

КОРРОЗИОННЫЙ ПРИВЕС И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МНОГОСЛОЙНЫХ CrN/Cr ПОКРЫТИЙ НА СПЛАВЕ Э110 ПРИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ НА ВОЗДУХЕ

А.В. Пирожков, студент гр. ОБМ01,

С.Е. Ручкин, студент гр. ОДМ01

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30,

E-mail: alpir11260@gmail.com

В области безопасности атомной энергетики существует проблема высокотемпературного окисления циркониевых оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) в условиях аварийных ситуаций с потерей теплоносителя типа ЛОСА [1]. Одним из возможных решений данной проблемы является нанесение хромовых покрытий на циркониевые оболочки ТВЭЛов. Выбор хрома обусловлен рядом преимуществ, по сравнению с другими материалами, а именно: относительно малое сечение захвата тепловых нейтронов, хорошая коррозионная и радиационная стойкость, износостойкость и адгезионная прочность, низкая водопроницаемость [2]. Особые требования предъявляются к стойкости материалов к высокотемпературному окислению и растрескиванию под действием механических воздействий и микронапряжений, создаваемых в покрытии за счёт разницы коэффициентов температурного расширения материала покрытия и циркониевого сплава. Однако, несмотря на ранее приведенные преимущества, при высоких температурах значительно возрастает взаимная диффузия хрома и циркония. Это приводит к усилению диффузии кислорода в Zr и образованию эвтектической фазы Cr₂Zr ($T_{\text{плавления}}=1330$ °C), что может привести к охрупчиванию ТВЭЛа. Одним из возможных способов подавления взаимной диффузии является использование барьерных подслоёв между защитным хромовым покрытием и циркониевым сплавом. Цель настоящей работы - исследование коррозионной стойкости и структурно-фазового состояния многослойных покрытий, состоящих из чередующихся слоёв CrN/Cr, осаждённых на циркониевый сплав Э110 при высокотемпературном окислении на воздухе.

В ходе эксперимента были подготовлены образцы циркониевого сплава Э110 с однослойным Cr и многослойными CrN/Cr покрытиями различной толщины слоёв. Осаждение покрытий осуществлялось с помощью ионно-плазменной установки, разработанной в Томском политехническом университете. Параметры нанесённых покрытий представлены в таблице 1. После нанесения покрытий образцы подвергались изотермическому окислению при 1100 °C в течение 10-40 мин. Изменение фазового состава исследовалось методом рентгеновской дифракции с помощью Shimadzu XRD-7000S с использованием CuK_α излучения при 40 кВ и 30 мА.

Таблица 1. Параметры многослойных покрытий

Название образца	Количество слоёв, шт.	Толщина слоя, нм
CrN/Cr-50	40	50
CrN/Cr-250	8	250
CrN/Cr-500	4	500

Для образцов, подвергшихся высокотемпературному окислению, была проведена оценка их коррозионного привеса. По полученным результатам было выявлено, что образец без покрытия имеет наибольший привес не зависимо от времени окисления, который составляет ~24 мг/см² при 10 мин окисления и возрастает до ~80 мг/см² при 40 мин тесте. Образцы с многослойными покрытиями имеют привес в несколько раз меньший, чем образец без покрытия. Схожая кинетика окисления наблюдается для всех образцов вплоть до 30 мин

окисления. После этого, образец с однослойным Cr покрытием имеет резкий рост коррозионного привеса. Среди многослойных покрытий наименьший прирост коррозионного привеса имел образец с покрытием CrN/Cr-250, что видно на рис. 1.

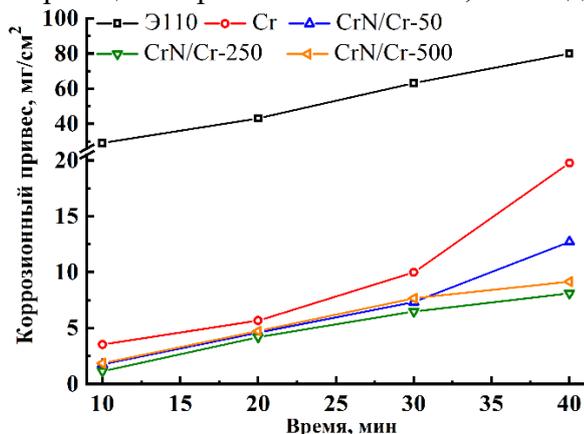


Рис.1. Коррозионный привес в зависимости от времени окисления.

Качественный анализ фазового состава не показал кардинальных различий между однослойным и многослойными покрытиями. В образцах присутствуют фазы: Zr_3O_5 , Cr_2O_3 , ZrN , Cr_2N , CrN , а также ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификациях. Изменение фазового состава в зависимости от температуры представлено на рис. 2. Изначально в образце присутствует фаза α -Zr, а при достижении температуры 1200 °С происходит образование фаз Cr_2N , ZrN , β -Zr. При достижении температуры 1400 °С образуется фаза Cr_2Zr , что продемонстрировано на рис. 2.

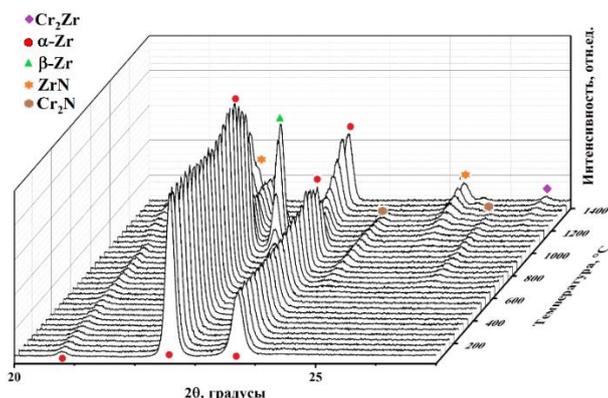


Рис.2. Изменения фазового состава образца с покрытием CrN/Cr -250 при нагреве в диапазоне температур 25-1400 °С.

В результате исследований покрытий в условиях атмосферного окисления при температуре 1100 °С продемонстрировано, что многослойные покрытия обеспечивают лучшую защиту циркониевого сплава. Однако, эффект является краткосрочным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научного проекта 20-21-00037.

Список литературы:

1. Cheng T., Keiser J.R., Brady M.P., Terrani K.A., Pint B.A. Oxidation of fuel cladding candidate materials in steam environments at high temperature and pressure // Journal of Nuclear Materials. – 2012. – V. 427, No. 1-3. – P. 396-400.
2. Brachet J.C., Rouesne E., Ribis J.T., Guilbert S., Urvoy G. High temperature steam oxidation of chromium-coated zirconium - based alloys: Kinetics and process // Corrosion Science – 2020. – V. 167. – P. 108537.