

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СПЛАВА Э110 С ПОКРЫТИЯМИ НА ОСНОВЕ FeCrNi и CrNi

А.С. ЯШИН¹, Б.А. КАЛИН¹, Н.В. ВОЛКОВ¹, Д.А. САФОНОВ¹, П.С. ДЖУМАЕВ¹
В.В. НОВИКОВ², В.И. КУЗНЕЦОВ², П.В. ФЕДОТОВ²
А.А. МОКРУШИН³, К.К. ПОЛУНИН³



¹НИЯУ «МИФИ»

²АО «ВНИИНМ»

³НПО «ЛУЧ»

Актуальность



Первый этап в программах разработки толерантного топлива ведущих топливных корпораций, включая ROSATOM – **модифицирование и нанесение покрытий** на циркониевые оболочки.



ROSATOM

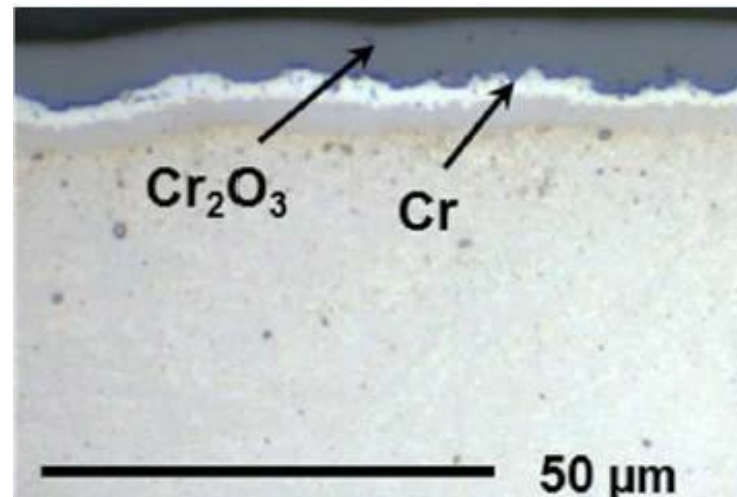
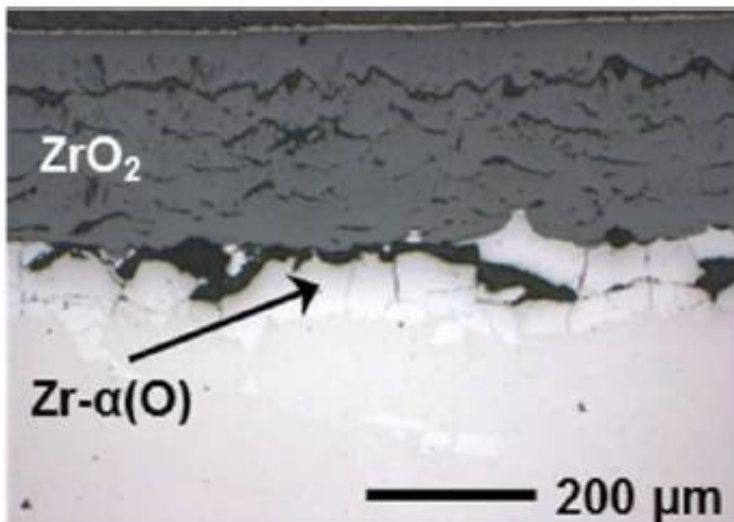


Korea Atomic Energy
Research Institute

Актуальность



Активно исследуются **Cr-содержащие покрытия** благодаря плотному оксиду Cr_2O_3 , который может сдерживать высокотемпературное окисление.



Пример: Zry-4 без покрытия (слева) и с Cr покрытием (справа) после окисления в паре при 1200 °C 15000 с (P. Guillermier – IAEA 2015)

Цель работы



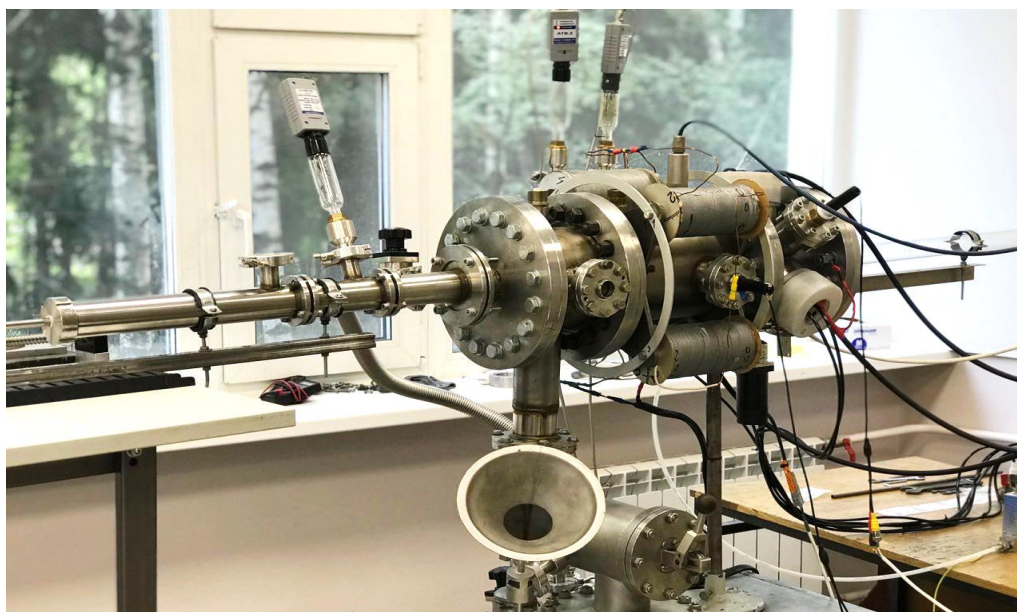
Исследовать эффективность **антикоррозионных Cr-содержащих покрытий** на оболочечных трубах из сплава Э110:

1. Подготовлена партия образцов:
Ø 9.1 / 9.5 мм, длиной 10-500 мм
общее количество около 300
2. Проведены коррозионные испытания:
в автоклаве
в условиях, имитирующих LOCA
3. Проведен анализ состояния материала
4. **Часть образцов с покрытиями установлена в реактор МИР в составе топливных сборок**

Нанесение покрытий



Покрyтия наносились на внешнюю поверхность оболочек ионно-плазменными методами.



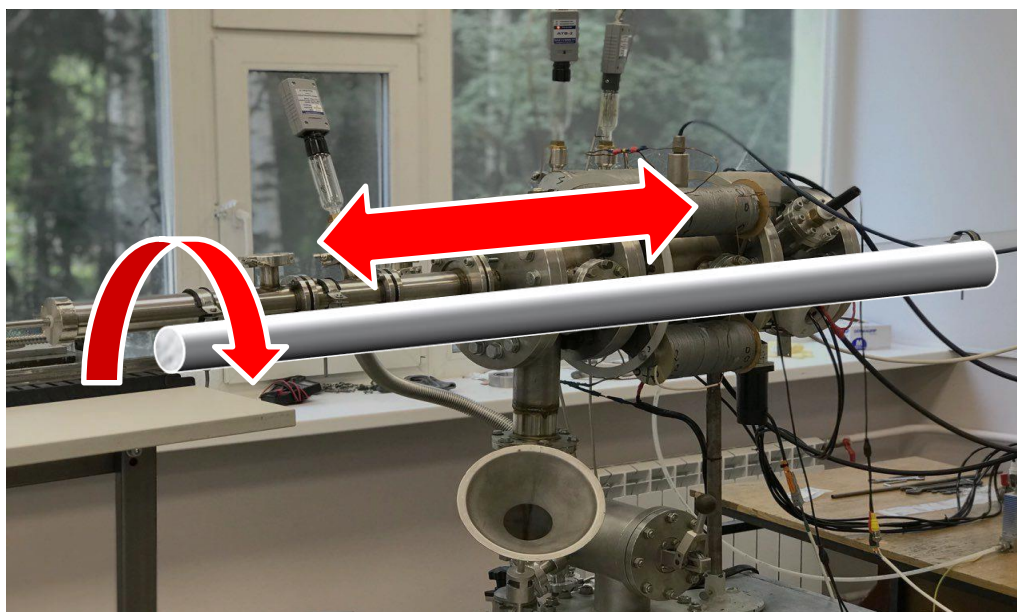
Установки для ионно-плазменной обработки оболочечных труб ИЛУР-03 (сверху) и КВК-10 (справа)



Нанесение покрытий



Покрyтия наносились на внешнюю поверхность оболочек ионно-плазменными методами.



Установки для ионно-плазменной обработки оболочечных труб ИЛУР-03 (сверху) и КВК-10 (справа)

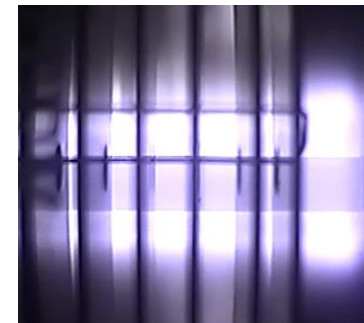


Нанесение покрытий

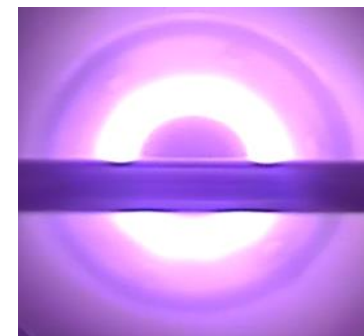


Покрyтия наносились в несколько этапов:

1. Предварительная обработка пучком Ar^+
 $E = 0.1-1.0$ кэВ



2. Многослойное магнетронное напыление

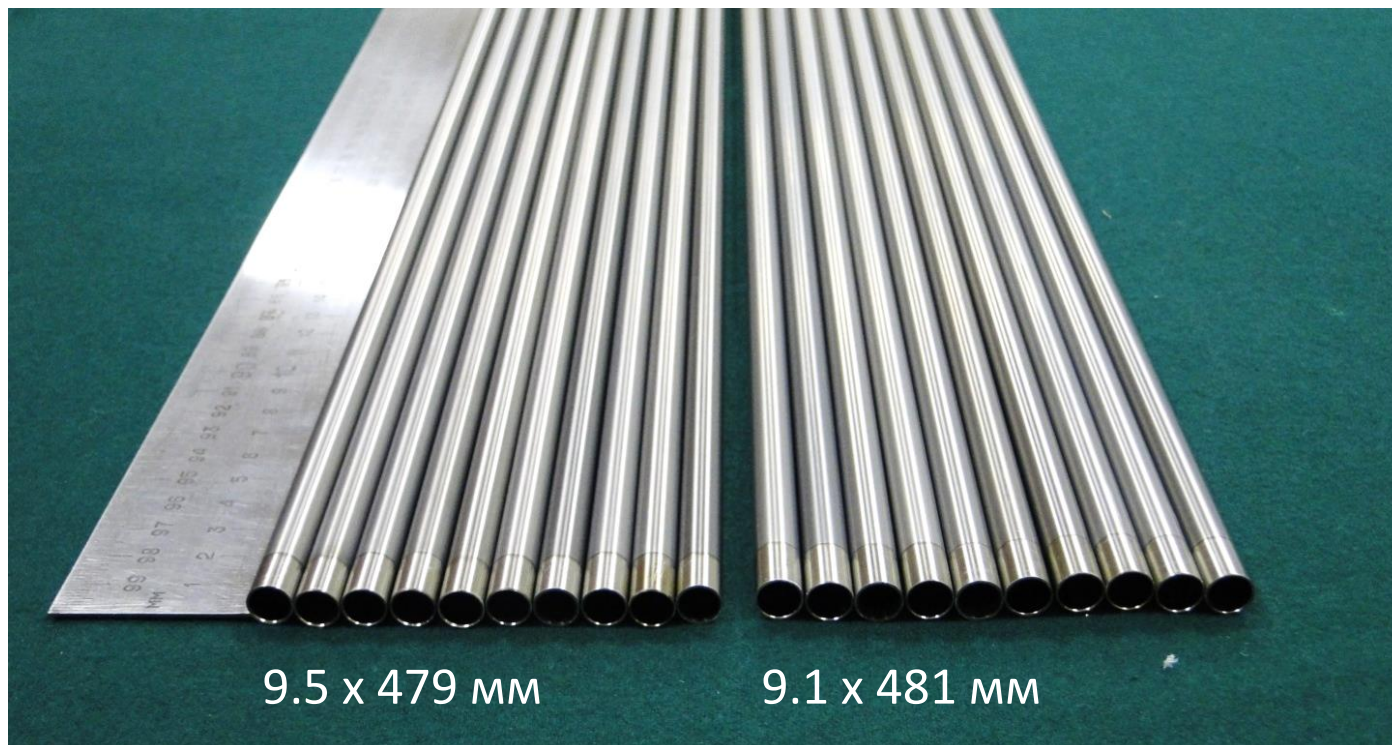


- * Дополнительная бомбардировка ионами Ar^+ $E = 35$ кэВ
(только на КВК-10)

Нанесение покрытий



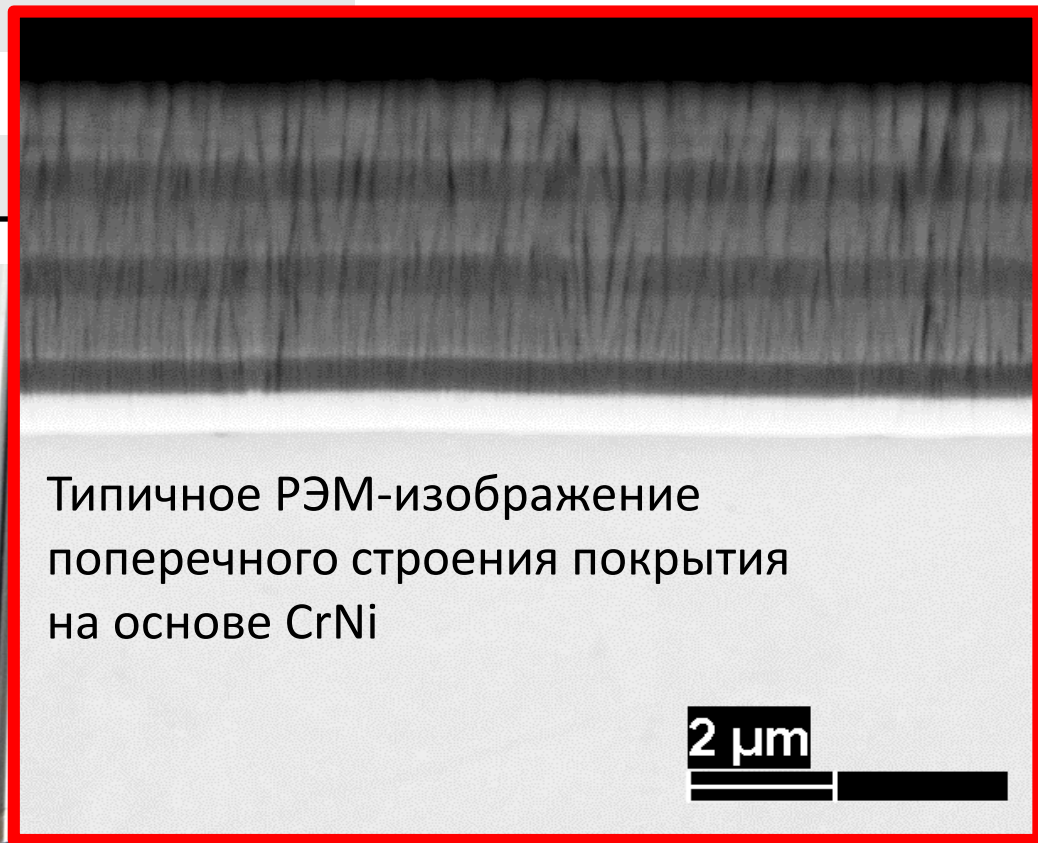
Основа состава	Макс.толщина, мкм
Cr	10±1
FeCrNi	7±1
NiCr	10±1



Нанесение покрытий

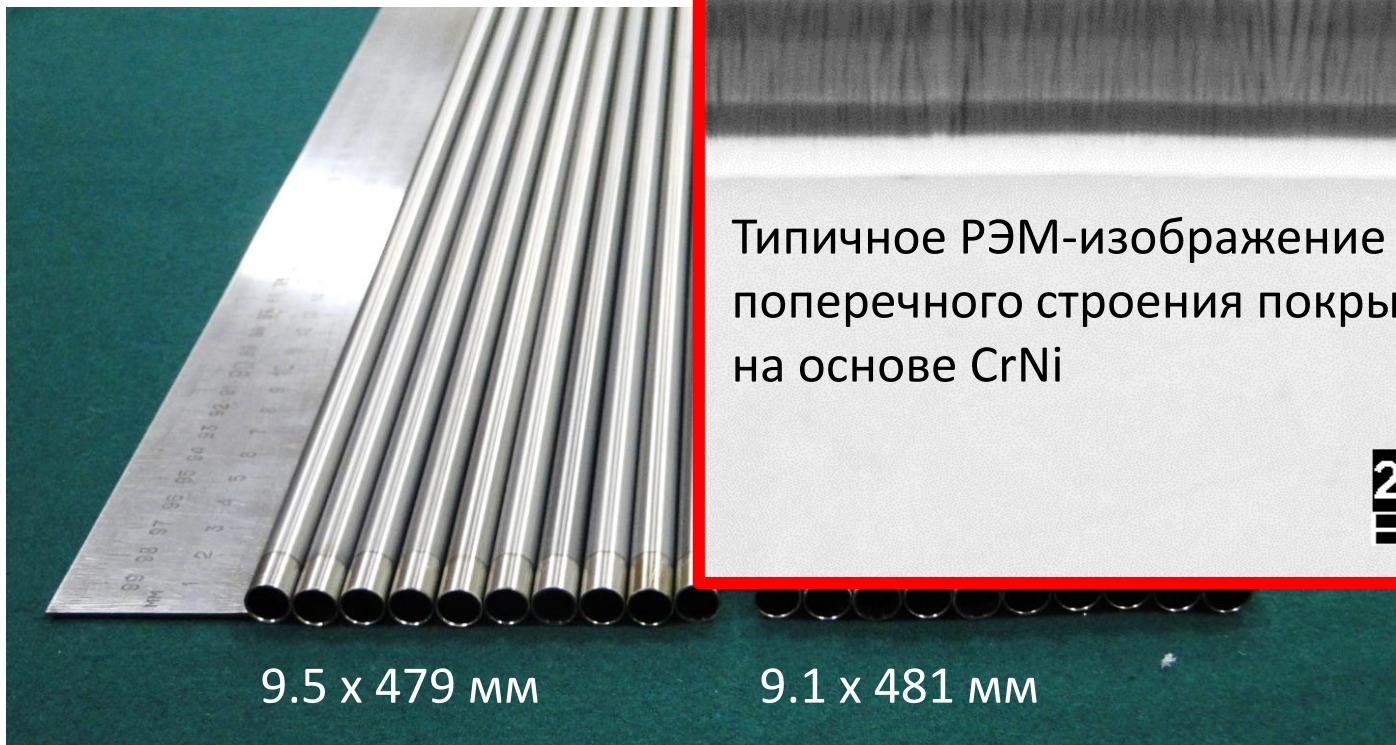


Основа состава	Макс.толщина, мкм
Cr	10±1
FeCrNi	7±1
NiCr	10±1



Типичное РЭМ-изображение поперечного строения покрытия на основе CrNi

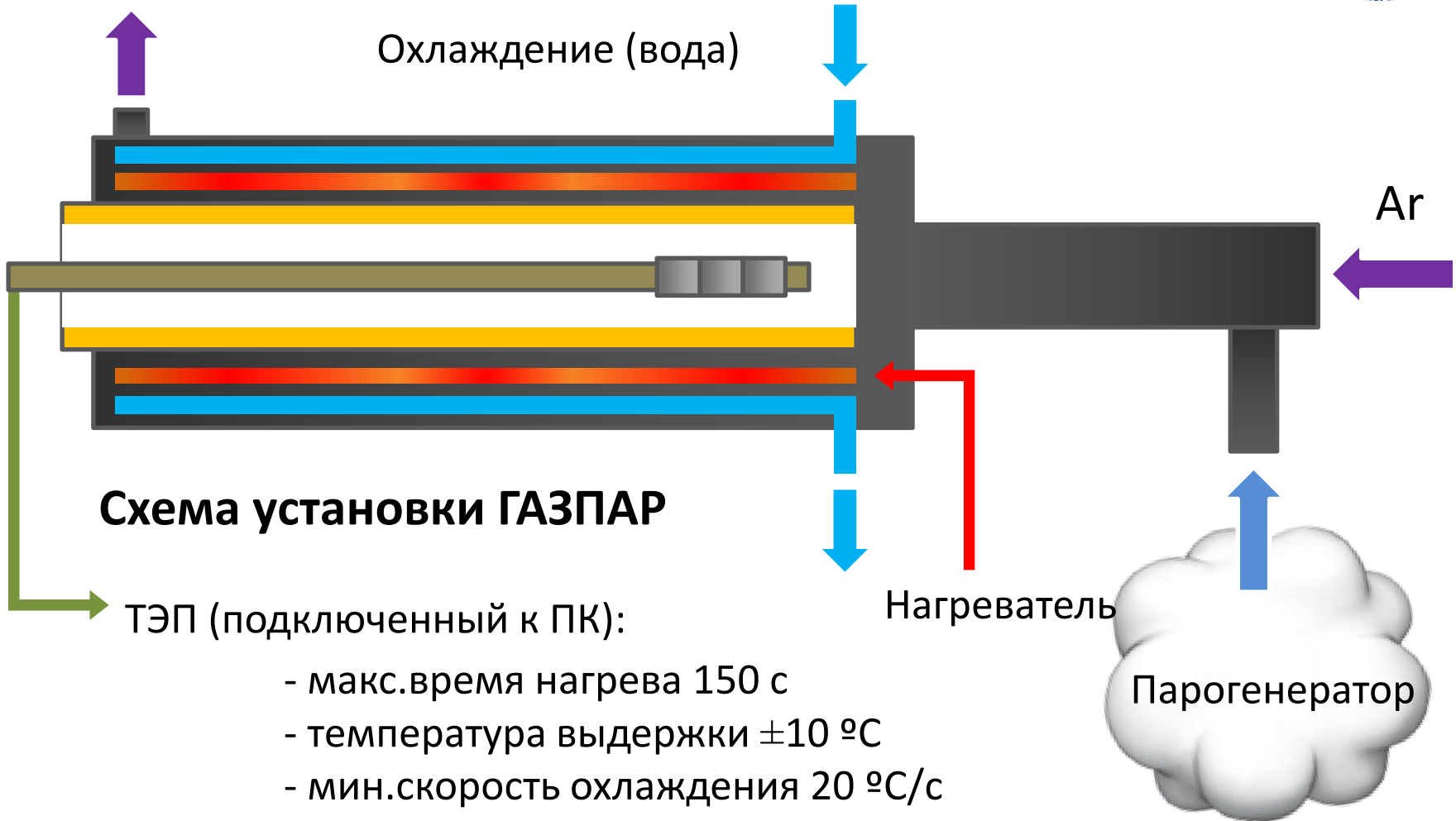
2 μm



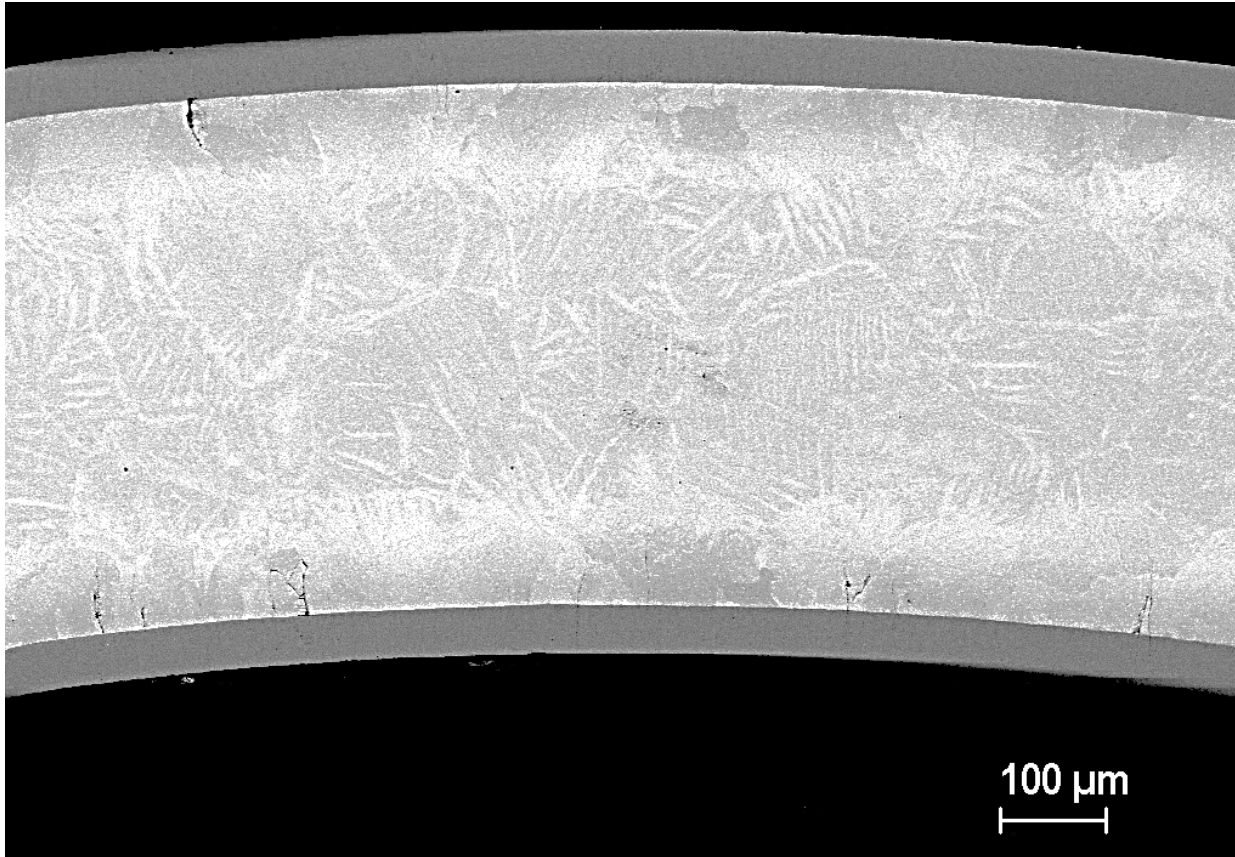
9.5 x 479 мм

9.1 x 481 мм

Высокотемпературное окисление

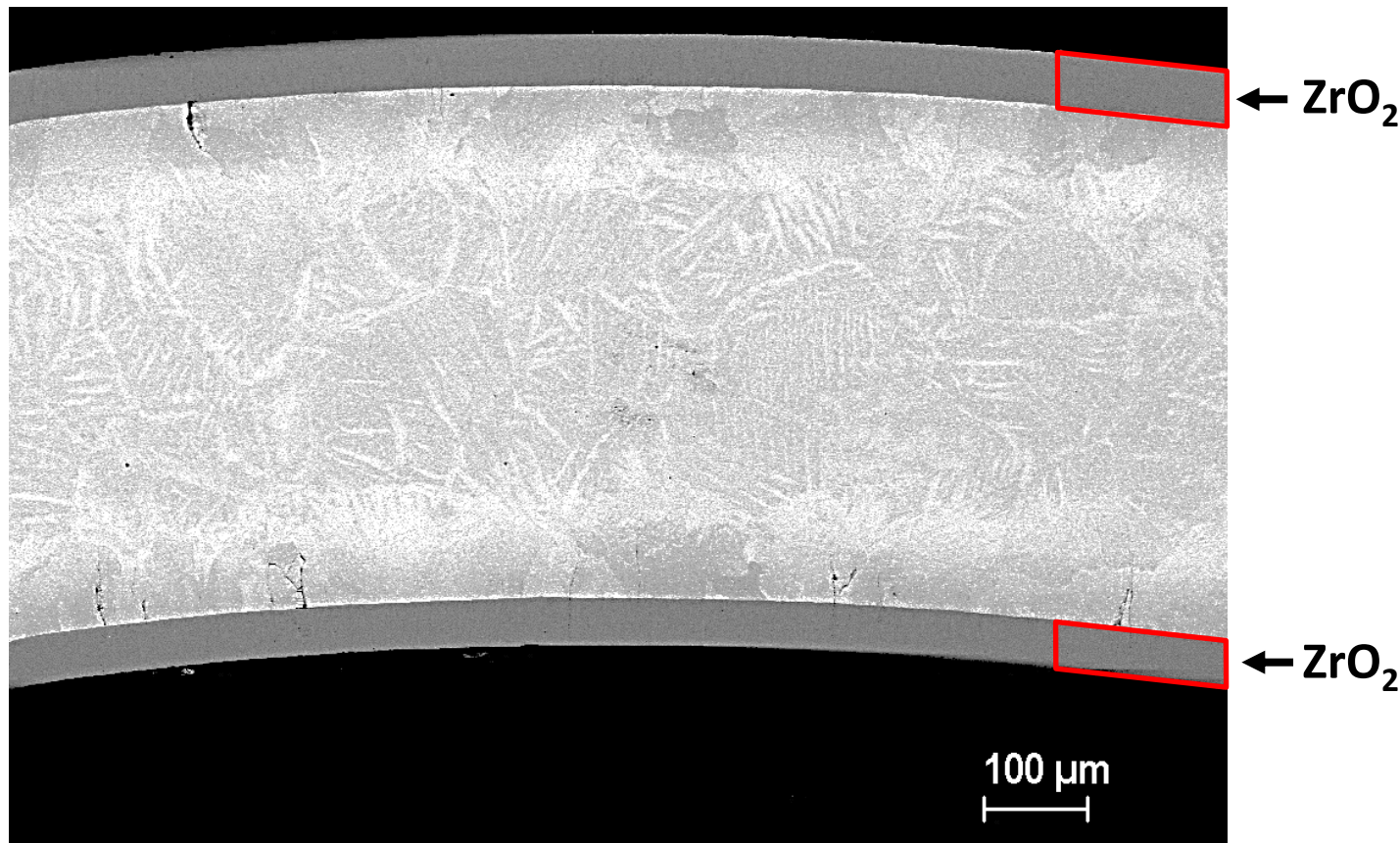


Коррозия Э110 без покрытия



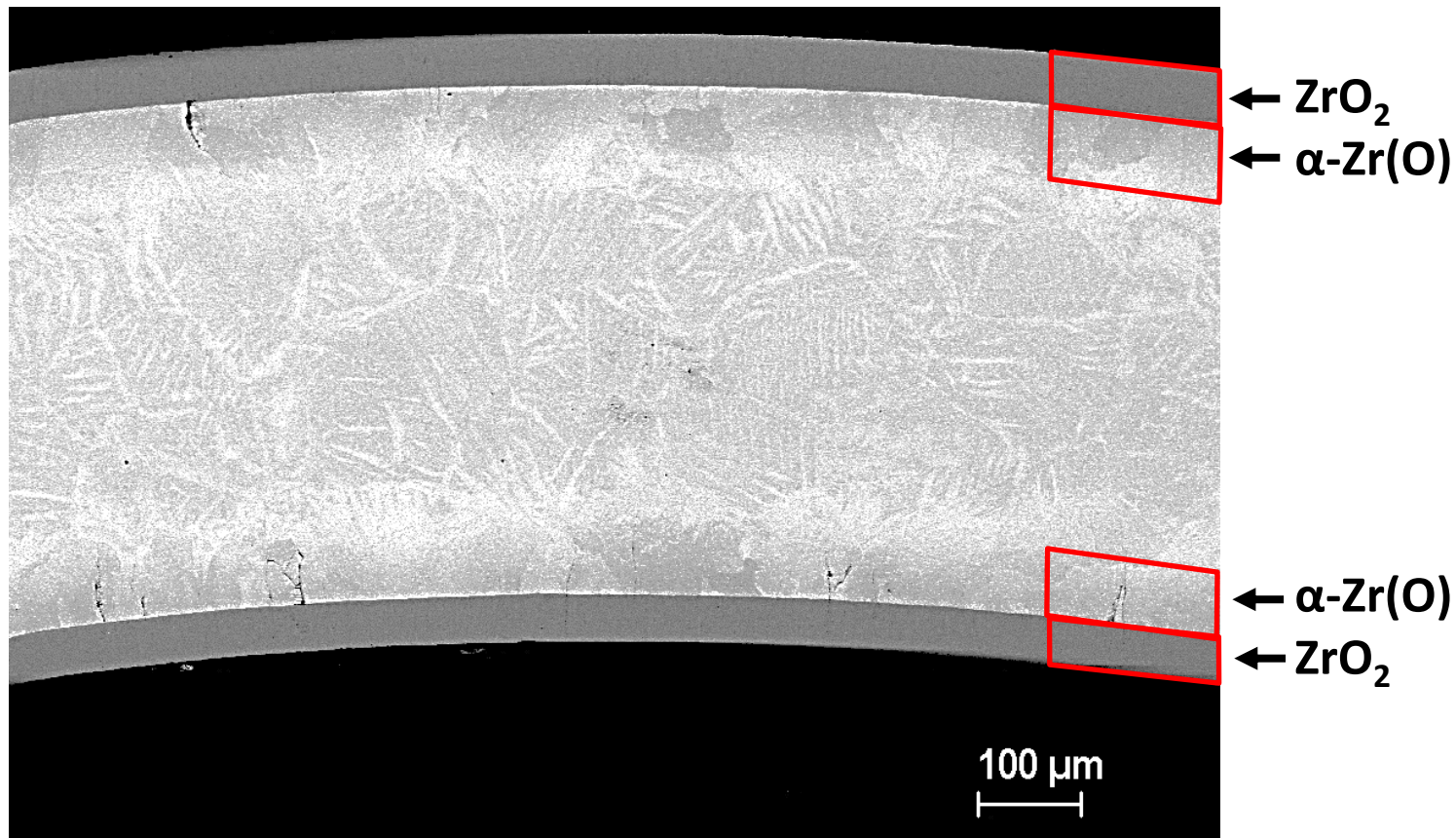
Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения оболочки из сплава Э110 после окисления при 1200 °С 500 с

Коррозия Э110 без покрытия



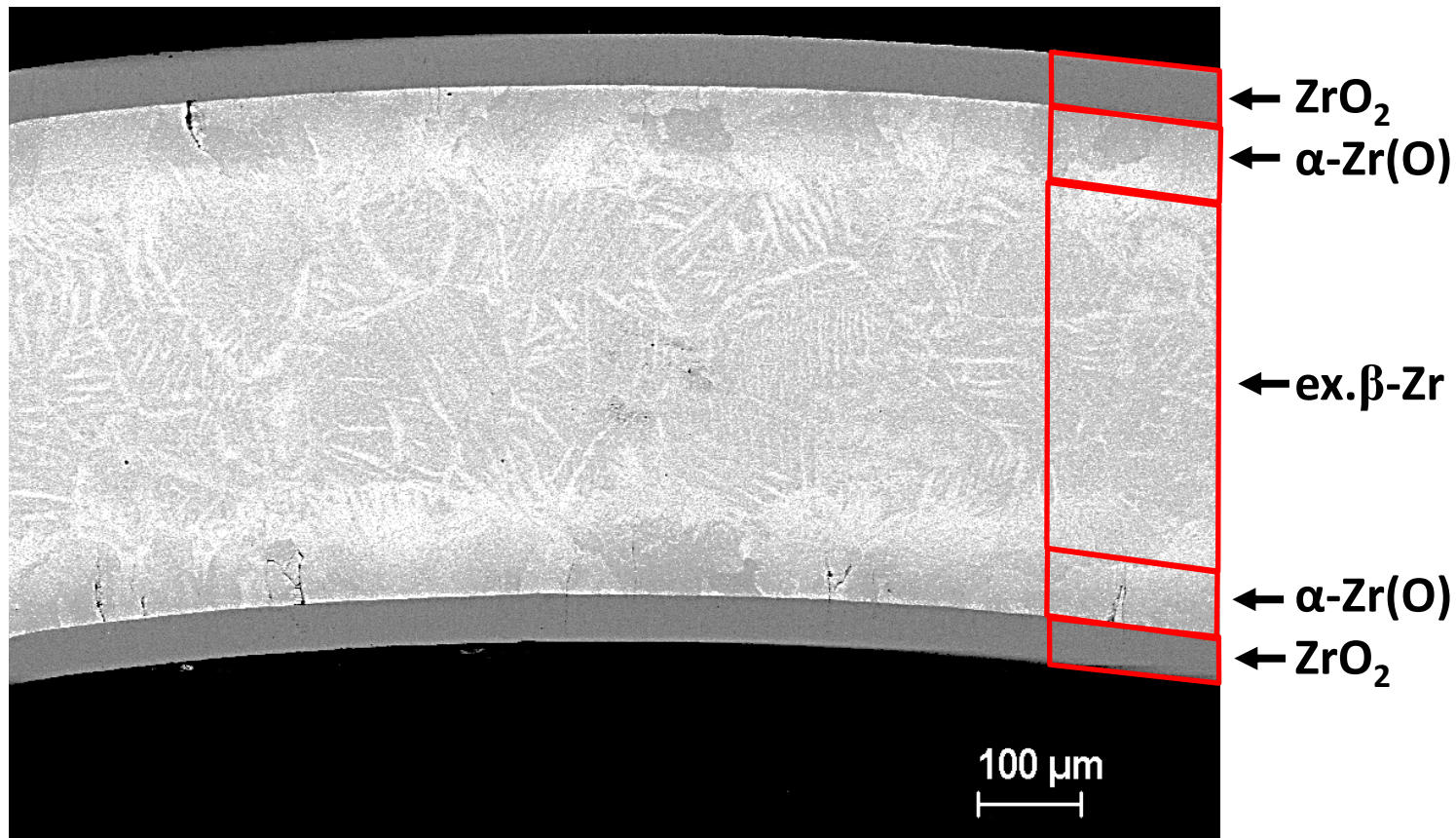
Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения оболочки из сплава Э110 после окисления при 1200 °С 500 с

Коррозия Э110 без покрытия



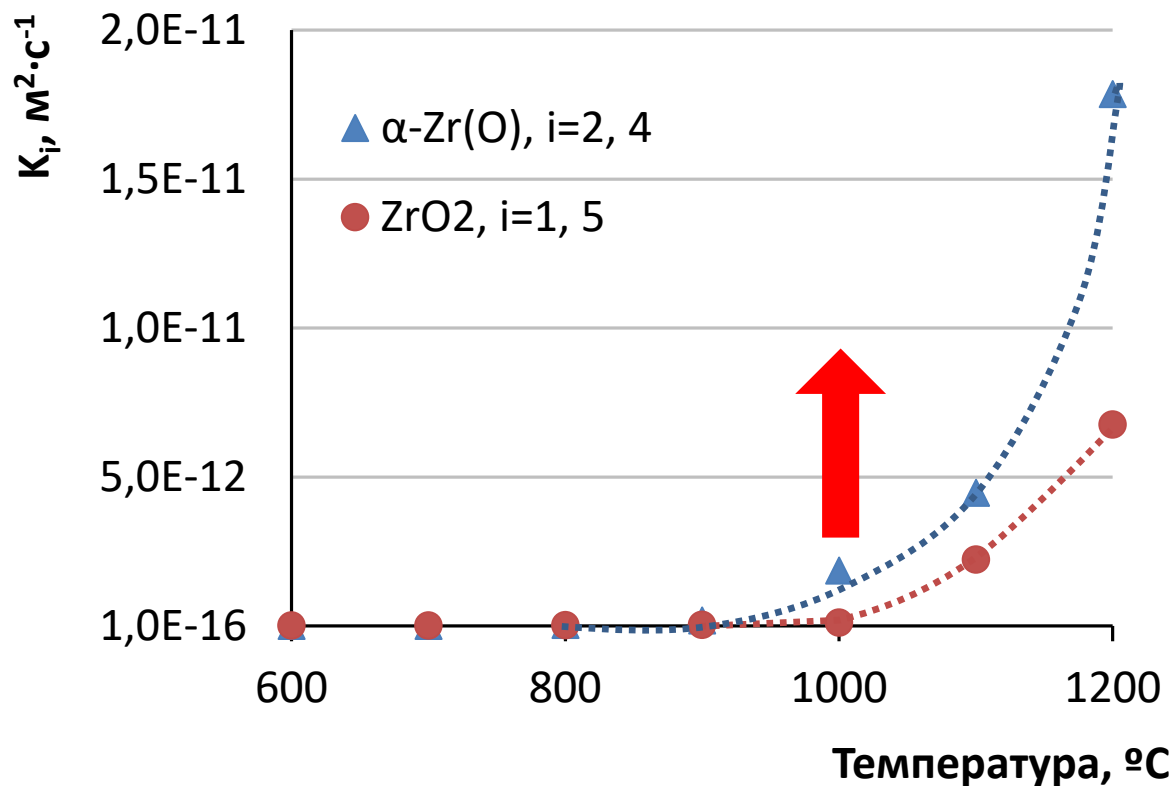
Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения оболочки из сплава Э110 после окисления при 1200 °C 500 с

Коррозия Э110 без покрытия



Типичное РЭМ-изображение поперечного сечения оболочки из сплава Э110 после окисления при 1200 °C 500 с

Коррозия Э110 без покрытия



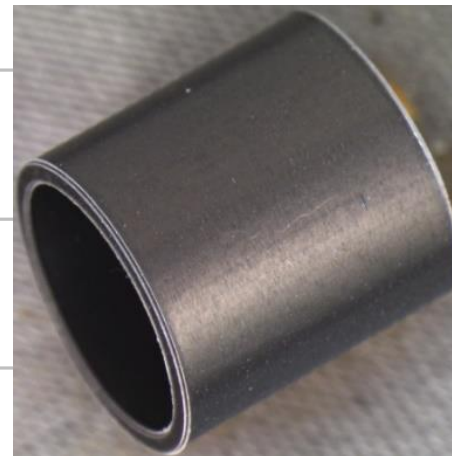
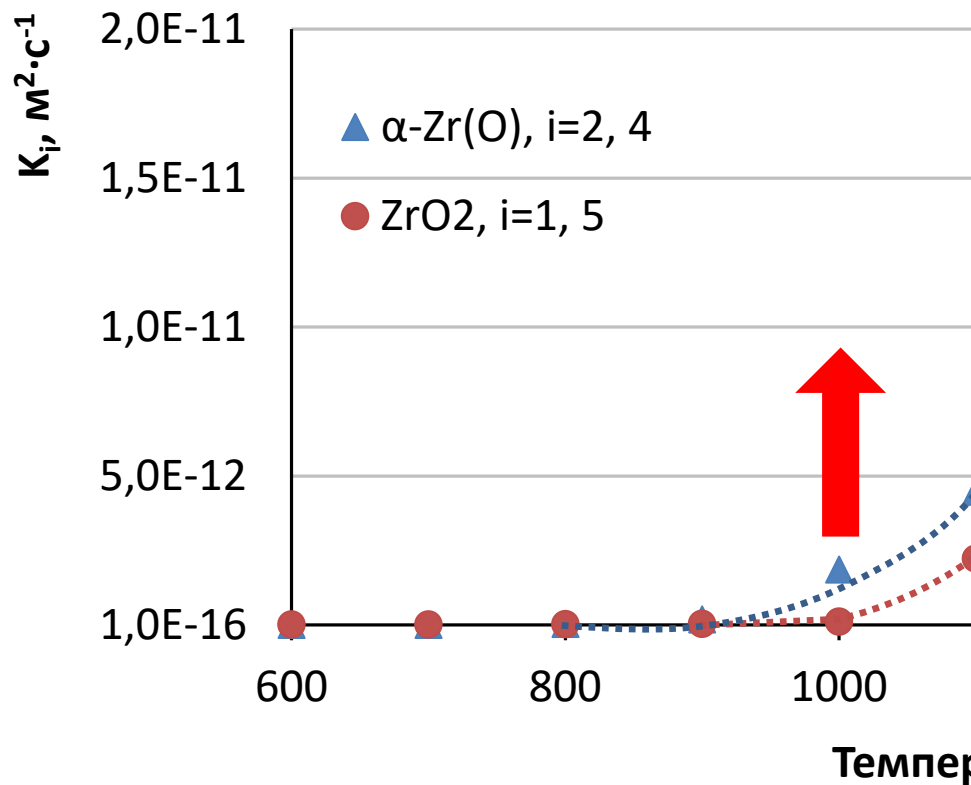
Феноменологическое описание:

$$x_i^2 = K_i \cdot t$$

x_i – толщина i -зоны
 K_i – константа роста
 t – время выдержки

Скорость проникновения кислорода возрастает в 10^4 - 10^5 раз с увеличением температуры выдержки выше 1000 °C

Коррозия Э110 без покрытия



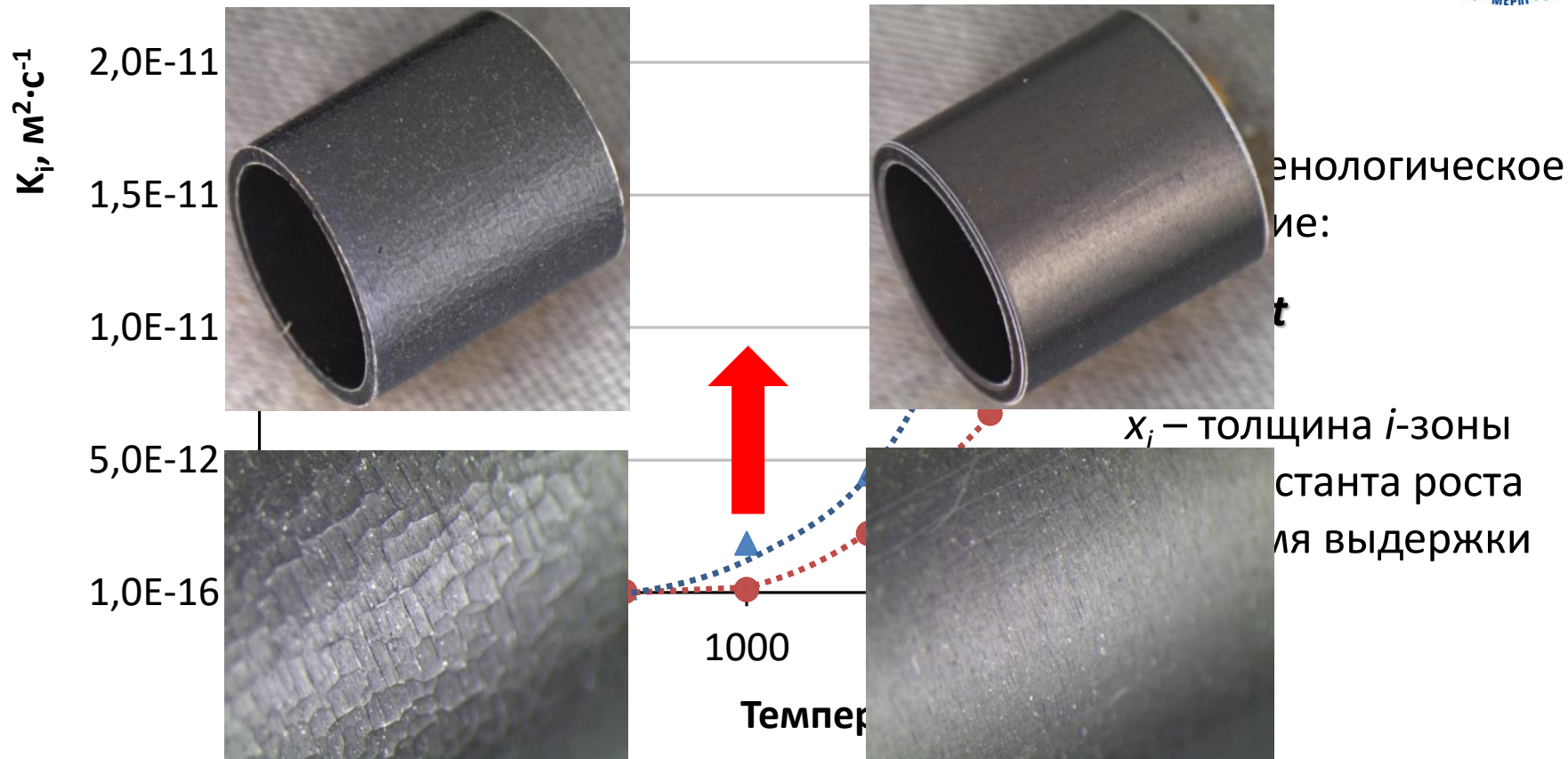
технологическое
режиме:

t

x_i – толщина i -зоны
станта роста
для выдержки

**Сплошной оксид
1200 °C ЛГО = 27.9 %**

Коррозия Э110 без покрытия



Трещины в оксиде
800 °C ЛГО = 5.1 %

Сплошной оксид
1200 °C ЛГО = 27.9 %

Cr-покрытия при 800 °C



Режим окисления	Э110 без покрытия	Cr 2-4 мкм	Cr 8-10 мкм
800 °C 5000 с	ЛГО = 2.1 %	ЛГО = 1.5 %	ЛГО = 1.4 %
800 °C 7500 с	ЛГО = 3.3 %	ЛГО = 1.6 %	ЛГО = 2.3 %
1000 °C 5000 с	ЛГО = 5.3 %	ЛГО = 5.9 %	-

Чтобы изучить влияние внутренних напряжений, вызванных α - β переходом, на хромовые покрытия, были проведены предварительные эксперименты.

Cr-покрытия при 800 °C



Режим окисления	Э110 без покрытия	Cr 2-4 мкм	Cr 8-10 мкм
800 °C 5000 с	ЛГО = 2.1 %	ЛГО = 1.5 %	ЛГО = 1.4 %
800 °C 7500 с	ЛГО = 3.3 %	ЛГО = 1.6 %	ЛГО = 2.3 %
1000 °C 5000 с	ЛГО = 5.3 %	ЛГО = 5.9 %	-



Чтобы изучить влияние времени на хромовые покрытия, были



и, два



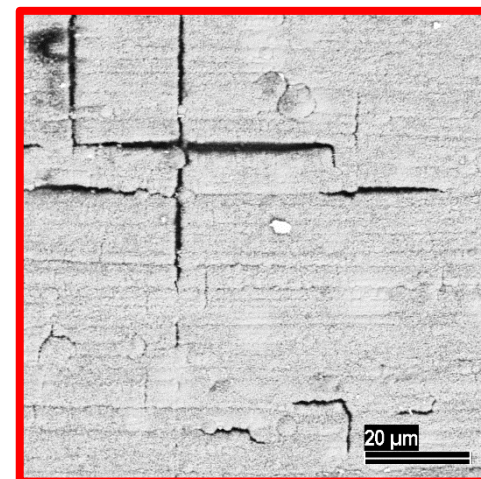
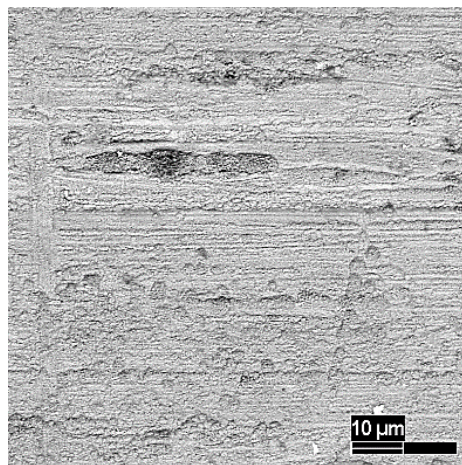
ходом, элементы.

Cr-покрытия при 800 °C



Режим окисления	Э110 без покрытия	Cr 2-4 мкм	Cr 8-10 мкм
800 °C 5000 с	ЛГО = 2.1 %	ЛГО = 1.5 %	ЛГО = 1.4 %
800 °C 7500 с	ЛГО = 3.3 %	ЛГО = 1.6 %	ЛГО = 2.3 %
1000 °C 5000 с	ЛГО = 5.3 %	ЛГО = 5.9 %	-

ЛГО увеличивается из-за образования микротрещин

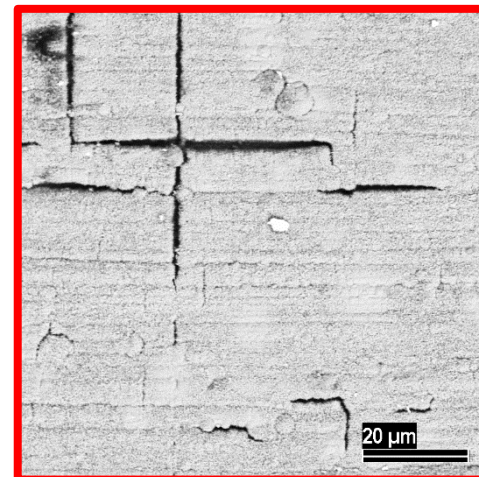
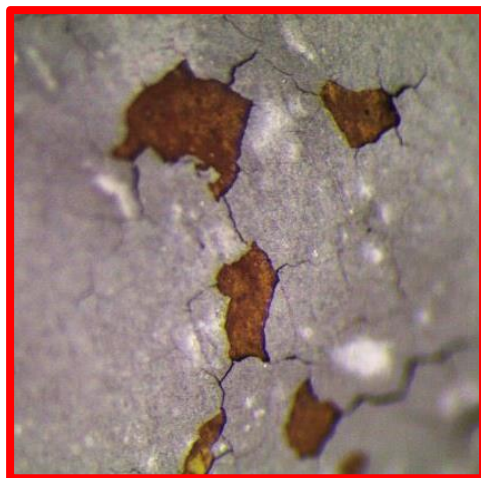


Cr-покрытия при 800 °C



Режим окисления	Э110 без покрытия	Cr 2-4 мкм	Cr 8-10 мкм
800 °C 5000 с	ЛГО = 2.1 %	ЛГО = 1.5 %	ЛГО = 1.4 %
800 °C 7500 с	ЛГО = 3.3 %	ЛГО = 1.6 %	ЛГО = 2.3 %
1000 °C 5000 с	ЛГО = 5.3 %	ЛГО = 5.9 %	-

Cr-покрытия толщиной 2-4 мкм не хватает для реальной защиты Zr



FeCrNi-покрытия при 800 °C



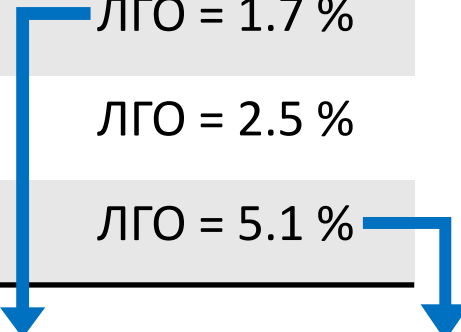
Режим окисления	Э110 без покрытия	FeCrNi 2-4 мкм
800 °C 5000 с	ЛГО = 2.1 %	ЛГО = 1.7 %
800 °C 7500 с	ЛГО = 3.3 %	ЛГО = 2.5 %
1000 °C 5000 с	ЛГО = 5.3 %	ЛГО = 5.1 %

При аналогичных условиях **разрушений не обнаружено**, но очевидна **более низкая эффективность** по сравнению с Cr-покрытиями особенно при высоких температурах.

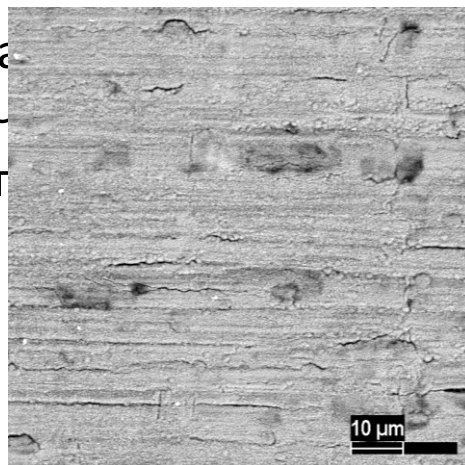
FeCrNi-покрытия при 800 °C



Режим окисления	Э110 без покрытия	FeCrNi 2-4 мкм
800 °C 5000 с	ЛГО = 2.1 %	ЛГО = 1.7 %
800 °C 7500 с	ЛГО = 3.3 %	ЛГО = 2.5 %
1000 °C 5000 с	ЛГО = 5.3 %	ЛГО = 5.1 %



При а
но оч
с Cr-г



на
ср
ера



Cr/FeCrNi/Cr и Cr/CrNi/Cr

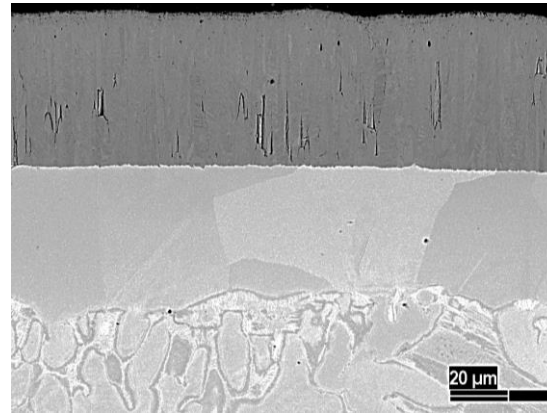
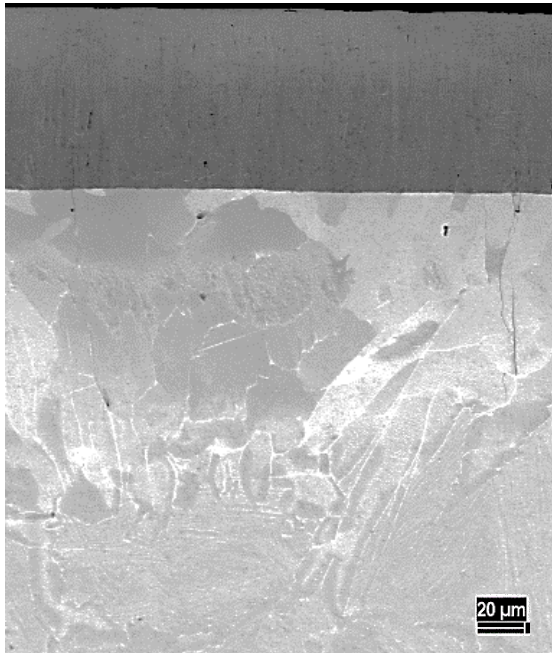


Композиция	Толщина, мкм	ЛГО, %
без покрытия	-	17.3
Cr/FeCrNi/Cr	1.0±0.3	17.4
Cr/FeCrNi/Cr	2.9±0.3	18.4
Cr/FeCrNi/Cr	3.9±0.3	19.0
Cr/FeCrNi/Cr	4.3±0.3	19.0
Cr/FeCrNi/CrNi	7.0±0.3	13.5
Cr/CrNi/Cr	1.0±0.3	17.4
Cr/CrNi/Cr	4.5±0.3	12.4
Cr/CrNi/Cr	6.5±0.3	11.5
Cr/CrNi/Cr	8.7±0.3	10.1
Cr/CrNi/Cr	9.8±0.3	9.6
Cr/CrNi/Cr	10.8±0.3	10.7

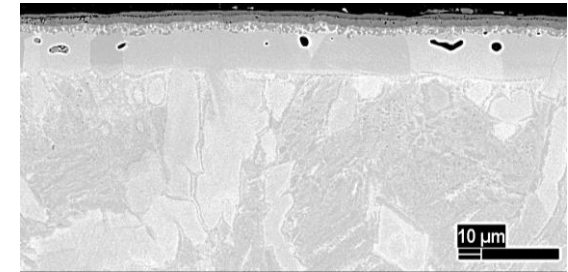
Параметр ЛГО, рассчитанный на основе удельного привеса, показывает противоречивые результаты

Окисление при 1200 °C 400 с

Cr/FeCrNi/Cr и Cr/CrNi/Cr



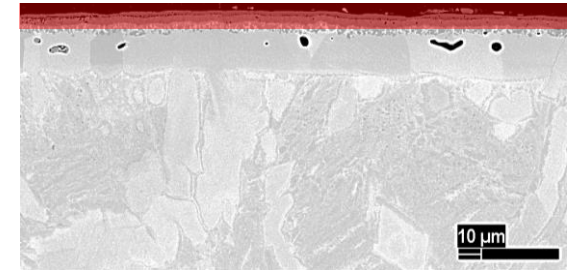
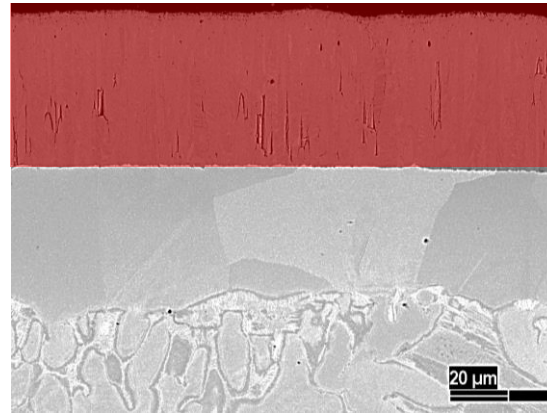
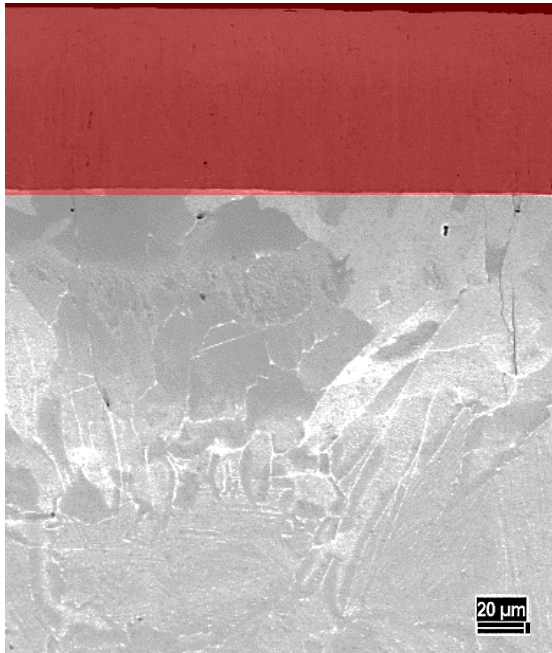
Cr/FeCrNi 4.1 ± 0.3 мкм
1200 °C 400 с



Cr/FeCrNi 9.8 ± 0.3 мкм
1200 °C 400 с

Э110 без покрытия
1200 °C 400 с

Cr/FeCrNi/Cr и Cr/CrNi/Cr



Э110 без покрытия
1200 °C 400 с
- ZrO₂ 50±5 мкм

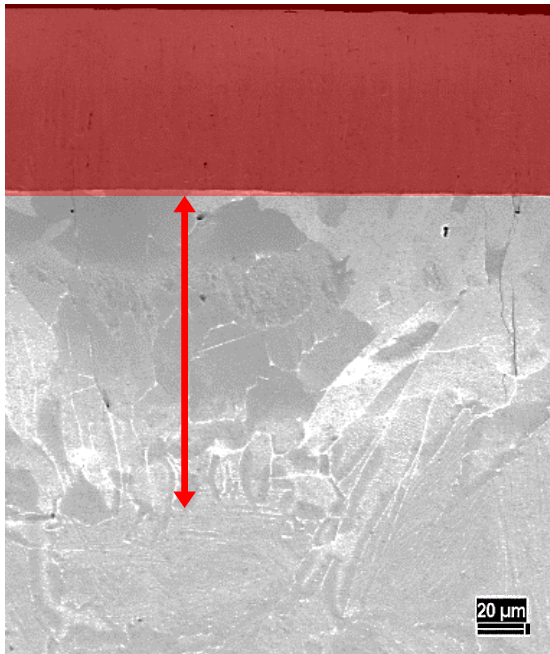
Cr/FeCrNi 4.1±0.3 мкм
1200 °C 400 с

- толщина оксида
меняется слабо **10%**

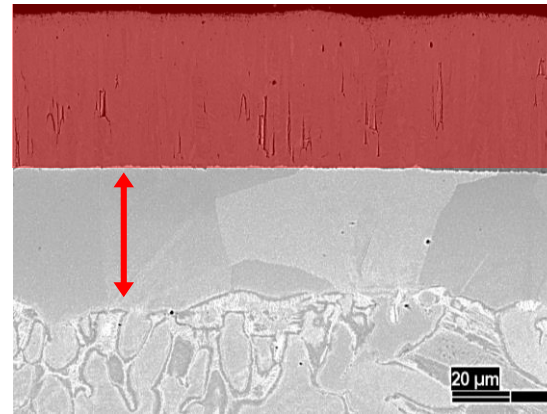
Cr/FeCrNi 9.8±0.3 мкм
1200 °C 400 с

- толщина оксида
снижается на **70%**

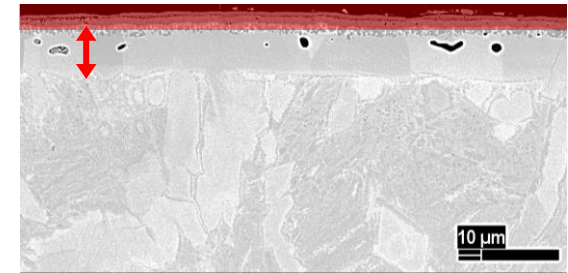
Cr/FeCrNi/Cr и Cr/CrNi/Cr



Э110 без покрытия
1200 °C 400 с
- ZrO₂ 50±5 мкм
- α-Zr(O) 80±10 мкм

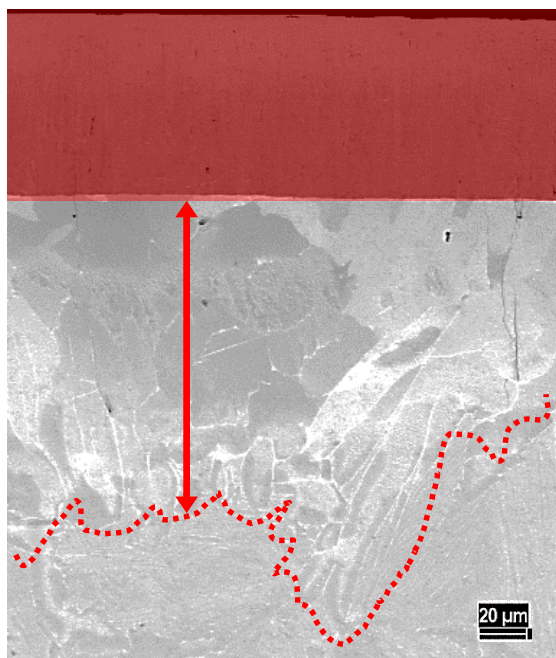


Cr/FeCrNi 4.1±0.3 мкм
1200 °C 400 с
- толщина оксида
меняется слабо **10%**
- толщина α-Zr(O)
снижается на **30%**

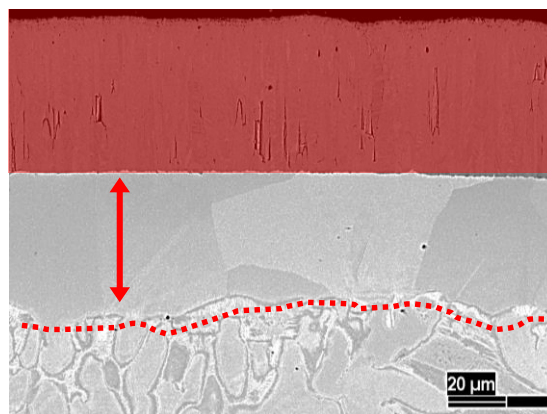


Cr/FeCrNi 9.8±0.3 мкм
1200 °C 400 с
- толщина оксида
снижается на **70%**
- толщина α-Zr(O)
снижается на **60%**

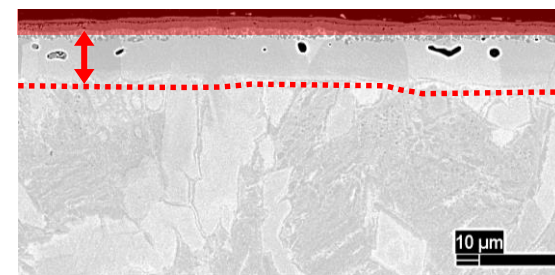
Cr/FeCrNi/Cr и Cr/CrNi/Cr



- Э110 без покрытия
1200 °C 400 с
- ZrO_2 50±5 мкм
 - α -Zr(O) 80±10 мкм



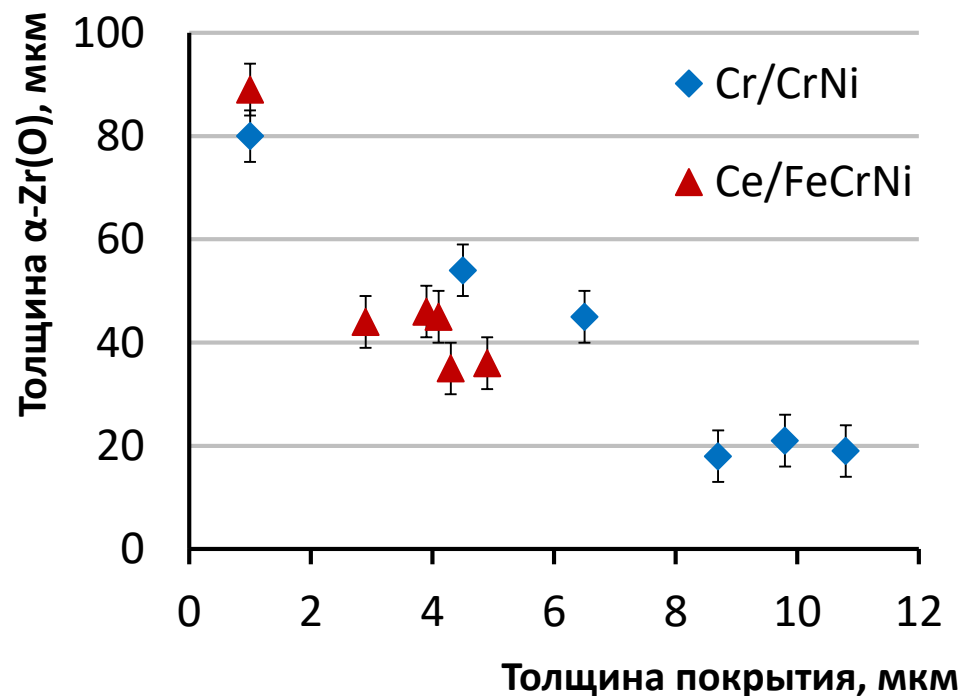
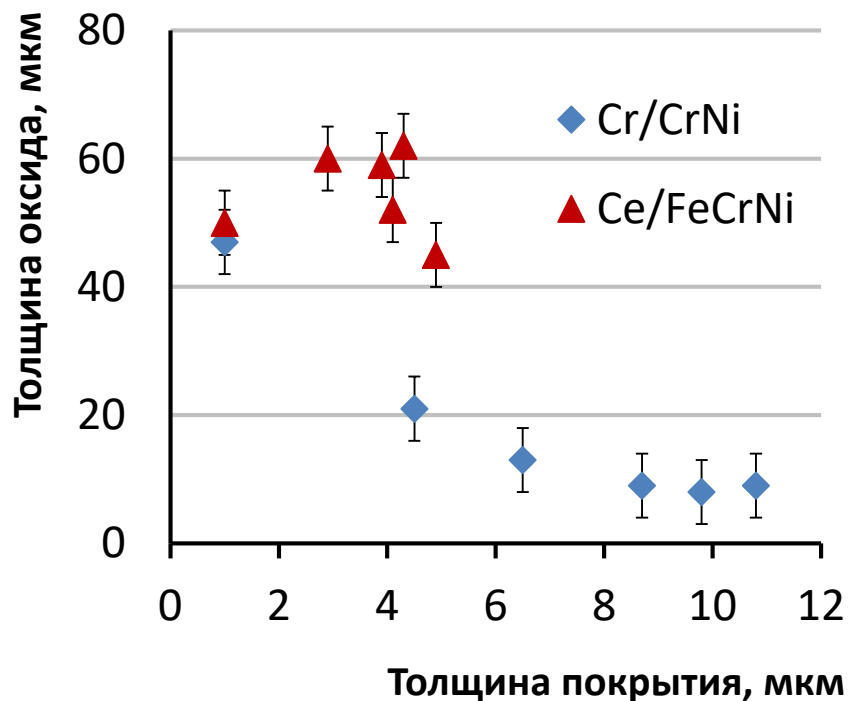
- Cr/FeCrNi 4.1±0.3 мкм
1200 °C 400 с
- толщина оксида
меняется слабо **10%**
 - толщина α -Zr(O)
снижается на **30%**
 - выравнивается граница
 α -Zr(O) | ex. β -Zr



- Cr/FeCrNi 9.8±0.3 мкм
1200 °C 400 с

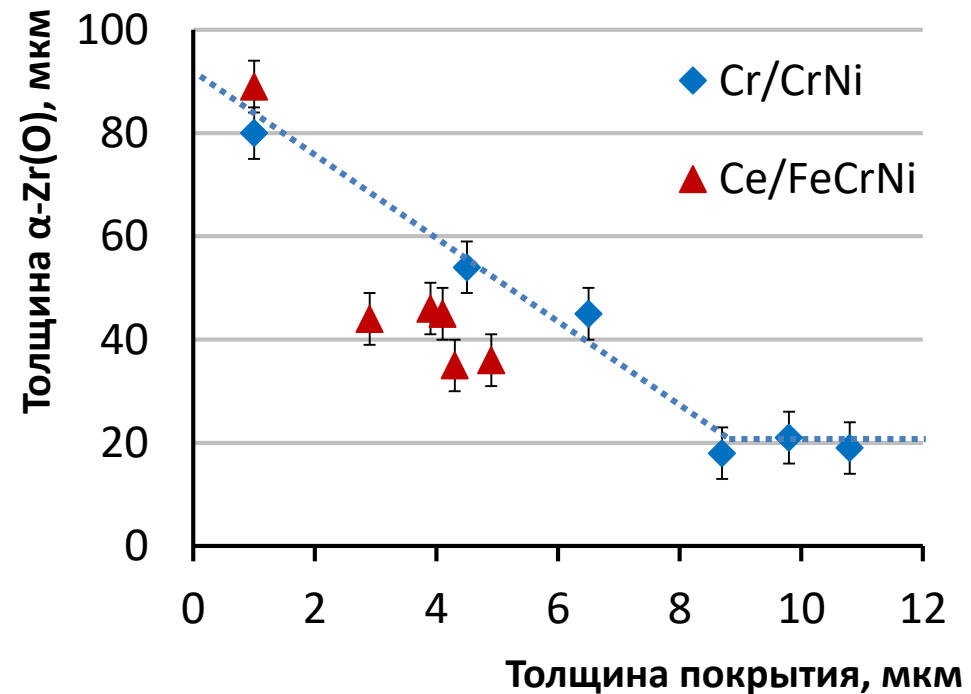
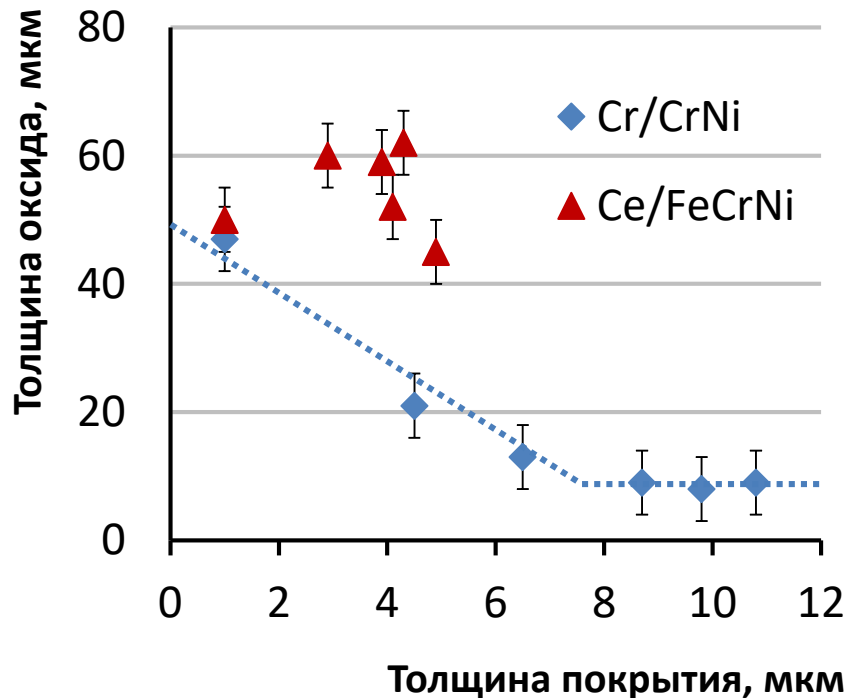
- толщина оксида
снижается на **70%**
- толщина α -Zr(O)
снижается на **60%**
- выравнивается граница
 α -Zr(O) | ex. β -Zr

Влияние толщины покрытий при 1200 °С 400 с



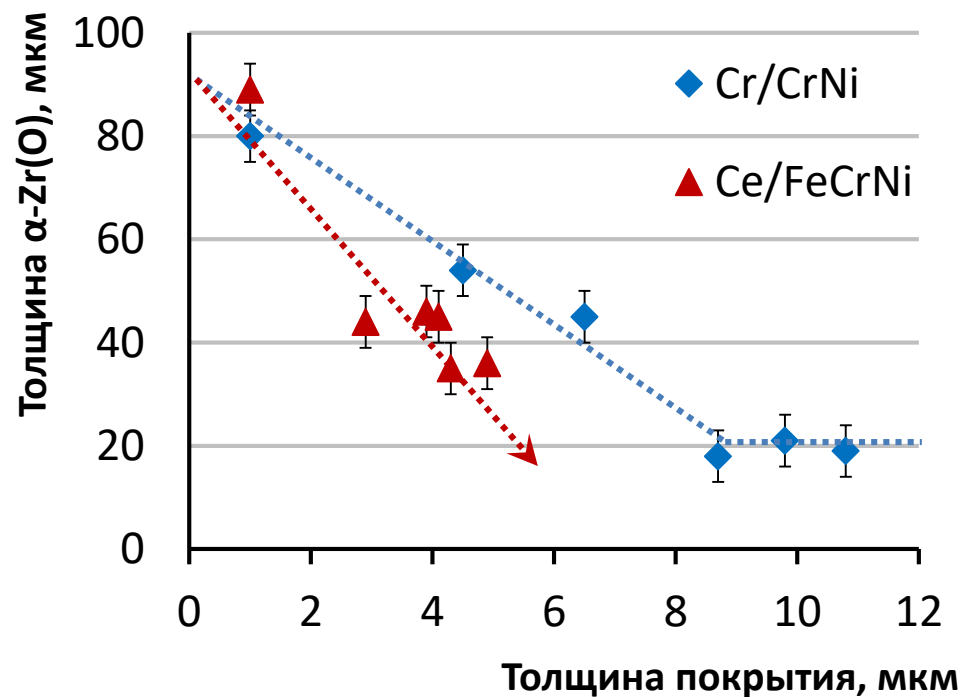
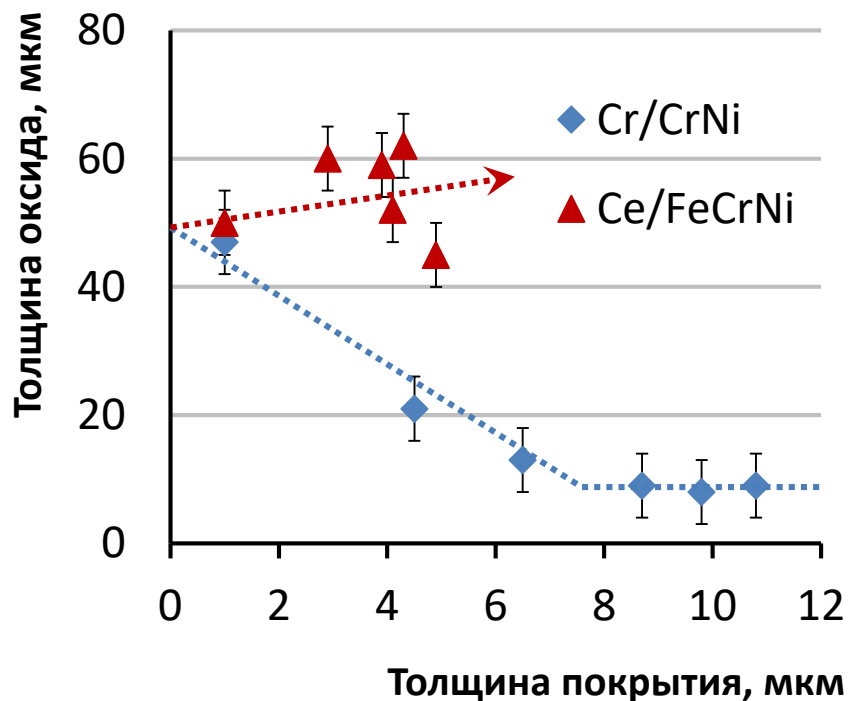
Толщина оксидного слоя включает в себя размер зоны ZrO_2 и оксидов, образованных непосредственно на покрытиях.

Влияние толщины покрытий при 1200 °С 400 с



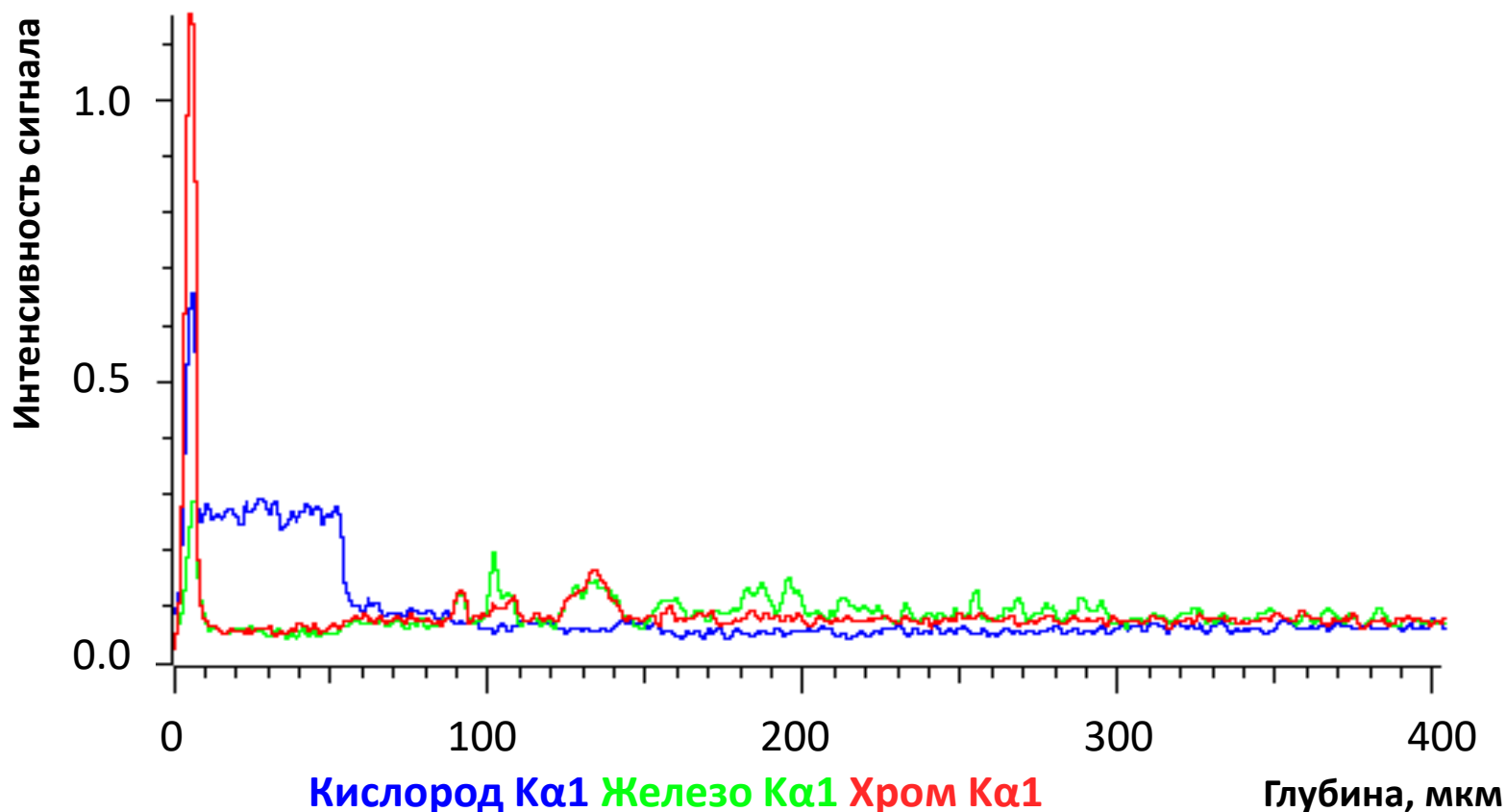
Проникновение кислорода снижается с увеличением толщины покрытий Cr/CrNi и выходит на насыщение примерно на 8 мкм (синие пунктирные линии).

Влияние толщины покрытий при 1200 °С 400 с



Образцы с покрытиями Cr/FeCrNi обнаружили больший размер оксидного слоя, но пониженный размер зоны α -Zr(O) (красные пунктирные стрелки).

Рентгеновский микроанализ

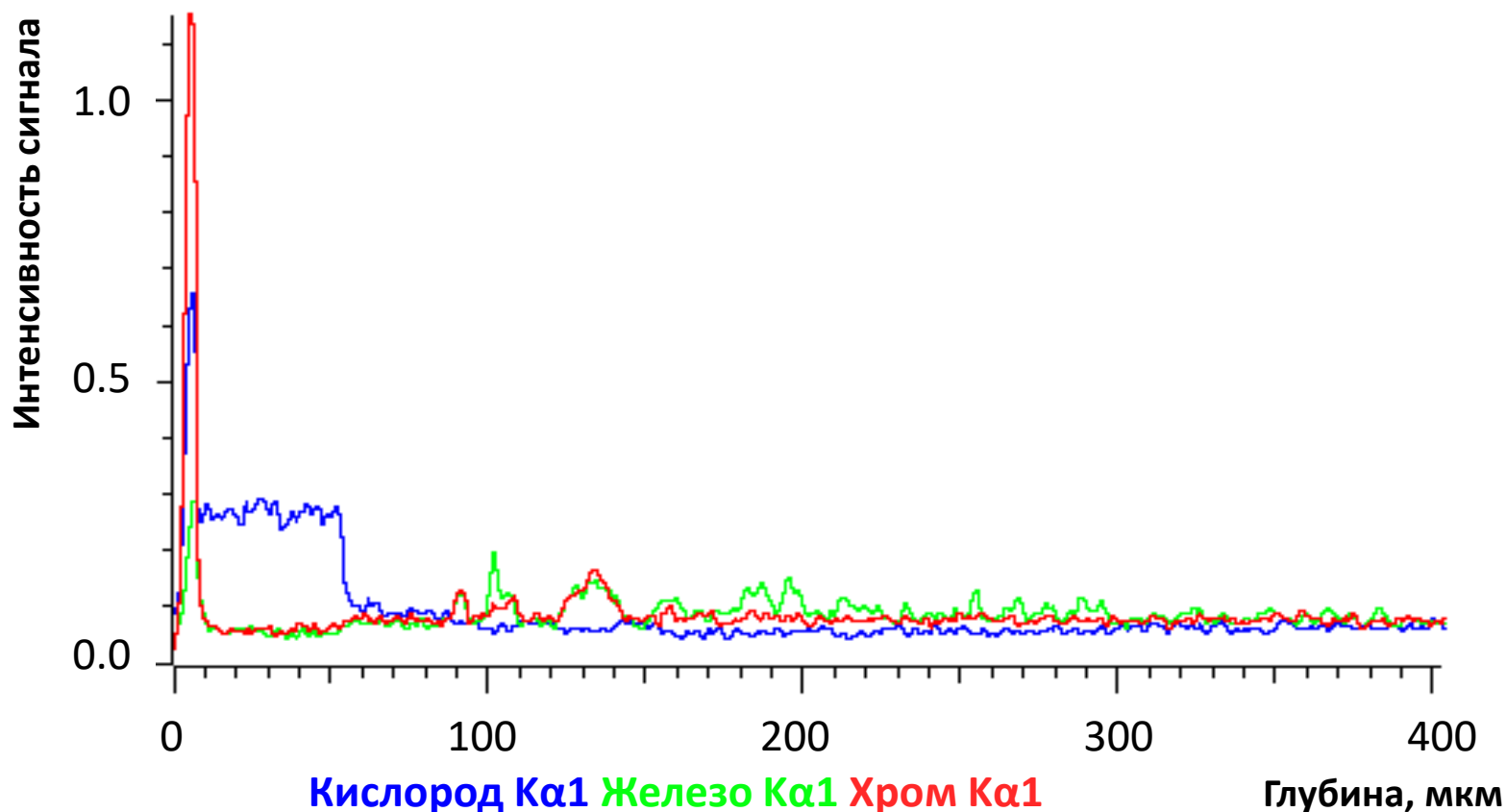


Данные образца с покрытием Cr/FeCrNi толщиной 4.1 мкм
после окисления при 1200 °C 400 с

Рентгеновский микроанализ



↓ окисленное покрытие Cr/FeCrNi

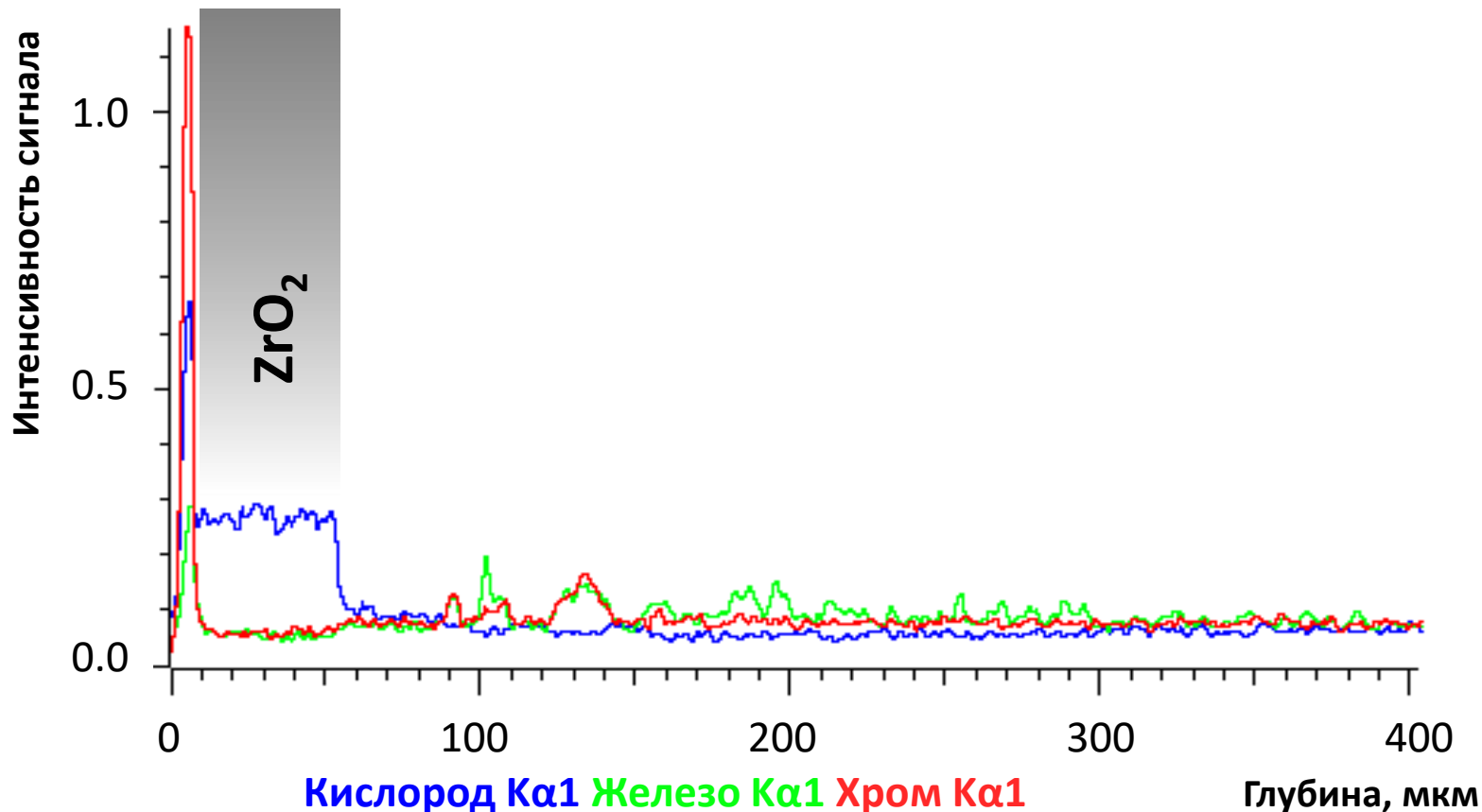


Данные образца с покрытием Cr/FeCrNi толщиной 4.1 мкм после окисления при 1200 °C 400 с

Рентгеновский микроанализ



↓ окисленное покрытие Cr/FeCrNi

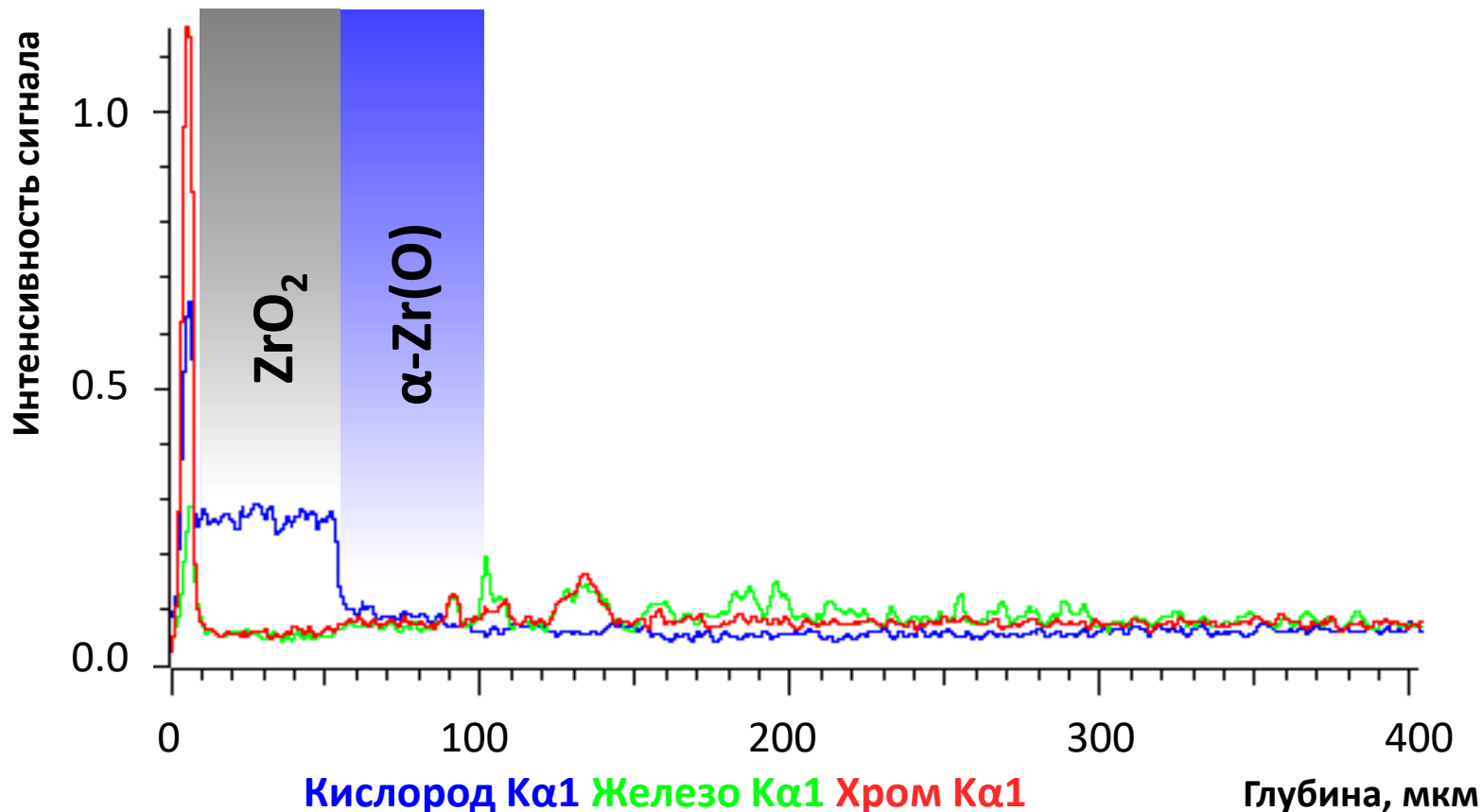


Данные образца с покрытием Cr/FeCrNi толщиной 4.1 мкм после окисления при 1200 °C 400 с

Рентгеновский микроанализ



↓ окисленное покрытие Cr/FeCrNi

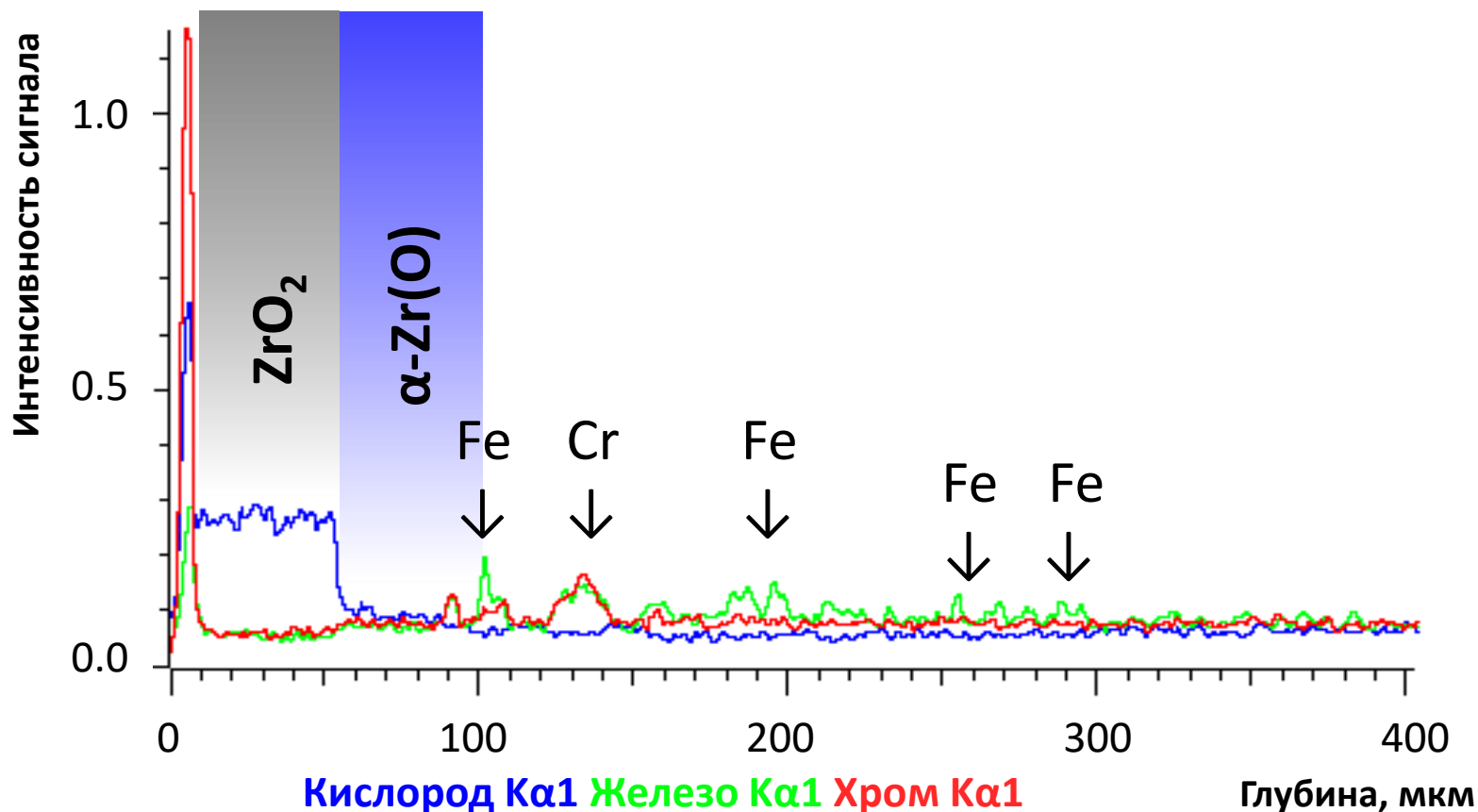


Данные образца с покрытием Cr/FeCrNi толщиной 4.1 мкм
после окисления при 1200 °C 400 с

Рентгеновский микроанализ



↓ окисленное покрытие Cr/FeCrNi

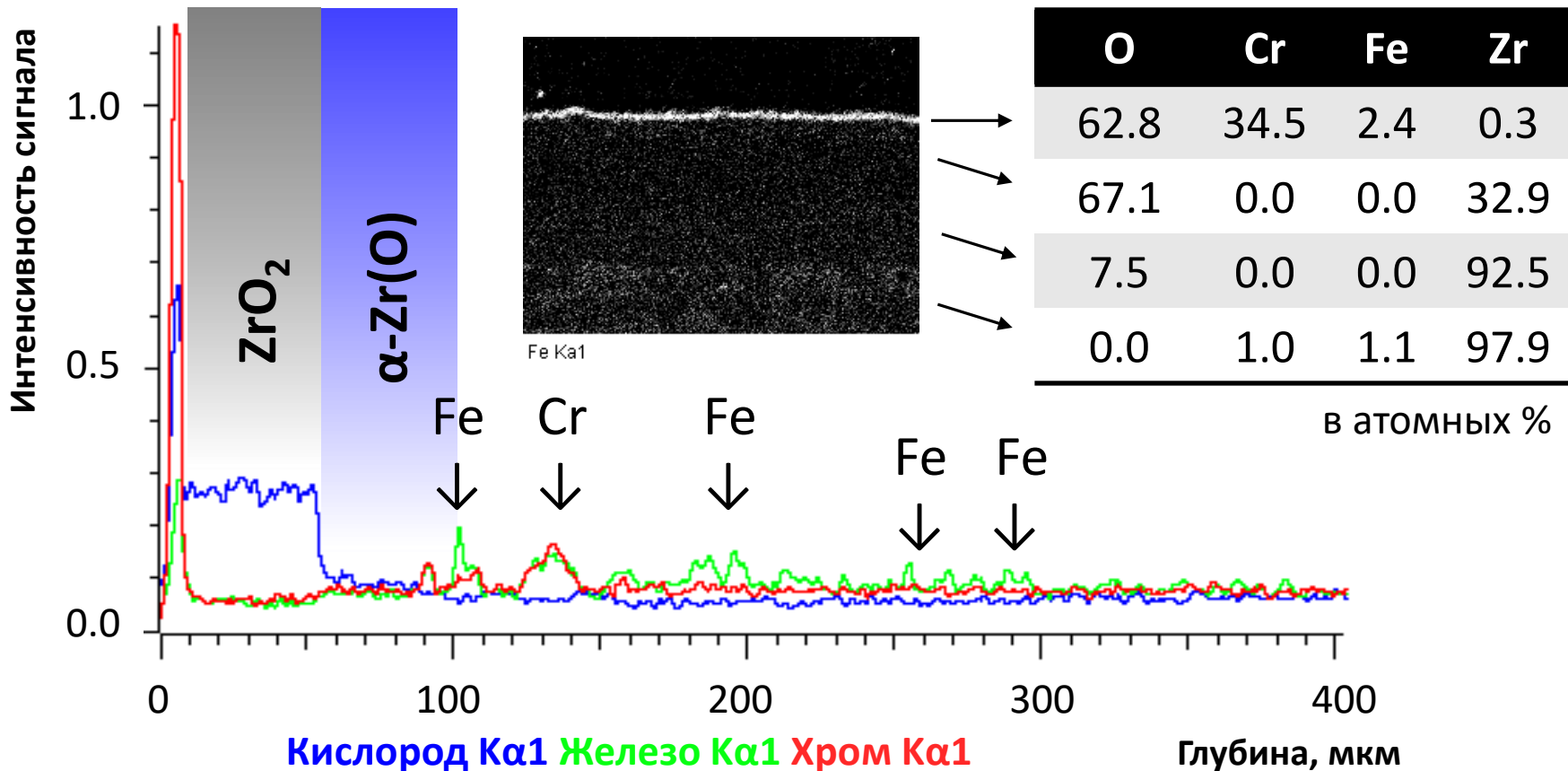


Данные образца с покрытием Cr/FeCrNi толщиной 4.1 мкм после окисления при 1200 °C 400 с

Рентгеновский микроанализ

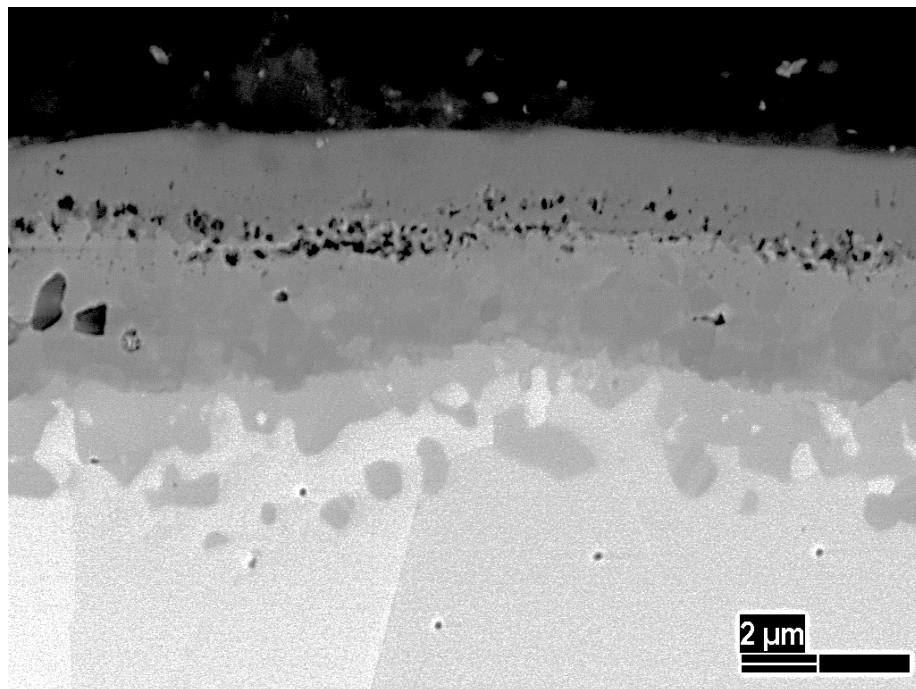


↓ окисленное покрытие Cr/FeCrNi



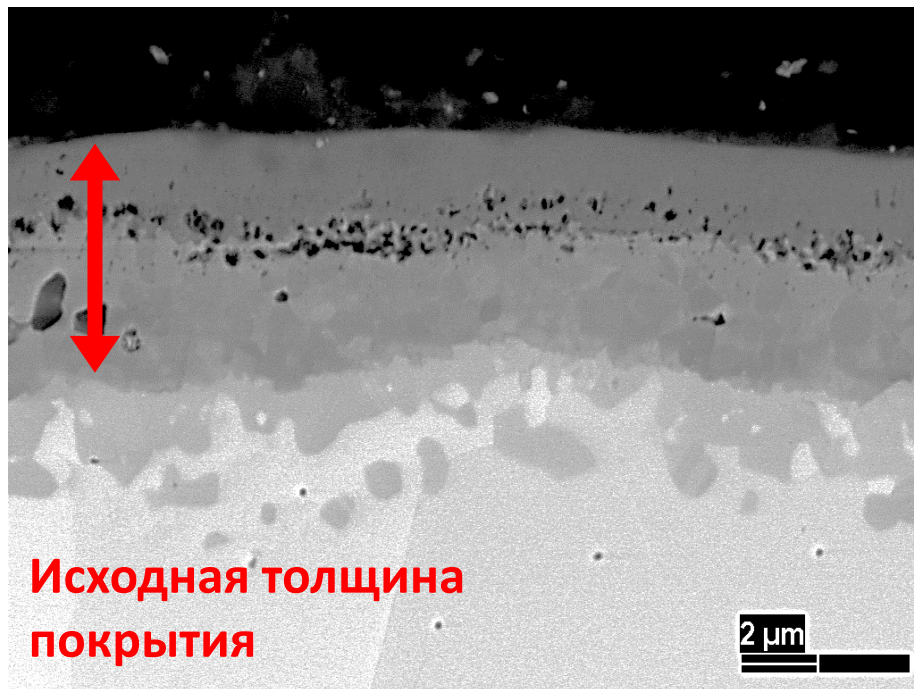
Данные образца с покрытием Cr/FeCrNi толщиной 4.1 мкм после окисления при 1200 °C 400 с

Строение покрытия Cr/CrNi



Наблюдается расслоение структуры покрытия Cr/CrNi
(окисление при 1200 °C 400 с)

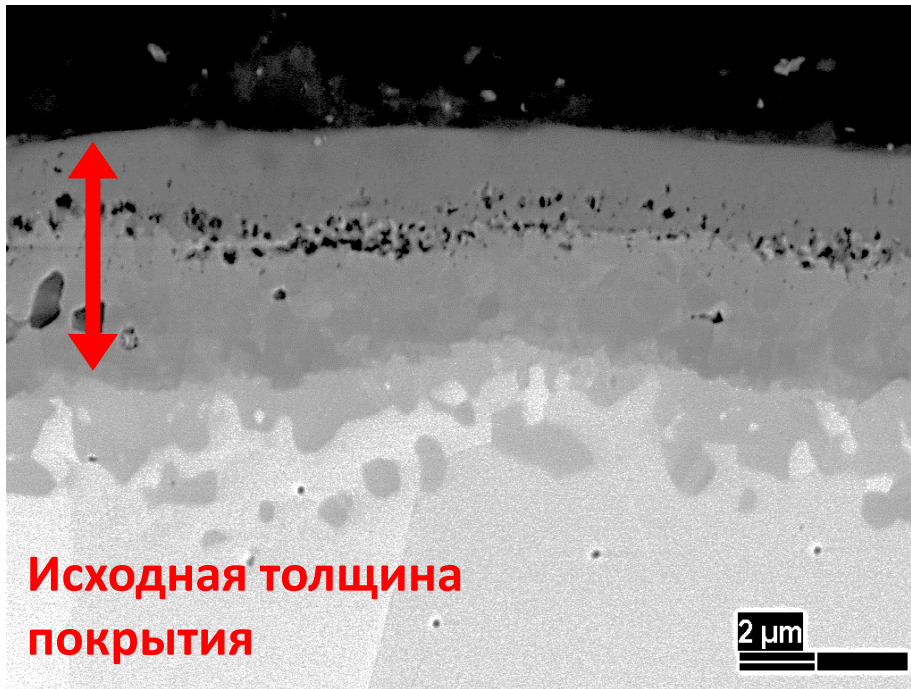
Строение покрытия Cr/CrNi



Исходная толщина
покрытия

Наблюдается расслоение структуры покрытия Cr/CrNi
(окисление при 1200 °C 400 с)

Строение покрытия Cr/CrNi



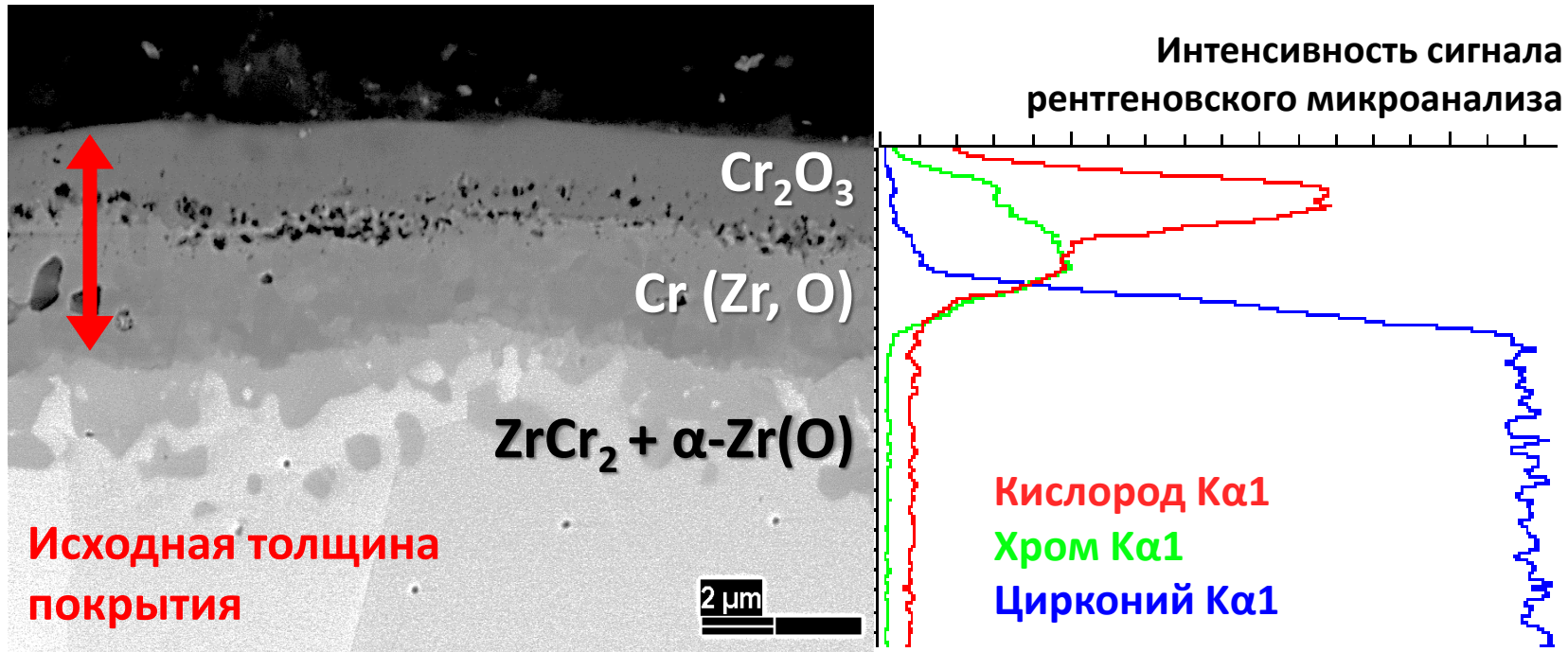
Интенсивность сигнала
рентгеновского микроанализа

Кислород $K\alpha_1$
Хром $K\alpha_1$
Цирконий $K\alpha_1$



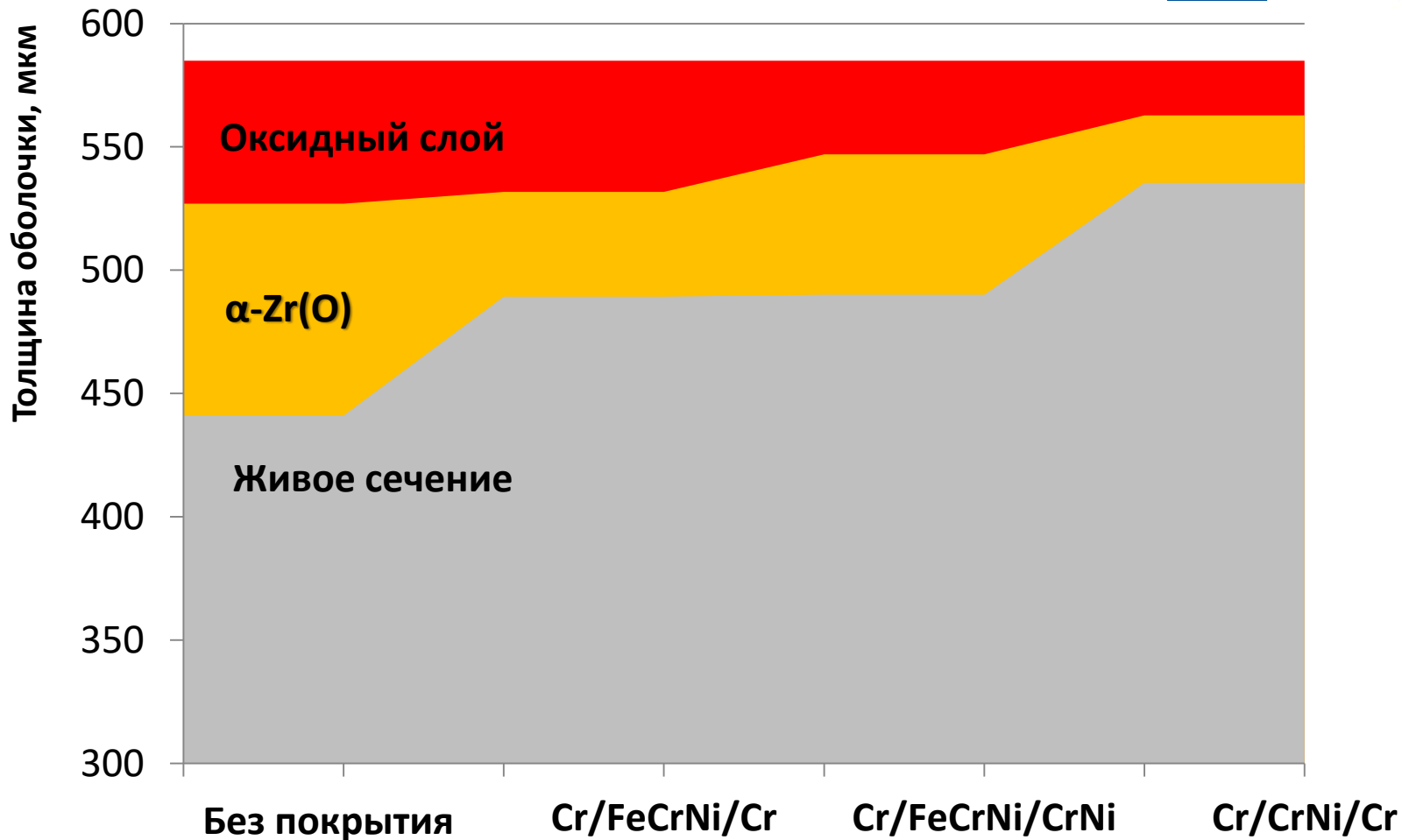
Наблюдается расслоение структуры покрытия Cr/CrNi
(окисление при 1200 °C 400 с)

Строение покрытия Cr/CrNi



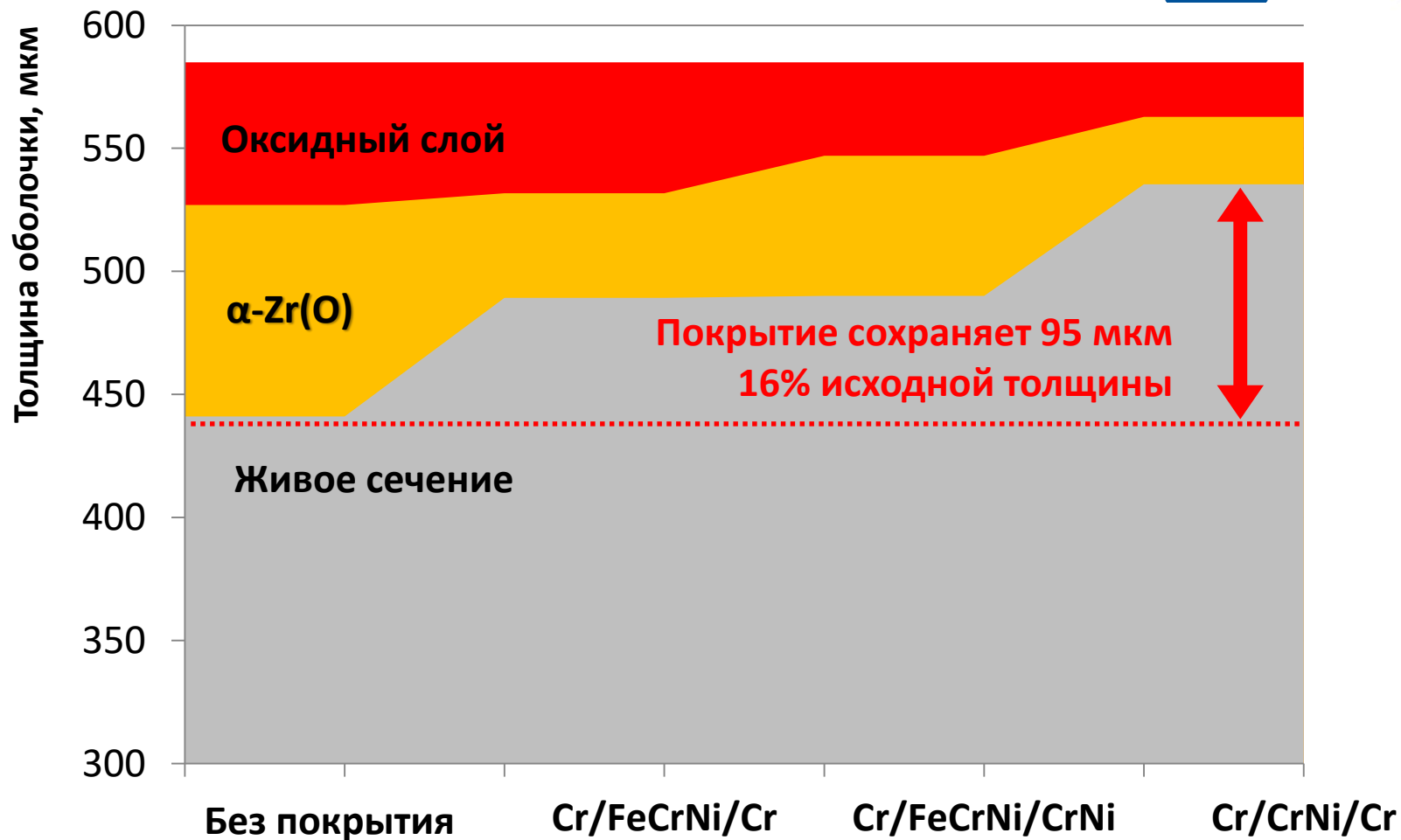
Очевидно, что **диффузия** играет **большую роль** в эволюции (деградации) покрытий в процессе окисления при 1200 °C

Живое сечение оболочки



Окисление при 1200 °C 400 с

Живое сечение оболочки



Окисление при 1200 °C 400 с

Выводы



1. Получены **экспериментальные результаты** высокотемпературного окисления фрагментов оболочечных труб их сплава Э110 с многослойными покрытиями на основе FeCrNi и CrNi толщиной 1.0-10.0 мкм;
2. Показано, что **микротрещины**, возникающие в Cr-покрытиях в процессе окисления при 800 °С из-за внутренних напряжений при α - β переходе в Zr могут привести к разрушению покрытий и ускорению коррозии;
3. Установлено, что атомы Fe и Cr в процессе высокотемпературного окисления мигрируют из покрытий на границу α -Zr(O) | ex. β -Zr, что сдерживает проникновение кислорода в объем металла;
4. Показано, что интенсивность диффузии приводит к расслоению покрытий в процессе высокотемпературного окисления;
5. Обнаружение, что нанесенные покрытия Cr/FeCrNi/Cr и Cr/CrNi/Cr при окислении при 1200 °С снижают общую глубину проникновения кислорода на **34%** и **66%** соответственно, сохраняя до **95 мкм** материала оболочки.



Спасибо за внимание!