

УДК 538.9

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ИОННОЙ ОБРАБОТКИ ZR СПЛАВА В СРЕДЕ ВОДОРОДА
НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СИСТЕМЫ «CR ПОКРЫТИЕ - ZR СПЛАВ»**

К.А. Зиньковский

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: kaz10@tpu.ru

**INFLUENCE OF PRELIMINARY ION TREATMENT OF ZR ALLOY IN A HYDROGEN
MEDIUM ON THE STRUCTURAL AND PHASE STATE OF THE «CR COATING - ZR ALLOY»
SYSTEM**

K.A. Zinkovskii

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

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

E-mail: kaz10@tpu.ru

***Abstract.** In the present study, we obtained Cr coatings on Zr substrates preliminary treated in argon-hydrogen medium using radio induced coupled plasma (ICP) source. This treatment is to additionally cleanse the substrate due to chemical reaction between Zr and H resulting in reduction of ZrO that exists on the surface to pure Zr. Magnetron sputtering (MS) method was used to deposit Cr coatings on Zr substrates preliminary treated for different times. Analysis of obtained samples was performed using X-ray diffraction, GDOES analysis and hydrogen analyzer RHEN602. After that there was carried out a series of experiments directed to find out the influence of above-mentioned treatment on adhesion of Cr coating to Zr substrate and oxidation resistance of Zr substrate with Cr coating.*

Введение. После трагической аварии в Фокусиме в 2011 году была предложена концепция толерантного ядерного топлива (на англ. яз. – accident tolerant fuel (ATF)) для обеспечения безопасной работы ядерных реакторов. Данная концепция направлена на предотвращение или ограничение взаимодействия материала циркониевой оболочки с водяным паром при нормальных условиях эксплуатации, а также в случае аварии. Одним из направлений данной концепции является нанесение защитных покрытий на Zr оболочки тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ), которые способны обеспечить защитные свойства в результате аварии с потерей теплоносителя в течение нескольких часов. Наиболее перспективным материалом для подобного рода покрытий выступает Cr, отвечающий большинству предъявляемых требований: относительно малое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов (3,05 бн), стойкость оксида хрома (Cr_2O_3) к окислению до температуры 1600 °С, коэффициент термического расширения аналогичный Zr сплавам, приемлемые механические свойства. На данный момент проводится большое количество исследований, направленных на изучение влияния кристаллической структуры [1-4], микроструктуры [5-7], толщины [8-10] хромовых покрытий на стойкость к окислению циркониевых оболочек с хромовыми покрытиями. Огромное внимание уделяется

борьбе с диффузией между Сг и Zr, которая ускоряет процесс окисления, посредством добавления диффузионного барьера между Сг покрытием и Zr сплавом [11-14].

Перед нанесением Сг покрытия необходима ионная очистка поверхности, так как на поверхности Zr всегда присутствует окисная плёнка (ZrO_2), которая обычно приводит к ухудшению адгезии между покрытием и подложкой. В данной работе для удаления окисной плёнки используется ионное травление в среде аргона и водорода с помощью радиочастотного плазменного генератора (РПГ). Водород необходим для восстановления окисной плёнки до металлического Zr. Целью данной работы является изучение влияния предварительной ионной обработки Zr подложки в среде аргона и водорода на структурно-фазовое состояние системы «Сг покрытие – Zr сплав».

Экспериментальная часть. Сг покрытия были получены на Zr подложках, предварительно обработанных в среде водорода и аргона в течение различного времени (8, 16 и 32 мин) методом магнетронного распыления. Для определения содержания водорода в полученных образцах использовался анализатор водорода RHEN602 и эмиссионная спектроскопия с тлеющим разрядом (GDOES), для определения фазового состава – рентгеноструктурный анализ (XRD). Для определения адгезии Сг покрытий к Zr подложке проводился эксперимент по скретч-тестированию. Для определения стойкости к окислению образцы изотермически выдерживались в течение различного времени в среде водяного пара при $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и в атмосфере при $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Изучение диффузионных процессов на границе «Сг покрытие – Zr сплав» происходило с помощью отжига образцов в среде аргона.

Результаты. В ходе проведения исследований было установлено, что обработка циркониевой подложки в среде водорода не приводит к формированию гидридов (ZrH_x), что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа (XRD) и результатами оценки содержания водорода в образцах (анализатор водорода RHEN602). Помимо этого, рентгеноструктурный анализ показал, что ионно-плазменная обработка в среде аргона и водорода способствует удалению окисной плёнки (ZrO_2) с поверхности образца (рис. 1).

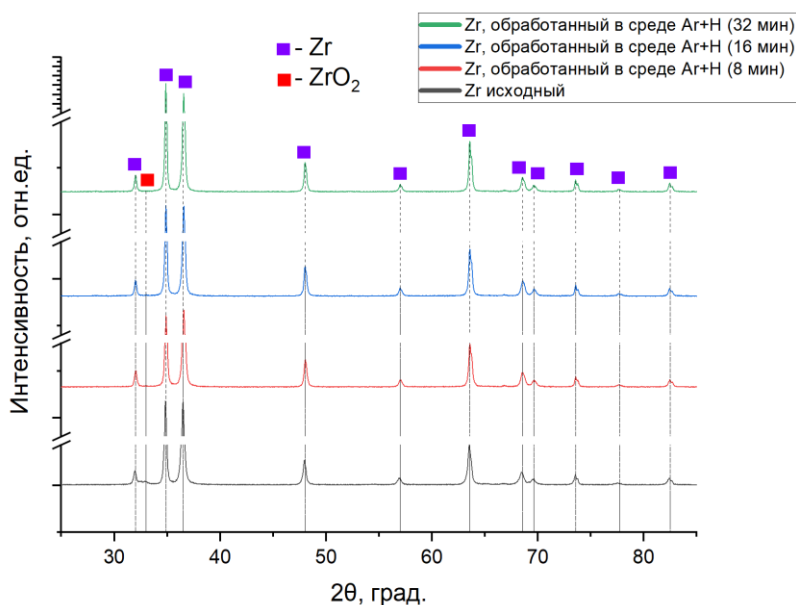


Рис. 1. Дифрактограмма исходного Zr образца и Zr образцов, обработанных в среде аргона и водорода (Ar+H) в течение 8, 16 и 32 мин

Заключение. В результате проведенных исследований, было изучено влияние ионно-плазменной обработки в среде аргона и водорода на структурно-фазовое состояние системы «Cr покрытие – Zr сплав». Установлено, что в процессе ионной обработки в среде смеси аргона и водорода не образуется гидридов циркония (ZrH_x), ионная обработка циркониевого сплава Э110 в среде смеси аргона и водорода способствует удалению поверхностной окисной плёнки (ZrO_2).

Исследование выполнено в рамках проекта РФФ № 19-79-10116.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang W. et al. Construction of chromium coatings with (200) preferred orientation and exploration the high-temperature steam oxidation properties // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 563. – P. 153660.
2. Wu J. et al. High vacuum arc ion plating Cr films: Self-ion bombarding effect and oxidation behavior // Corrosion Science. – 2021. – V. 187. – P. 109476.
3. Hu M. et al. Self-ion bombarded Cr films: Crystallographic orientation and oxidation behavior // Corrosion Science. – 2018. – V. 143. – P. 212-220.
4. Wang Y. et al. Fiber texture-dependent oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy in high temperature steam // Corrosion Science. – 2022. – V. 205. – P. 110449.
5. Li Q. et al. Oxidation properties and microstructure of a chromium coating on zircaloy-4 fuel cladding material applied by atmospheric plasma spraying // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 560. – P. 153496.
6. Jiang J., Du M., Ma X. On the microstructures and cracking modes of Cr-coated Zr-4 alloys oxidized and vacuum-annealed at 1000° C // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – V. 908. – P. 164610.
7. Kashkarov E.B. et al. Oxidation kinetics of Cr-coated zirconium alloy: Effect of coating thickness and microstructure // Corrosion Science. – 2020. – V. 175. – P. 108883.
8. Steinbrück M. et al. High-temperature oxidation and quenching of chromium-coated zirconium alloy ATF cladding tubes with and w/o pre-damage // Journal of Nuclear Materials. – 2022. – V. 559. – P. 153470.
9. Brachet J. C. et al. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium-based alloys: Kinetics and process // Corrosion Science. – 2020. – V. 167. – P. 108537.
10. Li Q. et al. Oxidation behavior and Cr-Zr diffusion of Cr coatings prepared by atmospheric plasma spraying on zircaloy-4 cladding in steam at 1300° C // Corrosion Science. – 2022. – P. 110378.
11. Wang X. et al. Enhancement of high temperature steam oxidation resistance of Zr-1Nb alloy with ZrO_2 /Cr bilayer coating // Corrosion Science. – 2021. – V. 187. – P. 109494.
12. Sidelev D.V. et al. Protective Cr Coatings with ZrO_2 /Cr Multilayers for Zirconium Fuel Claddings // Coatings. – 2022. – V. 12., №. 10. – P. 1409.
13. Li Z. et al. Enhancement of oxidation resistance of Cr/CrN composite coating on Zr-4 surface by high lattice-matched interfacial Engineering // Journal of Nuclear Materials. – 2023. – V. 574. – P. 154162.
14. Syrtanov M.S. et al. High-temperature oxidation of Zr1Nb zirconium alloy with protective Cr/Mo coating // Surface and Coatings Technology. – 2022. – V. 439. – P. 128459.