

## ВЛИЯНИЕ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ХРОМА НА ОКИСЛЕНИЕ ЦИРКОНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

*И.А. Петельгузов*

*Научно-технический комплекс «Ядерный топливный цикл» ННЦ ХФТИ,  
Харьков, Украина*

*E-mail: petelg@kipt.kharkov.ua; факс +38(057)335-37-74, тел. +38(057)335-67-67*

Представлены результаты исследования коррозионной стойкости защищённых покрытиями из алюминия и хрома образцов циркония и его сплавов. Исследования стойкости покрытий проводили в средах кислорода, углекислого газа и высокотемпературной воды при температурах 350 и 600 °С. Показано повышение коррозионной стойкости циркония и его сплавов после нанесения на них покрытий из алюминия и хрома.

### ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и его сплавы подвергаются в атмосфере кислорода, углекислого газа при температурах выше 500 °С интенсивному окислению, которое сопровождается образованием на поверхности достаточно толстого слоя двуокиси циркония и растворением кислорода в металле в подокисных слоях, приводящим к охрупчиванию материала подложки [1].

Эти явления значительно сокращают возможности использования сплавов циркония в качестве конструкционных материалов для ядерных реакторов, в частности, для газовых реакторов с теплоносителем – углекислым газом. Для уменьшения скорости окисления и проникновения кислорода в циркониевую подложку применяются методы легирования или нанесения защитных покрытий.

Так легирование циркония медью в количествах 1,0...2,5 вес. % позволило заметно уменьшить скорость окисления до 500 °С, однако при температурах 550 °С и выше как скорость окисления, так и поглощение кислорода подложкой из этих сплавов имеют высокие значения [2, 3].

Попытка защиты циркония от окисления с помощью покрытий из меди была осуществлена французскими исследователями [4]. Слой меди наносился на цирконий путем вакуумного напыления. Последующее окисление в среде углекислого газа показало, что на поверхности циркония образуется смешанный слой из двуокиси циркония и меди. При этом, хотя скорость окисления была уменьшена, насыщение циркониевой подложки кислородом не устранялось.

Французские исследователи предприняли также попытки защиты циркония с помощью покрытий из слоев алюминия, хрома и молибдена [4-6]. Было показано, что нанесение таких слоев уменьшает скорости окисления циркония, однако эти испытания были проведены в течение короткого времени – до 100 ч.

В настоящей работе приводятся результаты исследования длительной коррозионной стойкости образцов циркония и его сплавов с покрытиями из Al и Cr в широком интервале температур и в разных

средах. Приведены также данные о лабораторных методах нанесения указанных покрытий.

Металлы для покрытий (алюминий и хром) выбраны из соображений, что они оба обладают низкой окисляемостью, алюминий имеет высокую пластичность, а хром – близкий к цирконию коэффициент линейного расширения ( $\alpha_{Zr} = 7,8 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ ,  $\alpha_{Cr} = 9,2 \cdot 10^{-6} (\text{°C})^{-1}$ ), что должно обуславливать хорошие адгезионные свойства покрытий.

В последнее время выполнены работы по напылению титанового и циркониевого покрытий на сплав Zr+1%Nb. Испытания показали их стойкость при температурах до 280 °С. При более высоких температурах испытания не проводили [9].

### 1. МЕТОДИКА НАНЕСЕНИЯ ПОКРЫТИЙ

Образцы циркония или его сплавов вырезались из полос и имели размеры 30x10x0,8 мм. После механической обработки, включающей опилку, сверление отверстий для подвесок и шлифовку наждачной шкуркой №14, образцы для снятия наклепа отжигались в вакууме при давлении  $\leq 2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. и температуре 700 °С в течение 1 ч. Отжиг образцов проводили в плотно закрытых коробках из циркониевой жести. Благодаря последнему поверхность после отжига сохраняла металлический блеск и не тускнела, как это наблюдалось при отжиге в открытом виде.

После отжига образцы травили в растворе дистиллированной воды, содержащем 45 % HNO<sub>3</sub>, 5,0 % HF, и кипятили в дистиллированной воде.

Нанесение алюминиевых покрытий на цирконий и его сплавы производилось путем вакуумного испарения алюминия из вольфрамовых спиралей, обеспечивающим достаточную простоту эксперимента. Для этого полоски алюминия навешивались на витки спиралей, закрепленные в изолированных стойках. При нагреве до 660...700 °С алюминий расплавлялся и растекался по спирали (каждая спираль состояла из трех проволок диаметром 0,3 мм). Затем с помощью дистанционного механизма вне камеры в центр печи вводился образец, и температура спиралей поднималась до 1200 °С. При этой температуре проводилось напыление. Образец при этом вращали. После напыления его отжигали в вакууме при

700 °С в течение 10 ч для улучшения сцепления покрытия с поверхностью.

Для получения хромовых покрытий на цирконии чешуйки электролитического хрома помещали в алундовые тигли. Для предотвращения спекаемости чешуек хрома последние смешивались с крошкой из окиси бериллия или алюминия. Температура в тигле измерялась термопарой, заключенной в алундовый чехол.

Образцы, подготовленные для напыления, закреплялись в пружинящем держателе, изготовленном из ковара. Для равномерного напыления было предусмотрено вращение и возвратно-поступательное движение образцов с помощью электродвигателей, расположенных снаружи вакуумной камеры. В данной установке можно было наносить покрытия на наружную поверхность труб и стержней длиной до 500 мм. Принципиальных трудностей для нанесения более габаритных изделий не имеется.

Напыление производилось в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. при температуре в испарителе 1350...1400 °С. Время напыления, в зависимости от толщины покрытия, составляло несколько часов. Последующий отжиг напыленных образцов производили в течение 10...20 ч при 700 °С.

Толщину напыленных слоев оценивали расчётом с помощью взвешивания до и после напыления.

## 2. МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ

Защитные свойства покрытий из алюминия и хрома определялись выдержкой в среде кислорода и углекислого газа при температурах от 550, 600 и 700 °С. Скорость взаимодействия газа с напылёнными образцами определялась путем

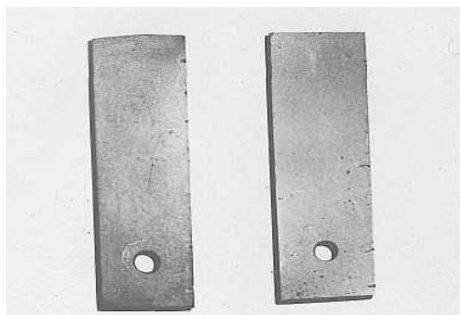


Рис. 1. Вид напылённых образцов

**Окисление в кислороде.** На рис. 3 приведены кривые, характеризующие свойства алюминиевых покрытий в кислороде при температурах 600 °С. Для сравнения на графиках показаны кривые окисления в тех же условиях образцов циркония без покрытия. Из графиков следует, что привес при окислении защищенного алюминия циркония ниже, чем при окислении циркония без покрытия, примерно в 4 раза.

В процессе окисления в кислороде внешний вид образцов изменяется от светло-коричневого к светло-серому. При этом побеление часто начинается с краев образца, что связано со слабой

периодического взвешивания. Для оценки диффузионного проникновения кислорода через покрытие в циркониевую подложку использовали методы измерения микротвёрдости подложки.

Коррозионные испытания в углекислом газе проводились в автоклавах при давлении  $\text{CO}_2$  4,0...6,0 МПа. Углекислота содержала 0,5 об.%  $\text{O}_2$ ; 0,5 об.%  $\text{N}_2$  и 0,05...0,1 вес.% паров влаги.

Испытания в кислороде были проведены при атмосферном давлении. Использовался баллонный кислород, содержащий менее 0,1 мас.% влаги.

Определение защитных свойств покрытий из хрома на цирконии в высокотемпературной воде проводилось в автоклавах-ампулах. Применялась дважды дистиллированная вода. Режимы испытаний: температура – 350 °С, давление – 16,8 МПа. Скорость коррозии оценивалась периодическим взвешиванием образцов.

## 3. ОПИСАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1. Алюминиевые покрытия

Непосредственно после напыления образцы имели светло-серый оттенок; после 5-часового отжига цвет их изменялся, и образцы становились светло-коричневыми. Внешний вид напыленных и отожженных образцов показан на рис. 1. Алюминий осаждался на поверхности, как правило, равномерно, хотя при рассмотрении поверхности под микроскопом можно было заметить зернистое строение осадка (рис. 2). После отжига «зернистость» поверхности несколько сглаживается. Трещины в покрытии металлографически не были обнаружены.

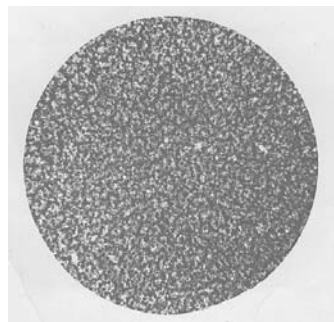


Рис. 2. Структура поверхности покрытия

адгезией напыленного алюминия на острых краях образца. Действительно, напыление на образцы с овальными краями значительно уменьшало или полностью устраняло такие краевые эффекты – образцы окислялись равномерно. Иногда наблюдалось коробление образцов в процессе окисления. Это было связано с неравномерным напылением алюминия с разных сторон пластин и, возможно, с проникновением кислорода в подложку в процессе окисления. Для выяснения этого вопроса была измерена микротвёрдость циркониевой подложки по толщине и показано повышение микротвёрдости в местах утонения покрытий.

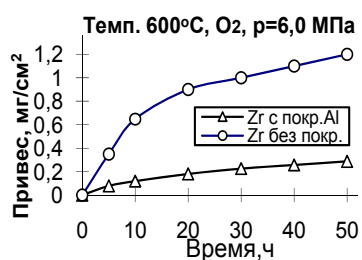


Рис. 3. Цирконий с алюминиевым покрытием в кислороде. Толщина покрытия – 3,4 мкм

Нанесение утолщённых до 3...4 мкм и выше алюминиевых покрытий устраняло неравномерности в окислении и не вызывало искривления пластинчатых образцов.

Представляло интерес изучить стойкость покрытия из Al на цирконии в условиях резких теплосмен. Для этого с помощью автоматического механизма образцы опускались в печь, выдерживались в атмосфере воздуха в течение 5 мин при температуре в интервале 600...650 °С, затем быстро извлекались. После 50 циклов не было замечено на поверхности образцов трещин или отслоений. Последующие испытания в кислороде при 600 °С не выявили увеличения скорости коррозии после теплосмен.

**Окисление в углекислом газе.** Окисления исследуемых материалов в углекислом газе изучали при температурах в интервале 550...650 °С. Данные окисления при 600 °С приведены на рис. 4.

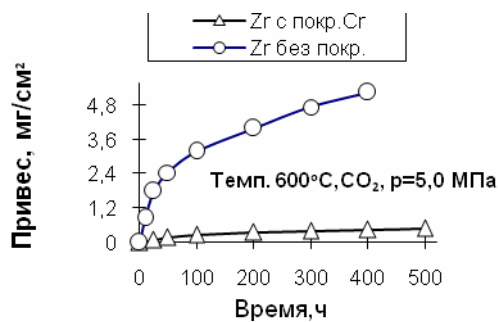


Рис. 4. Окисление нелегированного циркония с покрытием из Al и без покрытия в CO<sub>2</sub> при температуре 600 °С. Толщина покрытия – 4 мкм

Как и в случае окисления в кислороде, для сравнения испытывался незащищенный цирконий. Из приведенных данных следует, что коррозионная стойкость циркония с покрытием значительно выше (примерно в 10 раз), чем без покрытия. Процесс окисления в CO<sub>2</sub> идет заметно медленнее, чем в кислороде.

Коррозионная стойкость напыленных образцов зависит от толщины покрытия, причем в зависимости от температуры наименьшее значение толщины покрытия, когда наблюдается защитный эффект, различно. Так, при 550 °С скорость окисления образцов с покрытием толщиной 0,2 мкм вначале

низка, а затем повышается. Покрытие толщиной 0,8...1 мкм при этой температуре эффективно снижает окисление в течение свыше 400 ч испытаний. В то же время при 650 °С даже слой толщиной 1,5 мкм недостаточен для осуществления защитной роли в течение продолжительного времени. Заметное снижение скорости окисления покрытого циркония наблюдается при этой температуре и толщине покрытия 4...5 мкм и более.

**Защитные покрытия из Al на сплавах циркония.** Были исследованы защитные свойства алюминиевых покрытий на сплавах Zr+1%Cu и Zr+0,8%Cu+0,8%Mo. Известно [2], что сплавы циркония с медью и молибденом обладают в CO<sub>2</sub> более высокой стойкостью, чем нелегированный цирконий, и такие сплавы рассматривались как приемлемый материал для газовых реакторов (CO<sub>2</sub>). По этим причинам представляло интерес изучить роль защитных покрытий на этих сплавах для дальнейшего повышения их стойкости к окислению. На рис. 5 показаны кривые окисления в CO<sub>2</sub> образцов сплавов с напыленными на них слоями алюминия толщиной 2 мкм. Из графиков видно, что наличие на этих образцах слоев алюминия значительно снижает скорость их окисления по сравнению с ненапыленными образцами. Это еще более увеличивает разницу в скорости окисления сплава Zr+0,8%Cu+0,8%Mo и нелегированного, незащищенного циркония. Однако, как и в предыдущих случаях окисления нелегированного циркония, и в данном случае наблюдалось слабое проникновение кислорода в подложку. Повышение толщины алюминиевых покрытий до 4...5 мкм создавало полный защитный эффект от проникновения кислорода в сплав.

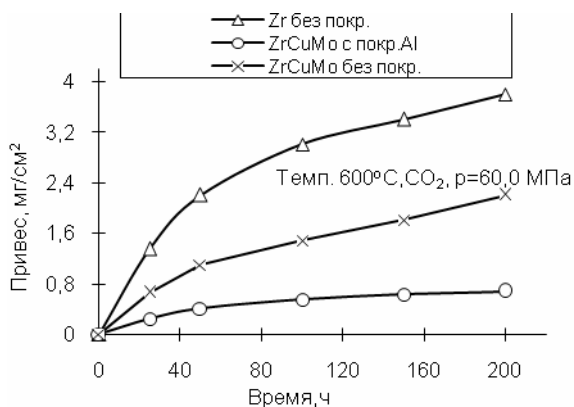


Рис. 5. Окисление сплавов Zr+0,8%Cu+0,8%Mo с покрытием Al (толщина 2 мкм) и без покрытия и окисление Zr без покрытия в углекислом газе

Уменьшение привеса для сплава Zr+0,8%Cu+0,8%Mo с покрытием по сравнению со сплавом без покрытия после испытаний 200 ч составляет 3 раза. По сравнению с чистым цирконием сплав без покрытия окисляется в 2 раза в меньшей степени.

### 3.2. Хромовые покрытия

**Свойства покрытия.** Оказалось, что при температуре в испарителе 1200 °С скорость

осаждения практически мала. При температуре испарителя 1500...1600 °С покрытие имело дендритную столбчатую структуру с большим количеством сквозных пор. Оптимальная температура испарения хрома составляет 1350...1380 °С. При этом режиме за 2...3 ч напыляются слои толщиной 3...8 мкм достаточно компактного защитного покрытия. Температура образца (подложки) в этом случае – 500...600 °С. Уже в процессе напыления, благодаря довольно высокой температуре подложки, идет процесс диффузионного взаимодействия напыленных хромовых слоев с подложкой циркония. Однако для обеспечения хорошего сцепления проводили дополнительно диффузионный отжиг в вакууме  $2 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. Характер взаимодействия материалов определялся методом микротвердости.

На рис. 6 видно, что в зоне границы «хром-цирконий» образуется тонкий переходной слой. Согласно данным французских исследователей [6] в подобных условиях отжига возможно растворение хрома и образование интерметаллида  $ZrCr_3$ . С увеличением времени и температуры отжига глубина проникновения увеличивается. Отжиг при 800 °С в течение 24 ч был выбран для последующих экспериментов.

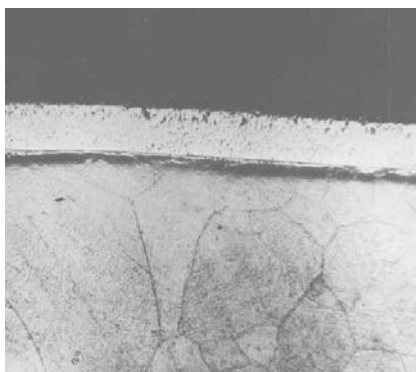


Рис. 6. Хромовое покрытие на подложке из циркония. X200

После напыления и диффузионного отжига хромовое покрытие имеет светло-серый или серебристый оттенок. При рассмотрении под микроскопом было заметно «игольчатое» строение наружного слоя покрытия, что особенно заметно при относительно больших скоростях напыления.

Степень адгезии напыленного хромового покрытия оценивалась путем изгиба. Для этого напыленный при оптимальном режиме образец, имеющий толщину 0,8 мм и слой хрома 6 мкм, многократно изгибался на стержне диаметром 5 мм. Макротрещины в зоне изгиба были замечены после 8...10 изгибов. После 20 изгибов образец разломился, но хромовое покрытие не отслоилось. Это свидетельствует о достаточно прочном сцеплении напыленных слоев с подложкой.

**Окисление образцов с хромовым покрытием в кислороде, углекислом газе.** Коррозионные испытания образцов циркония с напыленными слоями хрома были проведены в кислороде и углекислом газе. Кривые, характеризующие

защитные свойства покрытий в кислороде, приведены на рис. 7, а в углекислом газе – на рис. 8.

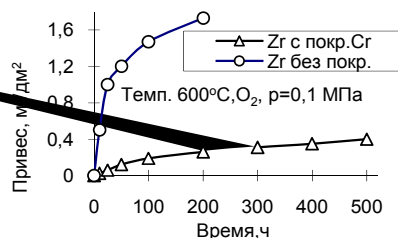


Рис. 7. Окисление в кислороде образцов циркония с покрытием из хрома толщиной в 2,1 мкм и циркония без покрытия. Различие в скорости коррозии по сравнению с чистым цирконием – в 20 раз

Из графиков видно, что напыленные покрытия обладают высокими защитными свойствами в течение времени испытания при 600 °С. Проникновение кислорода в подложку очень слабое, так как микротвердость образца циркония под покрытием за это время, практически, не изменилась.

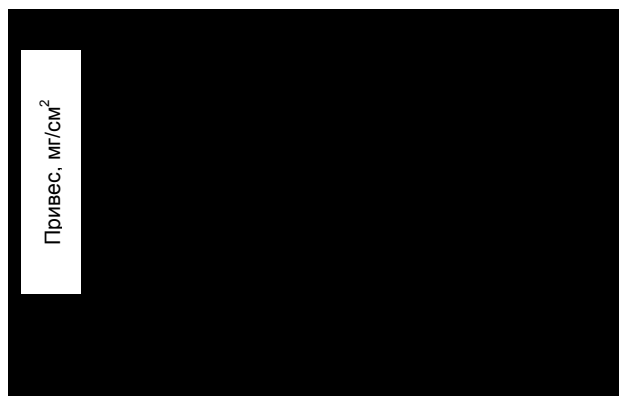


Рис. 8. Окисление в углекислом газе образцов циркония с покрытием из хрома при температурах 520 и 620 °С. Наблюдается снижение скорости коррозии циркония с хромовым покрытием при 520 °С примерно в 12 раз, при 600 °С – в 5 раз

Изучалась возможность нанесения защитных хромовых покрытий на образцы в виде трубок или стержней из сплава цирконий-медь-молибден (0,8 % Cu; 0,8 % Mo). Поверхность таких изделий была протравлена по той же схеме. Изделия закреплялись в держателе, и с помощью электродвигателей и редукторов осуществлялись их возвратно-поступательное и вращательное движение. Диаметр трубки – 8 мм, диаметр стержня – 6 мм. Концы трубок заваривались аргонодуговой сваркой. После 2...3-часового напыления получались равномерные слои хрома по всей длине 0,5-метрового изделия. Длина напыленного участка ограничивалась размерами вакуумной камеры и ходом подающего механизма. Качественные испытания показали сплошность и прочное прилегание покрытия к подложке. Вид структуры покрытия был

сходен со структурой слоев на пластинчатых образцах при выбранном режиме напыления.

**Окисление в воде.** Представляло интерес изучить коррозионную стойкость хромовых покрытий на цирконии в высокотемпературной воде. Для этого были проведены ампульные испытания образцов с покрытиями толщиной 3 и 6 мкм при температуре 350 °С и давлении воды 16,8 МПа.

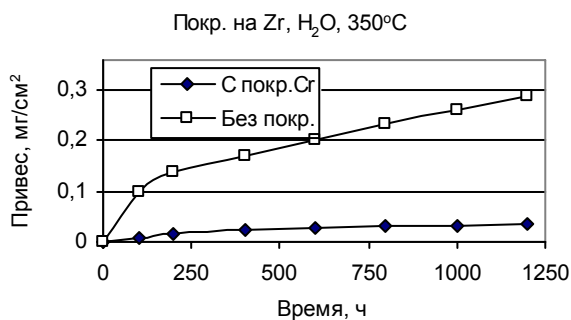


Рис. 9. Окисление циркония с покрытием из хрома толщиной в 5,1 мкм и циркония без покрытия в воде под давлением. Различие в скорости коррозии по сравнению с чистым цирконием примерно в 8 раз

Результаты измерений привесов показаны на рис. 9. Видно, что увеличение массы при окислении (привес) напыленных образцов в несколько раз меньше, чем привеса при окислении незащищенного циркония.

Испытания показывают возможность защиты циркония и его сплавов от окисления в высокотемпературной воде.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Превосходная сопротивляемость окислению алюминия и хрома является причиной частого использования этих металлов в качестве защитных покрытий на разных изделиях. Настоящая работа показала, что и в применении к защите циркония и его сплавов эти металлы также достаточно эффективны. Свойства Al и Cr таковы, что напыляемые покрытия при оптимальных режимах обработки поверхности образцов и напылений обладают прочным сцеплением с основанием, в то же время они не имеют сильно выраженного диффузионного металлургического взаимодействия, что позволяет применять для защиты довольно тонкие слои на подложках. Из двух исследуемых металлов хром обладает рядом преимуществ, главным из которых является предотвращение или сильное снижение проникновения кислорода в подложку. Хотя возможно, что при усовершенствовании технологии удастся улучшить также свойства алюминиевых покрытий.

Вакуумный метод нанесения покрытий, несмотря на его трудоемкость, обеспечивает

чистоту, воспроизводимость, хорошее качество покрытия. Это все говорит о том, что применение покрытий, в частности хромовых, для защиты циркониевых материалов может иметь важное значение. Однако для этого необходимо дальнейшее усовершенствование вакуумного метода и разработки новых методов нанесения защитных слоев применительно к конкретным техническим задачам.

#### ВЫВОДЫ

1. Опробованы методы защиты циркония и его сплавов путем нанесения из паровой фазы алюминиевых и хромовых покрытий.

2. Показано, что алюминиевые слои толщиной 4...5 мкм и выше и хромовые – толщиной 4...6 мкм и более существенно уменьшают скорость окисления чистого циркония и его сплавов с медью и молибденом в кислороде и углекислом газе при температурах 520...600 °С.

3. Хромовые слои также снижают окисляемость циркония в высокотемпературной воде при 350 °С.

4. Рекомендуется проведение дальнейших исследований по разработке и совершенствованию методов нанесения покрытий на Zr и его сплавы, а также изучение их защитных свойств с целью возможного применения в современной технике.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. П. Кофстад. *Высокотемпературное окисление металлов*. М.: «Мир», 1960, 250 с.
2. R. Darras, H. Lories, P. Baque, Z. Berry // *Journ. of Nucl. Mater.* 1968, v. 28, N 3, p. 257-270.
3. Decours, J. Frencl, J. Lories, P. Baque, M. Weisz // *Journ. of Nucl. Mater.* 1969, v. 30, N 1, p. 196-207.
4. N. Lories, Q. Lafon, R. Darras, P. Baque // *Journal de la Corrosion Nucleaire*. 1968, N 12-13, p. 72-79.
5. R. Darras, et al. // *Journ. of Nucl. Mater.* 1967, v. 23, N 1, p. 98-102.
6. P. Baque, R. Darras, Q. Lafon, N. Lories // *Journ. of Nucl. Mater.* 1968, v. 25, p. 171-178.
7. J.B. Dalgard. Corrosion of Reactory Materials. // *Conf. Proceedings, Salzburg, June 1962*, p. 159-191.
8. J. Ameq, L. Caplan, R. Roland // *Rev. Sci.* 1966, N 12, p. 100-112.
9. Б.В. Бушмин, В.С. Васильковский, Г.В. Дубинин, Ю.В. Дубровский, И.А. Хазов. Экспериментальные исследования возможности повышения коррозионной стойкости элемента циркониевой дистанционирующей решетки методом нанесения вакуумного ионно-плазменного защитного покрытия // *Доклады 4-й Международной научно-технической конференции «Обеспечение безопасности АЭС с ВВЭР» 23-25.11.2005*. Подольск: ВГУП ОКБ Гидропресс, 2005.

Статья поступила в редакцию 03.09.2010 г.

## **ВПЛИВ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ З АЛЮМІНІЮ Й ХРОМУ НА ОКИСЛЮВАННЯ ЦИРКОНІЮ І ЙОГО СПЛАВІВ**

*I.A. Петельгузов*

Представлено результати дослідження корозійної стійкості захищених покриттями з алюмінію й хрому зразків цирконію і його сплавів. Дослідження стійкості покриттів проводили в середовищах кисню, вуглекислого газу й високотемпературної води при 350 і 600 °С. Показано підвищення корозійної стійкості цирконію і його сплавів після нанесення на них покриттів з алюмінію й хрому.

## **INFLUENCE OF ALUMINUM AND CHROMIUM COVERING ON OXIDATION ZIRCONIUM AND SOME HIS ALLOYS**

*I.A. Petelguzov*

The presented results of the study corrosion stability protected aluminum and chromium covering on sample zirconium and his alloy. The studies to stability covering conducted in ambience of the oxygen, carbon dioxide at 600 °С and hightemperature water at 350 °С. It Is shown increasing corrosion stability zirconium and its alloys after fixings on them aluminum and chromium covering.