

УДК 621.791.725

**КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ЦИРКОНИЕВОГО
СПЛАВА Э110 С ЗАЩИТНЫМ ХРОМОВЫМ ПОКРЫТИЕМ**

К.С. Гусев, С.Н. Кутылев, Д.А. Ашихмин

Научный руководитель: доцент, к.ф.-м.н. Е.Б. Кашкаров

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ksg11@tpu.ru

**CORROSION BEHAVIOR OF E110 ZIRCONIUM ALLOY WELDS WITH PROTECTIVE
CHROMIUM COATING**

K.S. Gusev, S.N. Kutylev, D.A. Ashikhmin

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D. E.B. Kashkarov

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

E-mail: ksg11@tpu.ru

***Abstract.** The high-temperature (HT) oxidation behavior of Cr-coated E110 zirconium alloy welds were investigated. Cr coatings were deposited by magnetron sputtering. Cr-coated and uncoated samples were oxidized at temperature of 1100 °C for 2-90 min. Optical microscopy was used to study the microstructure of the cross section of samples. The weight gain (WG) of each sample was calculated, and the hardness was measured using the Vickers method.*

Введение. Начиная с 1940-го года, как только появились первые ядерные реакторы, циркониевые сплавы являются основой для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) в реакторах с водяным охлаждением. Однако при возможных авариях с потерей теплоносителя может происходить сильный разогрев оболочек ТВЭЛов, который сопровождается их ускоренным окислением и самоподдерживающейся пароциркониевой реакцией (861 °C) с выделением взрывоопасного водорода. В настоящее время идёт разработка толерантного топлива для повышения безопасности водо-водяных реакторов при аварийных ситуациях [1]. Курс разработки толерантного топлива в краткосрочной перспективе направлен на повышение безопасности производимых оболочек из циркониевых сплавов путём нанесения защитных покрытий. Последние опубликованные данные показали, что сплавы на основе циркония могут быть защищены с помощью хромовых покрытий, осажденных с помощью магнетронного осаждения, от высокотемпературного окисления в течение длительного периода времени [2]. Для дистанцирования ТВЭЛов используются специальные дистанцирующие решетки из циркониевых сплавов, которые изготавливаются с применением лазерной сварки. Испытания на окисления лазерно-лучевых сварных швов представлены в научной работе [3]. Однако коррозионное поведение и механические свойства сварных швов, полученных методом лазерной сварки, с нанесенным хромовым покрытием изучено не было. В связи с этим, целью настоящей работы является исследование коррозионного поведения сварных соединений из циркониевого сплава Э110 с защитными хромовыми покрытиями.

Экспериментальная часть. Перед нанесением покрытия образцы с лазерно-лучевым швом (ЛЛШ) промывали в ацетоне в ультразвуковой ванне и сушили с помощью обдува сжатым воздухом в течение 2 мин. Для удаления поверхностных загрязнений и оксидной пленки образцы дополнительно обрабатывались потоком ионов Ag^+ с использованием источника ионов. Для осаждения Cr покрытий была использована вакуумная установка с мультикатодной системой магнетронного распыления. Образцы окисляли на воздухе в лабораторной печи ATS 3210. Начальная температура в экспериментах по окислению составляла 500 °С. Все образцы нагревали до 1100 °С, а затем изотермически окисляли в течение 2, 10, 30, 45, 60 и 90 минут. Коррозионный привес рассчитывался на основе данных измерения массы до и после окисления. Оптическая микроскопия использовалась для изучения микроструктуры поперечного шлифа образцов. Для микроструктурного анализа производилось травление шлифов в растворе 5 % HF + 45 % HNO₃ + 50 % H₂O. Твёрдость образцов измерялась методом Виккерса при нагрузке 50 г. Были выбраны три зоны для исследования: область сварного соединения, зона термического воздействия (ЗТВ) и зона объёмного сплава. Результаты твердости приведены как среднее по 12 индентациям для каждой зоны.

Результаты. Измеренные значения коррозионного привеса показали, что хромовое покрытие снижает коррозионный привес образцов ЛЛШ в 7,9 и 6,6 раз при длительности окисления 2 и 10 мин соответственно. Коррозионный привес для образцов с хромовым покрытием увеличивается с увеличением длительности окисления. При длительностях окисления до 60 мин наблюдается линейная зависимость привеса от времени (Рис. 1). При дальнейшем увеличении длительности наблюдается ускоренная скорость окисления образцов, что вероятно связано с переходом к незащитному механизму окисления, также описанному в научной работе [2].

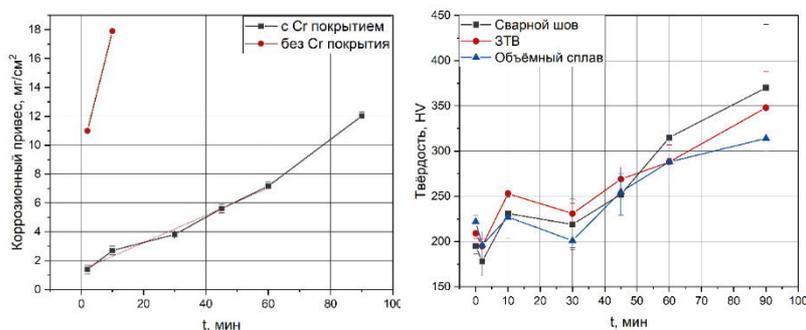


Рис. 1. Графики зависимости коррозионного привеса образцов ЛЛШ с Cr покрытием (слева) и изменения твердости различных зон (справа) от времени окисления

Исходный образец ЛЛШ имел средние показатели твёрдости 195±9 HV, 209±6 HV, 222±7 HV в зоне сварного сплава, ЗТВ и зоне объёмного сплава соответственно. График зависимости твёрдости от времени окисления, показал, что образцы с Cr покрытием вплоть до 30-ти минут окисления имеют среднюю твёрдость в диапазоне 220 ± 30 HV, 231 ± 11, HV и 201 ± 8 HV в зоне сварного сплава, ЗТВ и зоне объёмного сплава соответственно. Для образцов с Cr покрытием вплоть до 30-ти минут окисления не наблюдается существенного роста твёрдости во всех зонах. При увеличении длительности окисления от 30 до 90 минут наблюдается постепенный прирост твёрдости во всех наблюдаемых зонах образца от 219 HV до 370 HV, от 231 HV до 348 HV, от 201 HV до 314 HV в зоне сварного сплава, ЗТВ и зоне объёмного сплава соответственно (Рис. 1). Данное повышение твёрдости обусловлено диффузией

кислорода через хромове покриття (преимущественно по границам зерен) вглубь сплава с образованием стабилизированной кислородом фазы α -Zr(O) [4].

Анализ микроструктуры показал, что область сварного шва имела пластинчатую микроструктуру Видманштеттена, которая типична для материалов, к которым применялась лазерно-лучевая сварка (Рис.2а). После 2-ух минутного окисления наблюдалось сильное окисление области сварного шва: формировался толстый неравномерный слой ZrO_2 толщиной более 200 мкм (Рис. 2б). При более длительном окислении (10 мин) происходило полное окисление сварного шва с образованием трещин. В образцах с Cr покрытием, образование оксидного слоя (ZrO_2 и α -Zr(O)) не происходило при длительностях окисления до 30 мин, что указывает на хорошие защитные свойства покрытий. Необходимо также отметить отсутствие каких-либо отслоений и трещин в покрытиях хрома после атмосферного окисления.

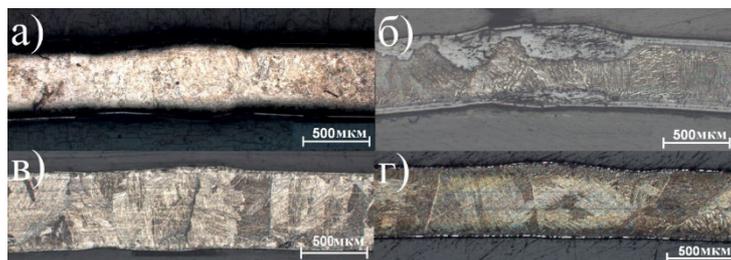


Рис. 2. Микроструктура образцов ЛЛШ до окисления без покрытия до (а) и после окисления в течение 2 мин (б); с Cr-покрытием в течение 2 мин (в) и 10 мин (г)

Заключение. Хромовые покрытия повышают коррозионную стойкость сварных соединений, полученных лазерно-лучевой сваркой, при окислении на воздухе при температуре 1100 °С. Зависимость коррозионного привеса от длительности окисления носит линейный характер при окислении до 60 мин. При длительностях окисления до 30 минут не происходит существенного изменения твердости сварных швов. При увеличении длительности окисления от 30 до 90 мин происходит постепенное увеличение их твердости до значений 370 ± 70 HV, 348 ± 40 HV и 314 ± 32 HV в зоне сварного сплава, ЗТВ и объёмного сплава соответственно. Повышение твёрдости сварных соединений указывает на образование стабилизированной фазы α -Zr(O), имеющей повышенную хрупкость.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, проект 19-79-10116

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kashkarov E., Aformu B., Sidelev D., Krinitcyn M., Gouws V., Lider A. Recent advances in protective coatings for accident tolerant Zr-based fuel claddings // Coatings. – 2021. – V. 11. – №. 5. – P. 557.
- 2 Brachet J.C., Rouesne E., Guilbert T. et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process // Corrosion Science – 2020. – V. 167. – P. 108537.
- 3 Slobodyan M. S., Kudiiarov V. N., Lider A. M. Effect of energy parameters of pulsed laser welding of Zr-1% Nb alloy on metal contamination with gases and properties of welds // Journal of Manufacturing Processes. – 2019. – V. 45. – P. 472-490.
- 4 Kashkarov E.B., Sidelev D.V., Syrtanov M.S., Tang C., Steinbrück M. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science. – 2020. – V. 175. – P. 108883.