

УДК 621.793.1 539.216.2 546.76 621.793.18

ЗАЩИТНОЕ МНОГОСЛОЙНОЕ ПОКРЫТИЕ CRN/CR ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ

С.Е. Ручкин, А.В. Пирожков

Научный руководитель: доцент, к.т.н. Д.В. Сиделёв

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: ruchkin70@gmail.com

PROTECTIVE MULTILAYER CRN/CR COATING FOR ZIRCONIUM ALLOYS

S.E. Ruchkin, A.V. Pirozhkov

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., PhD D.V. Sidelev

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

Email: ruchkin70@gmail.com

Abstract. *Metallic Cr and multilayer CrN/Cr coatings with a thickness of 2.5 μm were deposited onto E110 alloy by magnetron sputtering. Uniform and thinner oxide layers of Zr alloy are observed when the multilayer coatings are applied. Multilayer coating prevents the fast Cr-Zr inter-diffusion by formation of ZrN layer beneath the coating. The highest oxidation resistance is belong to the CrN/Cr coating with a multilayer step of 0.25 μm .*

Введение. Разработка циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов), устойчивых при аварийных ситуациях (например, с потерей теплоносителя) – актуальная задача ядерного материаловедения. Большинство научных коллективов предлагают использовать покрытия на основе Cr в качестве защиты циркониевой оболочки от окисления [1, 2]. Однако, быстрая взаимная диффузия хрома и циркония при высоких температурах вынуждает продолжать поиск оптимальной структуры защитного покрытия. Для этого могут быть использованы многослойные покрытия, которые состоят из чередующихся металлических и керамических слоёв. Анализ литературных данных показал, что покрытие CrN рассматривается в качестве барьерного слоя для предотвращения диффузии Cr–Zr [3]. В связи с этим предлагается изучить поведение многослойного покрытия CrN/Cr с защитным внешним слоем Cr на циркониевом сплаве Э110.

Материалы и методы исследования. Покрытия наносились на образцы из сплава Э110 с использованием ионно-плазменной установки, оснащенной системой мультискатодного магнетронного распыления и планетарным подложкодержателем. Параметры осаждения многослойных покрытий представлены в таблице 1. Были проведены испытания по окислению образцов на воздухе в течение 10–40 мин при температуре 1100 °С. Поперечное сечение образцов после окисления анализировали с помощью оптической микроскопии (AXIOVERT 200MAT). Для изучения распределения элементов в образцах по глубине использовали метод оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда (GDOES) с использованием GD-Profilер 2 (HORIBA Scientific, Япония).

Образцы с многослойными покрытиями имеют более однородный оксидный слой с меньшим количеством трещин. Толщина оксидного слоя составляет ~2-10 мкм в зависимости от типа покрытия. Тем не менее, образец CrN/Cr-50 имеет протяженную область с более толстым оксидным слоем (до ~100 мкм),

что показано на рис. 1. В других частях этого образца толщина оксидного слоя составляет менее 10 мкм. Существенное отличие имеет образец CrN/Cr-250, где остаточный слой Cr всё ещё сохраняется, в то время как другие покрытия имеют только поверхностные оксидные слои. Для дальнейшего анализа были выбраны образцы с покрытиями Cr и CrN/Cr-250.

Таблица 1

Параметры осаждения многослойных покрытий

	Мультислой		Слой Cr	t , мин	U_n , В	$j_{пл}$, мА/см ²	T_n , К
	N	h , нм	h_{Cr} , мкм				
Cr	-	-	2.5	35	-50	67	582
CrN/Cr-50	40	50	0.5	50		72	576
CrN/Cr-250	8	250	0.5			72	578
CrN/Cr-500	4	500	0.5			73	583

N - количество мультислоёв; h - толщина; t - время напыления; U_n - смещение на подложке; $j_{пл}$ - плотность ионного тока на подложку; T_n - температура подложки.

Результаты. Для анализа микроструктуры поперечного сечения образцов и приповерхностного слоя после 40 мин окисления использовались два разрешения оптического микроскопа (рис. 1).

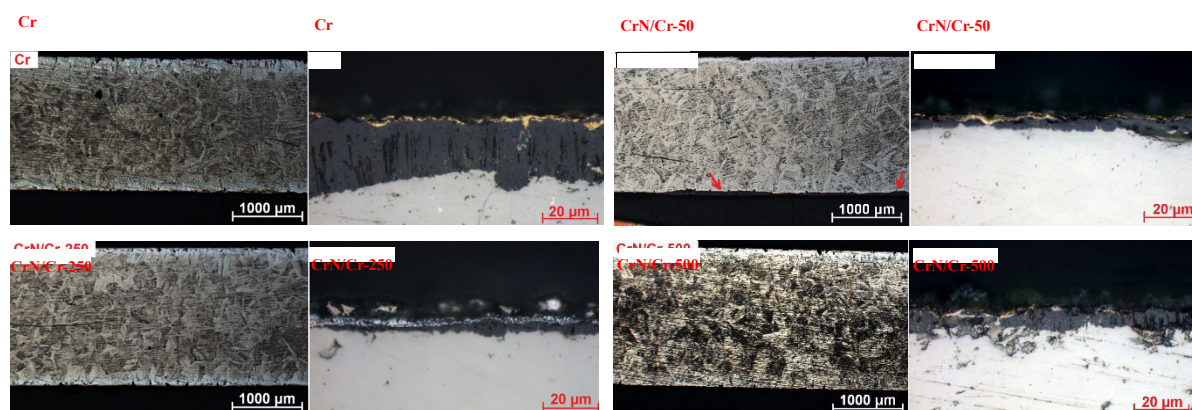


Рис. 1. Оптические изображения поперечных сечений циркониевого сплава Zr110 с покрытиями после 40 мин окисления

На рис. 2 показано распределение элементов (Cr, Zr, O, N) по глубине в образцах после 20, 30 и 40 мин испытаний на окисление. Значительные изменения в распределении элементов по глубине наблюдаются в образце с Cr покрытием по мере увеличения времени окисления. Показано увеличение глубины проникновения O до ~5, 18 и 40 мкм и уменьшение интенсивности Zr на аналогичных глубинах за 20, 30 и 40 мин окисления соответственно. Такое поведение соответствует переходу покрытия от защитного состояния в незащищённое, когда слой ZrO₂ может формироваться под слоем Cr.

Распределение элементов в образце CrN/Cr-250 слабо изменяется со временем окисления (рис. 2г-2е). Глубина, на которой зафиксирован сигнал Cr, увеличивается от ~3 до 4 мкм при изменении времени окисления от 20 до 40 мин. Сигнал от кислорода зафиксирован на глубине, большей чем для Cr (до ~5-6 мкм). Оба эти аспекта указывают на формирование слоя ZrO₂ под остаточным Cr слоем, но с меньшей кинетикой окисления по сравнению с образцом Cr покрытием.

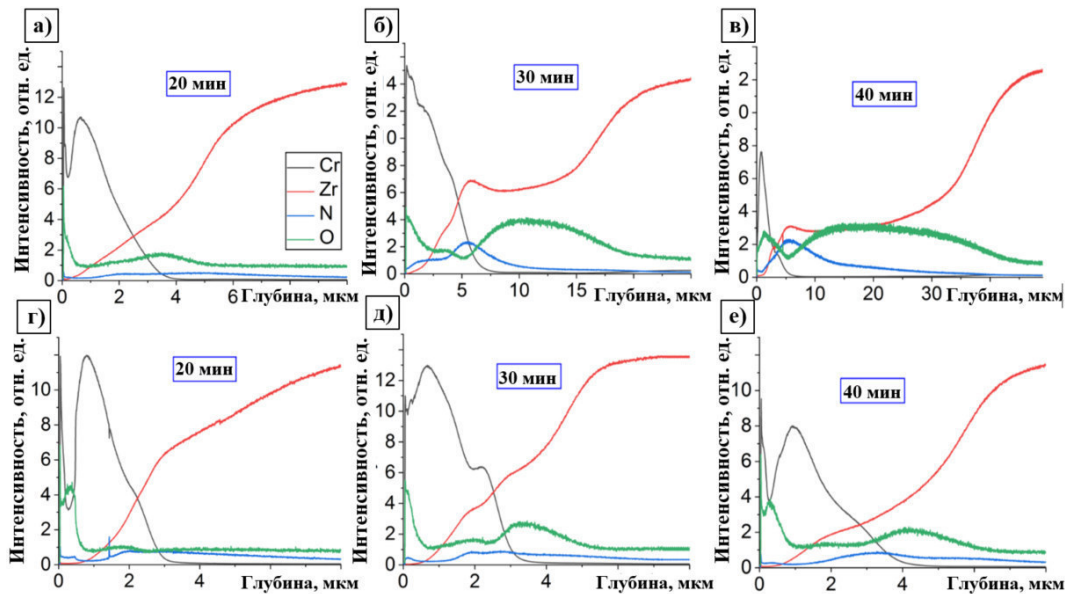


Рис. 2. Распределение Cr, Zr, O и N по глубине в сплаве Э110 с Cr (а-в) и CrN/Cr-250 (г-е) покрытиями после 20, 30 и 40 мин окисления на воздухе

Выводы. Было исследовано поведение сплава Э110 с многослойными покрытиями CrN/Cr в сравнении со сплавом, покрытым металлическим хромом, при высокотемпературном окислении на воздухе. Сравнительный анализ микроструктуры их поперечных сечений и распределений Cr, Zr, O и N показал, что многослойные покрытия CrN/Cr обладают лучшими защитными свойствами по сравнению с металлическим покрытием. Для многослойных покрытий с шагом слоя 0,25 и 0,50 мкм после окисления на воздухе не наблюдается растрескивания покрытия или локального ускоренного окисления. Оксидный слой, формирующийся в сплаве с многослойным CrN/Cr покрытием, однородный и меньший по толщине в сравнении с образцом, имеющим металлическое Cr покрытие. Наибольшей стойкостью к окислению обладает образец с покрытием CrN/Cr-250.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта 20-21-00037.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chen, H.; Wang, X.; Zhang, R. Application and development progress of Cr-based surface coatings in nuclear fuel element: I. selection, preparation, and characteristics of coating materials // *Coatings* – 2020. – 808 p.
2. Tang, C.; Stueber, M.; Seifert, H.J.; Steinbrueck, M. Protective coatings on zirconium-based alloys as accident-tolerant fuel (ATF) claddings // *Corrosion Reviews*. – 2017. – Vol. 35. – P. 141–165.
3. Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbruck M., Große M., Wang S., Seifert H., High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment // *Journal of Nuclear Materials*. – 2021. –Vol. 547. – P. 152812.