

Н.О. САВВИН, А.Е. ЕВСИН, И.Д. ЖДАНОВ, И.Е. КОНДРАТЬЕВ, Н.А. ПУНТАКОВ,
А.М. ЗАХАРОВ, Л.Б. БЕГРАМБЕКОВ

Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ НА ХАРАКТЕР ИХ ОКСИДИРОВАНИЯ В ГАЗООБРАЗНОМ КИСЛОРОДЕ И В КИСЛОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ

В работе исследуется характер оксидирования циркониевых сплавов различного состава в газообразном кислороде и в кислородной плазме. Показано, что плазменное облучение сплавов обеспечивает ускоренное воспроизведение результатов их автоклавных испытаний. Выдвинуто предположение о механизме влияния олова в циркониевом сплаве на коррозию при различном соотношении скоростей проникновения кислорода в зерна оксида циркония и сегрегации олова на границы зерен.

N.O. SAVVIN, A.E. EVSIN, I.D. ZHDANOV, I.E. KONDRATIEV, N.A. PUNTAKOV,
A.M. ZAKHAROV, L.B. BEGRAMBEKOV

National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia

INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF ZIRCONIUM ALLOYS ON THEIR OXIDATION IN GASEOUS OXYGEN AND IN OXYGEN PLASMA

The oxidation of zirconium alloys of different compositions in gaseous oxygen and in oxygen plasma is studied in this work. It is shown that irradiation of the alloys in plasma reproduces the results of autoclave tests at higher rate. An assumption is made about the mechanism of the influence of tin in zirconium alloy on corrosion at different ratios of the rates of oxygen penetration into zirconia grains and tin segregation at grain boundaries.

Циркониевые компоненты активной зоны легководных реакторов корродируют при взаимодействии с водным теплоносителем, что сокращает их ресурс. Активно ведется процесс разработки циркониевых сплавов повышенной коррозионной стойкости, частью которого является проведение коррозионных испытаний. Эти испытания, заключающиеся в выдержке образцов в водном автоклаве, длятся многие тысячи часов, прежде чем позволяют дать самую предварительную оценку поведения разрабатываемых сплавов в реакторе. Колоссальные временные затраты на коррозионные испытания существенно тормозят развитие циркониевых сплавов. Ранее было показано, что облучение в плазме позволяет ускорить коррозию сплава Э110 (Zr-1%Nb), по сравнению с автоклавными испытаниями, и при этом сохранить кинетику этого процесса неизменной. Целью данной работы было исследовать влияние состава циркониевого сплава на характер его оксидирования в плазме и в газовой среде.

В экспериментах использовались образцы сплавов Zr-1%Nb-0.5%Fe (сплав 1) и Zr-0.8%Nb-0.8%Sn-0.3%Fe (сплав 2), представляющие собой четвертные сегменты трубок диаметром 9.5 мм, толщиной стенки 0.6 мм и длиной 8 мм. Образцы выдерживались в кислороде при давлениях 1 атм и 10^{-6} атм, а также облучались в кислородной плазме при 10^{-6} атм. Эксперименты проводились в течение 5 – 300 ч при температурах от 400°C до 600°C. До и после каждого эксперимента образцы взвешивались на микровесах AND BM-20 с точностью 1 мкг для определения коррозионного привеса. Поверхности и поперечные шлифы образцов анализировались на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3 с приставкой энергодисперсионного анализа INCA-xAct.

Эксперименты показали, что в кислороде атмосферного давления сплав 2 оксидируется быстрее, чем сплав 1, что согласуется с результатами автоклавных испытаний. Снижение давления кислорода до 10^{-6} атм приводит к нарушению соотношения скоростей коррозии сплавов. Сплав 2 оксидируется медленнее уже на начальной (параболической) стадии кинетики оксидирования, а перелом в кинетике, после которого следует более быстрая (линейная) стадия, у сплава 2 наступает позже, чем у сплава 1. Характер оксидирования сплавов вновь меняется, если при давлении кислорода 10^{-6} атм зажечь плазму. Коррозия обоих сплавов в кислородной плазме происходит быстрее, чем в газообразном кислороде, как пониженного, так и атмосферного давления. При этом соотношение скоростей коррозии сплавов и кинетика этого процесса аналогичны тому, что наблюдается при автоклавных испытаниях.

Анализ результатов экспериментов и известных моделей влияния легирующих элементов на коррозию циркониевых сплавов в автоклаве позволили выдвинуть предположение, что характер коррозии сплава 2 определяется соотношением скоростей проникновения кислорода в формирующиеся зерна оксида циркония и сегрегации олова на их границы. При интенсивном поступлении кислорода (при испытаниях в кислородной плазме или в кислороде атмосферного давления) на границах зерен ZrO_2 оказывается слабоокисленное олово. Последующее его доокисление создает дополнительные, по сравнению со сплавом 1, сжимающие напряжения в оксидном слое, стабилизирующие t-ZrO₂. Большая доля t-фазы в оксидном слое обеспечивает более раннее начало фазовых переходов t→m, развитие дефектной структуры в слое, наступление перелома в кинетике оксидирования и, как следствие, возрастание скорости коррозии сплава 2, по сравнению со сплавом 1. Если же поступление кислорода в сплав 2 оказывается слишком медленным (при испытаниях в газе пониженного давления), то успевающее сегрегировать на границы олово, по-видимому, препятствует транспорту кислорода в зерна оксида циркония, и они долгое время остаются недоокисленными. В результате, фазовые переходы t→m в оксидном слое этого сплава наступают позже.