Бұл жұмыс жоғары температурада (900–1200 °C) цирконий қорытпаларының ниобиймен қоспаланған тотығу процестері зерттелді. Зерттеу нысандары йодидті цирконий, Э110, Э125 қорытпаларынан алынған үлгілер және Э110 қорытпасынан жасалған жылу бөлгіш элемент (ЖБЭ) имитаторлары болды. Нәтижелер үлгілердің үш тобы үшін тотығу кинетикасындағы айырмашылықтарды көрсетті. Йодидті цирконий (I топ) үлгілері температураның жоғарылауымен массаның сызықтық өсуін көрсетті. Цирконийдің ниобиймен (II топ) қорытпалары 950–1000 °C температурада массаның максималды өсуін, тотығу процесінің баяулауын көрсетті. ЖБЭ имитаторлары (III топ) II топқа ұқсас тотығады, бірақ өзгеру амплитудасы аз. Үлгілердің пішіні тотығу кинетикасына айтарлықтай әсер етті. ЖБЭ имитаторлары оксид қабатының жарылып тотығу ортасының металға қарқынды жетуіне байланысты тотығу процесінің жылдам жүруіне әсер етті. Йодидті цирконий (113 кДж/моль) және ЖБЭ имитаторлары (59 кДж/моль) үшін тотығуды белсендіру энергиясы тәжірибе жүзінде анықталды. Бұл жұмыста үлгілердің құрамы мен геометриясының жоғары температуралы тотығу процесіне әсері анықталды, осы нәтижелер ядролық реакторлар үшін тотығуға төзімді материалдарды жасауға, және де қолданылған ЖБЭ көлемдік тотығу әдісімен өндеуге пайдалы болуы мүмкін.

Түйінді сөздер: цирконий қорытпалары, тотығу, активация энергиясы.

HIGH-TEMPERATURE VOLUME OXIDATION OF ZIRCONIUM ALLOYS IN AIR

E. B. Aryngazy^{*}, Ye. E. Sapatayev, B. T. Orazymbekov

Branch “Institute of Atomic Energy” RSE NNC RK, Kurchatov, Kazakhstan

^{} E-mail for contacts: aryngazy@nnc.kz*

This work studies the oxidation processes of zirconium alloys alloyed with niobium at high temperatures (900–1200 °C). The objects of the study were samples of iodide zirconium, E110 and E125 alloys, and fuel rod simulators made of E110 alloy. The results showed differences in the oxidation kinetics for three groups of samples. Samples of iodide zirconium (group I) demonstrated a linear increase in mass with increasing temperature. Zirconium alloys with niobium (group II) showed a maximum increase in mass at 950–1000 °C, after which oxidation slowed down. Fuel rod simulators (group III) oxidized in a similar manner to group II, but with a smaller amplitude of changes. The shape of the samples had a significant effect on the oxidation kinetics. Fuel rod simulators oxidized faster due to cracking of the oxide layer, which contributed to more intensive access of the oxidizing environment to the metal. The activation energy of oxidation for iodide zirconium (113 kJ/mol) and fuel rod simulators (59 kJ/mol) was experimentally determined. The work revealed the influence of the composition and geometry of the samples on the high-temperature oxidation process, which can be useful for the development of more oxidation-resistant materials for nuclear reactors, as well as for the reprocessing of spent fuel assemblies using the volume oxidation method.

Keywords: *zirconium alloys, oxidation, activation energy.*