

УДК 538.975

**ЗАЩИТНЫЕ МНОГОСЛОЙНЫЕ Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЦИРКОНИЕВЫХ СПЛАВОВ  
ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

С.Е. Ручкин

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

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

E-mail: [ser2@tpu.ru](mailto:ser2@tpu.ru)

**PROTECTIVE MULTILAYER Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> COATINGS FOR ZIRCONIUM ALLOYS  
FROM HIGH-TEMPERATURE OXIDATION**

S.E. Ruchkin

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

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

E-mail: [ser2@tpu.ru](mailto:ser2@tpu.ru)

**Abstract.** *Thin (1.3 μm) and thick (13.0 μm) multilayer Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were deposited onto E110 zirconium alloy using magnetron sputtering of Cr and Al targets in Ar and Ar+O<sub>2</sub> atmospheres, respectively. Oxidation tests of thin coatings were performed in air at 1100 °C for 5-20 min. The high-temperature oxidation of thick coatings were done at 1200-1400 °C in a water steam. The resistance to oxidation in air and water steam is discussed in the paper.*

**Введение.** На данный момент активно ведутся разработки толерантного топлива, необходимого для повышения безопасности работы водо-водяных энергетических реакторов (ВВЭР). Краткосрочная стратегия разработки такого вида топлива подразумевает использование защитного покрытия на циркониевых оболочках тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). В качестве материала защитного покрытия предлагается использовать Cr, полученный методом магнетронного распыления [1]. Однако, сплавы Zr с хромовым покрытием имеют существенный недостаток, который становится критическим при температуре ~ 900 °C и выше. Когда температура образцов на основе Zr достигает 900 °C, происходит фазовый переход сплавов Zr из α в β фазу. Увеличивается коэффициента диффузии Cr в Zr сплавах, что приводит к росту эвтектического слоя Zr–Cr с температурой плавления ~ 1332 °C [2]. В связи с этим требуется выполнить поиск барьерных материалов для Cr покрытий, предотвращающих взаимную диффузию Cr–Zr при высоких температурах. В настоящий момент изучено множество таких материалов-кандидатов, например, металлы (Mo, Ta) и их соединения (ZrO<sub>2</sub>, TiN, CrN). В работе [3] показана повышенная стойкость к окислению многослойных Cr/CrN покрытий в водяном паре (1200 °C) и при термоциклических испытаниях (1000 °C) на воздухе. Помимо мультислоёв CrN/Cr, другие материалы-кандидаты (например, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) также следует рассматривать в качестве барьерного материала для предотвращения взаимной диффузии Cr–Zr, т.к. в качестве внешнего защитного покрытия такой материал не будет выполнять своих функций, он растворяется в теплоносителе при нормальных условиях эксплуатации. Однако, толстые керамические (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) покрытий имеют склонность к термоудару при высоких скоростях нагрева, характерных при аварийных ситуациях на ядерном реакторе. Предлагается использовать многослойную

структуру, состоящую из чередующихся  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (твёрдых) и Cr (мягких) слоёв, для повышения устойчивости к растрескиванию защитного покрытия в процессе быстрого нагрева и высокотемпературного окисления.

На данный момент отсутствуют опубликованные данные о влиянии многослойной структуры барьера на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на стойкость к растрескиванию и окислению Zr сплавов с хромовым покрытием. Поэтому, предлагается применить покрытие на основе структуры Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , выполняющего роль диффузионного барьера на границе раздела фаз «защитное покрытие – циркониевый сплав», и исследовать его защитные свойства. Цель настоящей работы – определить влияние барьерного слоя Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  на защитные свойства циркониевого сплава Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе и в водяном паре.

**Экспериментальная часть.** Многослойные покрытия Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  были получены на вакуумной ионно-плазменной установке, оснащённой мультикатодной магнетронной распылительной системой. В качестве подложек использовался сплав Э110 ( $20 \times 20 \times 2 \text{ мм}^3$ ) и полированный монокристаллический Si. Подложки шлифовали и полировали с использованием SiC бумаги (P600→P2500), далее обезжировали техническим мылом, промывали в дистиллированной воде, кипятили в спирте и сушили в его парах.

Было получено двухслойное покрытие Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  в качестве подслоя был  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (250 нм) и основной слой Cr (1 мкм). Напыление  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выполнялось с помощью дуальной магнетронной распылительной системы (мощность на каждый магнетрон – 2 кВт) при соотношении потоков Ar/ $\text{O}_2$  как 23/26 (потоки указаны в  $\text{см}^3/\text{мин}$ ). Осаждение Cr покрытия производилось с использованием трёх магнетронов (мощность 2,5 кВт на каждый магнетрон) при потоке Ar, равном 23  $\text{см}^3/\text{мин}$ .

Были проведены испытания по окислению образцов на воздухе в течение 5-20 мин при температуре 1100 °С. Образцы помещали в атмосферную печь, нагревали и затем выдерживали при заданной температуре, после чего охлаждали до комнатной температуры. Скорости нагрева и охлаждения – 25 °С/мин.

Получены две серии толстых покрытий Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  с шагом периодической структуры барьерного слоя 250 и 750 нм. Многослойные покрытия Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -250 представляли собой 12 последовательных слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Cr с толщиной каждого слоя 250 нм, а в качестве защитного верхнего слоя выступал слой хрома, толщиной 10 мкм. Осаждение многослойного покрытия Cr/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -750 выполнялось аналогичным образом. В этом случае покрытие представляло собой 4 последовательных слоёв  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и Cr с толщиной каждого слоя 750 нм. Были проведены испытания по высокотемпературному окислению в потоке водяного пара, имитирующее аварию с потерей теплоносителя при температурах в активной зоне реактора в диапазоне 1200-1400 °С для анализа стойкости к окислению многослойного покрытия на циркониевом сплаве. Для проведения процесса окисления подготовленные образцы закрепляли на держателе и устанавливали внутри муфельной печи. До запуска установки весь внутренний паровой тракт продували потоком аргона, затем насыщенный пар из парогенератора с расходом 0,06-0,08 г/с пропускали через пароперегреватель, нагревая до температуры 1200-1400 °С, который далее попадал в высокотемпературную зону печи. В печи перегретый пар окислял циркониевые образцы, нагретые до заданной температуры в течение нужного промежутка времени. После испытаний образцы охлаждали со скоростью ~20 °С/с посредством продувки потоком аргона.

**Результаты.** После высокотемпературного окисления на воздухе была проведена оценка коррозионного привеса. Расчёты коррозионного привеса представлены на рисунке 1, где видно, что

тонкое Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> защитное покрытие заметно повышает стойкость сплава Э110 к окислению.

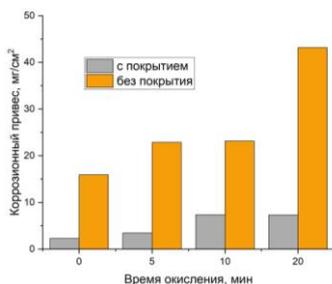


Рис. 1. Коррозионный привес образцов: Э110 – сплав без покрытия; Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-250 – сплав с покрытиями с чередующимися слоями 250 нм

На рис. 2 показан внешний вид образцов из циркониевого сплава Э110 с многослойными покрытиями Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после окисления в потоке пара при 1250 °С в течение 120 и 300 с, 1330 и 1400 °С в течение 120 с.

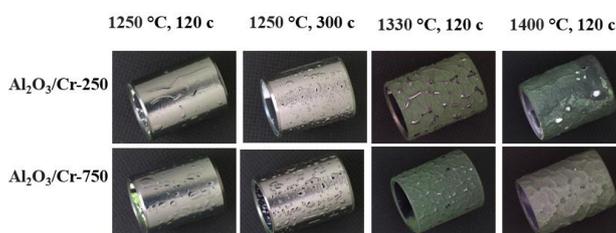


Рис. 2. Оптические изображения образцов из циркониевого сплава Э110 с многослойными покрытиями Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после окисления в потоке пара при заданных температуре и времени

Получено, что при окислении циркониевых образцов с Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытиями в потоке пара при 1250 °С и выше наблюдается вспучивание и отслаивание покрытий. По всей видимости окислительное поведение таких покрытий схоже с окислением покрытия системы Cr/ZrO<sub>2</sub>, что было изучено нашим коллективом ранее.

**Закключение.** Определено влияние барьерного слоя Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на защитные свойства циркониевого сплава Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе и в водяном паре.

*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. (2020). Application and development progress of Cr-based surface coatings in nuclear fuel element: I. selection, preparation, and characteristics of coating materials. *Coatings*, no. 10, pp. 1-25.
2. Zeng, K., Hamalainen, M., Luoma, R. (1993). A thermodynamic assessment of the Cr–Zr system. *International Journal of Materials Research*, no. 94, pp. 23–28.
3. Li, Z., Liu, C., Chen, Q., Yang, J., Liu, J., Yang, H., Zhang, W., Zhang, R., He, L., Long, J., et al. (2021). Microstructure, high-temperature corrosion and steam oxidation properties of Cr/CrN multilayer coatings prepared by magnetron sputtering, *Corrosion Science*, no. 191, pp. 109755.