

Сравнение жаростойкости покрытого хромом циркония и циркония с поверхностным сплавом хром цирконий

В. Петров, А. Марков, А. Соловьев, Е. Пестерев, Е. Яковлев*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**petrov@lve.hcei.tsc.ru*

Аннотация. Представлены результаты испытаний жаростойкости циркония с магнетронным покрытием из хрома и поверхностными сплавами хром цирконий толщиной 1 и 2 мкм. Испытания проведены при 700 °С в течение 10 часов. Показано, что для повышения жаростойкости циркония необходимо стремиться к формированию слоя чистого хрома.

Ключевые слова: низкоэнергетический сильнофокусированный электронный пучок, жаростойкость, цирконий

1. Введение

Одной из основных отраслей применения циркония на данный момент является атомная промышленность. Благодаря малому сечению захвата тепловых нейтронов, высокой коррозионной и радиационной стойкости, механическим свойствам цирконий является основным материалом для изготовления тепловыделяющих элементов (ТВЭЛ) ядерных реакторов [1]. Коррозионные свойства и жаростойкость циркония и его сплавов подробно рассматриваются во множестве статей применительно к концепции отказоустойчивого топлива в ядерной энергетике, в этих работах рассматриваются диапазоны температур 900–1200 °С при временах воздействия до одного часа.

В данной работе исследуется жаростойкость покрытий и поверхностных сплавов хрома на поверхности циркония при циклическом воздействии температуры 700 °С в течение 10 часов. Выбор такой температуры обусловлен двумя моментами: при температурах ниже 800 °С существует α -цирконий, и отсутствует β -цирконий в котором может растворяться до 8% хрома; При температурах выше примерно 950 °С цирконий начинает вступать в парациркониевую реакцию что ведет не только к окислению циркония, но и его водородному охрупчиванию [2].

2. Методика исследования

2.1. Подготовка образцов.

Нанесение покрытий и формирование поверхностного сплава производилось на электронно-пучковой машине «РИТМ-СП», с источником низкоэнергетического электронного пучка (НСЭП) [3] и магнетронной распылительной системой. «РИТМ-СП» позволяет проводить процессы напыления пленки и ее жидкофазного перемешивания с подложкой в едином вакуумном цикле.

Исследуемые образцы представляют собой пластинки из циркония (99.95 вес.%) размерами 15×15×2 мм. Вес образцов до начала испытаний около 3.0 г, расчетная площадь поверхности 5.1 см². Ребра образцов обточены с радиусом скругления 1 мм. При подготовке образцов поверхностный сплав формировался на двух сторонах образцов для того, чтобы минимизировать влияние коррозии необработанной подложки на результаты исследований.

Для магнетронного распыления использован хром (чистотой 99.95 вес.%), скорость напыления составляла 11±2 мкм/ч. Формирование поверхностного сплава включало очистку поверхности подложки циркония НСЭП и P циклов включающих магнетронное напыление на поверхность подложки пленки хрома толщиной d и перемешивания системы пленка/подложка НСЭП серией из 4 или 8 импульсов с плотностью энергии 2.9 Дж/см². Количество циклов P и толщина d пленки аддитивно определяла конечную толщину $D = P \cdot d$

сформированного поверхностного сплава. Режим формирования поверхностного сплава представлен в виде $[M(d)+EB(N;Es)] \times P$, где $M(d)$ – магнетронное напыление пленки толщиной d (в мкм); $EB(N;Es)$ – НСЭП обработка N импульсами с плотностью энергии Es (Дж/см²) и P – количество повторений операций магнетронного напыления и НСЭП обработки.

2.2. Испытания на жаростойкость

Испытания для определения стойкости исследуемых покрытий и поверхностных сплавов к высокотемпературному окислению (жаростойкость) были проведены в муфельной электропечи.

Испытания состояли из четырех циклов по 1 часу каждый и двух циклов по 3 часа каждый при температуре 680–700 °С, с последующим остыванием, газовая среда – воздух. Для обеспечения равномерного доступа атмосферы ко всем поверхностям образцы, при проведении испытаний, опирались на тигель в трех точках. Муфельная печь оснащена хромель-алюмелевой термопарой для контроля температуры и программируемым реле для контроля продолжительности испытаний, поддержания температуры и ее фиксации. Керамические тигли с образцами помещались в центр муфельной печи рядом с термопарой. В качестве примера на Рис.1 приведена временная зависимость температуры в печи для часового цикла. Нагрев до стабилизации температурного режима происходит в течение 75 мин, после этого через 60 мин нагрев печи выключается и происходит постепенное остывание.

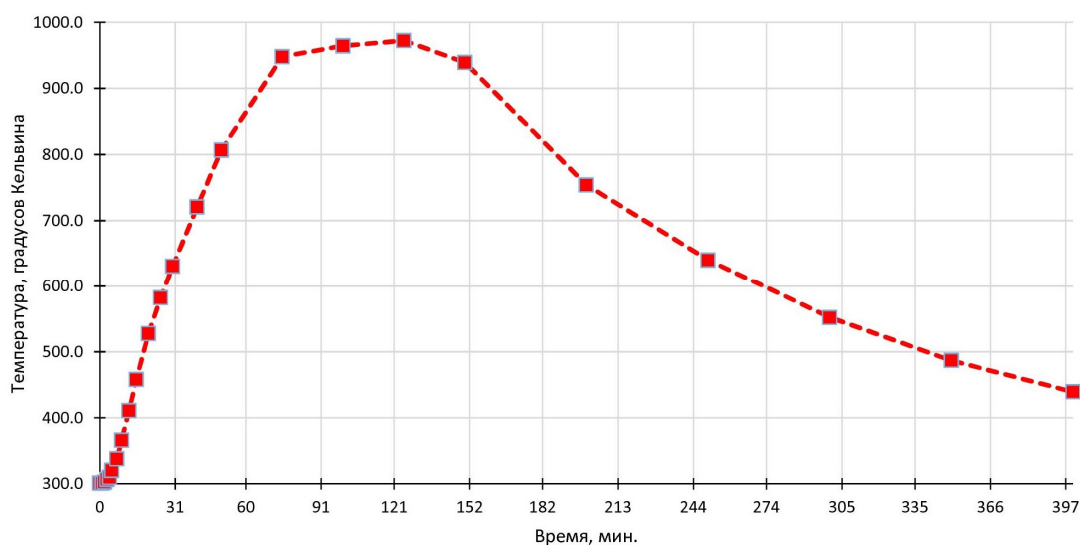


Рис.1. Временная зависимость температуры в муфельной печи.

Жаростойкость определялась по изменению массы образцов. Взвешивание образцов производилось на лабораторных весах ВЛ-120М, с точностью 0.01 мг. Так как испытания проведены на образцах одинаковой формы, а площадь поверхности не измерялась изменение массы не нормировано на площадь образца и приведено в миллиграммах. Для оценки жаростойкости образцы взвешивались вместе с тиглями, что позволяло сохранить и взвесить все отделившиеся от образцов частицы. Для исключения влияния изменения массы тиглей контрольный пустой тигель проходил испытания вместе с образцами и взвешивался. Отклонение массы контрольного тигля от цикла к циклу и за все время испытаний не превышало 0.1 мг. Всего было проведено 6 циклов испытаний на жаростойкость, общей продолжительностью 10 часов.

3. Результаты и обсуждения

Для проведения испытаний на жаростойкость подготовлено 11 образцов. Помимо исходного образца циркония исследованы магнетронные покрытия 1 и 2 мкм, а также поверхностные сплавы толщиной 1 и 2 мкм. Режимы, в которых подготовлены образцы приведены в таблице 1. Также в таблице приведено процентное содержание хрома на поверхности образцов.

Таблица 1. Образцы, исследованные на жаростойкость

№	Режим формирования	Толщина покрытия или ПС	C _{Cr} , ат. %	Наличие трещин
1	Исходный цирконий	0	0	
2	ЕВ(30;3.5) + [М(0.25)+ЕВ(8;3.9)]×4	1	22.3±0.5	
3	ЕВ(30;3.5) + [М(0.25)+ЕВ(4;3.9)]×4	1	37.7±0.1	
4	ЕВ(30;3.5) + [М(0.25)+ЕВ(8;3.9)]×8	2	44.4±0.6	V
5	ЕВ(30;3.5) + [М(0.25)+ЕВ(4;3.9)]×8	2	44.9±1.7	V
6	ЕВ(30;3.5) + [М(0.5)+ЕВ(4;3.9)]×2	1	54.4±1.0	V
7	ЕВ(30;3.5) + [М(0.5)+ЕВ(8;3.9)]×2	1	22.2±1.0	
8	ЕВ(30;3.5) + [М(1)+ЕВ(4;3.9)]×1	1	63.3±2.0	V
9	ЕВ(30;3.5) + [М(1)+ЕВ(8;3.9)]×1	1	59.2±1.1	V
10	ЕВ(30;3.5) + М(1)	1	100	
11	ЕВ(30;3.5) + М(2)	2	100	

На Рис.2 в качестве примера приведены изображения образцов циркония до и после испытаний на жаростойкость. До испытаний все образцы кроме исходного имеют глянцевую поверхность с металлическим блеском и наличием точечных дефектов (кратеров) на поверхности, как результат обработки НСЭП. Исходный образец более матовый, имеет следы шлифовки абразивом – мелкие параллельные полосы, кратеров на исходном образце не наблюдается.

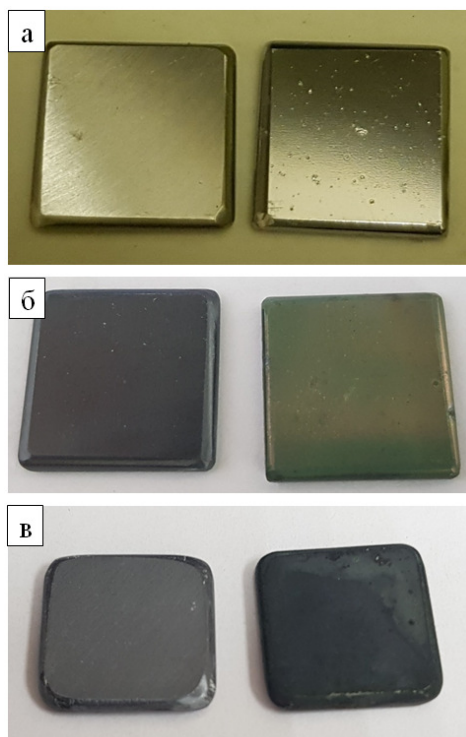


Рис.2. Внешний вид исходного образца (слева) и образца с Cr покрытием толщиной 2 мкм (справа) до испытаний на жаростойкость – (а), после 1 часа выдержки – (б) и после 10 часов выдержки – (в).

По истечении одного часа испытаний внешний вид образцов изменяется. Исходный образец темнеет, покрываясь оксидом циркония (Рис.2б, левый образец). Образцы с ПС ведут себя схоже, немного темнеют. Образцы с покрытиями приобретают зеленый оттенок, характерный для оксида хрома Cr_2O_3 .

После 10 часов испытаний все образцы становятся серо черными (Рис.2в) на образцах с покрытиями в местах контакта с тиглями присутствуют зеленые пятна.

Сравнение привеса образцов исходного циркония, циркония с магнетронным покрытием толщиной 1 мкм и поверхностными сплавами толщиной 1 мкм приведено на Рис.3. Наличие пленки хрома сплава снижает привес образца с покрытием. На начальном этапе окисление образца с покрытием идет в 2 раза медленнее чем для исходного, к концу испытаний привес образца с покрытием составил 8 мг что в 1.3 раза меньше привеса исходного образца.

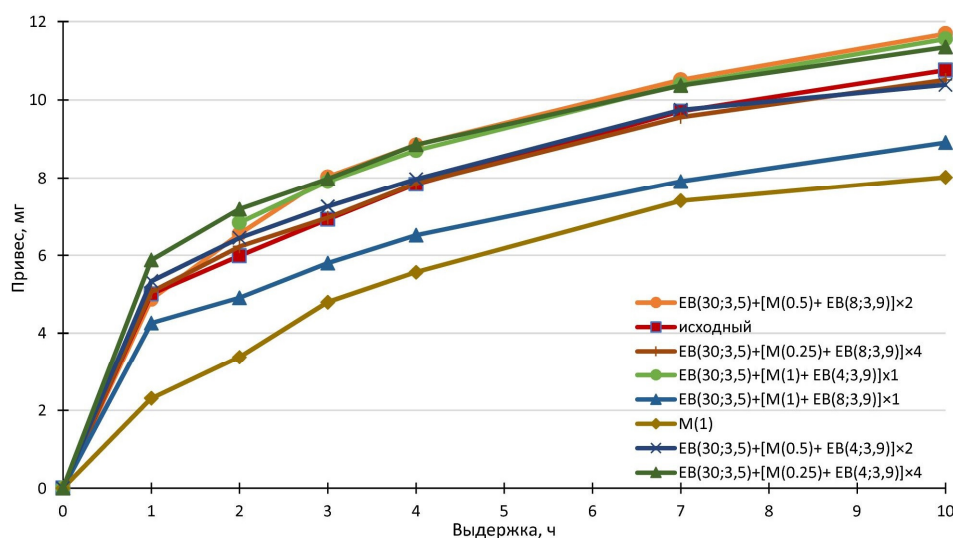


Рис.3. Изменение массы (привеса) образцов исходного циркония, циркония с магнетронным покрытием толщиной 1 мкм и поверхностными сплавами толщиной 1 мкм в зависимости от времени выдержки при испытаниях на жаростойкость.

Сформированные в исследуемых режимах поверхностные сплавы содержат на поверхности от 22 до 60% хрома. Образцы с поверхностными сплавами с содержанием хрома более 37% имеют растрескавшуюся поверхность, что ведет к снижению защитных свойств поверхностного сплава. Разное поведение сплавов может быть связано с различным уровнем неоднородности сплава по составу при малом количестве импульсов и большой толщине пленки. Также наличие трещин увеличивает площадь поверхности, что может вносить свой вклад в больший прирост обработанных образцов в сравнении с исходным. Однако, и для образцов без трещин характер зависимости и итоговые значения практически такие же как для образцов с трещинами, что указывает на необходимость увеличения количества хрома на поверхности для повышения жаростойкости.

Схожим образом ведут себя и поверхностные сплавы толщиной 2 мкм, их привес составляет 100–110% от привеса исходного образца. Поведение покрытия толщиной 2 мкм отличается от всех остальных образцов на начальном этапе (Рис.4). В первый час наблюдается привес 0.51 мг, что на порядок меньше чем величина привеса других образцов. После первого часа выдержки в муфельной печи этот образец, как и все остальные, набирал вес со скоростью 0.5–1.0 мг в час. В итоге через десять часов выдержки привес образца с покрытием толщиной 2 мкм составил 6.54 мг. Этот результат является лучшим среди всех рассмотренных образцов. Однако, стоит отметить, что после испытаний на жаростойкость

магнетронное покрытие образцов легко разрушалось при воздействии пинцетом на поверхность, чего не происходило с образцами с ПС. Фотография образца с нарушенным покрытием приведена на Рис.5.

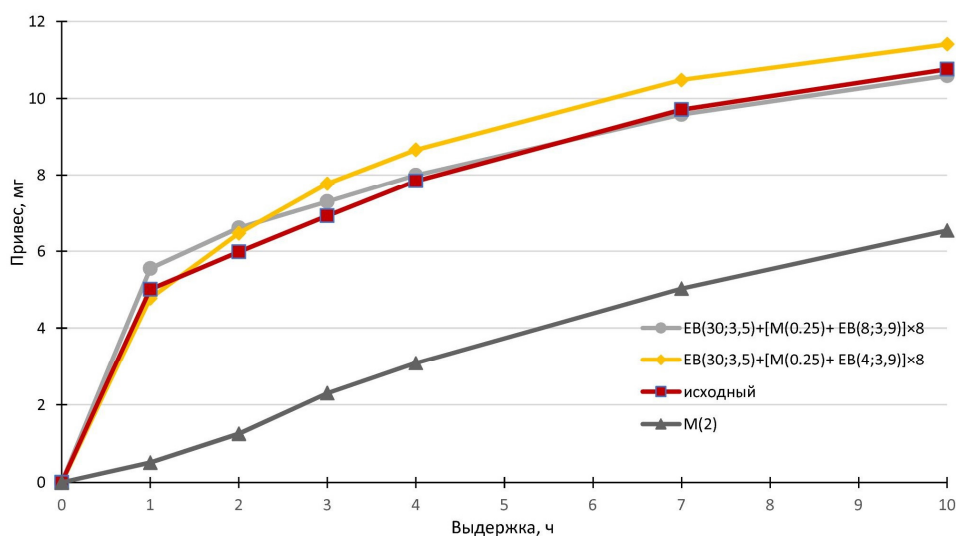


Рис.4. Изменение массы (привес) образцов исходного циркония, циркония с магнетронным покрытием толщиной 2 мкм и поверхностными сплавами толщиной 2 мкм, формируемыми различными способами, в зависимости от времени выдержки при испытаниях на жаростойкость.

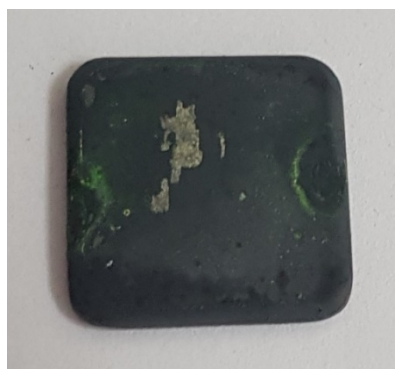


Рис.5. Нарушение целостности магнетронного покрытия образца после механического воздействия.

4. Заключение

В ходе испытаний цирконий в течение первого часа наиболее активно взаимодействует с кислородом и почти все образцы прибавляют в весе на 4–5 мг, за каждый последующий час прирост массы на порядок меньше. Отслоения или осыпания материалов образцов за время проведения испытаний не выявлено, но наблюдалось разрушение магнетронного покрытия на образцах без обработки электронным пучком. Несмотря на различное поведение образцов на начальном этапе спустя десять часов все образцы кроме образцов с покрытиями имеют примерно одинаковый прирост массы.

Лучшие результаты по жаростойкости показали образцы с магнетронными покрытиями, что объясняется 100% содержанием хрома на поверхности и его высокой жаростойкостью. Образцы с поверхностными сплавами содержат на поверхности цирконий доступный для окисления, а образцы содержание хрома, на поверхности которых выше 37%, имеют на поверхности трещины, снижающие жаростойкость образцов за счет доступа среды в глубину образца. Механическое воздействие на магнетронные покрытия после испытаний приводит к нарушению их целостности и скалыванию. Таким образом, в реальных условиях, при

наличии механических нагрузок высока вероятность нарушения целостности и отслоения магнетронных покрытий с последующей потерей защитных свойств.

Исходя из полученных результатов, можно сделать выводы о том, что толщины ПС до 2 мкм не являются достаточными для значительного повышения жаростойкости циркония. Для значительного увеличения жаростойкости циркония необходимо стремиться к формированию слоя чистого хрома. Также стоит уделить внимание вопросу механической прочности покрытий. Возможным путем повышения адгезии покрытий может быть сочетание подслоя с НСЭП обработкой и последующее магнетронное напыление чистого хрома.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного задания ТНЦ СО РАН проект № FWRF-2021-0001

5. Список литературы

- [1] Azevedo C.R.F., *Engineering Failure Analysis*, **18**, 1943, 2011; doi:10.1016/j.engfailanal.2011.06.010
- [2] Самойлов О.Б., Усынин Г.Б., Бахметьев А.М., *Безопасность ядерных энергетических установок*. (Москва: Энергоатомиздат, 1989).
- [3] Markov A.B., Mikov A.V., Ozur G.E., Padei A.G., *Instruments and Experimental Techniques*, **54**(6), 862, 2011; doi: 10.1134/S0020441211050149