

УДК 621.039.546

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА ZR-1NB С CR/MO
ПОКРЫТИЕМ ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ**

А.В. Абдульменова, М.С. Сыртанов

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: ava75@tpu.ru

**CORROSION RESISTANCE OF CR/MO-COATED ZR-1NB ALLOY UNDER HIGH-TEMPERATURE
OXIDATION**

A.V. Abdulmenova, M.S. Syrtanov

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

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

E-mail: ava75@tpu.ru

***Abstract.** The corrosion resistance of Cr- and Cr/Mo-coated Zr-1Nb zirconium alloy was investigated. The barrier Mo layer with a thickness of 3 μm and the protective Cr coating with a thickness of 8 μm were deposited by magnetron sputtering. The samples were oxidized in air at a temperature of 1100 °C for 15-60 min. The Mo sublayer limited Cr-Zr interdiffusion. A comprehensive analysis including SEM, in situ XRD and weight gain analysis of the Cr- and Cr/Mo-coated Zr-1Nb alloy under high-temperature oxidation and vacuum heating was performed.*

Введение. В настоящее время ведутся активные международные исследования, направленные на разработку оболочек ТВЭЛов, обеспечивающих повышение эксплуатационных характеристик при нормальной эксплуатации (360 °С) и безопасность при возможных аварийных условиях, например, аварии с потерей теплоносителя (~1200 °С) [1]. На сегодняшний день наиболее перспективным материалом, рассматриваемым в качестве защитного покрытия для циркониевых оболочек ТВЭЛов, является хром, образующий защитный оксидный слой Cr_2O_3 на поверхности циркониевого сплава во время коррозии и высокотемпературного окисления, который действует как диффузионный барьер для кислорода в сплав [2]. Однако, при высоких температурах оболочки на границе циркониевого сплава и хромового покрытия происходит взаимная диффузия хрома и циркония, сопровождающаяся формированием эвтектики с температурой плавления 1332 °С [3]. Одним из путей решения указанной проблемы является разработка нового типа защитного покрытия на основе хрома с промежуточным барьерным слоем, препятствующим Cr-Zr взаимной диффузии. Целью настоящей работы является исследование барьерных свойств и коррозионного поведения хромовых покрытий с промежуточным слоем молибдена, осажденных методом магнетронного распыления на циркониевый сплав Zr-1Nb.

Экспериментальная часть. Осаждение покрытий осуществлялось методом магнетронного распыления с использованием ионно-плазменной установки, разработанной в ТПУ. В ходе работы на циркониевый сплав Zr-1Nb было нанесено двухслойное покрытие Cr (8 мкм)/Mo (3 мкм), а также

однослойное хромовое покрытие, толщиной 8 мкм. Высокотемпературное окисление образцов проводилось в атмосферной печи при нагреве на воздухе от 500 до 1100 °С со скоростью нагрева ~20 °С/мин и последующей выдержкой в течение 15, 30, 45 и 60 минут. Прирост массы образцов измеряли на аналитических весах CP 124S. Микроструктура образцов до и после окисления была проанализирована с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA3. Кристаллическая структура и фазовый состав образцов исследовался методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра XRD-7000S. Для идентификации фаз использовались база данных PDF4+ 2021 и программа «Sieve». Исследования *in situ* структурно-фазовых превращений были проведены с использованием синхротронного излучения накопителя электронов ВЭПП-3 в вакууме в диапазоне температур 25-1250 °С.

Результаты. СЭМ изображения осажденных покрытий показали, что они имеют плотную столбчатую структуру во всех режимах осаждения. Результаты высокотемпературного окисления продемонстрировали, что образцы с покрытиями имеют значительно меньший привес, чем циркониевый сплав без покрытия. Прирост массы образца Cr/Mo увеличивается с ~3 до ~14 мг/см² с изменением длительности окисления в диапазоне 15-60 минут. Осаждение хромового покрытия снижает коррозионный привес в ~3 раза на протяжении всего времени окисления в сравнении с Cr/Mo покрытием, и в ~36 раз и ~23 раз при 15 и 60 минутах соответственно в сравнении с непокрытым циркониевым сплавом. Двухслойное Cr/Mo покрытие показало больший привес, чем однослойное хромовое покрытие, за счёт проникновения кислорода вдоль покрытия в области, не имеющий защитного покрытия. Однако СЭМ изображения после окисления показывают, что толщина защитного оксидного слоя Cr₂O₃ в обоих случаях примерно одинаковая, но видно, что толщина остаточного хрома в Cr/Mo покрытии больше, чем с однослойным хромовым покрытием (рис. 1). Также видна активная диффузия молибдена на границах раздела Mo/Zr и Cr/Mo с образованием фаз Mo₂Zr и Cr₃Mo соответственно.

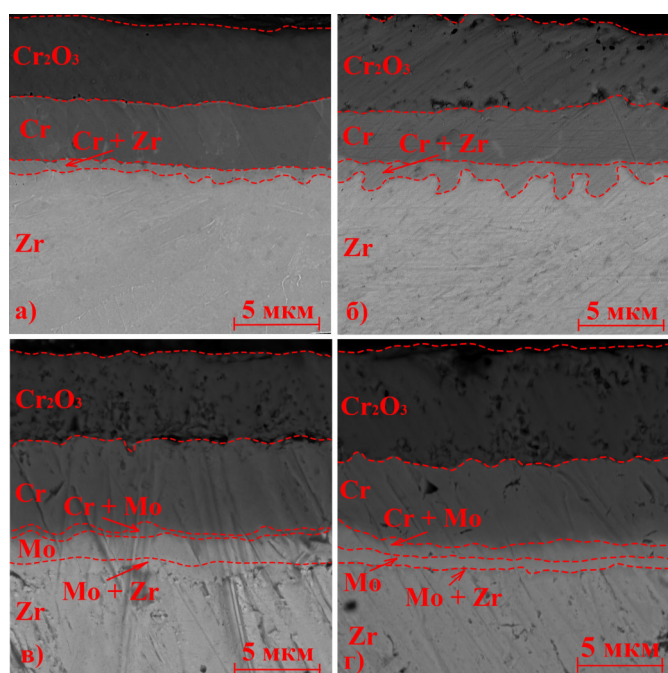


Рис. 1. СЭМ изображения образцов после окисления: (а) Cr в течение 30 минут; (б) Cr в течение 60 минут; (в) Cr/Mo в течение 30 минут; (г) Cr/Mo в течение 60 минут

Анализ *in situ* дифракционных данных образца с Cr/Mo покрытием не показал существенных изменений фазового состава до 900 °С (рис. 2). Наряду с фазовым переходом α -Zr \rightarrow β -Zr наблюдается образование фазы β -Zr (Mo), стабилизированной молибденом при 1000 °С. При достижении 1200 °С формируется фаза Mo₂Zr, что говорит о том, что молибден активно диффундирует в цирконий.

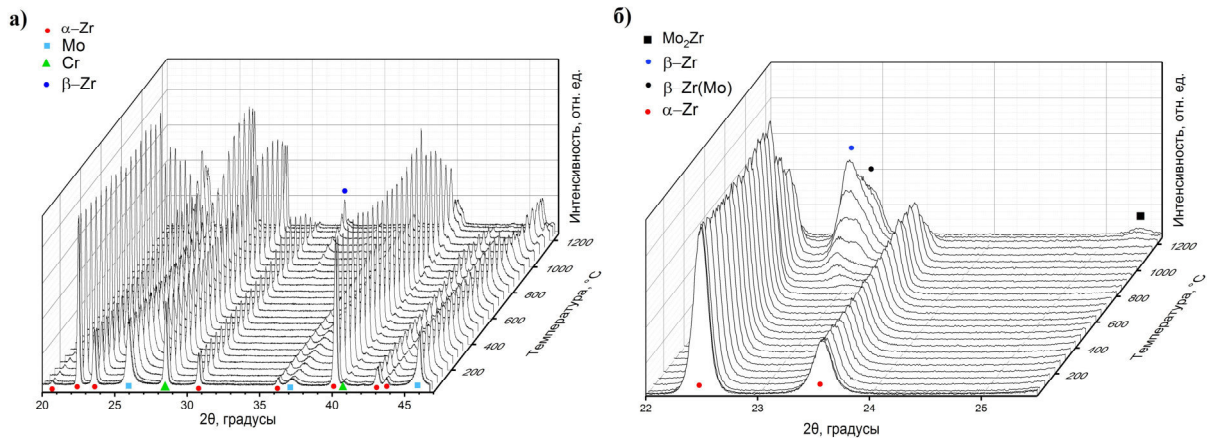


Рис. 2. Фазовые переходы в сплаве Zr-1Nb с Cr/Mo покрытием при линейном нагреве 25-1250 °С:

a) в диапазоне 19-47° по 2θ; б) увеличенная область 22-25,5°

Закключение. В результате комплексного анализа структурно-фазового состояния циркониевого сплава с Cr/Mo покрытием при высокотемпературном окислении и нагреве в вакууме было установлено, что барьерный слой молибдена ограничивает диффузию хрома в циркониевый сплав при высокотемпературном окислении, обеспечивая большую толщину остаточного хрома в защитном покрытии. Диффузия молибдена при высоких температурах приводит к формированию Cr₃Mo и Mo₂Zr фаз на границах раздела. Толщины оксидных слоев Cr₂O₃ при окислении однослойного Cr покрытия и покрытий Cr/Mo схожи, что указывает на незначительное влияние Mo подслоя на коррозионную стойкость защитного Cr покрытия. Однако, более интенсивное окисление системы Mo-Zr может приводить к локальному окислению Zr сплава при нарушении сплошности покрытия, а также в результате диффузии кислорода к барьерному слою.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-79-00175.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Terrani K.A. Accident tolerant fuel cladding development: Promise, status, and challenges // Journal of Nuclear Materials. – 2018. – Vol. 501. – P. 13-30.
2. Park D.J., Kim H.G., Jung Y., Park J.H., Yang J.H., Koo Y.H. Behavior of an improved Zr fuel cladding with oxidation resistant coating under loss-of-coolant accident conditions // Journal of Nuclear Materials. – 2016. – Vol. 482. – P. 75-82.
3. Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbrück M., Große M., Wang S., Seifert H. J. High temperature Cr-Zr interaction of two types of Cr-coated Zr alloys in inert gas environment // Journal of Nuclear Materials. – 2021. – Vol. 547, No. 152806. – P. 1-10.