

ВАКУУМНО-ДУГОВЫЕ ХРОМОВЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ СПЛАВА Zr-1Nb ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НА ВОЗДУХЕ

А.С. Куприн, В.А. Белоус, В.В. Брык, Р.Л. Василенко, В.Н. Воеводин, В.Д. Овчаренко, Г.Н. Толмачёва, И.В. Колодий, В.М. Лунёв, И.О. Клименко

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков, Украина

E-mail: kuprin@kift.kharkov.ua

Изучено влияние вакуумно-дуговых покрытий из Cr на стойкость сплава Э110 к окислению на воздухе при температурах 1020 и 1100 °С в течение 3600 с. Методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и наноиндентирования исследованы: толщина, структура, фазовый состав, механические свойства покрытий и оксидных слоёв. Показано, что покрытие из хрома служит эффективной защитой твэльных трубок от высокотемпературного окисления на воздухе в течение часа. В покрытии при окислении (Т = 1100 °С) формируется оксид Cr₂O₃ толщиной ~ 5 мкм, который препятствует дальнейшему проникновению кислорода под покрытие, форма трубок сохраняется. Трубки без покрытия при этих испытаниях окисляются с образованием пористого моноклинного оксида ZrO₂, толщина которого ≥ 250 мкм, образцы деформируются, происходит растрескивание и отслоение оксидного слоя.

ВВЕДЕНИЕ

Основным материалом оболочек тепловыделяющих элементов реакторов типа ВВЭР является циркониевый сплав с 1% ниобия. Этот сплав обладает высокой коррозионной стойкостью в условиях эксплуатации реактора при температурах ~ 350 °С. Однако в аварийной ситуации, сопровождающейся резким повышением температуры, циркониевая трубка уже не обеспечивает надежной защиты топлива от контакта с теплоносителем. На воздухе окисление циркониевых элементов протекает более интенсивно, чем в потоке пара из-за присутствия азота, который ускоряет деградацию защитных свойств оксидной плёнки на цирконии [1, 2]. Контакт твэлов с воздухом возможен во время аварий, перезагрузки и выгрузки топлива. Поэтому задача защиты тепловыделяющих элементов от высокотемпературного окисления как в парах воды, так и на воздухе весьма актуальна.

Вопросам изучения механизмов высокотемпературного окисления циркониевых сплавов в различных средах и поискам способов их защиты от него посвящено значительное число исследований [1–13]. Нанесение методами физического осаждения защитных жаростойких покрытий является эффективным способом увеличения стойкости к окислению [10–13]. Выбор хрома в качестве защитного покрытия обусловлен его исключительно высокой стойкостью против окисления [14], высокой теплопроводностью (93,9 Вт/мК), малой активностью и низким сечением захвата тепловых нейтронов (3,05 барн). Известно [15], что газотермические хромовые покрытия обладают высокой стойкостью против окисления на воздухе вплоть до 1100 °С. Хромовые слои толщиной 4...5 мкм существенно уменьшают скорость окисления чистого циркония в воде при 350 °С [10]. Проведенные испытания при 1000 °С в

потоке пара в течение 15000 с сплава Zr-4 с хромовым покрытием, осаждённым методом PVD, показали резкое снижение кинетики окисления и концентрации водорода по сравнению со сплавом без покрытия [12]. В работе [16] приведены положительные результаты по испытанию дисперсионного горючего UO₂-Cr (оксидные частицы в хромовой оболочке для высокотемпературных реакторов на быстрых нейтронах) в воде и паре в интервалах температур 350...600 °С и давления 6...15 МПа, а также в газовых средах (кислород, нитрин) при температурах 20...800 °С. Установлено, что разработанное топливо обеспечивает надёжную работоспособность твэлов как в тепловом, так и в быстром реакторах до выгорания более 10%.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния вакуумно-дуговых покрытий из хрома на окисление циркония и его сплавов на воздухе при температурах 1020 и 1100 °С. Выбор температур испытаний обусловлен фазовыми переходами в циркониевом сплаве: температура 1020 °С – выше перехода ($\alpha+\beta$) \leftrightarrow β и 1100 °С – область β -фазы.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Хромовые покрытия осаждали вакуумно-дуговым способом из двух встречных потоков металлической плазмы с планетарным вращением образцов на оси системы [18]. В качестве катодов использовали хром (99,9%). Температура образцов во время осаждения не превышала 500 °С. Начальный вакуум в системе находился на уровне $P_0 \approx 7 \cdot 10^{-4}$ Па. Толщина покрытий составляла величину $\approx 6...8$ мкм.

В качестве образцов использовались отрезки твэльных трубок длиной 10 мм, наружным диаметром 9,2 мм и толщиной стенки 0,7 мм из сплава Э110. Для измерения нанотвёрдости конденсатов и проведения рентгеноструктурного анализа покрытия также наносились на диски из

йодидного циркония диаметром 15 мм и толщиной 1,5 мм. Покрытия осаждались на наружную поверхность трубок и на одну из сторон дисков.

Структуру конденсатов хрома исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM 100CX. Дифрактометрическое исследование образцов проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении с применением никелевого селективно поглощающего фильтра. Дифрагированное от образцов излучение регистрировалось сцинтилляционным детектором. Определения фазового состава, параметров структуры и субструктурных характеристик проводились методом Ритвельда (программное обеспечение MAUD). При определении размера ОКР и уровня микронапряжений для учета инструментального уширения линий в качестве эталона использовался порошок кремния.

Нанотвёрдость (Н) трубок измеряли с помощью прибора Nanoindenter G200 с обработкой данных по методу Оливера и Фарра [19] при фиксированной глубине внедрения индентора 500 нм. Индентирование проводилось на поперечных шлифах трубок. Нанотвёрдость исходных покрытий определяли на плоских дисках. Разброс значений не превышал 10%.

Испытания образцов на стойкость к высокотемпературному окислению проводили

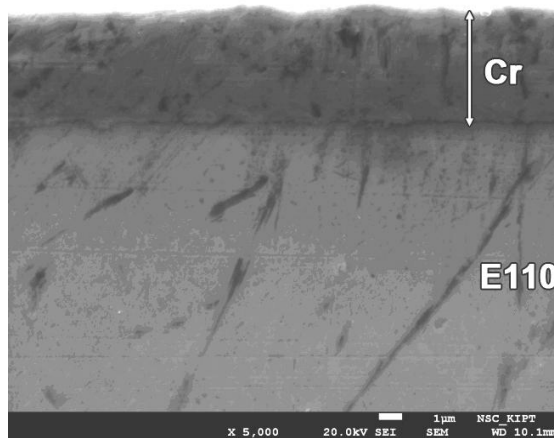
путём их отжига в печи с омическим нагревом на воздухе в течение 3600 с. Трубки помещались в печь после достижения необходимой температуры. Скорость нагрева образцов $\sim 20^\circ\text{C}/\text{с}$, охлаждения $\sim 5^\circ\text{C}/\text{с}$. Образцы после испытаний фотографировались, а исследования проводились на шлифах поперечных сечений трубок, вырезанных из средней части образцов, до и после окисления. При этом на шлифе наружная сторона трубки – с покрытием, а внутренняя – без него. Толщину покрытий и окисного слоя, а также глубину проникновения кислорода от внешнего и внутреннего краев трубки измеряли с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа элементов на приборе JSM-7001F.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные вакуумно-дуговые покрытия по внешнему виду представляют собой плотные, твёрдые, гладкие (шероховатость не превышает начальную шероховатость циркониевой трубки $\sim 0,7$ мкм) серого цвета конденсаты. Фотографии трубки и электронно-микроскопического изображения поперечного шлифа трубки с Cr-покрытием показаны на рис. 1. Толщина покрытий $\sim 6,5$ мкм (см. рис. 1,б).



а



б

Рис. 1. Трубка из сплава Э110 с хромовым покрытием (а) и электронно-микроскопическое изображение её шлифа (б)

Согласно данным наноиндентирования твёрдость исходного циркония находится на уровне ~ 2 ГПа и модуль Юнга ~ 110 ГПа. Покрытие из Cr имеет твердость 4 ГПа и модуль Юнга ~ 300 ГПа, что несколько выше значений твердости массивного хрома [14]. Такое увеличение твердости характерно для хромовых вакуумно-дуговых конденсатов и обусловлено их мелкокристаллическим строением, а также наличием в них остаточных напряжений сжатия.

На рис. 2 представлены: электронно-микроскопическое изображение структуры вакуумно-дугового покрытия из хрома,

соответствующая ему электронограмма и гистограмма распределения зёрен по размерам.

Видно, что осаждённый хромовый конденсат имеет мелкокристаллическую структуру со средним размером зёрен ~ 450 нм. Дифракционные картины, полученные от плёнок хрома, содержат текстурные максимумы в виде точек, что указывает на ориентированный рост некоторых зёрен. Наряду с точками присутствуют максимумы в виде дужек, которые свидетельствуют о присутствии зёрен с беспорядочной ориентацией.

На рис. 3,а приведены дифрактограммы циркониевых образцов без покрытия. В исходном образце йодидного циркония выявлена только фаза

α -Zr с параметрами решетки: $a = 3,238 \pm 1 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$, $c = 5,150 \pm 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$. Как видно, эти значения больше, чем соответствующие литературные данные ($a = 3,232 \text{ \AA}$, $c = 5,147 \text{ \AA}$), что свидетельствует о наличии примесей в образце. Вероятнее всего – это

кислород (~ 0,5 вес.%). По распределению интенсивностей линий видно, что в образце присутствует текстура; примерно 45% зерен ориентированы кристаллографической плоскостью (002) параллельно плоскости образца.

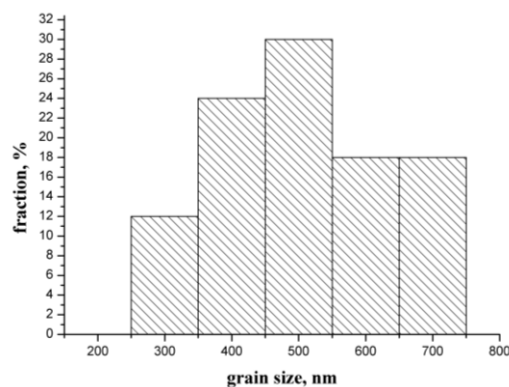
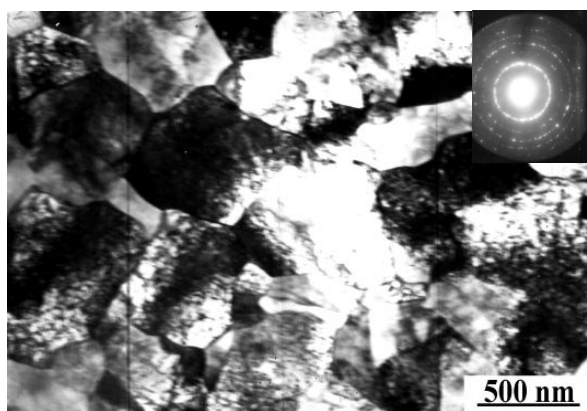


Рис. 2. ПЭМ-изображение структуры Cr-покрытия (а) и гистограмма распределения зёрен по размерам (б)

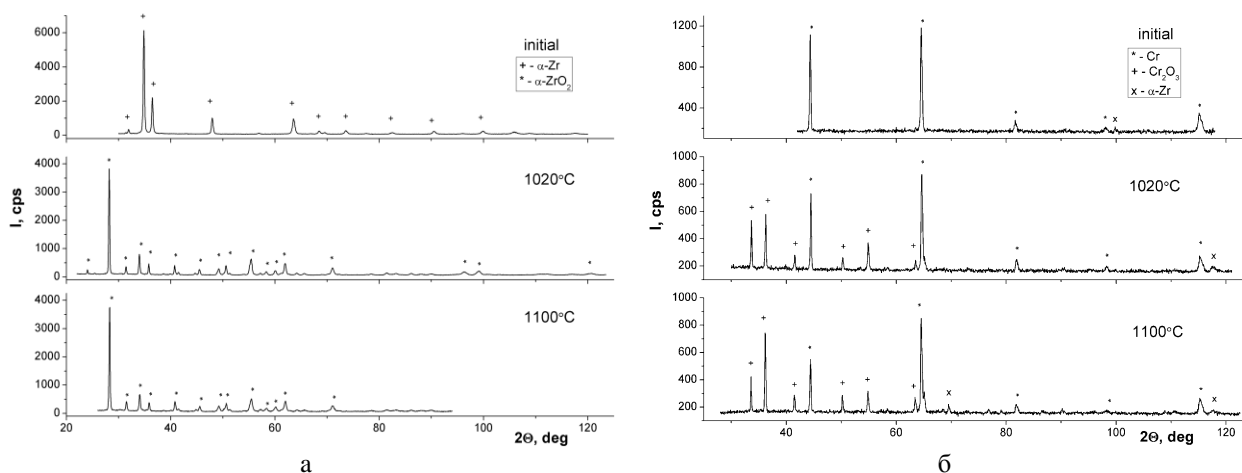


Рис. 3. Диффрактограммы циркониевых образцов без покрытий (а) и с хромовым покрытием (б) до и после окисления при температурах 1020 и 1100 °С

В исходном образце с покрытием (см. рис. 3,б) обнаружена только фаза Cr. Параметр решетки хрома равен $a = 2,8847 \pm 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$. Размер ОКР данной фазы равен $D = 214 \pm 12 \text{ нм}$, при этом уровень микронапряжений составляет $\varepsilon = 8,1 \cdot 10^{-4}$. Судя по распределению интенсивности линий в образце присутствует текстура (200). Степень текстурированности (доля зерен, ориентированных заданной плоскостью параллельно поверхности образца) равна 66%. Во всех образцах с нанесенным Cr-покрытием на диффрактограммах при больших углах ($2\theta \geq 70^\circ$) обнаружены следы фазы α -Zr от подложки. Это связано с нелинейной зависимостью глубины проникновения рентгеновского излучения от угла дифракции (при $2\theta = 70^\circ$ глубина информативного слоя в Cr составляет ~ 26 мкм и увеличивается с увеличением угла).

Фотографии внешнего вида трубок с покрытием и без него после окисления на воздухе в течение 3600 с при температурах 1020 и 1100 °С приведены на рис. 4.

Образцы без покрытия окислились, растрескались и частично разрушились. Причем разрушение при 1020 °С более существенное, чем при $T = 1100 \text{ °С}$ (см. рис. 4,а,в). Это, по-видимому, связано с тем, что при $T = 1100 \text{ °С}$ фазовый переход $(\alpha+\beta) \rightarrow \beta$ протекает быстрее и оказывает меньшее разрушение [17]. На торцах образцов с покрытием наблюдаются следы растрескивания, обусловленные отсутствием покрытия на внутренней и торцевой поверхностях трубок.

На рис. 5, 6 приведены микрофотографии шлифов трубок после окисления.

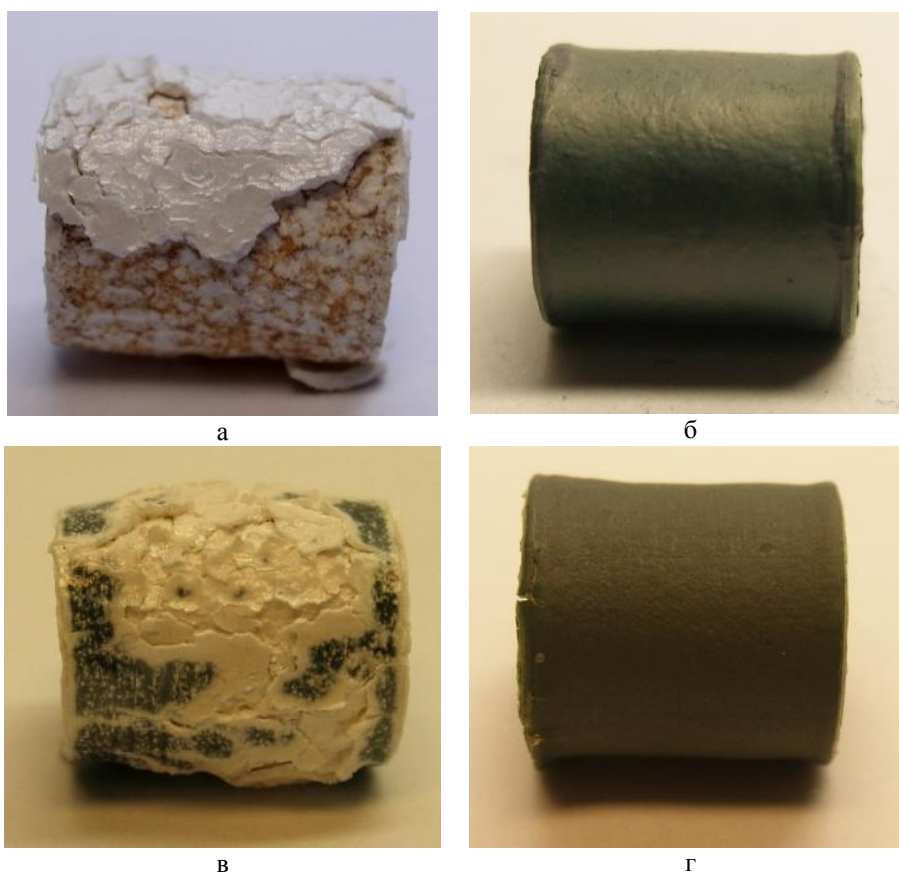


Рис. 4. Трубки из сплава Э110 без покрытия (а, в) и с хромовым покрытием (б, г) после окисления на воздухе при температурах 1020 °С (а, б) и 1100 °С (в, г)

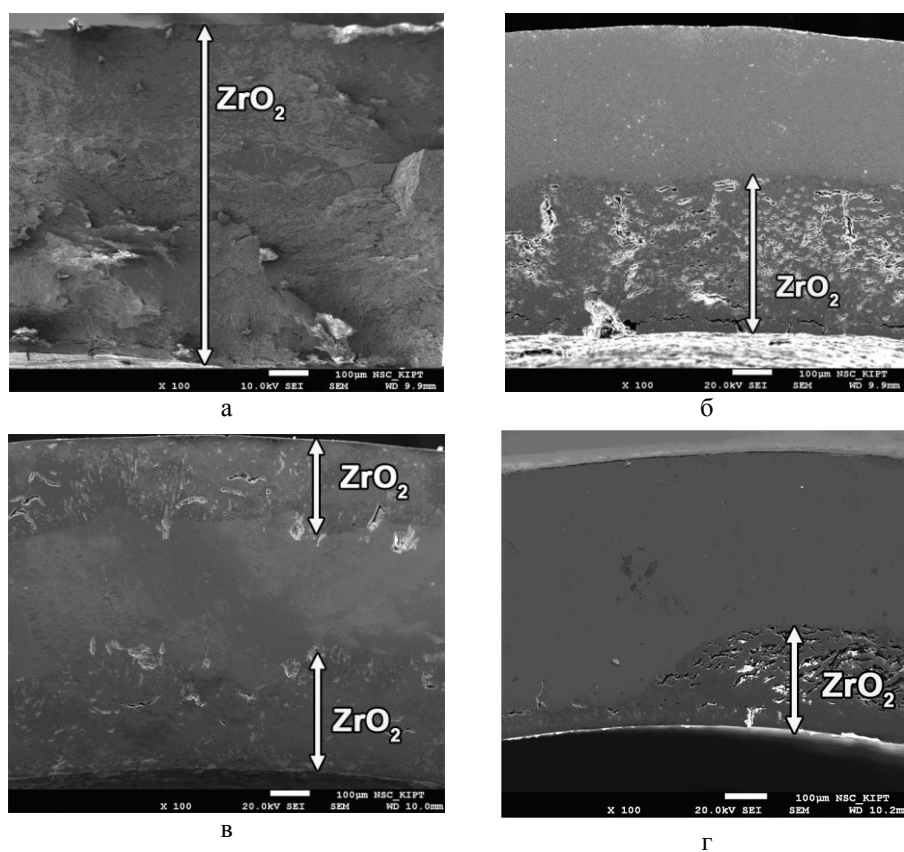


Рис. 5. Микрофотографии шлифов трубок из сплава Э110 без покрытия (а, в) и с хромовым покрытием (б, г) после окисления при температурах 1020 °С (а, б) и 1100 °С (в, г)

При температуре окисления 1020 °С трубка без покрытия с наружной стороны окисляется по всей толщине стенки и разрушается (см. рис. 5,а). По данным микрозондового анализа концентрация кислорода по всей толщине окисленного слоя составляет около 22 вес.%. Трубка с покрытием с наружной стороны окисляется только с внутренней стороны. Толщина внутреннего окисного слоя

находится на уровне 300 мкм, размеры пор ~ 5...20 мкм, также присутствуют трещины в продольном направлении на глубине ~ 100 мкм, которые отделяют осыпающийся слой оксида от более плотного внутреннего (см. рис. 6,а). Покрытие же окисляется на глубину менее 5 мкм и предохраняет циркониевый сплав от взаимодействия с атмосферой (см. рис. 6,б; 7,а).

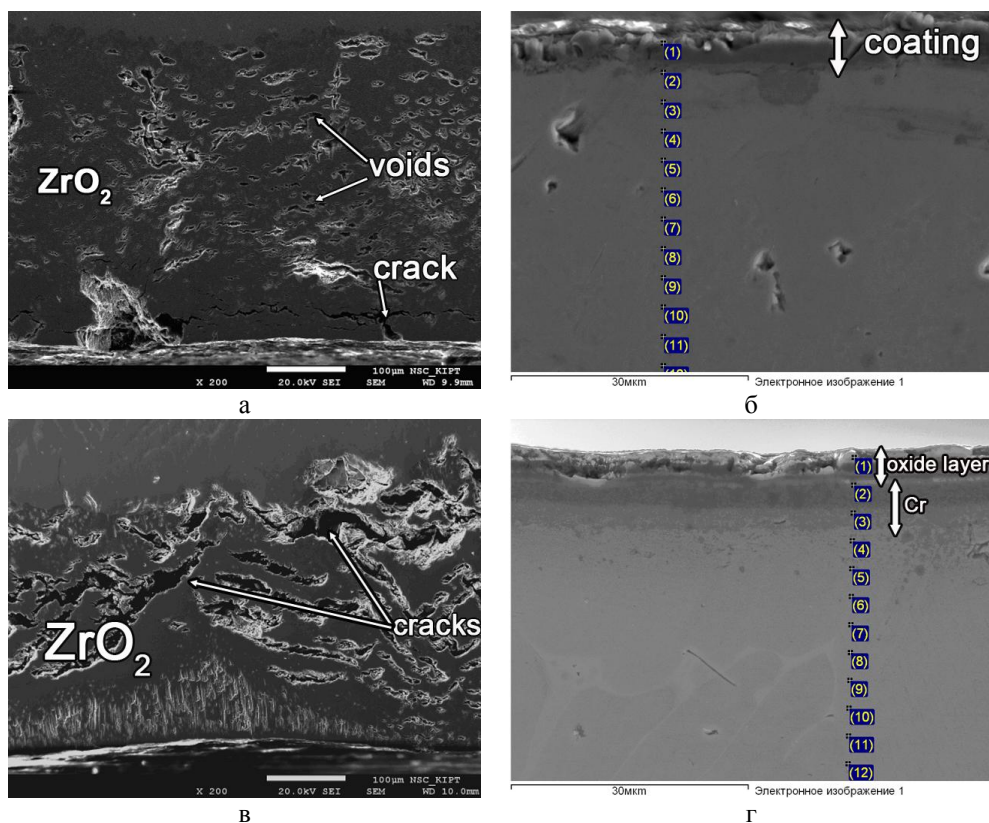


Рис. 6. Микрофотографии окисленных слоёв на шлифах трубок из сплава Э110 без покрытия (а, в) и в хромовых покрытиях (б, г) после окисления при температурах 1020 °С (а, б) и 1100 °С (в, г)

С увеличением температуры окисления до 1100 °С трубка без покрытия окисляется с двух сторон на одинаковую глубину ~ 250 мкм (см. рис. 5,в), в оксидном слое также есть поры и трещины, размеры которых составляют от десятков до сотен микрометров (см. рис. 6,в). Концентрация кислорода в оксидном слое находится в пределах 22 вес.%, а в центральной части – на уровне 5 вес.%, что соответствует твёрдому раствору кислорода в цирконии.

Толщина окисного слоя в хромовом покрытии незначительно возрастает, но не выходит за его пределы (см. рис. 6,г). По данным профиля концентраций элементов, построенного по результатам микрозондового анализа (см. рис. 7,б), содержание кислорода убывает от 30 до 4 вес.% в поверхностном слое покрытия толщиной ~ 6 мкм. Это сравнимо с результатами окисления чистого массивного хрома в течение часа при тех же температурах [20]. В этой работе показано, что окисление хрома на воздухе подчиняется параболическому закону от времени и определяется

скоростью диффузии катионов хрома через слой оксида Cr_2O_3 .

Как следует из рис. 7,б, при температуре $T = 1100$ °С наблюдается рост диффузии хрома в циркониевый сплав. Увеличение скорости диффузии хрома в цирконии при этой температуре отмечается и в работе [21].

Окисление циркониевого сплава характеризуется изменением его твердости. По данным наноиндентирования, твердость исходной трубки без покрытия и с ним, измеренная на шлифе по радиусу трубки, не отличается с внешней и внутренней сторон и составляет ≈ 2 ГПа по всей толщине. После окисления при $T = 1020$ °С нанотвердость сплава Zr-1Nb под покрытием увеличивается с 2 до 3,5 ГПа. Со стороны без покрытия нанотвердость всего окисленного слоя находится на уровне 12...14 ГПа и достигает ~ 16 ГПа при температуре окисления $T = 1100$ °С. Под покрытием она не изменяется.

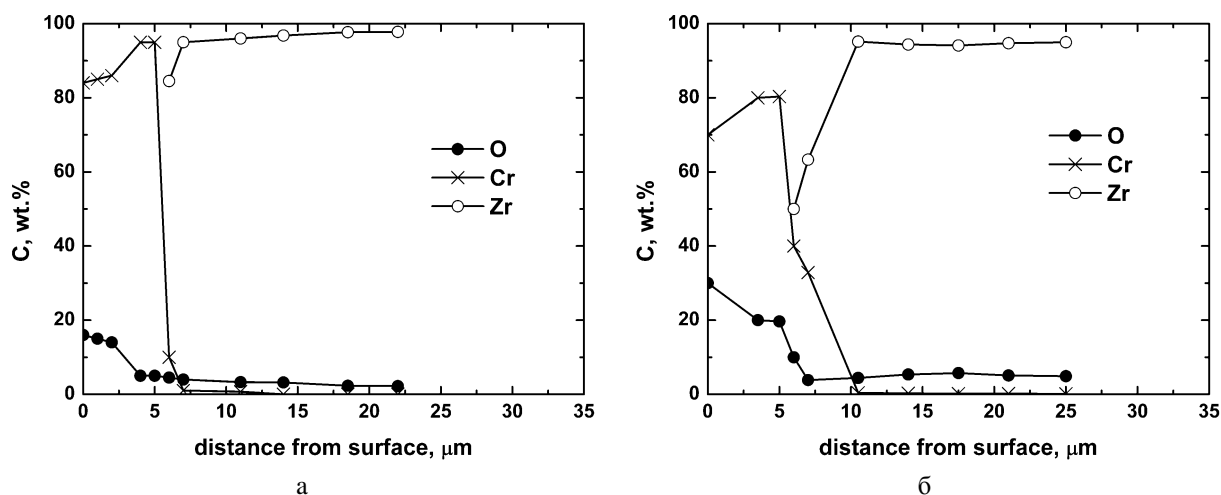


Рис. 7. Концентрация элементов в покрытиях на трубках после окисления при температурах 1020 °C (а) и 1100 °C (б)

В таблице приведены данные по фазовому составу и параметрам решётки обнаруженных фаз до и после окисления в цирконии с покрытием и без него. На образцах циркония без покрытия после окисления при температурах 1020 и 1100 °C формируется однофазный моноклинный оксид циркония (см. рис. 3,а). Параметры решетки фазы α -ZrO₂ несколько увеличиваются при температуре 1100 °C. В образце с хромовым покрытием после

окисления при T = 1020 °C (см. рис. 3,б) обнаружено две фазы: кроме хрома (весовая доля в покрытии 57,9 вес.%) выявлен также оксид хрома Cr₂O₃ (весовая доля 42,1 вес.%). Параметр решетки хрома не изменился по сравнению с неокисленным покрытием и составляет $a = 2,8847 \pm 2 \cdot 10^{-4}$ Å. В фазе также выявлена текстура (200), степень текстурированности – 63%, что немного меньше, чем в неокисленном образце.

Фазовый состав и параметры решетки исследуемых образцов

Образец	T, °C	Фазовый состав	Весовая доля, вес.%	Параметры решетки фаз	
Zr исходный	20	α -Zr	100	$a=3,238$ Å; $c=5,150$ Å	
	1020	α -ZrO ₂	100	$a=5,140$ Å; $b=5,181$ Å; $c=5,332$ Å; $\beta=99,02^\circ$	
	1100	α -ZrO ₂	100	$a=5,147$ Å; $b=5,195$ Å; $c=5,339$ Å; $\beta=99,04^\circ$	
Zr+Cr	20	Cr	100	$a=2,8847$ Å	
		Cr	57,9	$a=2,8847$ Å	
	1020	Cr ₂ O ₃	42,1	$a=4,9618$ Å; $c=13,597$ Å	
		1100	Cr	57,6	$a=2,8841$ Å
			Cr ₂ O ₃	42,4	$a=4,9604$ Å; $c=13,586$ Å

В данной фазе выявлена слабая текстура (110) со степенью текстурированности 17%. После окисления при T = 1100 °C (см. рис. 3,б) в покрытии также обнаружено две фазы: Cr (весовая доля в образце 57,6 вес.%) и оксид хрома Cr₂O₃ (весовая доля 42,4 вес.%). Параметр решетки хрома немного уменьшился (см. таблицу). Текстура (200) в фазе сохранилась, хотя степень текстурированности уменьшилась до 60%. В фазе Cr₂O₃ текстура (110) усилилась – степень текстурированности увеличилась до 47%.

Проведенные испытания по окислению фрагментов твэльных трубок из циркониевого сплава Э110 без покрытий на воздухе в течение одного часа показали, что при температурах 1020 и 1100 °C происходит их катастрофическое окисление. Окисленный слой состоит из однофазного моноклинного ZrO₂, который растрескивается и осыпается. На трубках с защитными вакуумно-дугowymi беспористыми

мелкокристаллическими хромовыми покрытиями в верхнем слое покрытия толщиной ~ 3...5 мкм формируется оксид Cr₂O₃, который препятствует доступу кислорода в глубь металла. При температуре окисления 1100 °C наблюдается достаточно сильное диффузионное взаимодействие хромового покрытия с циркониевой подложкой. Однако, по данным рентгеноструктурного анализа, фаза хрома в покрытии остается, т. е. хромовое покрытие сохраняется. При высокотемпературном окислении на воздухе хромовое покрытие является намного более эффективным барьером для кислорода, чем окисная пленка, которая формируется на сплаве Э110.

ВЫВОДЫ

Разработаны и исследованы хромовые покрытия, которые обеспечивают эффективную защиту сплава Э110 от окисления на воздухе при T = 1020...1100 °C в течение 3600 с.

1. Полученные покрытия из хрома обладают мелкокристаллической структурой (средний размер зерна ~ 450 нм), твёрдостью ~ 4 ГПа и модулем Юнга ~ 300 ГПа.

2. Установлено, что в течение испытаний при температуре ≥ 1020 °С сплав Э110 интенсивно окисляется до глубины ~ 250 мкм с образованием осыпающейся плёнки моноклинного ZrO_2 . За это же время в хромовом покрытии формируется оксидная плёнка Cr_2O_3 до глубины ~ 5 мкм.

3. Вакуумно-дуговые хромовые покрытия толщиной ~ 7...8 мкм служат барьером против окисления сплава Э110 до температур 1100 °С в течение часа. Под покрытием фаза ZrO_2 не обнаружена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. C. Duriez, D. Drouan, G. Pouzadoux. Reaction in air and in nitrogen of pre-oxidised Zircaloy-4 and M5TM cladding // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 441, p. 84-95.

2. C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch. Zircaloy-4 and M5TM high temperature oxidation and nitriding in air // *Journal of Nuclear Materials*. 2008, v. 380, p. 30-45.

3. Y. Yan, T.A. Burtseva, M.C. Billone. High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110 // *Journal of Nuclear Materials*. 2009, v. 393, p. 433-448.

4. И.А. Петельгузов. Кинетика и механизм коррозии сплава Zr1Nb при нагреве в парах воды в области температур 660...1200 °С // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2006, №4, с. 97-103.

5. S.A. Nikulin, A.B. Rozhnov, V.A. Belov, E.V. Li, V.S. Glazkina. Influence of chemical composition of zirconium alloy E110 on embrittlement under LOCA conditions – Part 1: Oxidation kinetics and macrocharacteristics of structure and fracture // *Journal of Nuclear Materials*. 2011, v. 418, p. 1-7.

6. K. Sridharan, S.P. Harrington, A.K. Johnson, J.R. Licht, M.H. Anderson, T.R. Allen. Oxidation of plasma surface modified zirconium alloy in pressurized high temperature water // *Materials and Design*. 2007, v. 28, p. 1177-1185.

7. Xinde Bai, Jian Xu, Fei He, Yudian Fan. The air oxidation of yttrium ion implanted zircaloy-4 at 500 °С // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*. 2000, v. 160, p. 49-53.

8. Kurt A. Terrani, Chad M. Parish, Dongwon Shin, Bruce A. Pint. Protection of zirconium by alumina- and chromia-forming iron alloys under high-temperature steam exposure // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 438, p. 64-71.

9. Jeong-Yong Park, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung, Hyun-Gil Kim, Dong-Jun Park, Byung-Kwon Choi. High temperature steam oxidation of Al_3Ti -based alloys for the oxidation-resistant surface layer on Zr fuel claddings // *Journal of Nuclear Materials*. 2013, v. 437, p. 75-80.

10. И.А. Петельгузов. Влияние защитных покрытий из алюминия и хрома на окисление

циркония и его сплавов // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2012, №2, с. 114-119.

11. A.S. Kuprin, V.A. Belous, V.N. Voyevodin, V.V. Bryk, R.L. Vasilenko, V.D. Ovcharenko, G.N. Tolmachova, P.N. Vygov. High-temperature air oxidation of E110 and Zr-1Nb alloys claddings with coatings // *PAST. Series “Vacuum, Pure Materials, Superconductors”*. 2014, N 1, p. 126-132.

12. I. Idarraga-Trujillo, M. Le Flem, J.-C. Brachet, M. Le Saux, D. Hamon, S. Muller, V. Vandenberghe, M. Tupin, E. Papin, E. Monsifrot, A. Billard, F. Schuster. Assessment at CEA of coated nuclear fuel cladding for LWRS with increased margins in LOCA and beyond LOCA conditions // (*Conference Paper*) *LWR Fuel Performance Meeting, Top Fuel 2013*. 2013, v. 2, p. 860-867.

13. Hyun-Gil Kim, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung, Dong-Jun Park, Jeong-Yong Park, Yang-Hyun Koo. High-temperature oxidation behavior of Cr-coated zirconium alloy // *Ibid*, p. 842-846

14. A.N. Rakitskii, V.I. Trefilov. Optimum alloying of chromium with highly active elements. A survey // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 1977, v. 16, issue 9, p. 703-711.

15. В.Ф. Горбань, Н.И. Панарина, А.Н. Ракицкий. Жаростойкость газотермических покрытий на основе хрома // *Защита металлов*. 1994, т. 30, №6, с. 596-598.

16. В.И. Трефилов, В.Ф. Зеленский, В.П. Ашихмин, В.С. Красноруцкий, А.Н. Ракицкий, В.С. Павлов, В.А. Писаренко, Ю.И. Роговой, Е.В. Турцевич, В.Ф. Горбань. Разработка и испытания дисперсионного горючего UO_2 -Cr для высокотемпературных реакторов на быстрых нейтронах // *Труды Междунар. конф. «Радиационное материаловедение»*. Харьков: ХФТИ, 1991, т. 8, с. 103-111.

17. Н.И. Ищенко, И.А. Петельгузов, Е.А. Слабоспицкая, Р.Л. Василенко. Влияние высоко-температурного отжига в водяном паре на структуру оболочек твэлов из сплава циркония с 1% Nb // *ВАНТ. Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»*. 2005, №5, с. 115-120.

18. I.I. Aksenov, A.A. Andreev, V.A. Belous, V.E. Strel'nitskij, V.M. Khoroshikh. *Vacuum arc. Plasma sources, coatings deposition, surface modification*. Kyiv: “Naukova dumka”, 2012, 728 p.

19. W.C. Oliver, G.M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // *J. Mater. Res*. 2004, v. 19, N 1, p. 3-20.

20. Kaori Taneichi, Takayuki Narushima, Yasutaka Iguchi, Chiaki Ouchi. Oxidation or nitridation behavior of pure chromium and chromium alloys containing 10 mas.% Ni or Fe in atmospheric heating // *Materials Transactions*. 2006, v. 47, N 10, p. 2540-2546.

21. G.M. Hood. Point defect diffusion in α -Zr // *J. Nucl. Mater*. 1988, v. 159, p. 149-175.

Статья поступила в редакцию 05.02.2015 г.

ВАКУУМНО-ДУГОВІ ХРОМОВІ ПОКРИТТЯ ДЛЯ ЗАХИСТУ СПЛАВУ Zr-1Nb ВІД ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕННЯ НА ПОВІТРІ

*О.С. Купрін, В.А. Білоус, В.В. Брик, Р.Л. Василенко, В.М. Воєводін, В.Д. Овчаренко, Г.М. Толмачова,
І.В. Колодій, В.М. Луньов, І.О. Кліменко*

Вивчено вплив вакуумно-дугових покриттів із Cr на стійкість сплаву E110 до окислення на повітрі при температурах 1020 та 1100 °C протягом 3600 с. Методами скануючої електронної мікроскопії, рентгеноструктурного аналізу та наноіндентування досліджені товщина, структура, фазовий склад, механічні властивості покриттів та оксидних шарів. Показано, що покриття з хрому слугують ефективним захистом твельних трубок від високотемпературного окислення на повітрі протягом години. В покриттях при окисленні (T = 1100 °C) формується оксид Cr₂O₃ товщиною ~ 5 мкм, який перешкоджає подальшому проникненню кисню під покриття, форма трубок зберігається. Трубки без покриття при цих випробуваннях окисляються з формуванням пористого моноклінного оксиду ZrO₂, товщина якого ≥ 250 мкм, зразки деформуються, виникає розтріскування та відшарування оксидного шару.

VACUUM-ARC CHROMIUM COATINGS FOR Zr-1Nb ALLOY PROTECTION AGAINST HIGH-TEMPERATURE OXIDATION IN AIR

*A.S. Kuprin, V.A. Belous, V.V. Bryk, R.L. Vasilenko, V.N. Voyevodin, V.D. Ovcharenko,
G.N. Tolmachova, I.V. Kolodiy, V.M. Lunyov, I.O. Klimenko*

The effect of vacuum-arc Cr coatings on the alloy E110 resistance to the oxidation in air at temperatures 1020 and 1100 °C for 3600 s has been investigated. The methods of scanning electron microscope, X-ray analysis and nanoindentation were used to determine the thickness, phase, mechanical properties of coatings and oxide layers. The results show that the chromium coating can effectively protect fuel tubes against high-temperature oxidation in air for one hour. In the coating during oxidation at T = 1100 °C a Cr₂O₃ oxide layer of 5 μm thickness is formed preventing further oxygen penetration into the coating, and thus the tube shape is conserved. Under similar test conditions the oxidation of uncoated tubes with formation of a porous monocline oxide of ZrO₂ of a thickness more than ≥ 250 μm is observed, then the deformation and cracking of samples occur and the oxide layer breaks away.