

УДК 539.219.3

МИКРОМЕХАНИЗМЫ СНИЖЕНИЯ ПЛАСТИЧНОСТИ ПРИ ВНУТРЕННЕМ ОКИСЛЕНИИ ЦИРКОНИЯ

© Н.М. Власов, Д.Н. Игнатьев, А.А. Мокрушин

Ключевые слова: внутреннее окисление; водородное охрупчивание; локальная глубина окисления; пластичность.

Исследовано влияние кратковременного высокотемпературного окисления на коррозионное поведение и остаточные механические свойства циркония.

Цирконий и сплавы на его основе используют в элементах конструкций ядерной техники. Это обусловлено удачным сочетанием физико-механических свойств и низким сечением захвата тепловых нейтронов. В качестве иллюстрации достаточно упомянуть оболочки теплоделяющих элементов ядерных реакторов. При эксплуатации происходит поверхностное окисление оболочек и снижение их прочностных характеристик [1, 2]. В условиях кратковременного высокотемпературного окисления, характерного для аварийных ситуаций, эти процессы усиливаются за счет внутреннего окисления и водородного охрупчивания оболочки. Под внутренним окислением в контексте данного сообщения понимают образование оксидов и диоксидов циркония в окрестностях структурных несовершенств. Среди примесей внедрения водород занимает преобладающее положение. Это объясняется высокой диффузионной подвижностью его атомов в широком температурном диапазоне. Так, например, при комнатной и промежуточных температурах коэффициент диффузии атомов водорода на несколько порядков превышает соответствующее значение для примесей замещения и других примесей внедрения (например, кислорода). Поэтому при малых временах испытаний снижение прочностных свойств оболочек из сплавов циркония происходит за счет водородного охрупчивания. Разумеется, длительные испытания при отсутствии наводороживания приведут к уменьшению пластичности оболочек вследствие внутреннего окисления.

Объектом исследований являлись фрагменты оболочечных труб из сплава циркония после испытаний в условиях:

- среда – перегретый водяной пар;
- темп нагрева 40–60 °С/с;
- температура пара на входе 300–350 °С;
- температура испытаний 1200–1500 °С;
- время выдержки 8–200 с.

Материаловедческие исследования включали:

- металлографический анализ поперечных шлифов и определение микротвердости по сечению оболочки;
- механические испытания кольцевых образцов на диаметрально сжатие с целью исследования остаточной пластичности материала;

- определение глубины окисления гравиметрическим методом;

- определение содержания водорода методом высокотемпературной вакуумной экстракции.

Визуальный анализ показал, что оксидные пленки на поверхности оболочек после испытаний черные и блестящие, без следов отслоений и шелушений. Толщины оксидных пленок ZrO_2 варьируются от 5 до 40 мкм. Подоксидный слой всех оболочек имеет игольчатую структуру. Отдельные иглы глубоко проникают в α' -фазу и образуют сложную границу между слоями α -ZrO и α' -Zr, что является характерным для окисления Zr-Nb сплавов [1]. В подоксидном слое отмечено присутствие многочисленных, радиально направленных микротрещин, длина их в поперечном сечении оболочки сопоставима с толщиной подоксидного слоя, которая варьируется в интервале 50–110 мкм (рис. 1а). Центральная часть поперечного сечения оболочки твэла представляет собой α' -фазу с выделениями α -Zr(O) в виде игл в теле зерен, а также по границам зерен. Отмечено увеличение размера зерна оболочек от 5–7 мкм (исходное состояние) до 300–400 мкм.

Анализ результатов механических испытаний позволил получить зависимость остаточной пластичности оболочек твэлов от глубины окисления с соответствующим содержанием водорода (рис. 2).

Потеря пластичности данного сплава происходит при достижении глубины окисления ~6...8 % независимо от максимальной температуры и времени экспериментов. Слои ZrO_2 и α -ZrO являются хрупкими, и их влияние на остаточную пластичность ничтожно мало; в свою очередь, состояние слоя α' -Zr определяет остаточные механические свойства оболочки. Необходимо отметить, что снижение пластичности обуславливается не только содержанием кислорода в образцах после испытаний. Важную роль в этом процессе играет водородное охрупчивание [3, 4].

Физический механизм водородного охрупчивания заключается в следующем. При образовании гидридов повреждаемость обусловлена объемными изменениями новой фазы. Это приводит к развитию нарушений сплошности на межфазных границах. Начальным этапом такого процесса является кинетика сегрегации атомов водорода в области структурных несовер-

шенств. Процесс формирования гидрида осуществляется следующим образом. Сначала достаточно быстро увеличивается концентрация водорода в окрестности тройного стыка границ зерен и достигает предела растворимости при данной температуре. Это приводит к образованию зародыша гидридной фазы, а уже рост последнего лимитируется диффузионным подводом атомов водорода (рис. 3).

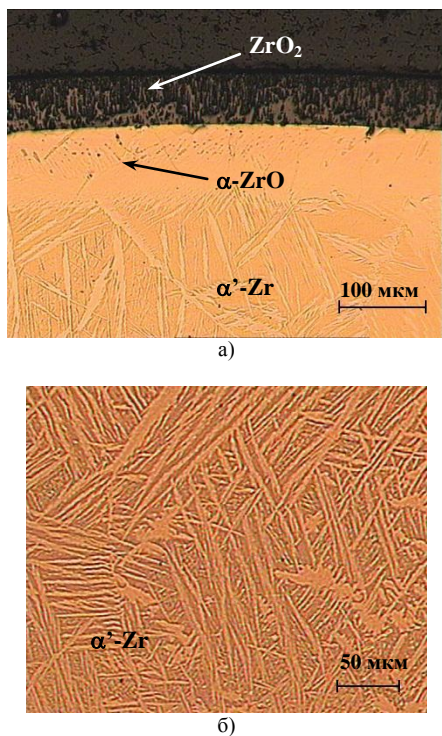


Рис. 1. а) Характерная микроструктура оболочки твэла после высокотемпературных испытаний; б) характерная микроструктура слоя α' -Zr

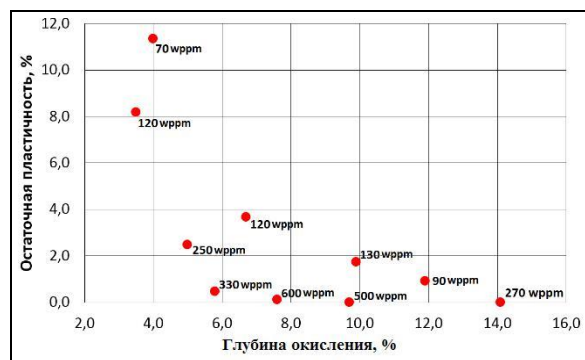


Рис. 2. Зависимость остаточной пластичности оболочек от глубины окисления с соответствующим содержанием водорода

Следует отметить, что образование фаз внедрения представляет собой фазовый переход второго рода, который протекает без формирования зародышей. Это справедливо для бездефектного материала. Однако около структурных дефектов формируются локальные сегрегации атомов водорода, которые можно считать зародышами гидридных фаз. Как только концентрация атомов водорода превысит предел растворимости, про-

изойдет мгновенное образование гидрида. Дальнейший рост этого зародыша осуществляется диффузионной миграцией атомов водорода. При этом на перемещающейся границе гидрида концентрация атомов водорода меняется скачкообразно: $C = C_1$ для новой фазы и $C = C_2$ в окружающей матрице ($C_1 > C_2$, $C_2 < C_0$, где C_0 – средняя концентрация атомов водорода). Физически это означает, что граница гидридной фазы мгновенно захватывает атомарный водород из раствора и поставляет его в новую фазу с более высокой концентрацией. Влияние поля напряжений заключается в том, что помимо градиента концентраций атомы водорода дополнительно переносятся за счет градиента поля напряжений. Поэтому скорость перемещения границы гидридной фазы возрастает.

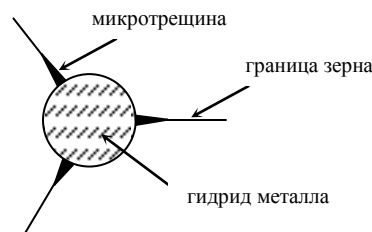


Рис. 3. Модельная схема появления микротрещин при образовании гидрида

Значительные объемные изменения гидридной фазы сопровождаются «внутренним давлением» на цилиндрической межфазной границе. Так как около линии тройных стыков имеются границы зерен, а также структурные игольчатые выделения, то давление гидридной фазы будет расклинивать их с образованием микротрещин.

Экспериментально наблюдают появление гидридных фаз в виде длинных цилиндрических включений (иглы) с последующим ростом гидридных пластин в радиальном направлении (рис. 1, 2). Возможно, что гидридные иглы формируются именно в окрестности линии тройных стыков границ зерен. Далее этот процесс захватывает и прилегающие границы зерен, т. е. появляются гидридные пластины в радиальном направлении. Другими словами, гидридные пластины расклинивают прилегающие к иглам границы зерен и тем самым изменяют прочностные характеристики металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перехожев В.И. Коррозия циркониевых сплавов в условиях реакторного облучения // ВАНТ. Серия: Материаловедение и новые материалы. 2007. Вып. 1 (68–69). С. 35–66.
2. Добромыслов А.В., Талуц Н.И. Структура циркония и его сплавов. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 226 с.
3. Власов Н.М., Федик И.И. Водородное охрупчивание сплавов циркония // МиТОМ. 2003. № 8. С. 48–51.
4. Власов Н.М., Драгунов Ю.Г. Образование гидрида циркония в окрестности стереодисклиниций // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С. 118–121.

Поступила в редакцию 10 апреля 2013г.

Vlasov N.M., Ignatyev D.N., Mokrushin A.A. MICROMECHANISMS OF DECREASING DUCTILITY IN INTERNAL OXIDATION OF ZIRCONIUM

The effect of long-term high-temperature oxidation behavior of zirconium corrosion is investigated.

Key words: internal oxidation; hydrogen embrittlement; equivalent cladding reacted; ductility.