

УДК 621.039.546

**СТОЙКОСТЬ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr-1Nb С Cr/Mo ПОКРЫТИЕМ
ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ В ПОТОКЕ ВОДЯНОГО ПАРА**

А.В. Абдульменова

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

**RESISTANCE OF Cr/Mo-COATED Zr-1Nb ALLOY UNDER HIGH-TEMPERATURE
STEAM OXIDATION**

A.V. Abdulmenova

Scientific Supervisor: Assoc. Prof., Ph.D., E.B. Kashkarov
Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050
E-mail: ava75@tpu.ru

Abstract. The resistance of Cr/Mo-coated Zr-1Nb zirconium alloy under high-temperature steam oxidation was investigated. The bilayer Cr (8 μm)/Mo (3 μm) coatings were produced by magnetron sputtering. High-temperature tests were carried out at 1200, 1330 and 1400 °C at different oxidation durations. The Mo sublayer limits the mutual diffusion of Cr-Zr at 1200 and 1330 °C for at least 2000 and 720 s, respectively. The weight gain of sample at 1400 °C was comparable to the single-layer Cr coating.

Введение. Будущие ядерные реакторы нуждаются в новых материалах, поскольку непокрытые циркониевые сплавы быстро теряют свою целостность из-за высокотемпературного окисления в водяном паре [1]. Хром привлекает огромное внимание ученых в качестве потенциального материала для защитных покрытий циркониевого сплава [2]. Основным преимуществом выбора данного покрытия является то, что он образует защитный оксидный слой Cr_2O_3 на поверхности циркониевого сплава при высокотемпературном окислении. Данный поверхностный слой является барьером для диффузии кислорода в циркониевый сплав. Тем не менее, при температурах выше 1200 °C происходит активная взаимная диффузия между Cr и Zr, которая впоследствии может привести к постепенному растрескиванию и разрушению защитного покрытия. Соответственно, необходимы промежуточные слои, подавляющие взаимную диффузию хрома и циркония. Ранее было показано, что использование молибденового подслоя может эффективно предотвращать взаимную диффузию Cr-Zr при температуре 1100 °C на воздухе [3]. Целью настоящей работы является исследование барьерных свойств и стойкости при высокотемпературном окислении в потоке водяного пара двухслойного покрытия Cr/Mo, нанесенного на циркониевый сплав Zr-1Nb методом магнетронного распыления.

Экспериментальная часть. Нанесения покрытий осуществлялось на ионно-плазменной установке, разработанной в ТПУ, методом магнетронного распыления. В настоящей работе было выполнено осаждение двухслойного покрытия Cr (8 мкм)/Mo (3 мкм). Для сравнения поведения образцов с Cr/Mo покрытием дополнительно использовались образцы с однослойным покрытием из хрома.

Высокотемпературные испытания в потоке водяного пара при 1200 °С проводились на установке LOCA345 в течение 1000 и 2000 с. Окисление в водяном паре при более высоких температурах было осуществлено на установке GASPARE. Образцы окислялись при 1330 °С в течение 120, 300 и 720 с. Также было проведено высокотемпературное испытание при 1400 °С в течение 120 с. Массу образцов до и после окисления измеряли на аналитических весах CP 124S. Микроструктура и элементный состав образцов после окисления были проанализированы с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) MIRA3. Фазовый состав был исследован методом рентгеновской дифракции на дифрактометре XRD-7000S. Для определения фазового состава образцов использовалась база данных PDF4+ 2021 и программное обеспечение Sieve.

Результаты. Образцы с Cr и Cr/Mo покрытиями после 2000 с сохраняли свое защитное состояние, поскольку их привес был на порядок ниже в сравнении с образцом без покрытия. Более того, Cr/Mo покрытие показало наименьший удельный привес – 1,51 и 2,28 мг/см² после окисления в течение 1000 и 2000 с, соответственно. После 120 с окисления при 1330 °С образцы с покрытием демонстрируют удельный привес в 2–3 раза меньше в сравнении с непокрытым циркониевым сплавом (8,5 мг/см²) (рис. 1). Однако, уже после 300 с окисления удельный привес образца с хромовым покрытием становится соизмеримым с непокрытым образцом (~16 мг/см²). Циркониевый сплав с Cr/Mo покрытием на протяжении всего времени окисления имеет наименьший удельный привес и демонстрирует хорошую стойкость к окислению до 720 с. Увеличение температуры окисления до 1400 °С не значительно сказывается на разнице в удельных привесах образцов с покрытиями и без (10–12 мг/см²), что указывает на слабые защитные свойства покрытий при данной температуре.

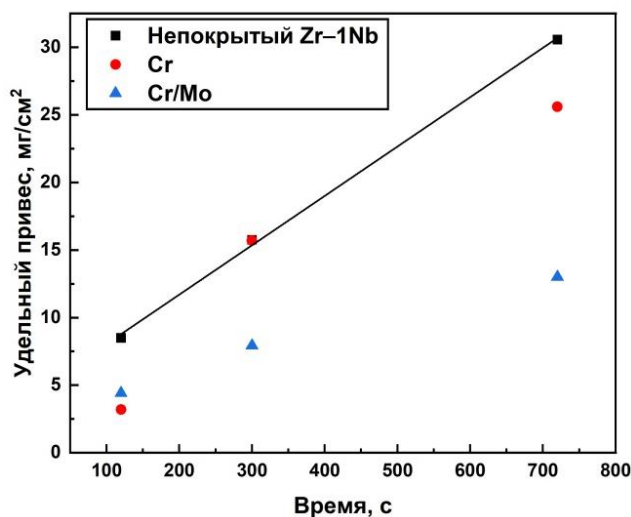


Рис. 1. Удельные привесы непокрытого циркониевого сплава и с покрытиями Cr и Cr/Mo после окисления при 1330 °С

Данные рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии не показали выпадение эвтектической фазы Cr-Zr при температуре 1200 и 1330 °С на протяжении всего времени окисления. Таким образом, барьерный молибденовый подслои, нанесенный между циркониевым сплавом и внешним защитным хромовым покрытием, подавляет взаимную диффузию хрома и циркония при 1200 °С в течение как минимум 2000 с и при 1330 °С в течение не менее 720 с.

Однако высокотемпературное окисление в условиях закритической температуры 1400 °С в течение 120 с приводит к существенному изменению микроструктуры и элементного состава образцов (рис. 2). Видно, что под тонким слоем оксидного слоя образовался толстый слой ZrO_2 , а также междиффузионные слои с присутствием Cr, Mo и Zr. Кроме этого, видны пустоты на границе раздела $ZrO_2/\alpha-Zr(O)$. Следовательно, при 1400 °С применение молибденового подслоя не позволяет эффективно подавлять взаимную диффузию Cr и Zr в течение 120 с. Молибден активно диффундирует вглубь циркониевого сплава при указанной температуре, в результате чего теряет свои барьерные свойства.

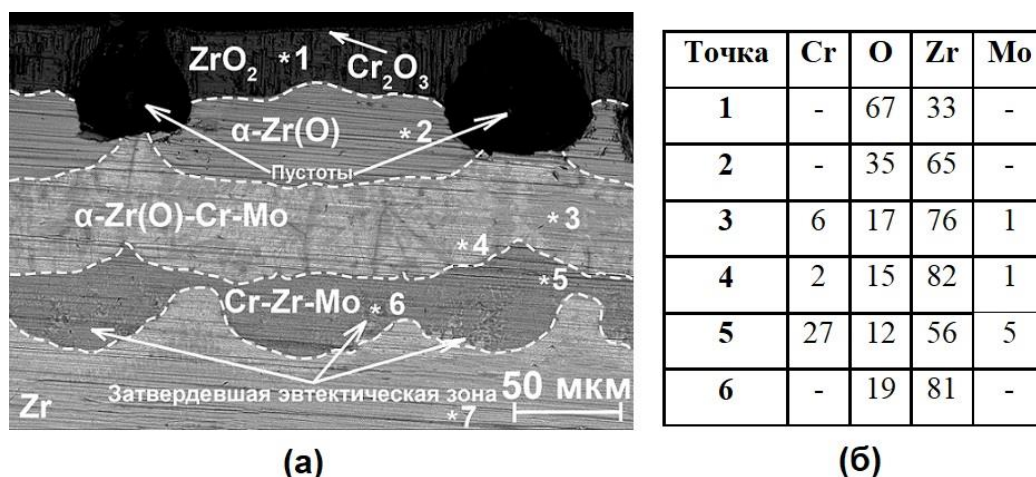


Рис. 2. (а) СЭМ изображение поперечного сечения и (б) элементный состав (в ат.%) окисленного образца циркониевого сплава с Cr/Mo покрытием при температуре 1400 °С в течение 120 с

Закключение. На основе данных удельного привеса, СЭМ, и РФА циркониевого сплава с Cr/Mo покрытием при высокотемпературном окислении было установлено, что применение молибденового барьерного подслоя (толщиной 3 мкм) позволяет подавлять взаимную диффузию хрома и циркония при высокотемпературном окислении при 1200 °С в течение 2000 с, а также при 1330 °С в течение 720 с. После окисления при 1400 °С в течение 120 с образец с Cr/Mo покрытием показал удельный привес, соизмеримый с однослойным Cr покрытием. Существенная диффузия молибдена в циркониевый сплав указывает на потерю барьерных свойств осажденного подслоя.

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. Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S. Review on chromium coated zirconium alloy accident tolerant fuel cladding // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 895, No. 162450 – P. 1-23.
3. Syrtanov M.S., Kashkarov E.B., Abdulmenova A.V., Sidelev D.V. High-temperature oxidation of Zr–1Nb zirconium alloy with protective Cr/Mo coating // Surface and Coatings Technology. – 2022. – Vol. 439. – P. 128459.