

**Котенева Мария Владимировна**

**СТРУКТУРА И РАЗРУШЕНИЕ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК  
ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Специальность – 05.16.01

«Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Работа выполнена на кафедре металловедения и физики прочности ФГАОУ ВПО  
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Научный руководитель: доктор технических наук,  
профессор НИТУ «МИСиС»  
Никулин Сергей Анатольевич

Официальные оппоненты: Глезер Александр Маркович  
доктор физико-математических наук,  
профессор, директор Института металловедения и  
физики металлов имени Г.В. Курдюмова,  
ФГУП ЦНИИчермет им. И. П. Бардина

Маркелов Владимир Андреевич  
доктор технических наук,  
начальник отдела ОАО «ВНИИНМ»  
имени академика А.А. Бочвара

Ведущая организация: Национальный исследовательский ядерный  
университет «МИФИ»

Защита диссертации состоится «17» апреля 2014 г. в 15.30 на заседании Диссертационного  
совета Д 212.132.08 при Национальном Исследовательском Технологическом  
Университете «МИСиС» по адресу: 119049, г. Москва, Ленинский проспект, д. 4, в  
аудитории Б-607.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Национального исследовательского  
технологического университета «МИСиС»

Автореферат разослан «\_\_» марта 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.132.08

Профессор, доктор физ.-мат. наук



Мухин С.И.

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Циркониевые сплавы широко используются в качестве материалов конструктивных элементов активных зон атомных энергетических реакторов в первую очередь для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов и других элементов тепловыделяющих сборок. Одной из важнейших характеристик циркониевых изделий является их высокая коррозионная стойкость, обеспечивающая надежную работу элементов при длительной эксплуатации в реакторе.

Программой развития атомной энергетики России до 2020 года предусмотрено использование циркониевых сплавов в энергетических реакторах нового поколения с более жесткими условиями эксплуатации, предполагающими повышение рабочих температур оболочек ТВЭЛов, увеличение доли пара в струе теплоносителя и увеличение длительности эксплуатации тепловыделяющих сборок. Выполнение этих задач напрямую связано с необходимостью увеличения ресурсных характеристик циркониевых изделий. В этих условиях задача повышения коррозионной стойкости циркониевых сплавов становится особенно актуальной.

В процессе коррозии в зависимости от химического состава сплава, состояния поверхности и условий окисления формируются оксидные пленки с различной структурой, дефектностью и механическими свойствами, что существенно влияет на их защитные свойства и, в конечном счете, на коррозионную стойкость сплавов. В настоящее время методы оценки сопротивления равномерной коррозии основаны на анализе кривых окисления (привеса), фиксируемых при коррозионных испытаниях в автоклавах, как правило, без комплексного анализа структуры и свойств оксидных пленок.

На момент начала работы в отечественной и иностранной литературе практически отсутствовали систематизированные сведения о факторах, определяющих структуру, механическую прочность и разрушение оксидных пленок циркониевых сплавов. Мало разработаны высокочувствительные методы исследования структуры и анализа механических свойств пленок.

В то же время получение новых экспериментальных данных о структуре и разрушении оксидных пленок в этой важной области металловедения циркониевых сплавов актуально и необходимо для совершенствования хорошо зарекомендовавших себя в качестве материалов активных зон реакторов отечественных бинарных (Э110, Э125) и многокомпонентных сплавов (Э635) и разработки их новых модификаций с высокой коррозионной стойкостью.

Работа выполнена в рамках научных договоров и контрактов НИТУ «МИСиС» с предприятиями Госкорпорации «Росатом» и топливной компании «ТВЭЛ» по направлениям, определённым ФЦП «Развитие атомного энергопромышленного комплекса России на 2007-2010 годы и на перспективу до 2015 года», в рамках Программы «Обеспечение потребностей атомной энергетики и промышленности конкурентоспособными циркониевыми материалами и изделиями», рассчитанной на 2009-2015 годы, а также при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 11-03-01155-а) и Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 2.1.2/14024).

### **Цель работы**

Изучение структуры, механических свойств и процессов разрушения оксидных пленок циркониевых сплавов, полученных при различных условиях окисления, и выявление факторов, влияющих на их структуру и сопротивление разрушению

### **Основные задачи:**

1. Разработка и апробация высокочувствительных методов исследования структуры и свойств тонких оксидных пленок,
2. Изучение структуры и свойств оксидных пленок после автоклавных испытаний и высокотемпературного окисления,
3. Определение влияния структуры оксидных пленок на механизмы и кинетику их разрушения,
4. Сравнительный анализ структуры и свойств оксидных пленок, формирующихся на промышленных циркониевых сплавах в разных условиях окисления,
5. Определение влияния различных факторов на структуру и разрушение оксидных пленок.

### **Научная новизна работы:**

1. Выявлены основные типы структур оксидных пленок циркониевых сплавов Э110, Э110Г, Э635, Э125, формирующихся при автоклавных испытаниях в воде и паре и при высокотемпературном окислении: структуры с преимущественно вытянутыми, с преимущественно равноосными зернами и слоистые структуры пленок. Измерены параметры структуры оксидных пленок: размеры вытянутых и равноосных зерен, количественные характеристики продольных трещин в оксидных пленках после коррозионных испытаний;
2. Установлена взаимосвязь между структурой и механизмами разрушения оксидных пленок циркониевых сплавов. Определены кинетики разрушения и напряжения разрушения оксидных пленок с различной структурой при нагружении образцов.

3. Впервые изучена коррозионная стойкость в паре при 400 °С сплава Э125 с ультрамелкозернистой (УМЗ) структурой, полученной путем равноканального углового прессования (РКУП), при автоклавных испытаниях. Показано, что повышение прочности сплава Э125 за счет формирования УМЗ структуры методом РКУП в 1,5-2 раза не изменяет кинетику окисления по сравнению со сплавом Э125 в рекристаллизованном состоянии.

#### **Практическая ценность работы:**

1. Развита и апробирована комплексная методика исследования структуры и свойств тонких пленок, позволяющие количественно описывать структуру и оценивать сопротивление разрушению оксидных пленок.
2. Результаты исследования сравнительного анализа структуры и разрушения оксидных пленок использованы при разработке новых модификаций циркониевых сплавов с целью повышения их коррозионной стойкости в различных условиях окисления.

#### **Апробация работы:**

- 1) Научная сессия НИЯУ МИФИ – 2014. Конференция «Проблемы физического материаловедения», 27 января - 1 февраля 2014 г., Москва, НИЯУ «МИФИ»;
- 2) V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 26-29 октября 2013 г., ИМЕТ РАН;
- 3) V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013», 23-27 сентября 2013 г., Звенигород;
- 4) 10-th International Congress «Machines, Technologies, Materials», September 18-20, 2013, Varna, Bulgaria;
- 5) Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2012), 15-16 ноября 2012 г., Москва, ОАО «ВНИИНМ»;
- 6) Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». 25-28 июня 2012 г., Москва, ФГУП ВИАМ;
- 7) 10th International Symposium of Croatian Metallurgical Society "Materials and Metallurgy" (SHMD'2012), 17-21 June 2012, Sibenik, Croatia;
- 8) VI-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур (ПРОСТ-2012), 17-19 апреля, 2012 г., Москва, НИТУ «МИСиС»;
- 9) Научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 26-28 октября 2011 г., Москва, НИТУ «МИСиС»;

### **Публикации**

По материалам диссертационной работы опубликовано 4 статьи в изданиях, включенных в перечень журналов, рекомендованных ВАК, 11 работ в сборниках трудов научных конференций.

### **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов и списка литературы из 129 наименований. Работа изложена на 134 страницах, содержит 55 рисунков, 11 таблиц.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость работы.

### **Глава 1. Аналитический обзор литературы**

В обзоре описаны основные промышленные циркониевые сплавы, применяемые для изготовления оболочек ТВЭЛов атомных реакторов. Приведены данные о влиянии различных факторов на коррозию циркониевых сплавов в воде и паре, описаны основные механизмы окисления циркониевых сплавов. Показаны различия в кинетике окисления различных циркониевых сплавов. Проанализированы данные о структуре и фазовом составе оксидных пленок. Показано, что на момент начала работы было опубликовано крайне мало экспериментальных данных о структуре и разрушении оксидных пленок на циркониевых сплавах.

### **Глава 2. Материал и методики исследования**

Исследования проводили на образцах, вырезанных из оболочечных труб и пластин из промышленных сплавов Э110, Э110Г, Э635 и Э125 после окисления в различных условиях в автоклаве: в воде при температуре 360 °С, давлении 18,6 МПа в течение 600 суток и в паре при температуре 400 °С, давлении 10,5 МПа в течение 300 суток, а также после высокотемпературного окисления в условиях LOCA при 1100 °С со степенью окисления 10 и 14 % ЛГО (табл. 1).

Использованы трубчатые образцы с внешним диаметром 9,13 мм и толщиной стенки 0,7 мм (рисунок 1 а), вырезанные из оболочечных труб циркониевых сплавов Э110 всех состояний (состояния 1, 4-7, 10-13) и Э635 (состояние 2), а также пластинчатые образцы из сплава Э125 толщиной 3 мм, длиной 60 мм и шириной 15 мм (состояния 8, 9) (рисунок 1 б).

Таблица 1 – Состояния исследованных сплавов и условия их окисления\*

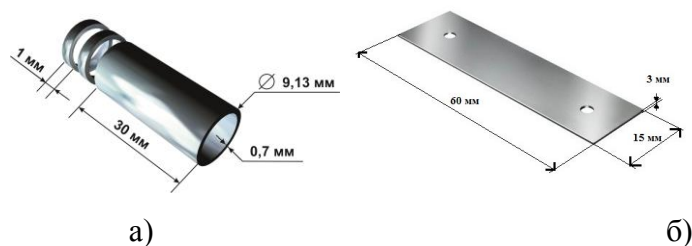
Состояние	Сплав (обозначение)	Шихта	Химический состав	Содержание примесей, ppm	Обработка поверхности	Условия окисления	Средняя толщина пленки, мкм
1	Э110шт	электролитич	Zr-1Nb	140	Шл+травл	Вода T=360 °C, P=18,6 МПа, t=600 сут	7
2	Э635шт	электролитич	Zr-1Nb-0,8Sn-0,3Fe	140	Шл+травл		10
3	Э110Г шл 10 мкм	губчатый цирконий + йодид	Zr-1Nb	35	Шлифов на 10 мкм		8,5
4	Э110Г тр 10 мкм	губчатый цирконий + йодид	Zr-1Nb	35	Шлифов на 10 мкм и травлен		9
5	Э110Г шл 2 мкм	губчатый цирконий + йодид	Zr-1Nb	35	Шлифов на 2 мкм		20
6	Э110Г тр 2 мкм	губчатый цирконий + йодид	Zr-1Nb	35	Шлифов на 2 мкм и травлен		9
7	Э110шт пар	электролитич	Zr-1Nb	140	Шл+травл	Пар T=400 °C, P=10,5 МПа, t=300 сут	14
8	Э125шт	электролитич	Zr-2,5Nb	140	Шл+травл		18
9	Э125УМЗ	электролитич	Zr-2,5Nb	140	Шл+травл		21
10	Э110шт 10 ЛГО	электролитич	Zr-1Nb	140	Шл+травл	Пар T=1100 °C, 10 % ЛГО	32
11	Э110Г 10 ЛГО	губчатый цирконий + йодид	Zr-1Nb	35	Шлифов		27
12	Э110шт 18 ЛГО	электролитич	Zr-1Nb	140	Шл+травл	Пар T=1100 °C, 18 % ЛГО	55
13	Э110Г 18 ЛГО	губчатый цирконий + йодид	Zr-1Nb	35	Шлифов		37

\*) образцы предоставлены ОАО «ВНИИНМ»

Исследованы образцы труб из сплавов Э110шт, Э110Г, Э635шт после холодной деформации и отжига при 580 °C в течение 3 часов. Структура сплавов Э110шт, Э110Г представляла собой рекристаллизованную  $\alpha$ -Zr матрицу и  $\beta$ -Nb частицы, а сплава Э635шт –  $\alpha$ -Zr матрицу с выделениями частиц интерметаллидов.

В работе исследована структура и свойства оксидных пленок на образцах различных сплавов после окисления в воде: сплавов Э110шт и Э635шт (состояния 1, 2); сплава Э110 на электролитической и губчатой шихтовой основе Э110шт, Э110Г (состояния 1, 6); сплава Э110Г с различным состоянием поверхности (после шлифовки на глубину 2 и 10 мкм (состояния 3, 5) и последующего травления (состояния 4, 6)). А также после окисления в паре: образцов сплава Э110шт (состояние 7); образцов с крупно и ультрамелкозернистой структурой (Э125шт, Э125УМЗ) (состояния 8, 9) и образцов сплава Э110шт и Э110Г после высокотемпературного окисления в паре (состояния 10-13).

Пластинчатые образцы из сплава Э125 вырезали из прутка диаметром 20 мм после холодной прокатки и отжига при 530 °С в течение 1 часа. Это состояние сплава с крупнозернистой (размер зерна 1–5 мкм) структурой принято за исходное (состояние 8). Часть образцов в исходном состоянии деформировали методом равноканального углового прессования (РКУП) в оснастке с углом пересечения каналов 90° при температуре 460 °С и числе проходов  $N = 4$  (соответствует истинной деформации  $e = 2,1$ ). В результате такой обработки в сплаве Э125 формировалась ультрамелкозернистая (УМЗ) структура с размером зерна 50–200 нм (состояние 9).



а – сплав Э110, Э635, б – сплав Э125

Рисунок 1 – Геометрия образцов сплавов

Анализ микроструктуры оксидных пленок образцов циркониевых сплавов проводили методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) при увеличениях  $\times 20000$ – $30000$  на просвечивающем микроскопе JEOL JEM-2100. Подготовку образцов с пленками к ПЭМ осуществляли методом фокусированного ионного пучка на ионном микроскопе Strata FIB201. Структуру оксидных пленок до и после нагружения изучали на поперечных шлифах методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при увеличениях  $\times 1000$ – $5000$ . Количественный анализ структуры проводили по изображениям ПЭМ и СЭМ в программе Image Expert Pro 3 с определением средних размеров зерен и трещин. Фазовый состав оксидных пленок определяли методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре BRUKER D8 в излучении Cu-K $\alpha$ .

Микротвердость оксидных пленок измеряли методом непрерывного индентирования Оливера-Фарра на микротвердомере CSM Micro Indentation Tester. Анализ когезионной/адгезионной прочности проводили на скретч тестере «REVETEST» путем царапания изучаемой поверхности образцов с оксидными пленками алмазным конусным индентором типа Роквелла при непрерывно нарастающей нагрузке.

Механические испытания образцов циркониевых сплавов с пленками проводили по двум схемам нагружения: для трубчатых образцов проводили нагружение кольцевых образцов по их радиусу (сжатие); для пластинчатых образцов использовали нагружение трехточечным изгибом.



Сжатие кольцевых образцов проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 5569 при скорости нагружения 0,1 мм/мин. Использовали кольцевые образцы внешним диаметром 9,13 мм, толщиной стенки 0,7 мм и высотой 1 мм. Испытания на изгиб проводили на пластинчатых образцах толщиной 3 мм, длиной 60 мм и шириной 15 мм со скоростью 1 мм/мин.

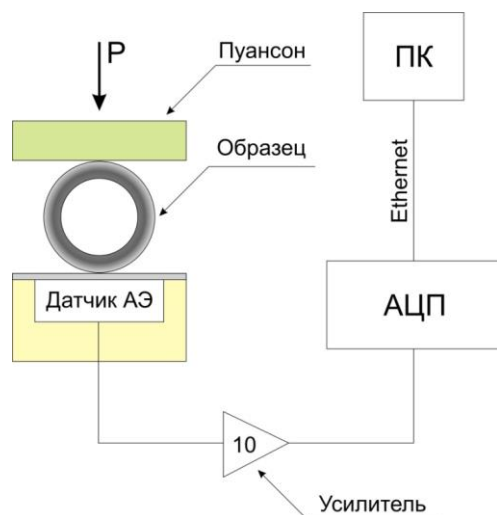


Рисунок 2 - Схема нагружения образцов с регистрацией акустической эмиссии

При испытаниях кольцевых и пластинчатых образцов одновременно регистрировалась акустическая эмиссия (рис. 2). В качестве детектора акустического сигнала использовали пьезодатчик R50I Physical Acoustics Corp. (PAC) диаметром 29 мм и высотой 30 мм со встроенным предусилителем 40 дБ для нагрузки 50 Ом. Датчик крепился к металлической пластине, на которой был установлен образец, через слой масла для создания надежного акустического контакта с образцом.

Сигналы от датчика поступали в аналого-цифровой преобразователь (АЦП) PXI 1042 National Instruments (NI) через усилитель Physical Acoustics Corp. (PAC) 2/4/6 с коэффициентом усиления КУ = 10. Приемно-усилительная аппаратура аналогового тракта обрабатывала входные сигналы АЭ в частотном диапазоне 100 - 1200 кГц и динамическом диапазоне пиковых амплитуд АЭ до 5 В. Оцифрованные сигналы передавались по сети Ethernet в персональный компьютер (ПК). Приведенный к входу уровень собственных электронных шумов аппаратуры в рабочей полосе частот Уш составлял около 30 мВ. Пороговый уровень сигналов  $U_{п} = 7$  мВ. Обработку сигналов АЭ и анализ АЭ-диаграмм проводили с помощью специально разработанной в среде графического программирования LabVIEW компьютерной информационно-измерительной системы.

Фиксируемые при испытаниях диаграммы деформации и АЭ совмещали по меткам времени. Момент образования трещин определяли по импульсам АЭ с амплитудой,

значительно превышающей уровень шума, и прямому наблюдению на поперечных шлифах образцов на оптическом микроскопе.

Из совмещенных диаграмм деформации и АЭ и анализа геометрии образцов после нагружения определяли значения деформации образцов  $\epsilon_p$ , при которой происходило образование трещин в оксидной пленке, и напряжения разрушения оксидных пленок  $\sigma_p$ .

### **Глава 3. Структура, механические свойства и разрушение оксидных пленок циркониевых сплавов**

Анализ кинетики окисления образцов циркониевых сплавов в различных состояниях показал, что в процессе автоклавных испытаний в воде при температуре 360 °С, давлении 18,6 МПа в течение 600 суток и паре при температуре 400 °С, давлении 10,3 МПа в течение 300 суток на поверхности образцов циркониевых сплавов в различных состояниях образуются оксидные пленки толщиной от 7 до 25 мкм.

На поверхности образцов всех изученных состояний после коррозионных испытаний образуются гладкие оксидные пленки черного цвета (кроме образцов сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5), на которых после окисления в воде образовалась рыхлая белая пленка толщиной 20 мкм).

На образцах сплава Э110Г в зависимости от исходного состояния поверхности (после шлифовки на разную глубину (состояния 3, 5) или шлифовки и последующего травления (состояния 4, 6)) формируются оксидные пленки различной толщины. В образцах сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5) наблюдается резкое увеличение толщины оксидной пленки с 2 до 10 мкм через 120 суток автоклавных испытаний, и после 600 суток толщина оксидной пленки составила 20 мкм. Кинетические кривые образцов всех сплавов Э110шт, Э635шт, Э110Г (кроме состояния 5) при окислении в воде характеризуются монотонным ростом толщины пленки до 7-10 мкм в течение 600 суток.

При окислении образцов сплава Э110шт в паре (состояние 7) скорость окисления, по сравнению с окислением в воде, увеличивается, и за 300 суток образуется оксидная пленка толщиной 14 мкм.

В образцах сплава Э125УМЗ после интенсивной пластической деформации методом РКУП (состояние 9) формируется УМЗ структура. Измельчение зерна не изменило кинетику окисления, по сравнению с образцами сплава Э125шт (состояние 8). На поверхности образцов сплава Э125шт (состояние 8) с крупнозернистой структурой и Э125УМЗ с УМЗ структурой (состояние 9) при окислении в паре за 300 суток образуются плотные гладкие оксидные пленки темного цвета одинаковой толщины 17-21 мкм.

Таким образом, образцы сплавов Э110, Э635 и Э125 всех состояний характеризуются близкой кинетикой равномерной коррозии при автоклавных испытаниях в воде и паре (кроме состояния сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5)), толщина оксидных пленок на них монотонно увеличивается и за 600 суток окисления в воде достигает величины 7-10 мкм, а за 300 суток окисления в паре – 14-20 мкм.

Анализ структуры оксидных пленок показал, что в пленках образцов присутствуют слои микротрещин, параллельные поверхности оксидной пленки (рис. 3). Образование слоев трещин в оксидных пленках характерно для всех состояний сплавов циркония и вызвано высокими напряжениями в пленке при ее росте, в том числе из-за объемных эффектов, сопровождающих фазовые превращения.

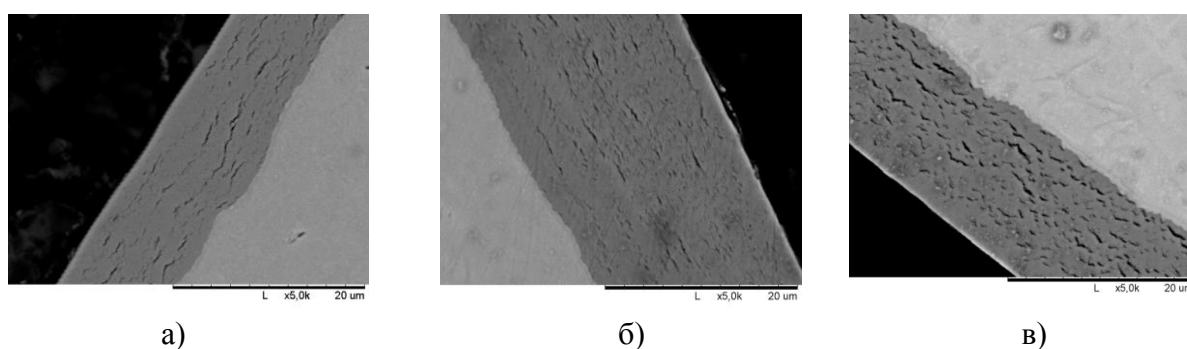


Рисунок 3 – Трещины в оксидных пленках образцов сплавов: Э635шт (состояние 2) (а); Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5) (б) после окисления в воде и Э110шт, окисленных в паре (состояние 7) (в)

Небольшие отдельные трещины длиной 1-2 мкм наблюдались в пленках образцов состояний сплавов Э110шт (состояние 1), Э110Г шл 10 мкм (состояние 3), Э110Г тр 10 мкм (состояние 4), Э110Г тр 2 мкм (состояние 6), Э125шт (состояние 8), Э125УМЗ (состояние 9) (табл. 2). В оксидной пленке образцов сплава Э635шт (состояние 2) наблюдались цепочки трещин (рис. 3 а). Трещины длиной 3-5 мкм наблюдались в пленках образцов сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5) и в образцах сплава Э110шт, окисленного в паре (состояние 7) (рис. 3 б, в).

Исследования микроструктуры оксидных пленок методом ПЭМ выявили два морфологических типа зерен моноклинной модификации диоксида циркония: равноосные и вытянутые, которые хорошо видны, особенно на темнопольном изображении микроструктуры (рис. 4).

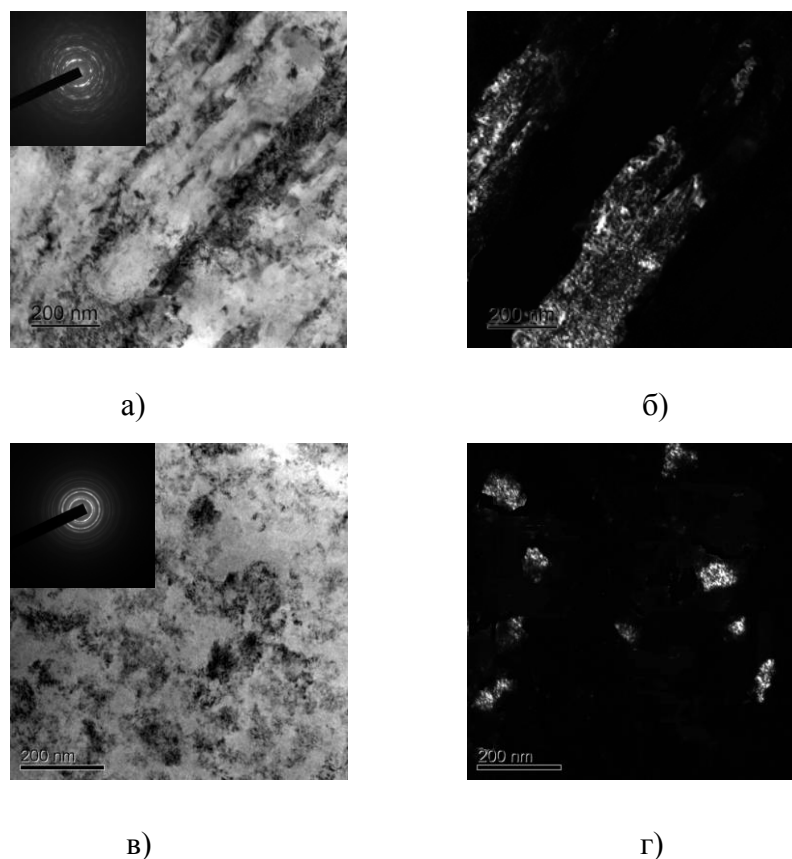


Рисунок 4 – Светлопольные и темнопольные изображения микроструктуры оксидных пленок циркониевых сплавов с вытянутыми зернами (а, б) и равноосными зернами (в, г)

Качественный и количественный ПЭМ анализ микроструктуры пленок образцов всех состояний позволил выделить три основных типа характерных зеренных структур оксидных пленок (рис. 5): с преимущественно вытянутыми зернами, с преимущественно равноосными зернами и со слоистой структурой.

Для большинства изученных состояний характерна структура оксидных пленок с преимущественно вытянутыми зернами длиной 400-500 нм и шириной 50-100 нм (тип 1) (рис. 5 а). В такой структуре пленок между вытянутыми зернами располагаются отдельные равноосные зерна диаметром 30-40 нм, объемная доля которых составляет в разных состояниях от 10 до 30 % (табл. 2).

Структура пленки с равноосными зернами (тип 2) (рис. 5 б) диаметром 30-40 нм наблюдалась на образцах сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5). В такой структуре присутствует большое количество пор диаметром до 10 нм и микротрещин длиной 4,5 мкм.

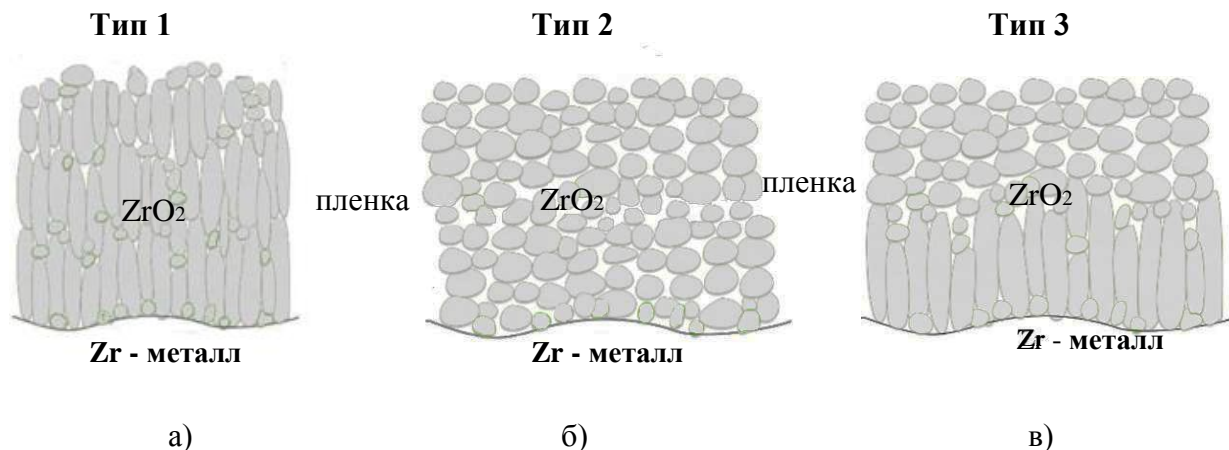
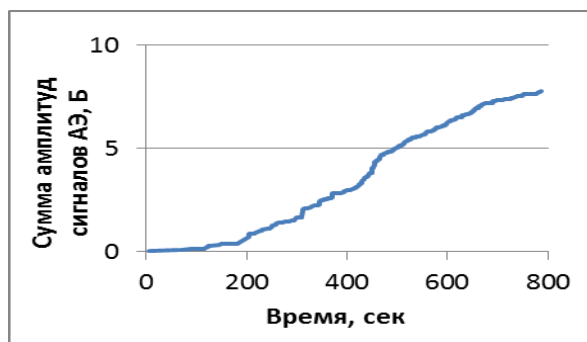


Рисунок 5 – Типы структур оксидных пленок образцов циркониевых сплавов:  
 а – преимущественно вытянутая, б – преимущественно равноосная, в – слоистая

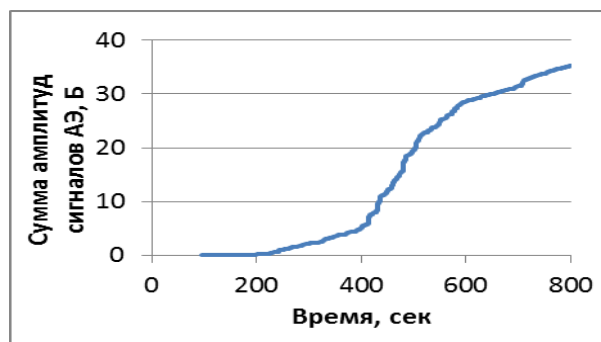
Слоистые структуры пленок (тип 3) (рис. 5 в) характерны для образцов сплава Э110шт после окисления в воде (состояние 1) и сплава Э125УМЗ (состояние 9) после окисления в паре. В таких структурах у подложки основного металла наблюдаются вытянутые зерна толщиной 60-80 нм, а вблизи поверхности пленки равноосные зерна диаметром 20-30 нм (табл. 2).

При одинаковом фазовом составе (моноклинный  $ZrO_2$ ) оксида циркония микротвердость оксидных пленок в различных состояниях значимо не различается (табл. 2). Также практически не различается адгезионная/когезионная прочность пленок, которая была оценена на парах образцов сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5) и Э110шт после окисления в паре (состояние 7), а также образцов сплава Э125шт (состояние 8) и Э125УМЗ (состояние 9) (табл. 2).

Совместный анализ диаграмм деформации, АЭ и микроструктуры пленок показал, что в зависимости от структуры пленок изменяется механизм и кинетика их разрушения. Кинетику накопления трещин в процессе разрушения пленок при нагружении образцов сплавов анализировали по кинетическим кумулятивным кривым АЭ (рис. 6), на которых представлены зависимости суммы амплитуд сигналов АЭ от времени нагружения. Известно, что пиковая амплитуда сигналов АЭ при хрупком разрушении прямо пропорциональна размерам вызывающих их трещин, то есть характеризует масштаб разрушения. Поэтому по кумулятивным кривым АЭ можно судить о кинетике накопления повреждений (трещин) в оксидных пленках при нагружении.



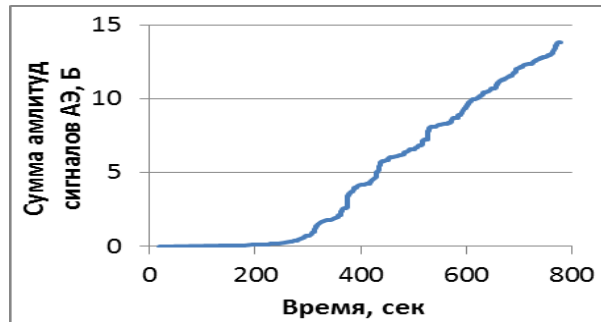
а)



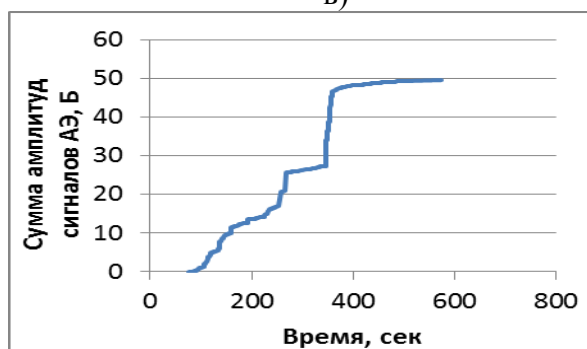
б)



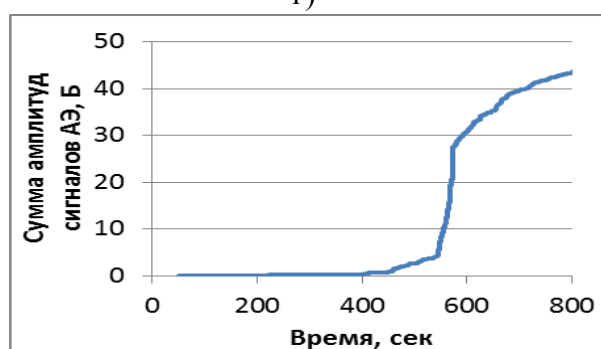
в)



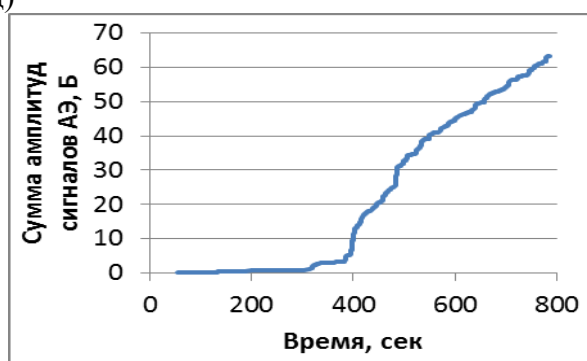
г)



д)



е)



ж)

а- Э110шт, б – Э635шт, в – Э110Г шл 10 мкм, г- Э110Г тр 10 мкм,

д – Э110Г шл 2 мкм, е – Э110Г тр 2 мкм, ж – Э110шт пар

Рисунок 6 – Кумулятивные кривые АЭ при разрушении пленок в процессе нагружения образцов циркониевых сплавов

Совместный анализ диаграмм деформации и АЭ, анализ геометрии образцов после нагружения позволил определить деформацию образцов в момент образования первых

трещин в оксидных пленках при нагружении ( $\varepsilon_p$ ) и напряжение разрушения оксидных пленок ( $\sigma_p$ ), значения которых представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики структуры и механических свойств оксидных пленок различных состояний циркониевых сплавов

Характеристики	Состояния								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	Э110шт	Э635шт	Э110Г шл 10 мкм	Э110Г тр 10 мкм	Э110Г шл 2 мкм	Э110Г тр 2 мкм	Э110шт пар	Э125шт	Э125УМЗ
Средняя толщина пленки, мкм	7	10	8,5	9	20	9	14	18	21
Длина продольных трещин, мкм	1,4±0,1	3±0,5	0,9±0,1	1,3±0,2	4,5±0,3	1,2±0,1	3,1±0,4	1,7±0,2	1,3±0,1
Плотность трещин, $10^3 \cdot \text{шт}/\text{мм}^2$	2±0,1	2,7±0,1	0,9±0,1	1,3±0,1	5,3±0,4	4,6±0,1	5,3±0,2	4,2±0,1	3,2±0,2
Тип структуры	3	1	1	1	2	1	1	1	3
Объемная доля равноосных зерен, %	50±10	10±4	30±10	30±10	100±10	30±10	10±4	10±4	50±10
Толщина вытянутых зерен, нм	80±1	51 ±1,8	75±1,6	93±3	60±1	55±1,5	95±2,8	65±1	56±1,3
Длина вытянутых зерен, нм	800±100	400±45	400±56	500±61	-	300±30	500±48	400±49	400±30
Диаметр равноосных зерен, нм	30±4,8	-	40±4	40±3,2	35±5,1	30±3,6	-	-	19±7,6
Микротвердость, ГПа	24±2	20±1	19 ±2	21±1	21±2	25±2	23±2	19±1	21±2
Когезионная прочность, Н					5,4±0,2		3,5±0,4	5,1±0,2	4,7±0,2
Адгезионная прочность, Н					17,4±0,5		17,8±0,6	29,5±0,7	30,3±1,9
$\sigma_p$ , МПа	798±50	1092±43	735±26	740±32	500±30	880±50	1150±47	550±35	269±41
$\varepsilon_p$ , %	4±0,5	4±1	6±1,3	7±1,5	2±0,5	7±0,9	5±1,3	Прогиб, мм 0,25±0,05	Прогиб, мм 0,7±0,02

Оксидные пленки со структурой вытянутых зерен (тип 1) разрушаются при нагружении образцов путем образования и развития поперечных трещин, перпендикулярных поверхности оксидной пленки (рис. 7 а, б). При этом разрушение пленок происходит при разных напряжениях. Наибольшим напряжением разрушения

характеризуются пленки с вытянутой структурой и долей равноосных зерен менее 10 % сплава Э110шт после окисления в паре (состояние 7)  $\sigma_p = 1150$  МПа. В образцах сплава Э110Г с пленкой толщиной 7-10 мкм (состояния 3, 4, 6) при той же вытянутой структуре пленки, но с большей долей равноосных зерен 30 %, напряжение разрушения при нагружении составляет  $\sigma_p = 750-850$  МПа.

Механизм разрушения оксидных пленок с равноосной структурой (тип 2) такой же, как у пленок с вытянутой структурой, и заключается в образовании поперечных трещин (рис. 7 в, г). Оксидные пленки с преимущественно равноосной структурой образцов сплава Э110Г (состояние 5) с толщиной пленки 20 мкм разрушаются при наименьшем из всех измеренных значений  $\sigma_p = 500$  МПа и деформации образца  $\varepsilon_p = 2$  %.

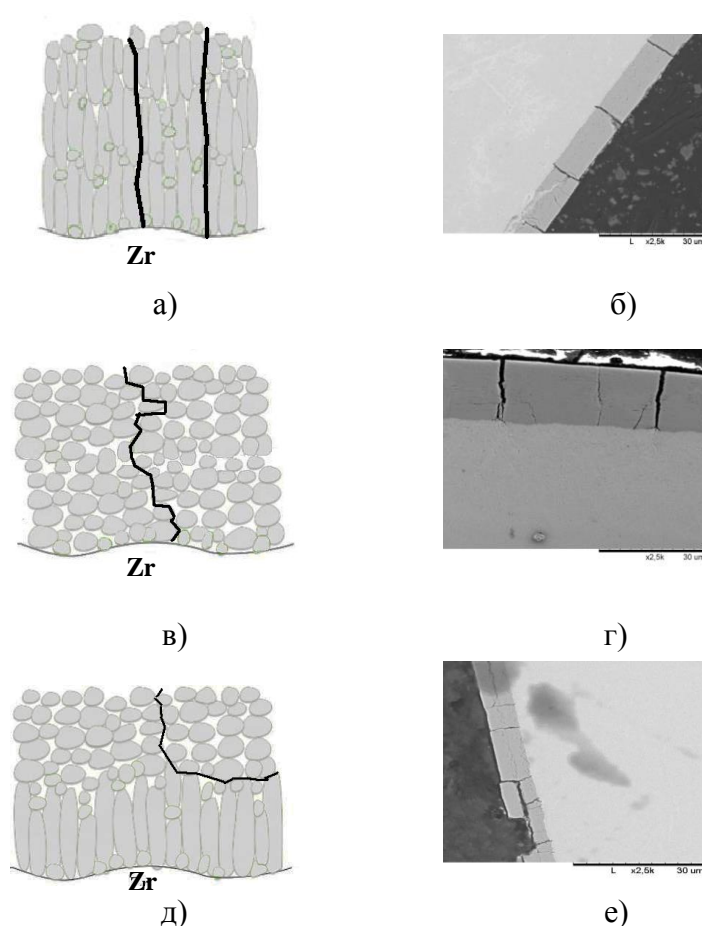


Рисунок 7 – Механизмы разрушения оксидных пленок образцов циркониевых сплавов при нагружении: образование поперечных трещин (а, б, в, г), отслой (д, е)

В оксидных пленках образцов со слоистой структурой (тип 3) разрушение пленок начинается с образования продольных трещин и в дальнейшем отслаивания оксидной пленки по границе между слоями вытянутых и равноосных зерен (рис. 7 д, е). Механизм разрушения путем отслаивания объясняется слоистой структурой пленок образцов. В



сплаве Э110шт (состояние 1) образование продольных трещин отслоя начинается при практически таком же напряжении разрушения пленки  $\sigma_p = 798$  МПа (деформация образца  $\varepsilon_p = 4$  %), что и образование поперечных трещин в образцах сплава Э110Г со структурой пленок из вытянутых зерен (состояния 3, 4, 6).

Кинетика разрушения оксидных пленок с различной структурой при нагружении также различается. Характер кривой накопления дефектов при нагружении в пленке со слоистой структурой свидетельствует о монотонном накоплении дефектов при разрушении пленки в течение всего времени нагружения (рис. 6 а). Для преимущественно равноосных и вытянутых структур пленок характерны кривые накопления с более интенсивным (рис. 6 б, в, г) или даже скачкообразным (рис. 6 д, е, ж) характером накопления и развития трещин в пленке при нагружении образцов.

Таким образом, разрушение оксидных пленок с разной структурой происходит по различным альтернативным механизмам: путем образования поперечных трещин или путем образования продольных трещин и отслаивания (рис. 7). Отслаивание происходит при тех же напряжениях, что образование поперечных трещин, однако при этом на поверхности металла остается тонкий слой оксидной пленки, прочно связанный с основным металлом, то есть полного разрушения пленки не происходит. При разрушении пленок путем образования поперечных трещин они доходят до основного металла, что может способствовать ускорению коррозионного процесса при дальнейшем воздействии коррозионной среды.

Сравнение напряжений разрушения оксидных пленок  $\sigma_p$  при нагружении образцов показало, что образование поперечных трещин в ряде состояний (состояние 2, 7) может происходить при больших напряжениях, чем продольных трещин (табл. 2). С увеличением толщины вытянутых зерен в пленке при окислении в воде напряжение разрушения  $\sigma_p$  уменьшается (рис. 8).

Существует связь между соотношением вытянутых и равноосных зерен в структуре оксидных пленок и напряжением разрушения пленок при нагружении. На рисунке 9 в зависимости от доли равноосных зерен в структуре пленок показаны напряжения разрушения оксидных пленок. Анализ показывает, что для разрушения отслоем в структуре оксидной пленки должен присутствовать слой равноосных и слой вытянутых зерен. В случае отсутствия слоистой структуры разрушение происходит путем образования поперечных трещин, развивающихся либо по пустотам между зернами если в структуре пленки преобладают равноосные зерна, либо по границам вытянутых зерен, когда в структуре пленки преобладают последние.

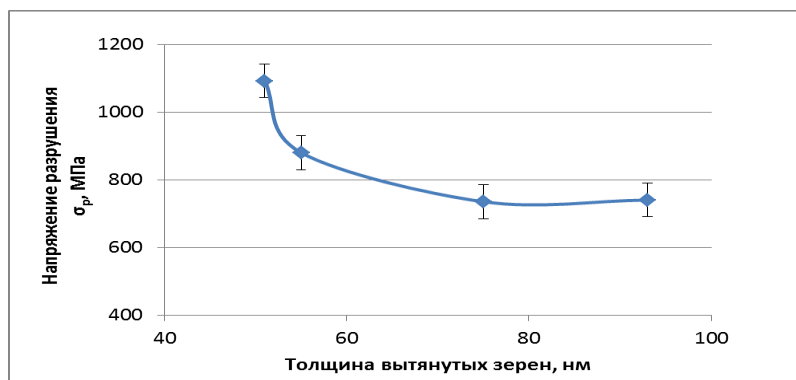


Рисунок 8 – Зависимость напряжения разрушения оксидных пленок  $\sigma_p$  циркониевых сплавов при нагружении от толщины вытянутых зерен в их структуре

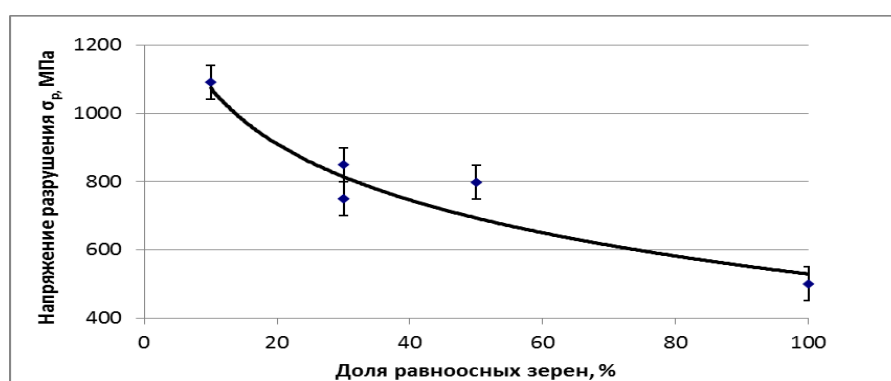


Рисунок 9 – Зависимость напряжения разрушения  $\sigma_p$  оксидных пленок при нагружении от доли равноосных зерен в их структуре

Структуры пленок, имеющие наибольшие напряжения разрушения  $\sigma_p$  при нагружении образцов, характеризуются преимущественно тонкими вытянутыми зернами, а количество равноосных зерен в них минимально по сравнению с другими состояниями. Однако разрушение таких структур происходит путем образования поперечных трещин, развивающихся через все сечение пленки вплоть до основного металла.

Присутствие в структуре преимущественно равноосных зерен ускоряет рост пленки и ее разрушение, что связано с ускоренным окислением благодаря большому количеству пор в структуре пленки по сравнению со структурой с вытянутыми зернами.

Таким образом, напряжение разрушения оксидной пленки при нагружении образцов зависит не только от толщины вытянутых зерен и соотношения вытянутых и равноосных зерен в ее структуре, но и от расположения зерен разных типов по отношению друг к другу (формирования слоистой структуры). Наибольшим напряжением разрушения  $\sigma_p$  при нагружении обладают пленки со структурой вытянутых зерен и содержанием равноосных зерен менее 10 %. При образовании слоистой структуры пленки напряжение образования трещин снижается, и разрушение происходит путем образования

продольных трещин и отслоя оксидной пленки. В случае, когда оксидная пленка в основном (на 90-100 %) состоит из равноосных зерен, ее разрушение вновь происходит путем образования поперечных трещин, но напряжение образования трещин в пленке значительно ниже.

#### **Глава 4. Влияние различных факторов на структуру и разрушение оксидных пленок**

Влияние различных факторов на структуру и разрушение оксидных пленок анализировали при сравнении пар состояний сплавов. Так, было проанализировано влияние химического состава сплава, шихтовой основы, состояния поверхности и условий окисления. Также проанализировано влияние УМЗ структуры сплава Э125 и высокотемпературного окисления сплавов типа Э110 на структуру и свойства оксидных пленок.

В сплавах с разным химическим составом Э110шт (состояние 1) и Э635шт (состояние 2) при одинаковых условиях окисления формируются пленки со структурой различных типов: соответственно слоистой или вытянутой. Поэтому пленки образцов этих сплавов разрушаются по-разному.

Разрушение пленок образцов сплава Э110шт (состояние 1) при нагружении происходит путем отслоя по границе между слоями вытянутых и равноосных зерен, то есть в тех местах, где располагались исходные продольные трещины (рис. 7 в, г). В образцах сплава Э635шт наблюдается смешанный механизм разрушения путем образования и роста продольных и поперечных трещин, характерных для пленок с вытянутой зеренной структурой. Образование поперечных трещин связано с вытянутой дисперсной структурой оксидной пленки. Конкурирующим механизмом разрушения является раскрытие имеющихся в пленке до нагружения исходных продольных трещин, образованных в процессе окисления образцов. Для такого смешанного механизма характерно высокое напряжение образования трещин в пленках (табл. 2). Однако, так же как и в образцах сплава Э110шт при разрушении пленки отслоем, в образцах сплава Э635шт после разрушения отслоем на металле остаются участки тонкого слоя пленки, защищающие металл от воздействия коррозионной среды.

Влияние состава шихты проанализировано на сплавах Э110шт и Э110Г с разным суммарным содержанием примесей (140 ppm и 35 ppm в сплавах Э110 шт и Э110Г, соответственно). На образцах сплава Э110Г (тр 10 мкм) с меньшим содержанием примесей в сплаве образуется оксидная пленка со структурой, состоящей из вытянутых зерен, в отличие от слоистой структуры пленки в сплаве Э110шт. Напряжения разрушения

пленок со слоистой и вытянутой структурой практически не различаются, но различаются механизмы их разрушения: поперечные трещины при разрушении пленки со структурой вытянутых зерен развиваются до подложки, в то время как при разрушении пленки со слоистой структурой отслоем на поверхности металла остается защитный слой оксида.

Влияние состояния поверхности (после шлифовки на разную глубину или после шлифовки и последующего травления) образцов сплава на структуру и разрушение оксидных пленок исследовано на парах состояний образцов сплава Э110Г после шлифовки на 2 мкм (состояние 5) и последующего травления (состояние 6), а также образцах того же сплава после шлифовки на 10 мкм (состояние 3) и травления (состояние 4). Шлифовка образцов труб со снятием слоя толщиной 2 мкм не позволяет удалить с поверхности металла технологические загрязнения, что способствует формированию при окислении толстой пленки с равноосной структурой с малым сопротивлением разрушению ( $\sigma_p = 500$  МПа). Травление или шлифовка образцов на большую глубину (до 10 мкм) позволяет удалить загрязнения и обеспечивает при окислении формирование пленок со структурой из преимущественно вытянутых зерен, при этом сопротивление разрушению выше ( $\sigma_p = 735-880$  МПа).

Влияние условий окисления на структуру и механические свойства оксидных пленок исследовали при сравнительном анализе оксидных пленок образцов сплава Э110шт, сформировавшихся в процессе окисления в воде (состояние 1) и паре (состояние 7). Окисление образцов сплава Э110шт в паре (состояние 7) приводит к формированию более толстой пленки толщиной 14 мкм, по сравнению с пленкой после окисления в воде 7 мкм (состояние 1). Пленки образцов сплава Э110шт после окисления в паре (состояние 7) характеризуются структурой с вытянутыми зернами и более высокими напряжениями разрушения при нагружении ( $\sigma_p = 1150$  МПа), по сравнению с пленками после окисления в воде ( $\sigma_p = 798$  МПа).

Влияние УМЗ структуры сплава на структуру и разрушение оксидных пленок изучали на образцах сплава Э125шт с крупнозернистой структурой и Э125УМЗ с УМЗ структурой. Получение УМЗ структуры в сплаве Э125 методами ИПД позволяет повысить прочностные свойства сплава в 1,5-2 раза при сохранении достаточной пластичности. Показано, что значительное упрочнение сплава Э125шт с формированием УМЗ-структуры не повлияло на кинетику окисления сплава Э125: несмотря на более высокую прочность сплава Э125УМЗ (состояние 9), кинетика его окисления в паре практически не отличается от сплава Э125шт. В сплаве Э125УМЗ формируется слоистая структура оксидной пленки, в отличие от Э125шт, где пленка состоит из вытянутых зерен. Разрушение оксидной пленки образцов сплава Э125шт происходит путем

образования поперечных трещин, а для пленок образцов Э125УМЗ характерно разрушение отслоем при нагружении образцов. После разрушения пленки путем отслоя на образцах сплава с УМЗ-структурой сохраняется тонкий защитный слой оксида на поверхности металла.

Анализ пленок образцов сплавов Э110шт и Э110Г после высокотемпературного окисления в паре показал, что при окислении до 10 % ЛГО на поверхности образцов сплава Э110шт (состояние 10) формируются черные оксидные пленки толщиной 32 мкм, а на образцах сплава Э110Г (состояние 11) пленки толщиной 27 мкм. Микроструктура оксидных пленок в обоих случаях характеризуется вытянутыми зернами толщиной около 600 нм для пленок образцов Э110шт (состояние 10) и 450 нм для сплава Э110Г (состояние 11). Напряжения разрушения оксидных пленок при нагружении образцов сплава Э110Г (состояние 11) выше ( $\sigma_p = 1150$  МПа), чем для образцов сплава Э110шт (состояние 10) ( $\sigma_p = 1050$  МПа).

При увеличении степени высокотемпературного окисления до 18 % ЛГО на поверхности образцов сплавов Э110шт (состояние 12) и Э110Г (состояние 13) формируются белые оксидные пленки толщиной 55 мкм и 37 мкм соответственно, в структуре которых также наблюдаются вытянутые зерна с толщиной изменяющейся по глубине пленки.

Таким образом, комплексный анализ структуры, механических свойств и разрушения пленок различных состояний сплавов позволил выявить влияние различных факторов, количественно описать структуру, механизмы и кинетику разрушения оксидных пленок.

## **ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

1. Развита и применена методика качественного и количественного анализа структуры методами электронной просвечивающей и сканирующей микроскопии и механических свойств оксидных пленок с измерением акустической эмиссии.
2. При изучении структуры и разрушения оксидных пленок циркониевых сплавов Э110, Э110Г, Э635 и Э125 различных состояний после автоклавных испытаний в воде, в паре и после высокотемпературного окисления выявлено три основных типа характерных зеренных структур оксидных пленок: с преимущественно вытянутыми зернами, с преимущественно равноосными зернами и со слоистой структурой, сочетающей слоистую структуру вытянутых и равноосных зерен.
3. Разрушение оксидных пленок с разной структурой происходит по различным альтернативным механизмам: путем образования поперечных трещин или путем

образования продольных трещин и отслаивания. Реализация того или иного механизма разрушения оксидных пленок при нагружении определяется структурой (соотношением и расположением вытянутых и равноосных зерен) и исходной дефектностью оксидной пленки (наличием продольных трещин и пор).

4. Совместным анализом диаграмм деформации и акустической эмиссии при нагружении образцов циркониевых сплавов различных состояний с оксидными пленками определены напряжения разрушения пленок и деформации образцов при образовании первых трещин. Показано, что минимальными напряжениями разрушения характеризуются пленки со структурой равноосных зерен. Наибольшими напряжениями разрушения после окисления в воде характеризуются пленки со структурой тонких вытянутых зерен.

5. Изучено влияние химического состава и содержания примесей на структуру и разрушение оксидных пленок циркониевых сплавов после окисления в воде и паре. Показано, что наибольшие напряжения разрушения оксидных пленок после окисления в воде характерны для более прочного сплава Э635шт, где разрушение пленок происходит по смешанному механизму путем образования продольных и поперечных трещин. В образцах сплавов Э110шт и Э110Г напряжения разрушения пленок ниже, по сравнению со сплавом Э635шт, но сопоставимы между собой. Механизмы разрушения пленок сплавов Э110шт и Э110Г различны: для пленок сплава Э110шт со слоистой структурой – это отслоение пленки от основного металла, а для сплава Э110Г с преимущественно вытянутой структурой пленки – это образование поперечных трещин, развивающихся до подложки основного металла.

При окислении в паре сплава Э110шт образуются более толстые пленки с вытянутой структурой с более высокими напряжениями разрушения при нагружении образцов, а разрушение происходит путем развития поперечных трещин.

6. Показано, что сплав Э125УМЗ с ультрамелкозернистой структурой (размер зерна 50-200 нм) после равноканального углового прессования обладает той же коррозионной стойкостью в среде пара, что и сплав Э125шт с традиционной структурой (размер зерна 1-5 мкм). Однако структура и механизмы разрушения оксидных пленок на сплавах Э125УМЗ и Э125шт различные: пленки сплава Э125УМЗ со слоистой структурой разрушаются отслоем с сохранением тонкого защитного слоя на металле, а пленки сплава Э125шт с вытянутой структурой разрушаются путем образования поперечных трещин.

7. Высокотемпературное окисление в паре образцов сплавов Э110шт и Э110Г с ЛГО 10 % приводит к формированию оксидных пленок со структурой вытянутых зерен одинаковой толщины по всей глубине оксидной пленки. При увеличении глубины окисления до 18 % ЛГО формируются пленки со структурой вытянутых зерен, толщина которых

изменяется по глубине пленки. Напряжения разрушения пленок после окисления до 10 % ЛГО в сплаве Э110Г выше, чем в сплаве Э110шт.

8. Выявленные закономерности влияния различных факторов на особенности структуры и разрушения оксидных пленок использованы для сравнительной характеристики коррозионной стойкости различных модификаций циркониевых сплавов.

#### **ПУБЛИКАЦИИ ПО ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЕ**

1. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Рогачев С.О.. Структура и механические свойства оксидных пленок циркониевых сплавов после различных видов окисления // Физикохимия Поверхности и Защита материалов. 2014, том 50, № 1, с. 63-69

2. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Рогачев С.О., Кудряшова А.В. Структура и механические свойства оксидной пленки сплава Э125 с ультрамелкозернистой структурой // Деформация и разрушение материалов. 2014, № 2, с. 25-29

3. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Белов В.А., Ли Э.В., Котенева М.В. Кинетика высокотемпературного окисления и факторы охрупчивания циркониевых сплавов при испытаниях имитирующих аварии типа LOCA на АЭС // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012, том 48, № 1, с. 77-86

4. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Котенева М.В., Белов В.А., Комиссаров А.А. Влияние коррозионных повреждений на механические свойства оболочечных труб из циркониевых сплавов // Деформация и разрушение материалов. 2011, №6, с. 44-48.

5. Белов В.А., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Ли Э.В., Котенева М.В., Нечайкина Т.А., Веретенникова А.В.. Структура и разрушение модифицированных сплавов циркония после высокотемпературного окисления. Конференция «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 27-29 октября 2009 г. НИТУ «МИСиС», Москва, Тезисы докладов, с. 33

6. Nikulin S.A., Khanzhin V.G., Rozhnov A.B., Belov V.A., Li E.V., Koteneva M.V. Influence of zirconium alloy strength on stress corrosion cracking susceptibility of cladding tubes. CORROSION 2010, Conference and expo, March 14-18 2010, San Antonio, TX, USA

7. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Белов В.А., Ханжин В.Г., Котенева М.В.. Методика КРН-испытаний трубчатых образцов из циркониевых сплавов при нагружении внутренним давлением с последующим компьютерным анализом. V-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», 20-22 апреля 2010 г., Москва, НИТУ «МИСиС», Тезисы докладов, с. 232.

8. Никулин С.А., Ханжин В.Г., Рожнов А.Б., Белов В.А., Ли Э.В., Котенева М.В. Технологическая пластичность и трещиностойкость оболочечных труб из сплавов циркония. V-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур», 20-22 апреля 2010 г., Москва, НИТУ «МИСиС», Тезисы докладов, с. 221.

9. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Белов В.А., Ханжин В.Г. Определение сопротивления КРН оболочек твэлов их сплавов Э110 и Э635 при испытаниях под внутренним давлением. Всероссийская научно-техническая конференция «Материалы ядерной техники» (МАЯТ-2010), 26 сентября – 2 октября 2010 г., Агой, Краснодарский край, Тезисы докладов, с. 40.

10. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Белов В.А., Ханжин В.Г. Определение сопротивления КРН трубчатых образцов из циркониевых сплавов. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2011, 24-30 января 2011, Москва, Тезисы докладов, с. 43.

11. Никулин С.А., Рожнов А.Б., Котенева М.В., Коньков В.Ф.. Изучение структуры и свойств оксидных пленок циркониевых сплавов. Конференция «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 26-28 октября 2011 г., Москва, Тезисы докладов, с. 51

12. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Кудряшова А.В. Изучение структуры и свойств оксидных пленок циркониевых сплавов, подвергнутых интенсивной пластической деформации. Научная сессия НИЯУ МИФИ-2014, 27 января – 1 февраля 2014, Москва, Тезисы докладов, с. 188

13. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б.. Изучение свойств и структуры оксидных пленок циркониевого сплава после автоклавных испытаний. V Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 26-29 октября 2013 г., ИМЕТ РАН, Тезисы докладов, с. 464-465

14. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б.. Структура и свойства оксидных пленок на циркониевых сплавах, подвергнутых интенсивной пластической деформации. V Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО 2013», 23-27 сентября 2013 г., Звенигород, Тезисы докладов, с. 134

15. Котенева М.В., Никулин С.А., Рожнов А.Б., Коньков В.Ф.. Изучение свойств оксидных пленок циркониевых сплавов после автоклавных испытаний. Международная научно-техническая конференция «Новые материалы и технологии глубокой переработки сырья – основа инновационного развития экономики России». 25-28 июня 2012 г., Москва, ФГУП ВИАМ, Тезисы докладов, 1С.22